



HAL
open science

Etude cinétique de la réduction double hématite-wüstite par l'oxyde de carbone : influence du couplage et importance de la réactivité de la magnétite, produit intermédiaire

Alain Bessières

► **To cite this version:**

Alain Bessières. Etude cinétique de la réduction double hématite-wüstite par l'oxyde de carbone : influence du couplage et importance de la réactivité de la magnétite, produit intermédiaire. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1984. Français. NNT : 1984METZ009S . tel-01775666

HAL Id: tel-01775666

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775666>

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>

THESE

présentée

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

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain BESSIERES

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

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19840185
Cote	S/M3 84/9
Lbc	Magasin

ETUDE CINETIQUE DE LA REDUCTION DOUBLE HEMATITE-WÜSTITE

PAR L'OXYDE DE CARBONE

INFLUENCE DU COUPLAGE ET IMPORTANCE DE LA REACTIVITE

DE LA MAGNETITE, PRODUIT INTERMEDIAIRE

soutenue le 6 mars 1984 devant la Commission d'examen :

MM. BESSON	Professeur, Président
DELMON	Professeur
DUFOUR	Maître de Recherche au CNRS
GLEITZER	Directeur de Recherche au CNRS
RIBOUD	Ingénieur à l'IRSID
BARO	Professeur
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 GAGNIANT Denise

M. FALLER Pierre

M. MULLER Jean-François

M. PAQUER Daniel

M. PLUVINAGE Guy

M. WENDLING Edgar

ECOLOGIE

M. NOURISSON Michel

M. PIHAN Jean-Claude

ELECTRONIQUE

M. LEFLEY Bernard

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. STEBE Bernard

M. TAVARD Claude

M. UZAN Edmond

A ma femme

A mon fils

- AVANT - PROPOS -

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Structurale de l'Université de METZ. Je tiens à exprimer à son actuel directeur, Monsieur le Professeur J.J. HEIZMANN tous mes remerciements pour ses conseils lucides, ses encouragements, son amitié et sa patience.

Que Monsieur le Professeur BESSON trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir accepter la présidence de ce jury.

Je remercie très chaleureusement Monsieur B. DELMON, Professeur à l'Université de Louvain, auteur de nombreux ouvrages, pour le vif intérêt qu'il a porté à mes travaux, pour ses idées originales, pour son aide expérimental dans ce travail, et pour l'honneur qu'il me fait de participer au jury d'aujourd'hui.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur C. GLEITZER, Directeur de Recherche au C.N.R.S., à l'Université de Nancy I. Ce présent travail est le reflet de la collaboration active et suivie que nous entretenons.

Je tiens à remercier spécialement Monsieur P. RIBOUD, Directeur du Service de Physico-Chimie de l'I.R.S.I.D. Sa participation à ce jury est la preuve de l'intérêt que lui-même et ses ingénieurs portent à ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur R. BARO qui, durant la période où il était Directeur du laboratoire, n'a cessé de m'encourager.

Je remercie Monsieur L.C. DUFOUR, Maître de Recherche au C.N.R.S. pour l'amabilité avec laquelle il a bien voulu m'honorer en acceptant de faire partie des membres du jury.

Enfin, à tout le personnel du laboratoire, je désire exprimer toute ma gratitude pour le soutien qu'il m'a apporté, et plus particulièrement à :

P. BECKER, Maître-Assistant à l'I.U.T. pour sa collaboration constante et efficace dans une partie de ce travail,

J. BESSIERES, mon frère, pour ses encouragements,

A.C. BUISSON et D. BARBISCH, nos secrétaires successives pour le soin apporté à la présentation de ce texte,

C. LARUELLE, pour son concours dans les travaux informatiques,

A. THIL, pour la qualité exceptionnelle des figures et des tirages photographiques.

Que les personnes involontairement oubliées ne me tiennent pas rigueur.

- TABLE DES MATIERES -

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
<u>CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	7
<u>CHAPITRE II - ETUDE DE LA REACTION ELEMENTAIRE MAGNETITE (Fe_3O_4) +</u> <u>WUSTITE ($Fe_{1-y}O$) LORS DE LA REDUCTION PAR L'OXYDE</u> <u>DE CARBONE</u>	13
<u>II.1.- Préparation des poudres</u>	21
II.1.1.- Préparation de la poudre d'hématite.....	21
II.1.2.- Préparation des poudres de magnétite.....	21
<u>II.2.- Mode opératoire - Conditions expérimentales</u>	25
<u>II.3.- Résultats expérimentaux</u>	29
II.3.1.- Etude du régime chimique (ou interfacial).....	29
II.3.1.1.- <i>Méthode d'analyse des courbes thermogra-</i> <i>vimétriques</i>	29
II.3.1.2.- <i>Interprétation des courbes expérimentales</i>	31
II.3.1.3.- <i>Influence de la concentration des gaz</i> <i>réducteurs</i>	36
II.3.1.4.- <i>Influence de la surface spécifique</i>	36
II.3.1.5.- <i>Influence de la température</i>	38
II.3.2.- Etude du régime mixte.....	41
II.3.2.1.- <i>Méthode d'analyse des courbes thermogra-</i> <i>vimétriques</i>	41
II.3.2.2.- <i>Calcul du coefficient de diffusion moyen.</i> <i>Energie d'activation</i>	42
<u>II.4.- Calcul de la vitesse mixte théorique</u>	45
<u>II.5.- Comparaison des résultats expérimentaux propres à</u> <u>chacune des réactions simples $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ et</u> <u>$Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-y}O$</u>	46
II.5.1.- Comparaison des vitesses en régime chimique pur..	46
II.5.2.- Comparaison des vitesses en régime mixte.....	51
<u>II.6.- Conclusion</u>	52

<u>CHAPITRE III - ETUDE DE LA REACTION DOUBLE HEMATITE→MAGNETITE→WUSTITE</u> <u>EN REGIME CHIMIQUE.....</u>	57
<u>III.1.- Modèle théorique à interfaces concentriques de la</u> <u>réduction hématite-magnétite-wüstite.....</u>	59
III.1.1.- Loi cinétique.....	59
III.1.2.- Etude de la pénétration relative.....	63
III.1.3.- Etude des autres réactions doubles.....	66
III.1.3.1.- Réaction $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-y}O \rightarrow Fe$	66
III.1.3.2.- Réaction $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$	68
III.1.4.- Vérification expérimentale du modèle théorique..	68
<u>III.2.- Aspect expérimental de la réduction double</u> <u>hématite-magnétite-wüstite.....</u>	71
III.2.1.- Conditions expérimentales.....	71
III.2.2.- Résultats expérimentaux.....	72
III.2.2.1.- Détermination de la durée expérimentale des réactions élémentaires.....	72
III.2.2.2.- Détermination de la durée théorique des réactions élémentaires.....	74
III.2.3.- Influence des conditions expérimentales sur la vitesse des réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite au sein de la réaction double hématite-magnétite-wüstite.....	76
III.2.3.1.- Influence de la concentration des gaz réducteurs.....	76
III.2.3.2.- Influence de la surface spécifique.....	78
III.2.3.3.- Influence de la température.....	82
III.2.4.- Discussion ; interprétation de la variation des vitesses des réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite au sein de la réaction double.	84
<u>III.3.- Conclusion.....</u>	88

<u>CHAPITRE IV - MODELES DE REACTION DOUBLE A ZONE REACTIONNELLE ETENDUE.</u>	91
<u>IV.A.- Première partie</u>	
<u>Modèle de réaction à multiparticules (premier modèle)...</u>	97
IV.A.1.- Mise en équation de l'avancement de la réaction hématite-wüstite sur la base du modèle multiparticulaire.....	100
IV.A.1.1.- Expression de l'avancement de la réaction hématite-magnétite au sein de la réaction double.....	100
IV.A.1.2.- Expression de l'avancement de la réaction simple magnétite-wüstite au sein de la réaction double.....	103
IV.A.1.3.- Expression de l'avancement hématite- wüstite.....	106
IV.A.1.4.- Discussion.....	107
IV.A.1.4.1.- $\frac{\gamma}{\beta} \rightarrow 0$	107
IV.A.1.4.2.- γ et β du même ordre de grandeur.....	109
IV.A.1.4.3.- $\gamma > \beta$	111
IV.A.1.4.4.- $\frac{\gamma}{\beta} \rightarrow \infty$	111
IV.A.2.- Exploitation des courbes thermogravimétriques de la réaction double hématite-magnétite-wüstite à l'aide du modèle multiparticulaire.....	114
<u>IV.B. - Deuxième partie</u>	
<u>Modèle de réaction à front large (deuxième modèle).....</u>	117
IV.B.1.- Etude du premier cas : $C_{i_{HM}} < C_{MW}^*$	119
IV.B.1.1.- Expression de l'avancement de la réaction magnétite-wüstite.....	120
IV.B.1.2.- Expression de l'avancement de la réaction double hématite-wüstite.....	127
IV.B.1.3.- Discussion et remarques.....	127
IV.B.1.3.1.- Comportement cinétique.....	127
IV.B.1.3.2.- Etablissement du régime stationnaire....	130
IV.B.1.3.3.- Interprétation de l'augmentation de la réactivité de la magnétite.....	133
IV.B.1.3.4.- Remarque.....	134
IV.B.2.- Etude du second cas : $C_{i_{HM}} > C_{MW}^*$	135
<u>IV.C.- Conclusion.....</u>	137

<u>CHAPITRE V - ASPECTS MORPHOLOGIQUES DE LA REDUCTION D'OXYDES DE FER...</u>	141
<u>V.A. - Première partie</u>	
<u>Cas des monocristaux</u>	147
<u>Aspect morphologique de la réduction d'un monocristal d'hématite en relation avec les microduretés</u>	149
V.A.1.- Principes expérimentaux.....	149
V.A.2.- Résultats.....	150
V.A.2.1.- Echantillons témoins.....	150
V.A.2.2.- Echantillons partiellement réduits.....	156
V.A.2.2.1.- Conditions opératoires.....	156
V.A.2.2.2.- Observations et mesures.....	156
V.A.3.- Conclusion.....	170
<u>V.B. - Deuxième partie</u>	
<u>Cas des poudres</u>	173
V.B.1.- Aspects morphologiques de la réduction d'une poudre d'hématite.....	175
V.B.2.- Mise en évidence de la variation de la surface spécifique de la magnétite fraîchement formée.....	177
V.B.2.1.- Mesure de la surface spécifique de la magnétite après frittage in situ.....	177
V.B.2.1.1.- Mode opératoire.....	177
V.B.2.1.2.- Résultats.....	178
V.B.2.2.- Mesure de la surface spécifique de la magnétite fraîchement formée, par la méthode BET.....	181
V.B.2.2.1.- Mode opératoire.....	181
V.B.2.2.2.- Résultats.....	181
V.B.2.3.- Remarque.....	184
V.B.2.4.- Conclusion.....	185
<u>V.C. - Conclusion</u>	187

CHAPITRE VI - COMPARAISON DES REDUCTIONS PAR CO ET PAR H ₂	191
<hr/>	
<u>REACTION HEMATITE-MAGNETITE</u>	
<u>REACTION MAGNETITE- WÜSTITE</u>	
<u>REACTION HEMATITE-MAGNETITE-WÜSTITE</u>	
<u>VI.1.- Comparaison de la réduction hématite-magnétite par CO</u> <u>et par H₂ en régime chimique.....</u>	193
<u>VI.2.- Comparaison de la réduction magnétite-wüstite par CO</u> <u>et par H₂ en régime chimique.....</u>	194
<u>VI.3.- Comparaison de la réduction double hématite-magnétite-</u> <u>wüstite par CO et par H₂ en régime chimique.....</u>	198
<u>VI.4.- Conclusion.....</u>	204
<u>CONCLUSION GENERALE.....</u>	205
<u>ANNEXE I - REGIME DIFFUSIONNEL.....</u>	209
<u>ANNEXE II - ETUDE DE LA VARIATION DES SURFACES SPECIFIQUES AU COURS DU</u> <u>FRITTAGE DE LA MAGNETITE.....</u>	213
<u>I.- Mode opératoire.....</u>	218
<u>II.- Détermination de la loi de frittage. Détermination des</u> <u>constantes de la loi de frittage.....</u>	220
<u>LISTE DES SYMBOLES.....</u>	229
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	235

INTRODUCTION GENERALE

- INTRODUCTION -

Le fer est très répandu à la surface de la terre où il est le quatrième élément par teneur décroissante. Il constitue 4,5 % de la lithosphère. Grâce à sa production aisée et ses propriétés mécaniques satisfaisantes, il est tout à fait normal qu'il soit le métal le plus employé par la civilisation industrielle.

Rare à l'état natif, le fer est extrait par réduction de minerais mondialement répandus : que ce soit notre "minette" régionale à 40 % de fer, ou bien des minerais plus riches exploités en Suède, URSS, Afrique du Nord, Mauritanie, titrant jusqu'à 70 % de fer, denses, mais plus difficiles à réduire.

La métallurgie du fer, ou sidérurgie, s'applique certes à l'élaboration du fer pur, mais surtout en raison de l'importance des tonnages à celles de ses alliages avec le carbone : les aciers et les fontes.

Avec environ 800 millions de tonnes par an, la production mondiale d'acier représente presque 95 % de la production des métaux. Pour sa plus grande partie, cette production est assurée par réduction dans les hauts fourneaux, suivie d'une oxydation à l'acierie. Ce procédé est gourmand en énergie et coûte cher. Aussi, depuis quelques années déjà a-t-on vu apparaître de nouveaux procédés de réduction, dits "de réduction directe" où la température de réduction peut être relativement basse (généralement inférieure à 1100°C). Ces procédés utilisent comme gaz réducteurs l'hydrogène, l'oxyde de carbone, voire le mélange hydrogène-oxyde de carbone et permettent l'adaptation du traitement des minerais locaux aux sources d'énergie locales.

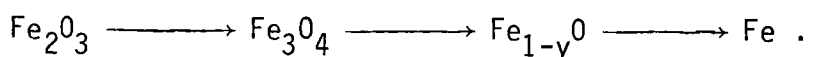
Pour toutes ces raisons on comprend facilement l'intérêt porté par les chercheurs sur la cinétique de réduction des oxydes de fer.

Les chocs pétroliers de cette dernière décennie, ressentis par tous, aspect particulier du problème plus général qu'est celui des énergies premières, ont sensibilisé encore plus l'industriel et le chercheur.

La cinétique de réduction des oxydes de fer a fait, et fait toujours, l'objet d'une somme importante de travaux, tous plus ou moins originaux. Leur nombre et leur diversité sont dus essentiellement aux variétés importantes de matériaux de départ ainsi qu'aux différentes techniques de réduction employées.

La réaction de réduction de l'oxyde Fe_2O_3 en fer est une réaction hétérogène complexe, qui fait apparaître au cours de la réduction, les différents oxydes intermédiaires.

La réaction évolue par étapes simultanées selon le schéma suivant:



Nous pensons que l'interprétation d'un tel système hétérogène ne peut se faire que par l'identification et la connaissance des paramètres qui régissent les trois réactions rappelées ci-dessus.

Or, la cinétique de la réduction d'une particule d'oxyde, dans chacune de ces trois réactions, dépend de trois processus fondamentaux qui sont :

- la réaction chimique localisée à l'interface réactionnel;
- la nucléation qui crée cet interface;
- le transport des espèces réactionnelles au front réactionnel par diffusion.

Voici le point de départ des travaux qui sont effectués depuis plusieurs années au Laboratoire de Métallurgie Structurale.

La réduction de l'hématite $Fe_2O_3\alpha$ en magnétite Fe_3O_4 en utilisant le mélange gazeux $CO-CO_2$ comme gaz réducteur ayant été étudiée antérieurement, nous aborderons tout d'abord l'étude de la seconde étape : magnétite Fe_3O_4 réduite en wüstite $Fe_{1-y}O$ par le même mélange gazeux.

Puis, nous entreprendrons l'étude de la réaction double hématite \longrightarrow magnétite \longrightarrow wüstite, en nous limitant à la réaction chimique. Elle nous renseignera sur le rapport qui existe entre les paramètres propres aux deux réactions lorsque celles-ci se déroulent conjointement et les paramètres de chacune de ces réactions prises isolément.

CHAPITRE - I -

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La quantité et la diversité des travaux effectués sur la cinétique de réduction des oxydes de fer ne sont plus à souligner. Elles sont le reflet d'un vaste domaine d'investigation dans lequel chacun a apporté des résultats nécessaires à la compréhension de cette réaction complexe qui dépend d'un très grand nombre de paramètres.

Ceux-ci sont conditionnés par :

- la nature des produits utilisés pour la réduction, que ce soit les divers minerais à usage purement industriel, ou les divers oxydes (hématite, magnétite, wüstite) plus usités par les fundamentalistes;
- les diverses formes sous lesquelles ces produits sont utilisés, puisque l'on peut trouver ceux-ci à l'état de morceau de minerais brut, aggloméré, boulette, disque, poudre ou cristal;
- les moyens utilisés pour effectuer la réduction : choix du gaz réducteur (hydrogène, monoxyde de carbone, leurs mélanges, et les mélanges avec des gaz neutres), choix de la température, du type de réacteur (particule isolée, lit de particules, contre courant, etc...);
- l'évolution des produits de réaction (réarrangement cristallographique, frittage);
- la présence d'impuretés.

Bien entendu, ce classement est très schématique et l'interdépendance de ces divers facteurs accroît encore la complexité du sujet que des synthèses bibliographiques telles celles de DUTILLOY /1-2/, GABALLAH /3/, BOLDYREV /4/, et plus récemment celle de SASTRI /5/ tentent régulièrement de clarifier. Bien que certaines soient datées de plusieurs années, elles sont toujours d'actualité.

Les ouvrages et articles de BOGDANDY /6/, RIST /7/ et ASTIER /8/, consacrés à l'aspect théorique de la réduction des minerais de fer par les

gaz, semblent être justifiés par le côté industriel de la réduction. Ils sont complétés par plusieurs travaux expérimentaux opérant sur des produits naturels ou des matériaux issus de tels produits. Le gaz réducteur utilisé est soit l'hydrogène /9 à 14/ soit le monoxyde de carbone /15-16/. Certains auteurs /17-18/ comparent les avantages respectifs de chacun des gaz.

Toutefois, en travaillant sur des produits naturels, le chercheur n'est pas maître du facteur "impureté". Pour pallier cet inconvénient de nombreux auteurs utilisent des oxydes de fer purs.

La réaction la plus étudiée est celle qui conduit de l'hématite au fer /19 à 51 et 85 à 97/. Très souvent, le gaz réducteur utilisé est l'hydrogène /19 à 32/, plus rarement le monoxyde de carbone /32 à 40/.

La réaction magnétite-fer semble avoir moins intéressé les chercheurs /41 à 51/ peut-être à cause du fait que les minerais à base de magnétite sont moins abondants que les minerais d'hématite.

Dans ces diverses études, seule la réaction globale est prise en considération et il est généralement admis que la réduction se fait par étapes simultanées /31, 32, 35 à 38/ selon le schéma :



La réaction wüstite-fer est la plus lente et c'est elle qui contrôle la cinétique de la réaction globale, ce qui explique l'abondance des travaux effectués sur la dernière étape.

Signalons toutefois les travaux de VISWANATHAN et al. /28-29/ pour qui la réduction de l'hématite en fer se fait non pas par étapes simultanées mais par étapes successives, chacune des réactions ne commençant que lorsque la précédente est entièrement terminée.

Pour DELMON /52/, NABI /53/ et DUTILLOY et al. /1 et 2/, SOHN /98/ l'analyse et l'interprétation d'un système hétérogène aussi complexe ne peut

se faire que par l'identification et la connaissance des paramètres qui régissent chacune des trois réactions. C'est à cette condition que l'effet de couplage proposé par DELMON /99 à 102/, correspondant à l'influence d'une réaction sur l'autre, pourra être mis en évidence.

L'approche des diverses étapes élémentaires proposée par certains auteurs prend alors tout son intérêt :

- Etape hématite-magnétite, pour laquelle la bibliographie est d'autant plus intéressante que l'on trouve à côté des études cinétiques /54 à 62/ des propositions de mécanismes expliquant le changement de structure cristalline /63 à 68/.

- Etape magnétite-wüstite /6, 43, 48 à 50, 69 à 74/, étape intermédiaire.

- Etape wüstite-fer /39, 75 à 84/, étape d'autant plus intéressante qu'elle contrôle, rappelons-le, la cinétique de la réaction globale, et qu'elle présente un minimum de vitesse vers 700°C /103/.

Le plus souvent, les résultats s'inscrivent dans le cadre des théories générales de réaction gaz solide /1, 2, 52, 69, 85 à 88, 104/. Au début, la réaction évolue entièrement en régime chimique pur, ou régime interfacial, tant que la vitesse virtuelle maximale de la réaction chimique est beaucoup plus faible que celle de la diffusion. Puis, au fur et à mesure que la couche réduite s'épaissit, la diffusion devient prédominante et contrôle la cinétique de la réduction.

Différents modèles ont été proposés pour expliquer le comportement d'un oxyde en cours de réduction lorsque plusieurs réactions ont lieu simultanément /16, 37, 38, 69, 86, 90, 95/.

Les modèles de SPITZER /37, 38/ et de TRUSHENSKI /16/, qui prennent en considération les oxydes intermédiaires, sont sans doute les plus vraisemblables car les différents oxydes sont généralement observés dans le matériau en cours de réduction.

Comme le signale J. BESSIERES /105/ ces modèles contiennent beaucoup trop de paramètres inconnus, lesquels sont déterminés et ajustés par une méthode d'essai et d'erreurs.

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

J. BESSIERES se place dans les conditions expérimentales favorables à l'observation des réactions chimiques afin d'éliminer les paramètres diffusionnels. Il établit un modèle de réactions multiples, étayé par l'étude préalable des réactions simples. Ce modèle décrit bien les courbes expérimentales observées et met en évidence, sans pouvoir l'expliquer, le rôle important joué par les oxydes intermédiaires.

Dans ce travail, mené parallèlement à celui de J. BESSIERES, nous avons adopté une démarche analogue en utilisant un gaz réducteur différent. Nous essayerons de comprendre le rôle des oxydes intermédiaires dans l'interaction mutuelle des réactions.

CHAPITRE - II -

ÉTUDE DE LA RÉACTION ÉLÉMENTAIRE
MAGNÉTITE (Fe_3O_4) \rightarrow WÜSTITE ($\text{Fe}_{1-\gamma}\text{O}$)
LORS DE LA RÉDUCTION PAR L'OXYDE DE CARBONE

CHAPITRE II - ETUDE DE LA REACTION ELEMENTAIRE MAGNETITE (Fe_3O_4) +
WUSTITE ($Fe_{1-y}O$) LORS DE LA REDUCTION PAR L'OXYDE
DE CARBONE

<u>II.1.- Préparation des poudres.....</u>	21
II.1.1.- Préparation de la poudre d'hématite.....	21
II.1.2.- Préparation des poudres de magnétite.....	21
<u>II.2.- Mode opératoire - Conditions expérimentales.....</u>	25
<u>II.3.- Résultats expérimentaux.....</u>	29
II.3.1.- Etude du régime chimique (ou interfacial).....	29
II.3.1.1.- <i>Méthode d'analyse des courbes thermogra-</i> <i>vimétriques.....</i>	29
II.3.1.2.- <i>Interprétation des courbes expérimentales.....</i>	31
II.3.1.3.- <i>Influence de la concentration des gaz</i> <i>réducteurs.....</i>	36
II.3.1.4.- <i>Influence de la surface spécifique.....</i>	36
II.3.1.5.- <i>Influence de la température.....</i>	38
II.3.2.- Etude du régime mixte.....	41
II.3.2.1.- <i>Méthode d'analyse des courbes thermogra-</i> <i>vimétriques.....</i>	41
II.3.2.2.- <i>Calcul du coefficient de diffusion moyen.</i> <i>Energie d'activation.....</i>	42
<u>II.4.- Calcul de la vitesse mixte théorique.....</u>	45
<u>II.5.- Comparaison des résultats expérimentaux propres à</u> <u>chacune des réactions simples $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ et</u> <u>$Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-y}O$</u>	46
II.5.1.- Comparaison des vitesses en régime chimique pur..	46
II.5.2.- Comparaison des vitesses en régime mixte.....	51
<u>II.6.- Conclusion.....</u>	52

L'étude de la réduction double hématite → magnétite → wüstite ne peut être entreprise sans la connaissance parfaite des paramètres contrôlant chacune des réactions élémentaires hématite - magnétite d'une part, et magnétite - wüstite d'autre part.

HEIZMANN /60-61/ a déjà exposé ses résultats portant sur la première de ces deux étapes. Son objectif premier était de travailler dans des conditions expérimentales favorables à l'observation du régime chimique pur, afin de déterminer la constante de vitesse de la réaction chimique.

Ensuite il s'intéressa à l'étude du régime mixte qui s'établit au cours de la réduction lorsque la diffusion apparaît comme un phénomène perturbateur.

L'auteur analyse les courbes thermogravimétriques expérimentales à l'aide des lois cinétiques relatives à la réduction des sphères denses. Dans ce modèle la réaction chimique s'effectue sur un front réactionnel (concentrique à la particule) qui se déplace vers le centre de la sphère. En régime chimique pur, cette vitesse est constante. Lorsque la diffusion de matière apparaît comme phénomène perturbateur, cette vitesse de progression diminue.

Il a montré que, lors de la réduction de particules sphériques d'hématite en magnétite par l'oxyde de carbone, le régime chimique contrôle entièrement la réaction quand le rayon de la particule est inférieur à 4000 Å.

La constante de vitesse suit la loi d'Arrhenius et a pour expression :

$$k_{HM} = 7,75 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{8200}{RT}\right) \text{ mole s}^{-1} \text{ at}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

Lorsque le rayon est supérieur à 4000 Å, les particules ne se

réduisent qu'initialement en régime chimique. La réaction évolue ensuite en régime mixte. Le transport de matière dans la couche de magnétite formée, contrôlé par la diffusion, devient un phénomène limitatif de la cinétique de réduction.

Le coefficient de diffusion est égal à :

$$D_{HM} = 0,62 \exp\left(-\frac{26\,000}{RT}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Nous avons emprunté à l'auteur le tableau II.1., donnant la valeur du coefficient D_{HM} en fin de réaction à diverses températures.

Conditions expérimentales	T°C	\bar{D}_{HM} cm ² /s fin de réaction
S _S = 0,28 m ² /g Co = 5 % de CO 95 % de CO ₂ P = 1 atm	750	181.10 ⁻⁸
	700	95.10 ⁻⁸
	650	32.10 ⁻⁸
	600	16,5.10 ⁻⁸
	550	8,6.10 ⁻⁸
	500	4,15.10 ⁻⁸

Tableau II.1. : Coefficient de diffusion D_{HM} en fonction de la température.

De même, la figure II.1. est issue des travaux de HEIZMANN. Elle montre que le coefficient de diffusion décroît tout au long de la réduction, en fonction de l'avancement. Donc, la diffusion devient de plus en plus importante au fur et à mesure que la couche de magnétite s'épaissit. L'auteur remarque également que les valeurs du coefficient de diffusion qu'il trouve sont trop faibles pour correspondre à une diffusion dans la couche limite, et trop grandes pour retenir l'hypothèse

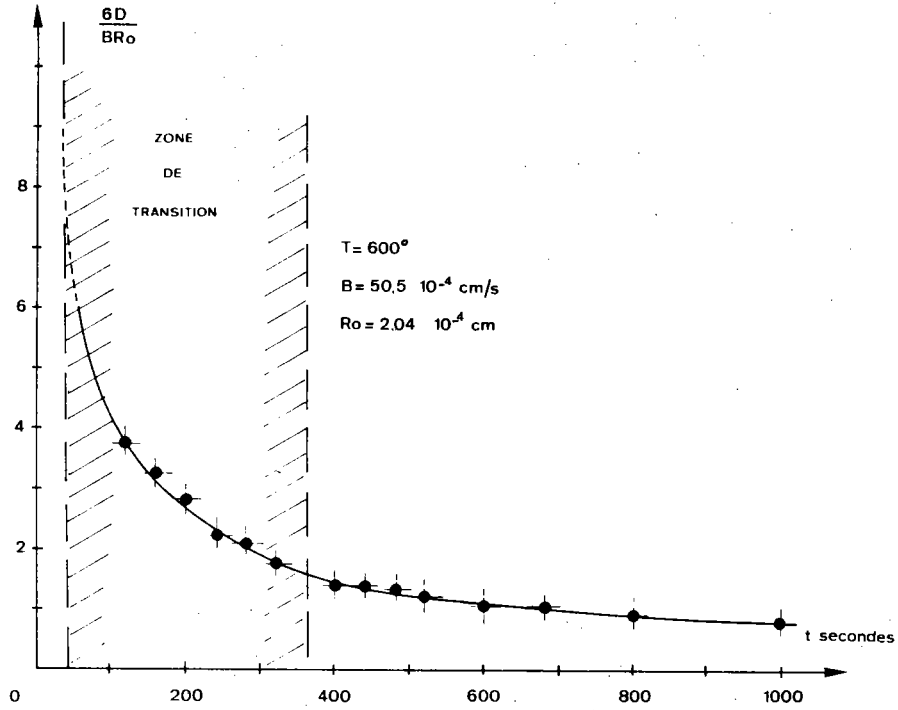


Figure II.1. : Variation du coefficient de diffusion en fonction du temps.

d'une diffusion à l'état solide. C'est pourquoi il suppose qu'il y a diffusion des gaz dans la couche de magnétite formée.

L'auteur explique cette diminution du coefficient de diffusion de la façon suivante :

- la structure de la magnétite qui vient de se former est fortement perturbée, de sorte que le coefficient de diffusion dans celle-ci est très élevé;

- cette structure évolue au cours du temps. La magnétite se réorganise progressivement, en fonction du temps et de la température; elle sera d'autant moins perturbée qu'elle se trouvera plus éloignée du front de réduction. Cette évolution expliquerait la variation du coefficient de diffusion.

Nous pouvons donc admettre que la couche de magnétite formée est constituée d'un ensemble de cristallites faiblement désorientés les uns par rapport aux autres et liés entre eux par des sous-joints.

L'étude de la réaction élémentaire magnétite - wüstite que nous nous proposons de décrire procédera de la même démarche.

Nous utiliserons des poudres de magnétite obtenues à partir de poudre d'hématite semblable à celle utilisée par HEIZMANN.

Nous essayerons tout d'abord de caractériser le processus chimique en travaillant dans des conditions telles que nous puissions l'observer.

Puis, dans un deuxième temps, nous nous intéresserons de la même façon au régime mixte qui apparaît en fin de réduction.

II.1.- PREPARATION DES POUDRES

Les poudres de magnétite ont été obtenues par réduction d'une poudre d'hématite.

II.1.1.- Préparation de la poudre d'hématite

La poudre d'hématite de départ est préparée selon la méthode décrite par BECKER /106/. Un gel d'hydroxyde ferrique $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ est précipité par action d'ammoniaque NH_3, H_2O sur une solution de nitrate ferrique $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Le produit est lavé à l'eau distillée puis recueilli sur filtre et séché à $200^\circ C$. Cette poudre est caractérisée par sa surface spécifique de l'ordre de $80 m^2/g$.

Cette méthode permet de définir pour la précipitation des conditions opératoires standard, assurant la reproductibilité de l'opération.

II.1.2.- Préparation des poudres de magnétite

Des fractions de poudre d'hématite ont été réduites dans un four tubulaire horizontal par un mélange gazeux CO/CO_2 à 5 % de CO . Les réductions, effectuées à des températures différentes variant de 650 à $1050^\circ C$ conduisent à l'obtention de magnétites de caractéristiques différentes. Afin de pouvoir négliger l'influence ultérieure du frittage de la magnétite durant la réduction en wüstite, les poudres sont laissées dans le mélange réducteur pendant des temps très supérieurs (environ 4 heures) à la durée de la réaction magnétite - wüstite.

A la fin du temps de maintien en température, l'alimentation électrique du four est coupée. Les poudres se refroidissent en présence du gaz réducteur pour éviter la réoxydation de la magnétite obtenue.

La figure II.2. situe les conditions expérimentales de la préparation par rapport au diagramme d'équilibre de CHAUDRON.

Chaque traitement thermique permet d'obtenir une poudre de magnétite dont la surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. varie avec la température de réduction. Les caractéristiques de chacune des poudres obtenues sont regroupées dans le tableau II.2.

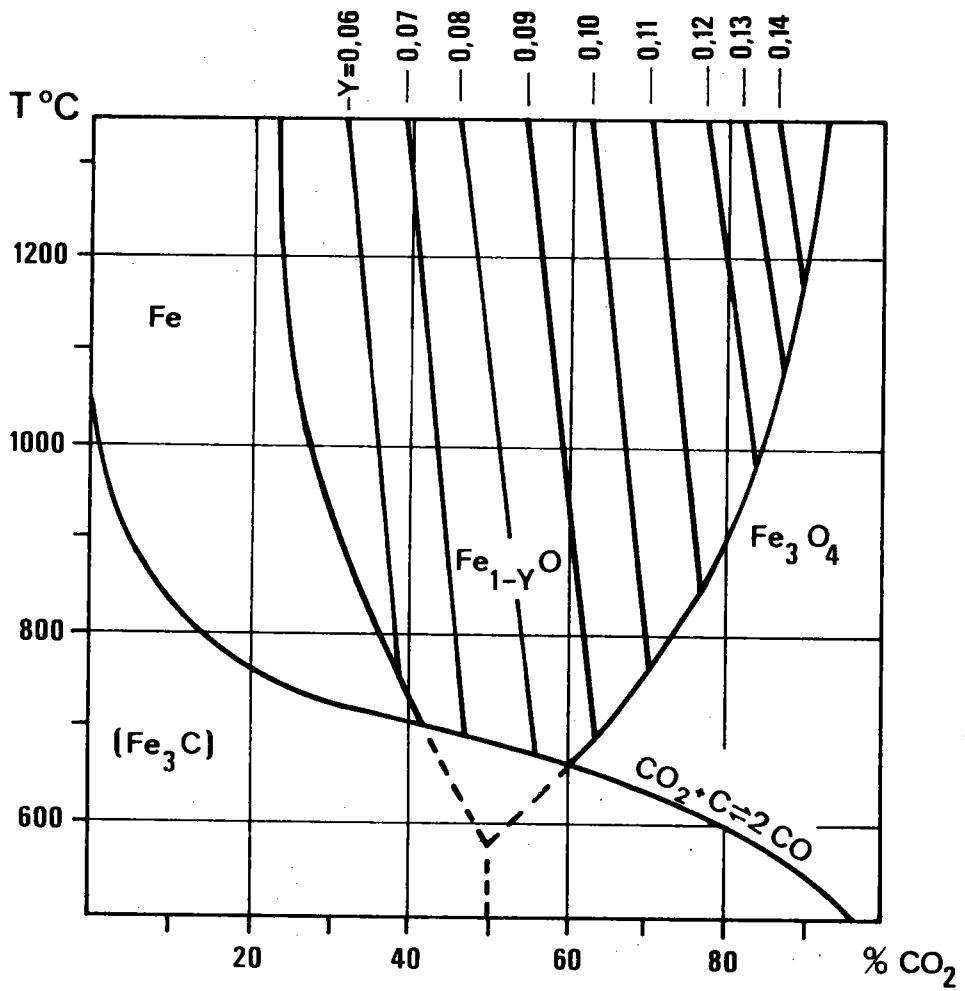


Figure II.2.: Diagramme d'équilibre des oxydes de fer.

Température de réduction (°C)	Surface spécifique (en m ² /g)	Rayon moyen en μ
750	5,50	0,10
780	1,80	0,32
820	1,12	0,52
850	0,410	1,41
950	0,270	2,15
1 050	0,250	2,32

Tableau II.2. : Caractéristiques des poudres de magnétite utilisées.

L'examen de ces poudres au microscope électronique à balayage permet de constater qu'elles peuvent être assimilées à des sphères de même diamètre moyen.

L'analyse au LAMMA montre que les seules impuretés présentes sont le sodium (0,015 %), l'aluminium (0,01 %) et le potassium (0,007 %).

La figure II.3. représente la poudre préparée à 750°C. La surface spécifique mesurée par adsorption d'argon est de 5,50 m²/g ce qui correspond à un diamètre moyen de 0,10 μ.

Les rayons déterminés par rayons X correspondent aux rayons calculés à partir de la mesure de surface spécifique par adsorption d'argon.

Note : La surface spécifique S d'un ensemble de N particules de rayon moyen R_0 est définie comme étant le rapport de la surface extérieure des particules par leur masse, soit :

$$S = \frac{4\pi R_0^2}{\frac{4}{3}\pi R_0^3 \cdot d} \quad d \text{ étant la masse volumique.}$$

On a donc entre la surface spécifique et le rayon moyen la relation

$$S = \frac{3}{R_0 \cdot d} .$$

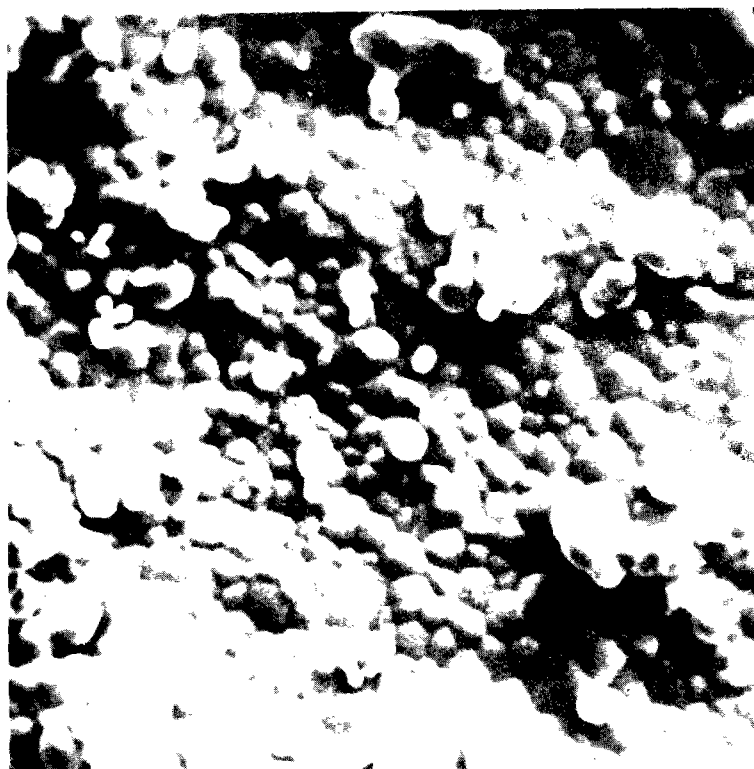


Figure II.3. : Poudre de magnétite de surface spécifique
= $5,50 \text{ m}^2/\text{g}$ observée au microscope électronique
à balayage. ($\times 2000$)

II.2.- MODE OPERATOIRE - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Une quantité de poudre de magnétite comprise entre 50 et 100 mg. est dispersée dans de la laine de quartz maintenue par une nacelle de fil de platine. Le réacteur est suspendu à l'intérieur du tube laboratoire d'une thermobalance (figure II.4.).

Un courant gazeux d'azote évite la réoxydation de la magnétite pendant l'installation du réacteur dans le four. Le débit de l'azote est réglé de telle sorte que la température mesurée au niveau de l'échantillon ne change pas lorsque nous remplaçons l'azote par le gaz réducteur.

L'échantillon est réduit en wüstite par un mélange gazeux CO-CO₂. La température de travail est inférieure à celle utilisée lors de la préparation de la poudre pour éviter que la réduction soit perturbée par le frittage de la magnétite employée.

Il est important de prendre certaines précautions opératoires pour nous assurer de la validité des résultats expérimentaux :

- la poudre doit être dispersée minutieusement dans la laine de quartz afin de pouvoir considérer les particules aussi indépendantes les unes des autres que possible;

- pour éviter l'effet perturbateur de la diffusion des gaz dans la couche limite, le gaz réducteur doit être en excès afin de pouvoir considérer la concentration gazeuse au niveau de chaque particule comme constante et égale à concentration du gaz réducteur;

- la température mesurée au niveau de l'échantillon doit être maintenue constante pendant la réduction.

Les essais préliminaires effectués, en se plaçant dans des conditions expérimentales identiques à la concentration près à celles utilisées par

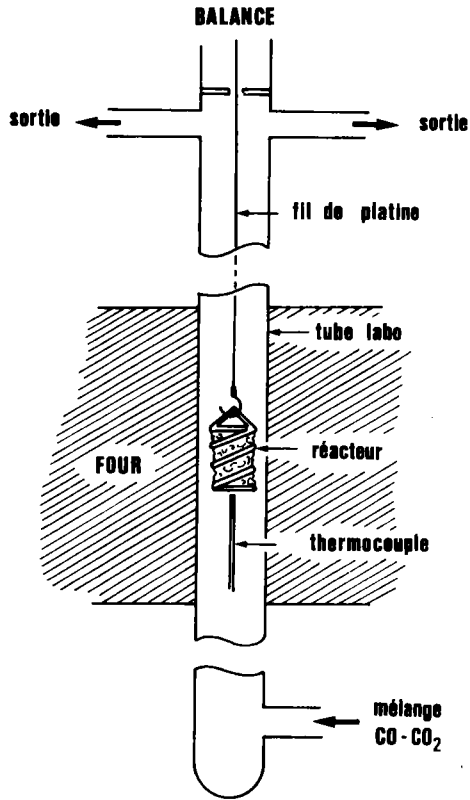


Figure II .4. : Nacelle dans le tube laboratoire.

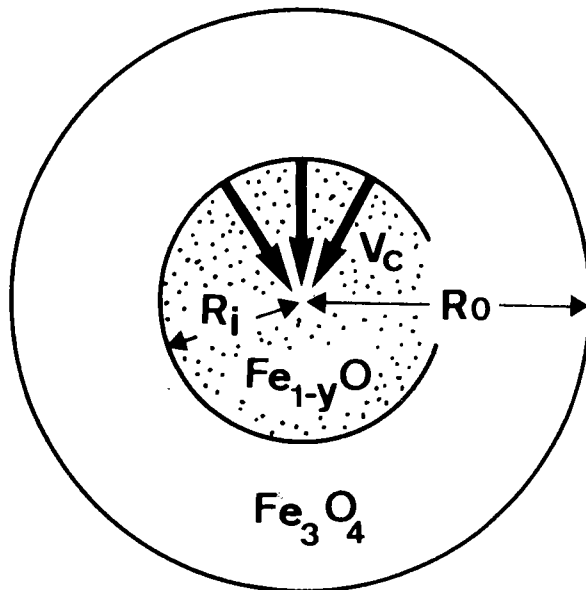


Figure II .5. : Représentation du front réactionnel.

HEIZMANN /60-61/ lors de la réduction hématite - magnétite ont montré que la vitesse de réduction de la magnétite en wüstite est plus faible que celle de la réaction hématite - magnétite. Les débits gazeux (50/100 l/h) étant suffisant lors de la réduction hématite - magnétite, nous avons donc considéré qu'ils l'étaient également pour la réaction magnétite - wüstite.

Les divers paramètres expérimentaux sont regroupés dans le tableau II.3.

Nous y trouvons tout d'abord les diverses températures de travail. A chacune d'elles correspond un domaine d'existence de la wüstite, dépendant de la concentration en oxyde de carbone du gaz réducteur. Les parties hachurées figurent les zones hors équilibre de la wüstite, c'est-à-dire les zones d'existence de la magnétite (à gauche) ou du fer (à droite). Chaque case blanche figure un domaine de conditions expérimentales différentes dépendant de la température et de la concentration du gaz réducteur. Pour chacun de ces domaines, nous avons indiqué les caractéristiques des poudres utilisées.

A droite du tableau nous avons noté, pour chaque température, la concentration gazeuse C_{MW}^* exprimée en % de CO, à l'équilibre magnétite-wüstite.

Nous remarquerons également qu'à haute température et pour les concentrations en CO importantes, nos mesures sont limitées par le dispositif expérimental.

Ainsi, nous avons pu agir sur les trois paramètres expérimentaux que sont la température de réduction, la surface spécifique de la poudre de magnétite utilisée, la concentration du gaz réducteur.

$\begin{matrix} \rightarrow \\ \% \text{ CO} \\ \downarrow T^{\circ}\text{C} \end{matrix}$	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	C_{MW}^*		
												% CO		
1000°C	← 0,250 m ² /g												: débit des gaz : insuffisant	18
900°C	← = 0,270 m ² /g						0,250 m ² /g						22	
820°C	← 0,410 m ² /g						0,270 m ² /g 0,250 m ² /g						27	
720°C	← 5,50 m ² /g		MAGNETITE				1,800 m ² /g 1,120 m ² /g 0,410 m ² /g 0,270 m ² /g 0,250 m ² /g			FER		36		

Tableau II.3. : Conditions expérimentales des réductions magnétite - wüstite.

C_{MW}^* = concentration à l'équilibre magnétite - wüstite.

II .3.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

On applique à la réduction des particules de magnétite le modèle de réduction des sphères denses, analogue à celui employé pour la réaction hématite - magnétite.

Dans une particule de rayon R_o , il existe un interface réactionnel de rayon R_i . L'alimentation de la réaction chimique se fait par diffusion dans la couche réduite (figure II.5.).

Lorsque la vitesse de la réaction chimique est lente par rapport à la diffusion, elle réglera la cinétique et nous serons en régime interfacial.

Au contraire, lorsque la diffusion est très lente par rapport à la réaction chimique, le phénomène de diffusion réglera la cinétique (régime diffusionnel).

Lorsque les deux vitesses sont du même ordre de grandeur, le régime cinétique est dit mixte.

II .3.1.- Etude du régime chimique (ou interfacial)

II .3.1.1.- Méthode d'analyse des courbes thermogravimétriques

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.

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

$$X = \frac{\Delta P_r}{\Delta P_{tot}}$$

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

$$\frac{R_o - R_i}{R_o} = 1 - \chi_{HM}^{1/3}$$

qui représente la position de l'interface réactionnel à l'intérieur des particules (figure II.5.).

Si la réaction chimique suit la loi du 1er ordre, la vitesse de réaction va s'écrire :

$$V_c = \frac{d \Delta P}{dt} = - \frac{dX}{dt} \Delta P_{tot} = B (C_i - C^*) 4\pi R_i^2$$

où $4\pi R_i^2$ est la surface de l'interface réactionnel.

B la constante de vitesse de la réaction en cm/s
et $\Delta P_{tot} = m_o q \cdot \frac{4}{3} \pi R_o^3$

avec m_o : masse de l'atome d'oxygène

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

En fonction de l'avancement, la vitesse s'écrit :

$$V_c = - \frac{dX}{dt} \cdot \Delta P_{tot} = B (C_i - C^*) 4\pi R_o^2 \chi^{2/3}$$

On peut définir une vitesse spécifique, ou vitesse par rapport à l'unité de perte de poids

$$- \frac{dX}{dt} = \frac{V_c}{\Delta P_{tot}} = \frac{B (C_i - C^*) 4\pi R_o^2 \chi^{2/3}}{\frac{4}{3} \pi R_o^3 \cdot m_o q} = \frac{3 B (C_i - C^*)}{R_o \cdot m_o q} \chi^{2/3}$$

Lorsque $C_i = C_o$, le processus chimique contrôle la réduction.

La loi d'avancement du front obtenue par intégration s'écrit :

$$F = 1 - X^{1/3} = \frac{B (C_0 - C^*)}{R_0 \cdot m_0 q} t = \frac{t}{t_{fc}} = \frac{R_0 - R_i}{R_0} = k_{MW} t$$

où k_{MW} , est la constante de vitesse de la réaction chimique magnétite-wüstite, et t_{fc} la durée de la réaction quand elle évolue en régime chimique.

Il en résulte que l'augmentation de l'épaisseur réduite est proportionnelle au temps, ou encore que l'interface réactionnel progresse à vitesse constante en régime chimique. La pénétration relative, calculée à partir des données expérimentales est une droite de pente $k_{MW} = \frac{1}{t_{fc}}$ (figure II.6.).

Lorsque le régime observé n'est pas un régime chimique pur, le régime chimique pur existe dans les premiers instants de la réduction /60/, /61/, /62/. On peut alors tracer une droite, tangente à la pénétration relative au début de la réaction, dont la pente donnera la valeur de la constante cinétique (figure II.7.).

L'écart entre la pénétration relative et la tangente à l'origine permettra, par la suite, d'évaluer pour divers avancements, l'influence de la diffusion.

La valeur de t_{fc} ainsi déterminée permet de calculer la valeur théorique $V_c = \frac{3X^{2/3}}{t_{fc}} \Delta P_{tot}$ (1.1.) de la vitesse de la réaction chimique en fonction de l'avancement de la réduction, et de la comparer à la vitesse réelle de la réaction obtenue par dérivation de la courbe A.T.G.

II.3.1.2.- Interprétation des courbes expérimentales

Les courbes thermogravimétriques sont traitées par ordinateur.

La courbe thermogravimétrique est approximée par un polynôme de degré n . Ce polynôme étant connu, nous pouvons calculer, à tout moment :

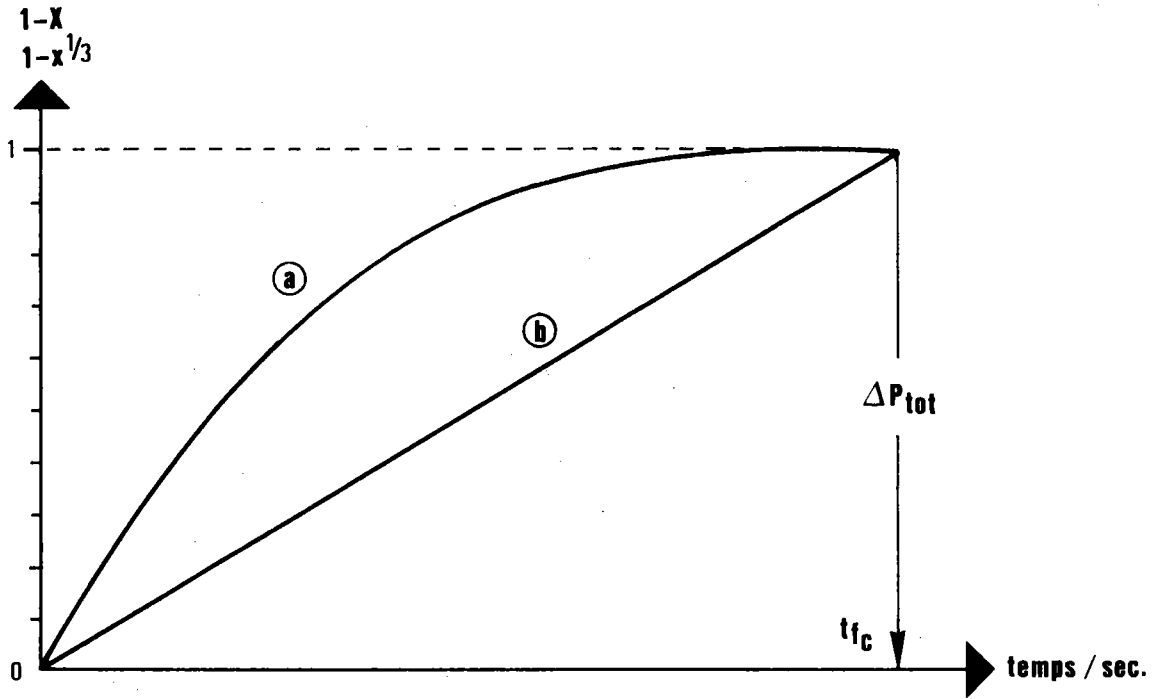


Figure II.6. : Réduction de poudre d'hématite en wüstite en régime chimique pur.
a) Courbe thermogravimétrique
b) Pénétration relative.

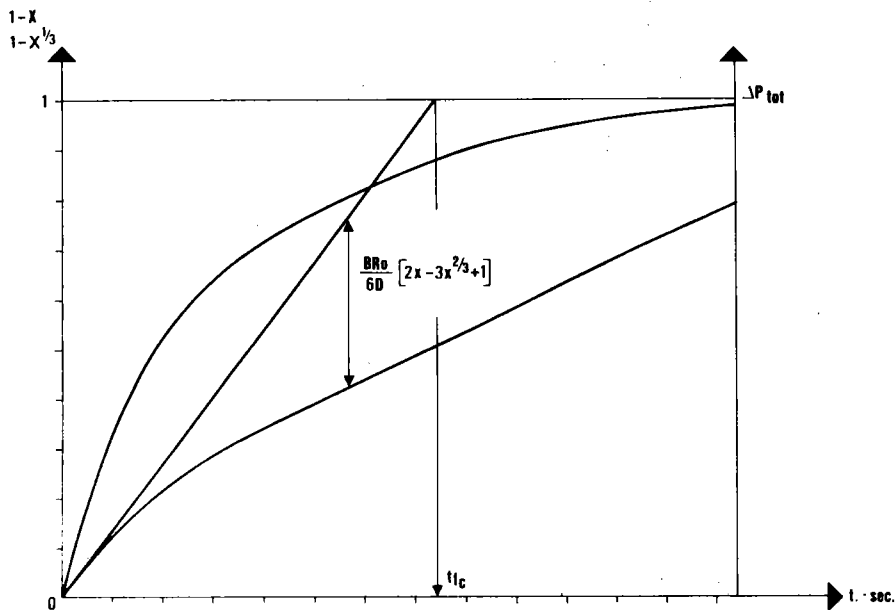


Figure II.7. : Réduction de poudre de magnétite en wüstite en régime mixte.
a) Courbe thermogravimétrique
b) Pénétration relative.

- la pénétration relative
- la tangente à l'origine de la pénétration relative
- la vitesse expérimentale de la réaction (qui n'est autre que la dérivée de la courbe thermogravimétrique)
- la vitesse chimique théorique déduite de la pente à l'origine de la pénétration relative.

Dans l'ensemble des courbes thermogravimétriques exploitées, on observe deux types de résultats, l'un correspondant au régime chimique pur ou prépondérant (figure II.8.), l'autre au régime mixte (figure II.9.).

Pour toutes les courbes, nous constatons que la vitesse théorique initiale et la vitesse expérimentale initiale sont identiques, ce qui montre que la réaction chimique contrôle toujours le début de la réduction.

Comme pour la réduction de l'hématite en magnétite /60/, les hypothèses formulées par RIST /1/ et W.K. LU /85/ sont vérifiées, à savoir que le début de la réduction est contrôlé par le régime interfacial.

Dans les courbes du régime mixte du type II.9., nous remarquons que les épaisseurs nécessaires pour voir apparaître l'influence de la diffusion sont plus faibles que celles rencontrées lors de la réduction de l'hématite en magnétite, ce qui laisse supposer que la wüstite formée est moins "poreuse" que la magnétite issue de la réduction de l'hématite.

Même si les réactions évoluent en régime mixte, il est donc possible de connaître la constante de la réaction chimique et nous pouvons étudier la variation de cette constante en fonction des conditions expérimentales.

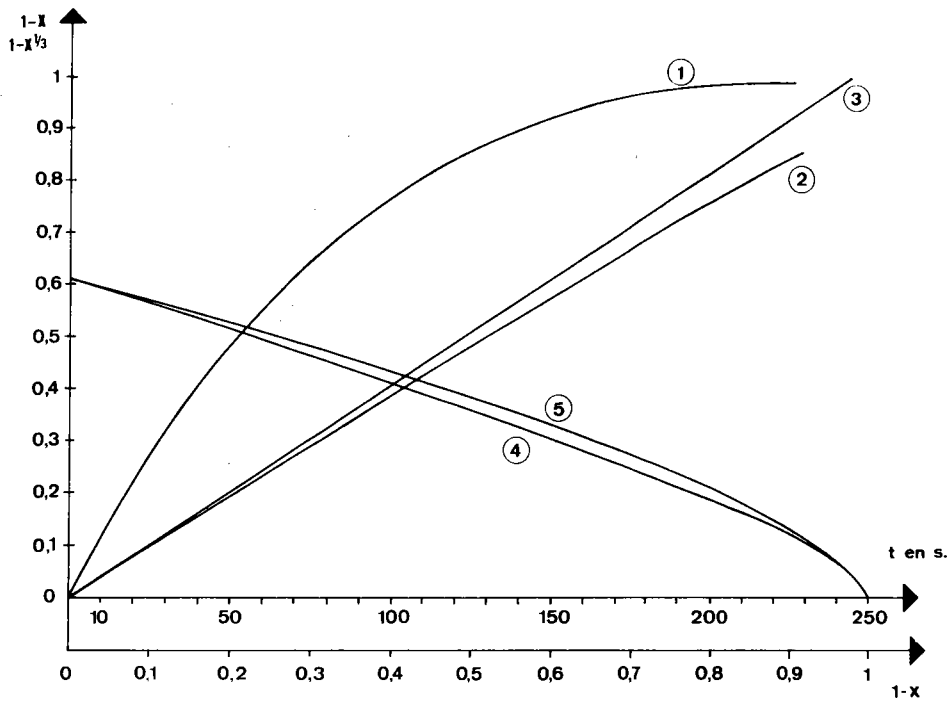


Figure II.8. : Courbe thermogravimétrique d'une réduction à 720°C.

Courbe 1 : Courbe thermogravimétrique obtenue par identification à un polynôme de degré n passant par les points expérimentaux.

Courbe 2 : Fonction transformée $F = 1 - X^{1/3}$ en fonction du temps.

Courbe 3 : Tangente à l'origine de la fonction F de pente $1/t_{fc}$. La droite support de la tangente est confondue avec la fonction F tant que la réaction chimique contrôle la réduction.

Courbe 4 : Vitesse expérimentale obtenue par dérivation de la courbe thermogravimétrique.

Courbe 5 : Vitesse chimique théorique calculée d'après la relation (1.1.).

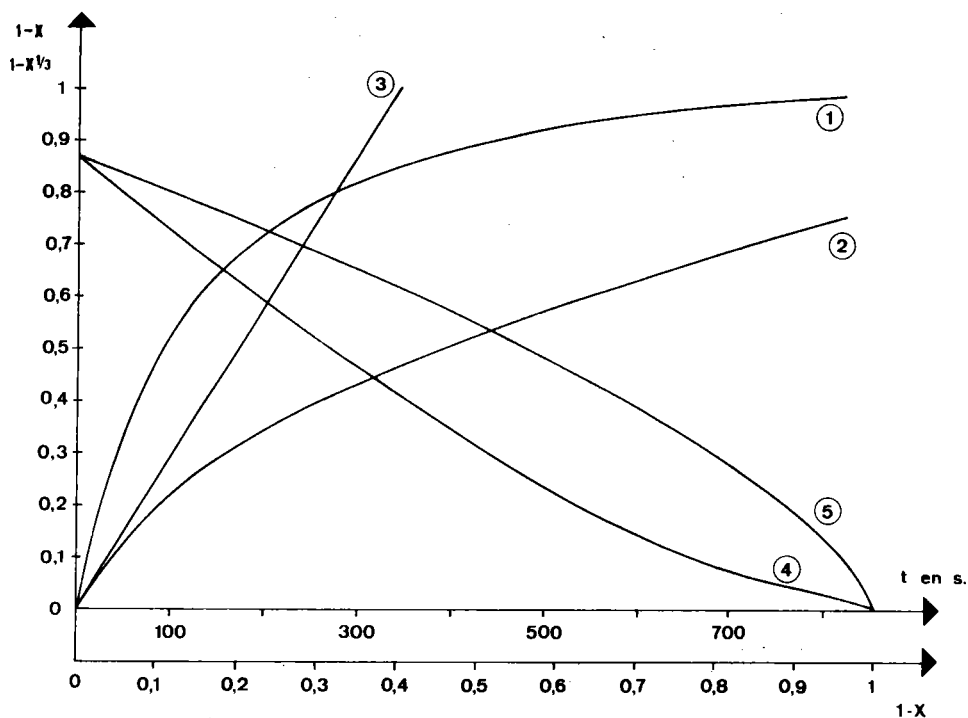


Figure II.9. : Courbe thermogravimétrique d'une réduction à 900°C.

Courbe 1 : Courbe thermogravimétrique obtenue par identification à un polynôme de degré n passant par les points expérimentaux.

Courbe 2 : Fonction transformée $F = 1 - X^{1/3}$ en fonction du temps.

Courbe 3 : Tangente à l'origine de la fonction F de pente $1/t_{fc}$. La droite support de la tangente est confondue avec la fonction F tant que la réaction chimique contrôle la réduction.

Courbe 4 : Vitesse expérimentale obtenue par dérivation de la courbe thermogravimétrique.

Courbe 5 : Vitesse chimique théorique calculée d'après la relation (1.1.).

II.3.1.3.- Influence de la concentration des gaz réducteurs

Nous avons étudié l'influence de la concentration des gaz réducteurs en travaillant sur une poudre de surface spécifique donnée, à une température donnée. Nous avons mesuré la vitesse spécifique initiale en régime chimique V_{oc}

$$\frac{V_{oc}}{\Delta P_{tot}} = \frac{3}{t_{fc}}$$

Sur la figure II.10., nous voyons que cette vitesse est proportionnelle au potentiel des gaz réducteurs.

La réaction chimique est bien du premier ordre comme nous l'avons supposé et son expression peut se mettre sous la forme :

$$V_c = B (C_o - C^*) S$$

II.3.1.4.- Influence de la surface spécifique

Des poudres de surfaces spécifiques différentes sont réduites à des températures données. Le gaz réducteur utilisé a toujours la même composition égale à 50 % de CO, mais le potentiel réducteur $C_o - C^*$ varie selon la température. Le tableau II.3. indique les divers paramètres expérimentaux utilisés.

La figure II.11. représente la variation de la vitesse initiale en fonction de la surface spécifique. Nous observerons la proportionnalité entre la vitesse et la surface initiale. En régime chimique, la vitesse de la réaction chimique est donc directement proportionnelle à la surface de l'interface réactionnel.

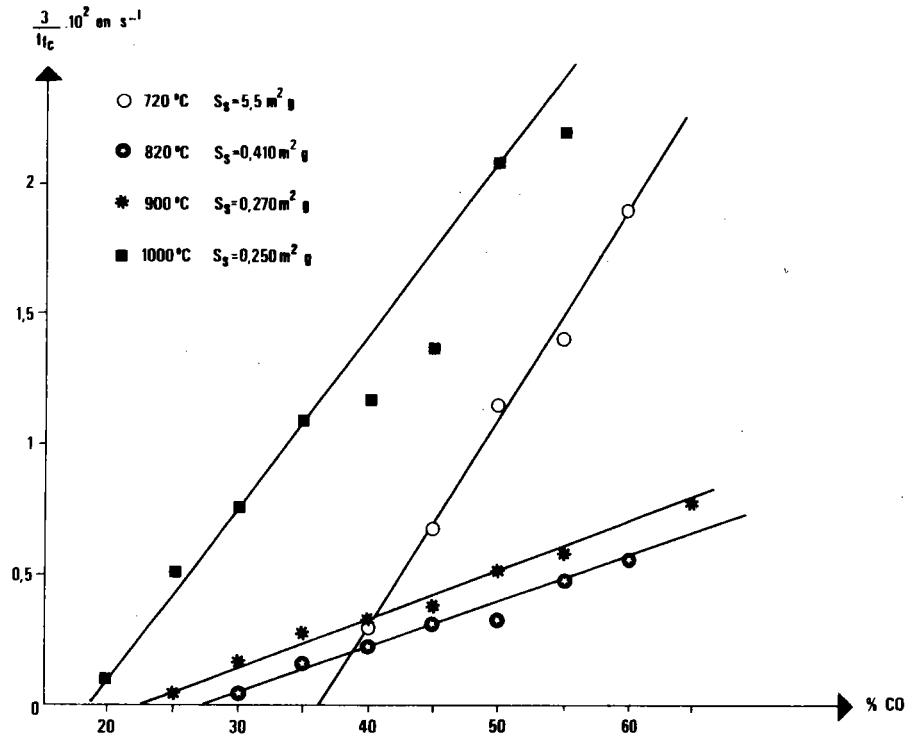


Figure II.10. : Réaction magnétite-wüstite : variation de la vitesse spécifique en fonction de la concentration du gaz.

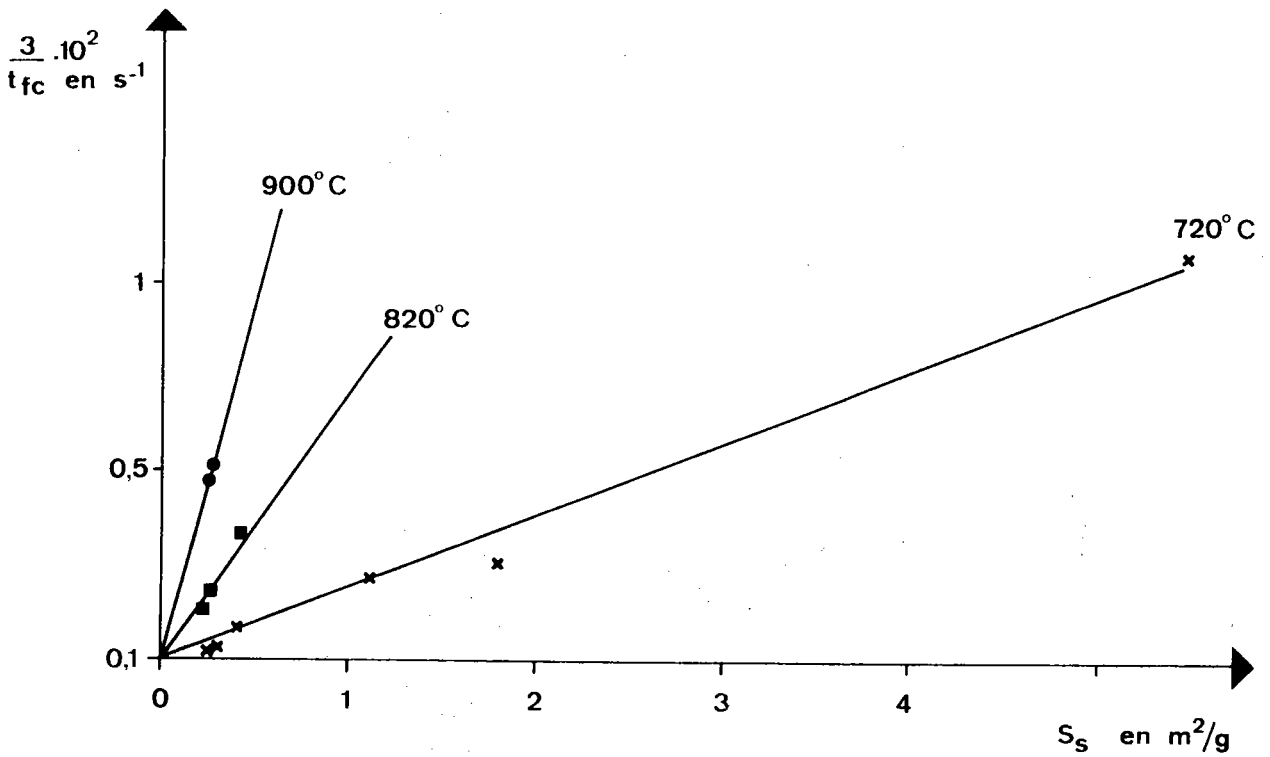


Figure II.11. : Réaction magnétite-wüstite : variation de la vitesse spécifique en fonction de la surface spécifique S_s .

II.3.1.5.- Influence de la température

Calcul de la constante de vitesse et de l'énergie
d'activation de la réaction chimique

Sur les diverses courbes thermogravimétriques obtenues, nous avons pu mettre en évidence que le début de la réaction (si ce n'est la réaction entière) se déroule selon le processus chimique.

Nous avons montré que la vitesse de la réaction chimique est proportionnelle au potentiel gazeux réducteur, et également à la surface réactionnelle.

Nous pouvons donc bien écrire que la vitesse spécifique a pour expression

$$\frac{V_0}{\Delta P_{tot}} = B (C_0 - C^*) \frac{Sd}{3 m_0 q} \chi^{2/3}$$

où S représente la surface spécifique et d la masse spécifique de la magnétite.

La pression à l'intérieur de la thermobalance, au cours de la réduction, étant constante et égale à la pression atmosphérique, nous écrirons donc :

$$B (C_0 - C^*) \frac{Sd}{m_0 q} = k_{MW}^{RT} (C_0 - C^*) \frac{Sd}{m_0 q} = k_{MW} (P_0 - P^*) \frac{Sd}{m_0 q} = \frac{3}{tfc}$$

où R est la constante des gaz parfaits

et k_{MW} la constante d'avancement du front de réaction.

Les courbes thermogravimétriques obtenues à différentes températures permettent la détermination des constantes réactionnelles B et k (tableau II.4).

La vitesse d'avancement du front de réaction à température et concentration données est caractérisée par la constante B' définie par la réaction :

$$B' = \frac{B (C_0 - C^*)}{m_0 q}$$

P	T (°C)	B	k_{MW}	$\log k_{MW}$
1 atm	720	$4,791 \cdot 10^{-4}$	$5,880 \cdot 10^{-9}$	- 8,23
	820	$1,629 \cdot 10^{-3}$	$1,816 \cdot 10^{-8}$	- 7,74
	900	$3,197 \cdot 10^{-3}$	$3,321 \cdot 10^{-8}$	- 7,48
	1 000	$1,277 \cdot 10^{-2}$	$1,223 \cdot 10^{-7}$	- 6,912

Tableau II.4. : Constantes réactionnelles du régime chimique.

Les dimensions de ces constantes sont :

$$[B] = [\text{cm}] [\text{s}]^{-1}$$

$$[k_{MW}] = [\text{mole}] [\text{s}]^{-1} [\text{atm}]^{-1} [\text{cm}]^{-2}$$

La constante k_{MW} suit la loi d'Arrhénius et s'écrit :

$$k_{MW} = k_{0MW} e^{-\frac{\Delta E_C}{RT}}$$

La figure II.12. représente la variation du logarithme de k_{MW} en fonction de l'inverse de la température. Elle permet alors de déterminer l'énergie d'activation de la réaction chimique.

$$\Delta E_C = 25\,500 \pm 1\,000 \text{ cal/mole } (= 107 \pm 4,2 \text{ kJ/mole })$$

$$\text{et } k_{0MW} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mole s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

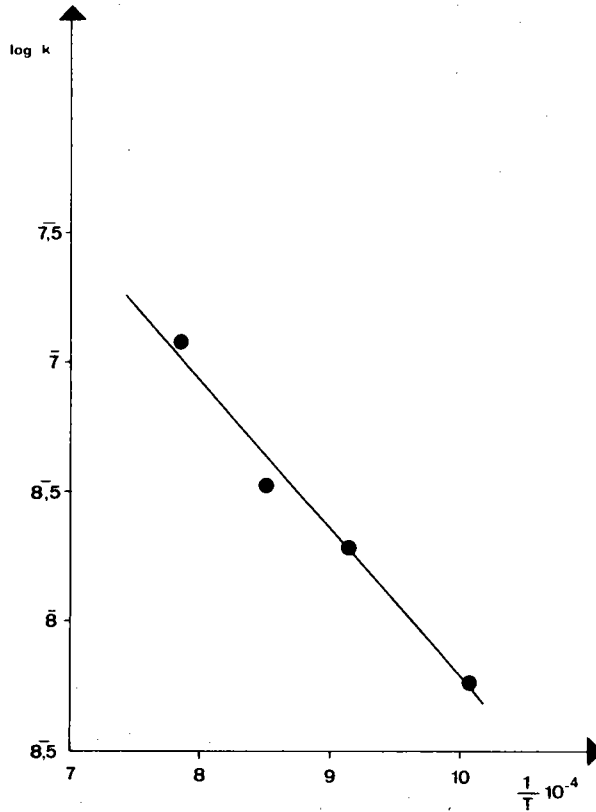


Figure II.12. : Variation de la constante de vitesse k en fonction de la température.

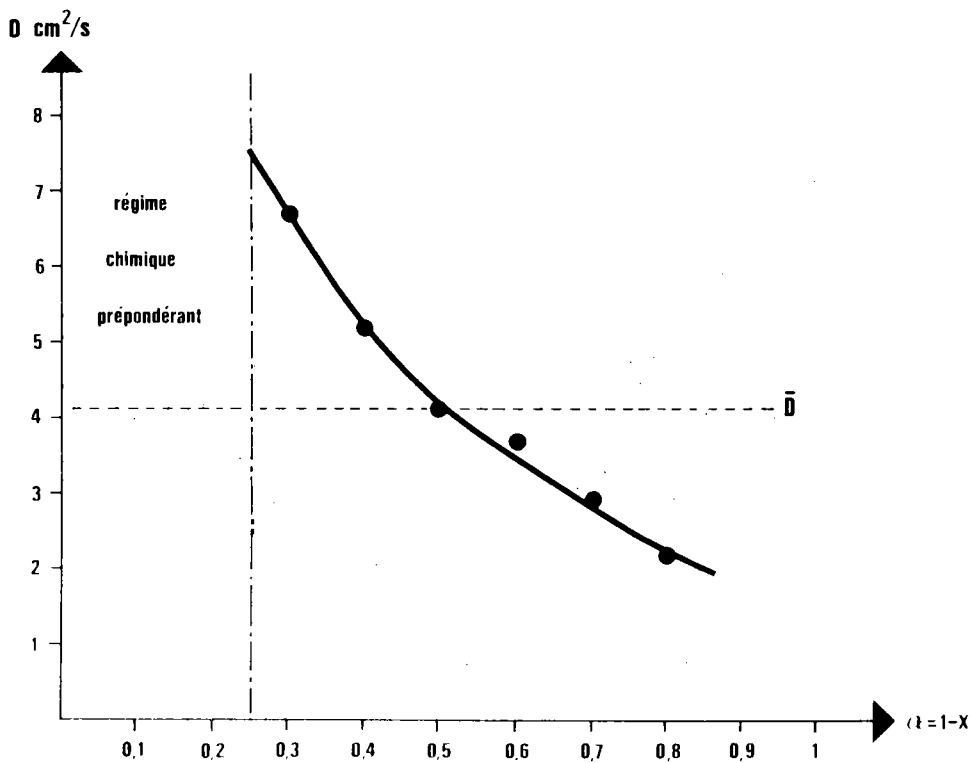


Figure II.13. : Variation du coefficient de diffusion en fonction de l'avancement de la réaction.

Ces résultats sont comparés aux travaux de ULRICH /70 / cités par BOGDANDY /6/. Les valeurs de l'énergie d'activation données par ces auteurs ($\Delta E = 33\ 000$ cal/mole) semblent en fait trop élevées pour correspondre au régime chimique pur. En effet, la taille des disques et des boulettes réduites étant importante, il se pourrait que le régime chimique ait été confondu avec le régime mixte.

Nous verrons, plus loin dans ce chapitre, que les valeurs bibliographiques correspondent exactement à l'énergie d'activation de la diffusion du fer dans la wüstite.

II.3.2.- Etude du régime mixte

II.3.2.1.- Méthode d'analyse des courbes thermogravimétriques

En régime mixte, les deux processus réactionnels, que sont la diffusion (annexe I) et la réaction chimique, influent sur la vitesse de la réaction.

En régime stationnaire, les deux vitesses sont égales (entre elles) :

$$V_C = V_D = V_M$$

c'est-à-dire

$$\frac{3X^{2/3} B (C_i - C^*)}{R_0 m_0 q} = \frac{X^{1/3} 6 D (C_0 - C_i)}{2 R_0^2 m_0 q (1 - X^{1/3})} \quad (1.2.)$$

avec D coefficient de diffusion.

La relation (1.2.) permet de calculer la valeur de la concentration C_i à l'interface.

$$C_i = \frac{C_0 + \frac{BR_0}{D} (X^{1/3} - X^{2/3}) C^*}{1 + \frac{BR_0}{D} (X^{1/3} - X^{2/3})}$$

En remplaçant C_i par sa valeur dans l'expression de la vitesse chimique

$$V_C = V_M = - \frac{dX}{dt} = \frac{3X^{2/3} B(C_i - C^*)}{R_o m_o q} = \frac{3X^{2/3} D \cdot B(C_o - C^*) \Delta P_{tot}}{R_o m_o q D + BR_o(X^{1/3} - X^{2/3})} = \frac{V_c \times V_D}{V_c + V_D} \quad (1.3.)$$

En intégrant, on obtient la loi cinétique suivante :

$$1 - X^{1/3} + \frac{BR_o}{6D} (2X - 3X^{2/3} + 1) = \frac{B (C_o - C^*)}{R_o m_o q} t \quad (1.4.)$$

Lorsque $\frac{BR_o}{D}$ est très petit, ce qui correspond à $D \gg B$, nous retrouverons l'expression de la loi cinétique du régime chimique pur

$$1 - X^{1/3} = \frac{B (C_o - C^*)}{R_o m_o q} t$$

Lorsque la réduction s'effectue en régime mixte, l'écart entre la fonction $F = 1 - X^{1/3}$ et la droite du régime chimique (voir figure II.5.) est dû au terme $\frac{BR_o}{6D} (2X - 2X^{2/3} + 1)$ de l'équation (1.4.).

II.3.2.2.- Calcul du coefficient de diffusion moyen. Energie d'activation

Le régime chimique pur caractérisé précédemment permet de calculer la valeur de la constante B en fonction de la température.

Par ailleurs, les poudres utilisées sont caractérisées par leur surface spécifique. Nous connaissons ainsi le rayon R_o des particules de magnétite.

Les valeurs de B et de R_o étant connues, nous pouvons calculer, pour chaque réduction, le coefficient de diffusion à plusieurs stades de l'avancement.

La courbe II.13. montre que le coefficient de diffusion n'est pas constant pendant la réduction. Très grand au début de la réduction, il décroît rapidement d'une façon analogue à celle observée lors de la réduction hématite-magnétite (figure II.1).

La moyenne des coefficients de diffusion D déterminés pour une expérience est appelée coefficient de diffusion moyen \bar{D} . Elle permet, en première approximation l'application des lois établies précédemment.

Les coefficients de diffusion moyens, déterminés pour plusieurs températures, sont regroupés dans le tableau II.5. et sur la figure II.14.

T (°C)	\bar{D} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\log \bar{D}$
720	$9,77 \cdot 10^{-9}$	- 8,01
820	$9,41 \cdot 10^{-8}$	- 7,02
900	$2,29 \cdot 10^{-7}$	- 6,64
1 000	$1,93 \cdot 10^{-6}$	- 5,71

Tableau II.5. : Coefficients de diffusion moyens en fonction de la température.

La variation du coefficient de diffusion moyen en fonction de la température entre 720°C et 1 000°C suit la loi d'Arrhénus

$$D_{MW} = D_{0MW} e^{-\frac{\Delta E_D}{RT}} \quad [\text{cm}]^2 \quad [\text{s}^{-1}]$$

avec $D_{0MW} = 68 \text{ cm}^2/\text{s}$

et une énergie d'activation $\Delta E_D = 45\,000 \pm 3\,000 \text{ cal/mole}$ (= $188 \pm 13 \text{ kJ/mole}$)

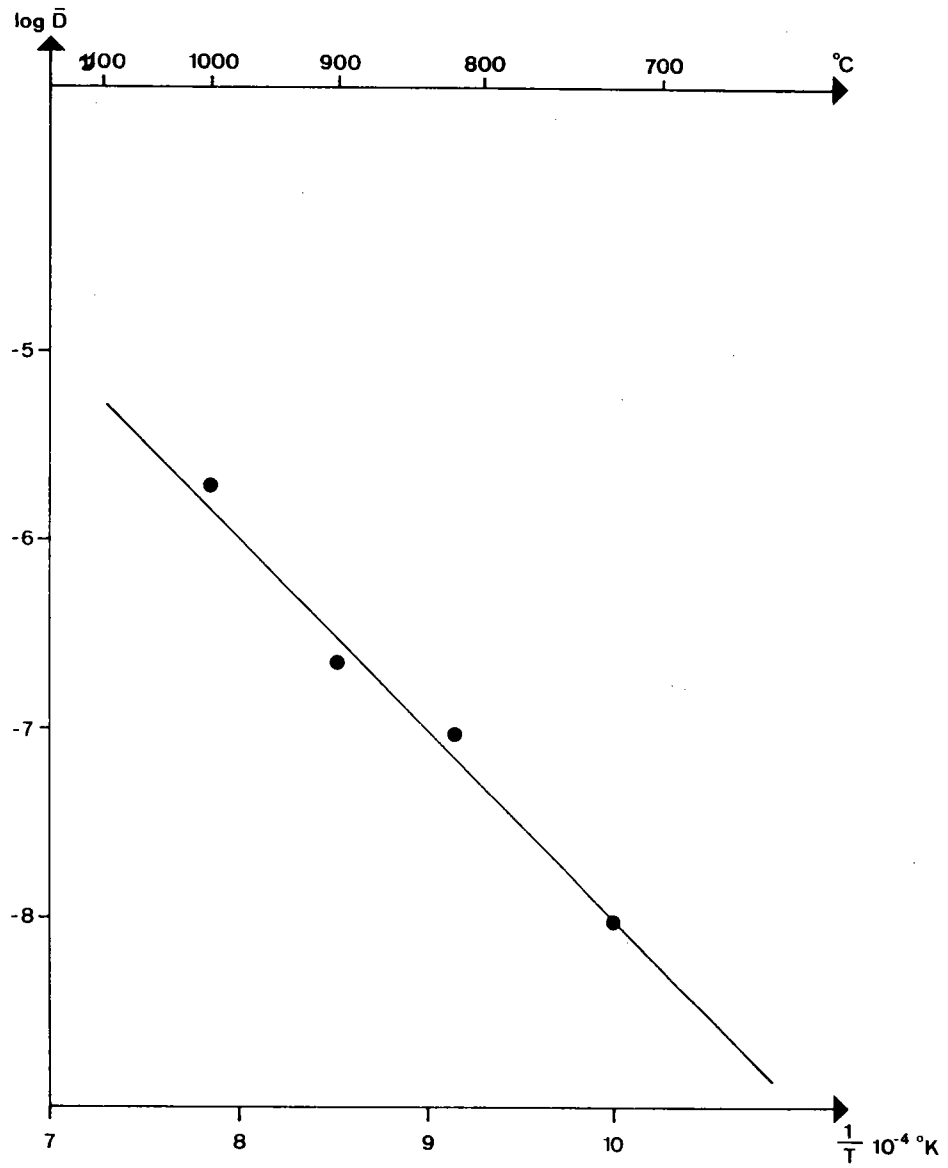


Figure II.14. : Variation en fonction de la température du coefficient de diffusion.

La comparaison de ces résultats avec les travaux de E.W. ROBERTS et J.F. ROBERTS /107/ sur la perméabilité aux gaz des oxydes denses semble confirmer l'hypothèse d'une diffusion gazeuse. Le coefficient de diffusion de l'oxygène gazeux dans la zircone à 1000°C, déduit de ces travaux, de l'ordre de 10^{-6} cm/s est du même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion que nous avons déterminé à cette température. Les énergies d'activation dépendent de l'oxyde et de la nature du gaz utilisé. Elles sont sensiblement plus élevées (50 kcal/mole) que celles que nous avons déterminées.

Les valeurs du coefficient de diffusion du fer dans la wüstite, données par plusieurs auteurs, DIECKMANN /108/, CHEN /109/, EDSTRÖM /42/ sont généralement plus élevées que les nôtres. Seul HIMMEL/110/ annonce le même ordre de grandeur. Par contre, les énergies d'activation données par ces auteurs sont comprises entre 30 et 35 kcal/mole. (120 et 146 kJ/mole)

Pour la diffusion de l'oxygène, KOHL/111/ donne une énergie d'activation de 52 kcal/mole. (217 kJ/mole)

Nous verrons plus loin qu'un produit de réduction fraîchement formé évolue très rapidement en fonction du traitement thermique auquel il est soumis au cours de la réduction. Le type de diffusion mis en jeu durant ces divers stades de l'évolution peut donc également changer, d'abord diffusion gazeuse, dans la wüstite fraîchement formée, très perturbée, remplacée au fur et à mesure de la réduction par une diffusion de type solide.

Le coefficient de diffusion moyen \bar{D} que nous avons déterminé est le reflet de la moyenne des effets dus à chacun des divers types de diffusion.

II.4.- CALCUL DE LA VITESSE MIXTE THEORIQUE

Les résultats exposés jusqu'à présent, caractérisant d'une part le régime chimique pur, et, d'autre part le régime de diffusion, nous permettent de calculer pour chaque réduction la vitesse mixte théorique.

Pour une réduction donnée, nous pouvons tracer sur un même graphe (fig. II.15. et II.16.) :

- la courbe représentant la vitesse chimique théorique, calculée d'après la relation (1.1.)
- la courbe représentant la vitesse de diffusion théorique, calculée d'après la relation (A.1.) de l'annexe 1.
- la courbe représentant la vitesse mixte théorique à partir des deux courbes précédentes et de la relation (1.4.).

La comparaison de la courbe (3) à celle obtenue par dérivation de la courbe thermogravimétrique expérimentale (4) montre une bonne coïncidence. Il y a donc tout lieu de penser que les hypothèses formulées sont correctes.

II.5.- COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX PROPRES A CHACUNE DES REACTIONS SIMPLES $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ET $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-y}O$

A ce stade de notre recherche, et avant même d'entreprendre l'étude de la réaction double, il semble intéressant de regrouper, en vue de les comparer, les résultats expérimentaux propres à chacune des réactions élémentaires hématite - magnétite et magnétite - wüstite.

En ce qui concerne la première réaction, nous utiliserons pour la comparaison les résultats publiés par J.J. HEIZMANN /60, 61/ que nous avons déjà mentionnés au début de ce chapitre.

II.5.1.- Comparaison des vitesses en régime chimique pur

Rappelons qu'au cours de la réduction de particules d'hématite en magnétite, la réaction chimique contrôle toujours le début de la réaction. Si le rayon de la particule est inférieur à $4\ 000 \text{ \AA}$, la réaction est entièrement contrôlée par le régime chimique.

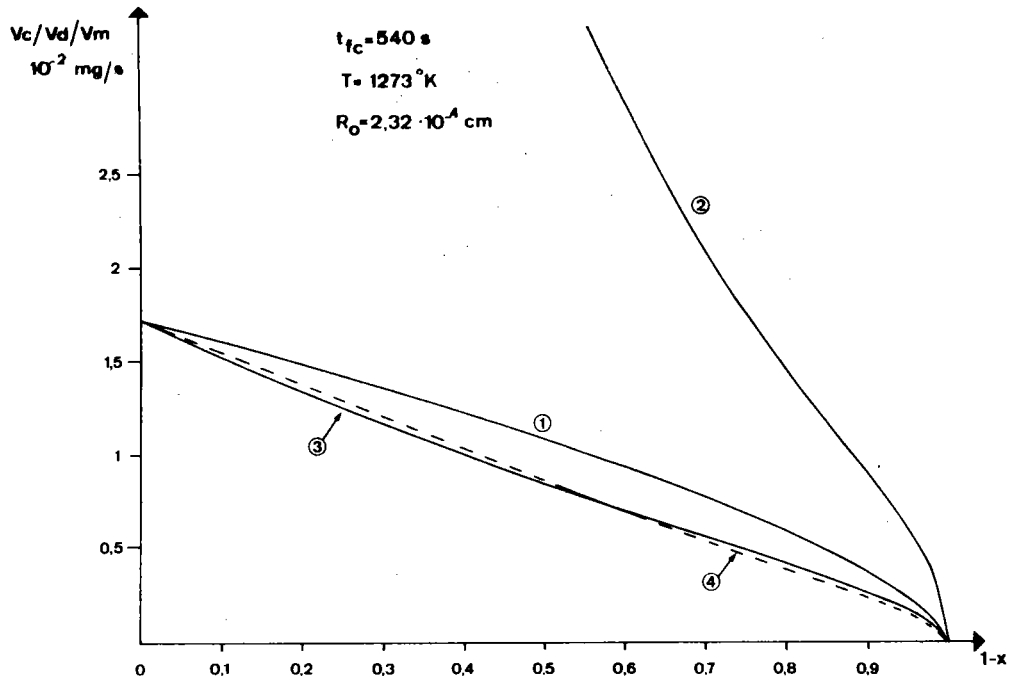


Figure II.15.

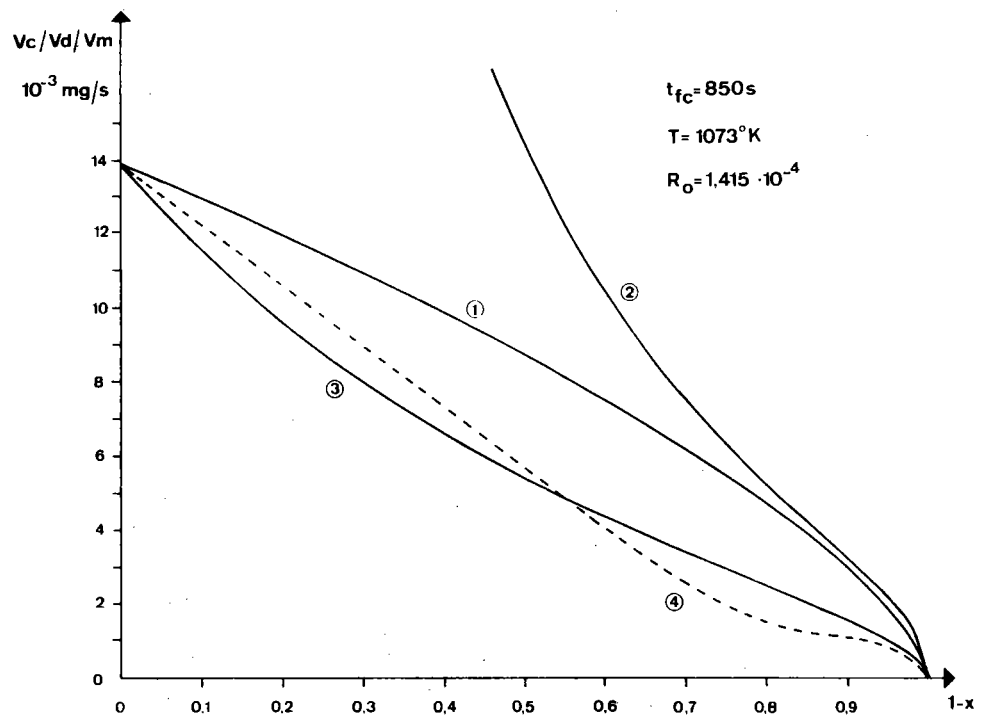


Figure II.16.

Figures II.15. - II.16. : Variation en fonction de l'avancement de :

- la vitesse chimique théorique (courbe (1)).
- la vitesse de diffusion théorique (courbe (2)).
- la vitesse mixte théorique (courbe (3)).
- la vitesse expérimentale (courbe (4)).

La constante de vitesse suit la loi d'Arrhénus

$$k_{HM} = k_{0HM} e^{-\frac{\Delta E_{cHM}}{RT}}$$

avec

$$k_{0HM} = 7,75 \cdot 10^{-6} \text{ mole s}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

$$\Delta E_{cHM} = 8 \ 200 \text{ cal/mole} (= 35 \text{ kJ/mole})$$

D'autre part, nous venons de voir que lors de la réduction de la magnétite en wüstite nous observons, en début de réaction, le régime chimique.

Pour des tailles inférieures à $5 \ 000 \text{ \AA}$, le régime de la réduction est très proche du régime chimique pur. La constante de vitesse suit également la loi d'Arrhénus, et l'on a :

$$k_{0MW} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mole s}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

et

$$\Delta E_{cMW} = 25 \ 500 \text{ cal/mole} (= 107 \text{ kJ/mole})$$

Nous avons reporté sur un même graphique (figure II.17.) ces constantes calculées pour une concentration de 1 %.

Pour des conditions opératoires données (concentration et température), le diagramme de Chaudron (figure II.2.) permet de connaître le potentiel réducteur du gaz $(C_0 - C_1^*)_{HM}$ et $(C_0 - C_2^*)_{MW}$ pour chacune des réactions et d'en déterminer ainsi les constantes de progressions des fronts B'_{HM} et B'_{MW} :

$$B'_{HM} = B'_{(HM \ 1\%)} \times (C_0 - C_1^*)_{HM}$$

$$B'_{MW} = B'_{(MW \ 1\%)} \times (C_0 - C_2^*)_{MW}$$

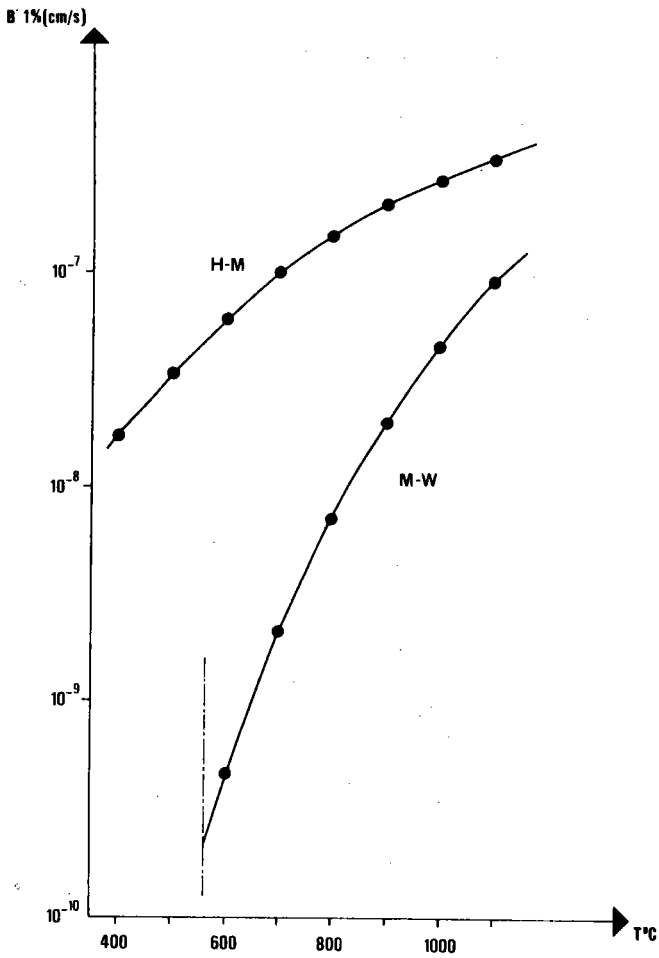
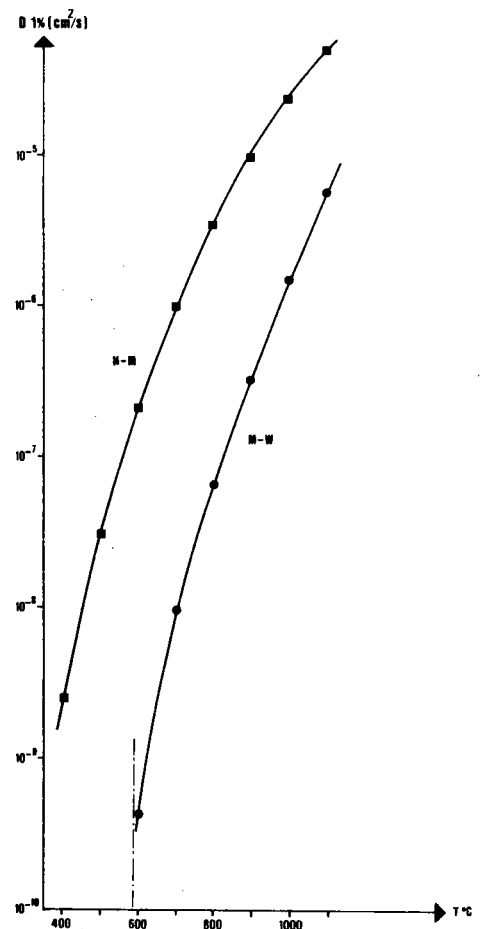


Figure II.17. : Constantes d'avancement des fronts de réaction hématite-magnétite et magnétite-wüstite.

Figure II.18. : Coefficient de diffusion dans l'hématite et la magnétite en fonction de la t°C.



On constate que quelles que soient les conditions opératoires

$$B_{HM}^i 1\% > B_{MW}^i 1\%$$

et

$$(C_o - C_1^*)_{HM} > (C_o - C_2^*)_{MW}$$

Ainsi, la vitesse d'avancement du front de réaction de la réduction hématite-magnétite est toujours plus rapide que la vitesse d'avancement du front de réaction de la réduction magnétite-wüstite.

Le tableau II.6. indique pour quelques températures les valeurs minimales du rapport des vitesses $\frac{V_{c_{HM}}}{V_{c_{MW}}}$. Ces valeurs minimales sont obtenues pour le rapport $\frac{(C_o - C_1^*)_{HM}}{(C_o - C_2^*)_{MW}}$ le plus petit possible, c'est-à-dire pour la concentration C_o correspondant à la limite à l'équilibre wüstite-fer du diagramme de Chaudron.

T °C	$\frac{V_{c_{HM}}}{V_{c_{MW}}}$ mini
700	44
800	35
900	15
1 000	8

Tableau II.6. : Valeurs minimales du rapport des vitesses $\frac{V_{c_{HM}}}{V_{c_{MW}}}$ selon la température.

Ainsi, nous pouvons d'ores et déjà dire que lors de la réaction double, et s'il n'y a pas d'influence mutuelle des réactions, la réduction double doit se faire avec passage par la magnétite, car la vitesse de réduction de celle-ci est toujours plus lente que la vitesse de réduction de l'hématite.

II.5.2.- Comparaison des vitesses en régime mixte

Pour les deux réactions élémentaires, la variation du coefficient de diffusion en fonction de la température suit la loi d'Arrhénius

$$D_{HM} = D_{oHM} e^{-\frac{\Delta ED}{RT}}$$

avec $D_{oHM} = 0,62 \text{ cm}^2/\text{s}$

$$\Delta ED_{HM} = 26\,000 \pm 2\,000 \text{ cal/mole } (107 \pm 8 \text{ kJ/mole })$$

et $D_{oMW} = 68 \text{ cm}^2/\text{s}$

$$\Delta ED_{MW} = 45\,000 \pm 3\,000 \text{ cal/mole } (188 \pm 13 \text{ kJ/mole })$$

La figure II.18. montre que quelle que soit la température, le coefficient de diffusion dans la wüstite est plus faible que dans la magnétite.

Le tableau II.7. indique pour quelques températures les valeurs minimales du rapport des vitesses de transport de matières.

T °C	$\frac{v_{D/HM}}{v_{D/MW}}$
700	305
800	93
900	43
1 000	20

Tableau II.7.: Valeurs minimales du rapport $\frac{v_{D/HM}}{v_{D/MW}}$ selon la température.

En fait nous avons vu dans la relation (1.4.) que l'écart entre la droite du régime chimique et la courbe de pénétration relative est, pour une particule de rayon R_0 donnée, proportionnelle au rapport $\frac{B}{D}$ des constantes cinétiques chimique et diffusionnelle; et plus ce terme est petit, plus nous nous rapprochons du régime chimique.

C'est la variation de ce rapport, en fonction de la température, que nous avons porté sur la figure II.19. Nous remarquerons que quelle que soit la température, le rapport $\frac{B}{D}$ est plus grand pour la réaction magnétite-wüstite que pour la réduction hématite-magnétite.

En conséquence, lors de la réduction de particules de même rayon, à une même température, l'écart à la droite du régime chimique sera pour un avancement donné plus important dans le cas de la réduction magnétite-wüstite que dans le cas de la réduction hématite-magnétite.

II.6. - CONCLUSION

L'étude de la réduction de la magnétite en wüstite montre que celle-ci s'effectue pratiquement toujours en régime mixte, résultant de la superposition des deux processus réactionnels que sont la réaction chimique proprement dite et la diffusion. La prédominance de l'un des processus sur l'autre étant essentiellement fonction de la température, et de la surface spécifique de la poudre.

La comparaison de ces résultats aux travaux de HEIZMANN montre que dans des conditions opératoires permettant la réduction double hématite-magnétite-wüstite, la réaction hématite-magnétite se fera plus rapidement que la réaction magnétite-wüstite et que nous pourrions observer les fronts de réduction propres à chacune des deux réactions.

Il reste à savoir quelle peut être l'influence mutuelle de ces deux réactions lorsqu'elles évoluent ensemble au sein d'une réaction double.

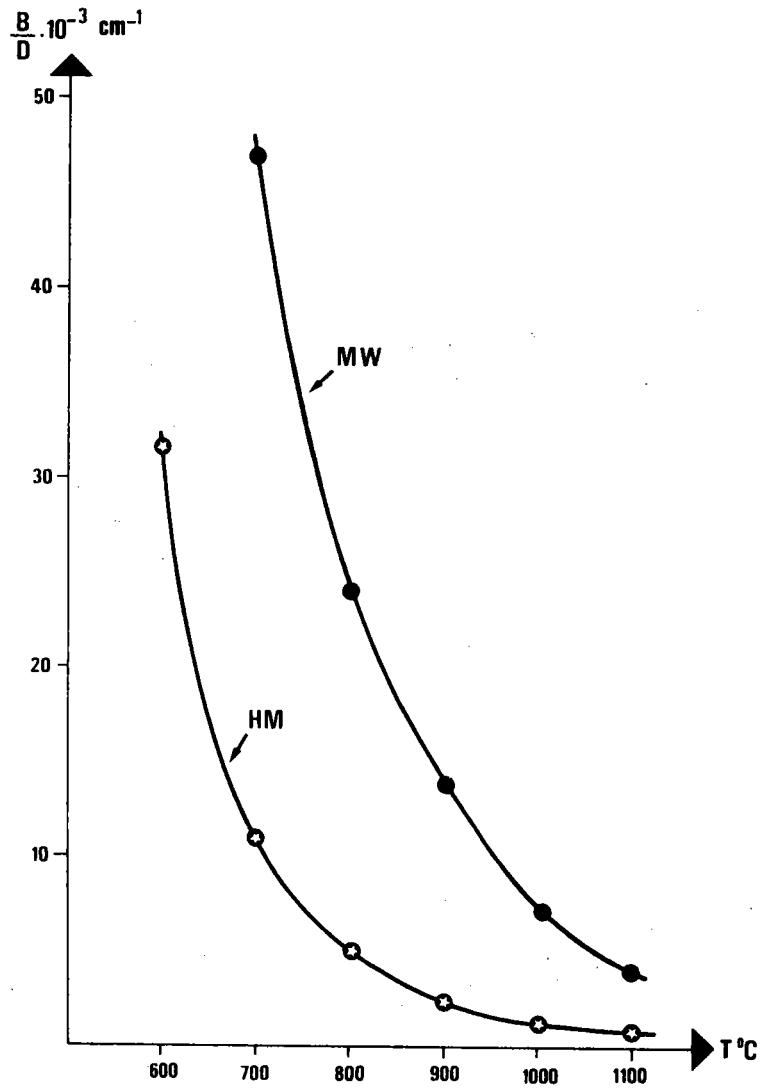


Figure II.19. : Variation du rapport $\frac{B}{D}$ pour les réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite en fonction de la température.

L'étude de la réaction double hématite-magnétite-wüstite se révélant être plus complexe que celle des réactions simples, il faut donc envisager son approche régime par régime. Or, nous avons également vu que la réaction hématite-magnétite est moins sensible à la diffusion que la réaction magnétite-wüstite. Il est donc probable qu'au début de la réaction double chacune des deux réactions puisse évoluer en régime chimique.

C'est donc à ce premier stade de la réaction double hématite-magnétite-wüstite, c'est-à-dire au régime chimique, que nous nous intéresserons dans les prochains chapitres.

CHAPITRE - III -

ÉTUDE DE LA RÉACTION DOUBLE
HÉMATITE → MAGNÉTITE → WÜSTITE
EN RÉGIME CHIMIQUE

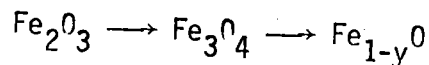
CHAPITRE III - ETUDE DE LA REACTION DOUBLE HEMATITE-MAGNETITE-WUSTITE
EN REGIME CHIMIQUE

<u>III.1.- Modèle théorique à interfaces concentriques de la</u> <u>réduction hématite-magnétite-wüstite.....</u>	59
III.1.1.- Loi cinétique.....	59
III.1.2.- Etude de la pénétration relative.....	63
III.1.3.- Etude des autres réactions doubles.....	66
III.1.3.1.- Réaction $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-y}O \rightarrow Fe$	66
III.1.3.2.- Réaction $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$	68
III.1.4.- Vérification expérimentale du modèle théorique..	68
<u>III.2.- Aspect expérimental de la réduction double</u> <u>hématite-magnétite-wüstite.....</u>	71
III.2.1.- Conditions expérimentales.....	71
III.2.2.- Résultats expérimentaux.....	72
III.2.2.1.- Détermination de la durée expérimentale des réactions élémentaires.....	72
III.2.2.2.- Détermination de la durée théorique des réactions élémentaires.....	74
III.2.3.- Influence des conditions expérimentales sur la vitesse des réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite au sein de la réaction double hématite-magnétite-wüstite.....	76
III.2.3.1.- Influence de la concentration des gaz réducteurs.....	76
III.2.3.2.- Influence de la surface spécifique.....	78
III.2.3.3.- Influence de la température.....	82
III.2.4.- Discussion ; interprétation de la variation des vitesses des réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite au sein de la réaction double.	84
<u>III.3.- Conclusion.....</u>	88

Nous avons remarqué, dans le chapitre précédent, que lors des réactions simples hématite - magnétite d'une part et magnétite - wüstite d'autre part, il existe, en régime interfacial, un front réactionnel qui progresse à vitesse constante.

La comparaison des cinétiques de réductions de ces réactions montre que lorsque les conditions de température et de concentration gazeuse permettent la réduction d'une particule d'hématite en wüstite.

La réaction doit se faire avec passage par l'oxyde intermédiaire, et la réduction double hématite - magnétite - wüstite peut alors s'écrire selon le schéma :



Il paraît donc logique, pour cette réduction double, de considérer que la réduction de l'hématite en wüstite a lieu à deux interfaces qui progressent à des vitesses différentes et constantes (fig. III.1.).

A partir de ces hypothèses, sans préjuger de l'influence mutuelle des réactions, nous établissons un modèle réactionnel et déterminons les lois cinétiques qui en découlent.

III.1.- MODELE THEORIQUE A INTERFACES CONCENTRIQUES DE LA REDUCTION HEMATITE - MAGNETITE - WUSTITE

III.1.1.- Loi cinétique

Les avancements respectifs des réactions hématite - magnétite et magnétite - wüstite sont définis par :

$$1 - X_{\text{HM}} = 1 - \frac{R_{\text{HM}}^3 m_{\text{O}} q_{\text{HM}}}{R_{\text{O}}^3 m_{\text{O}} q_{\text{HM}}} = 1 - \frac{R_{\text{HM}}^3}{R_{\text{O}}^3}$$

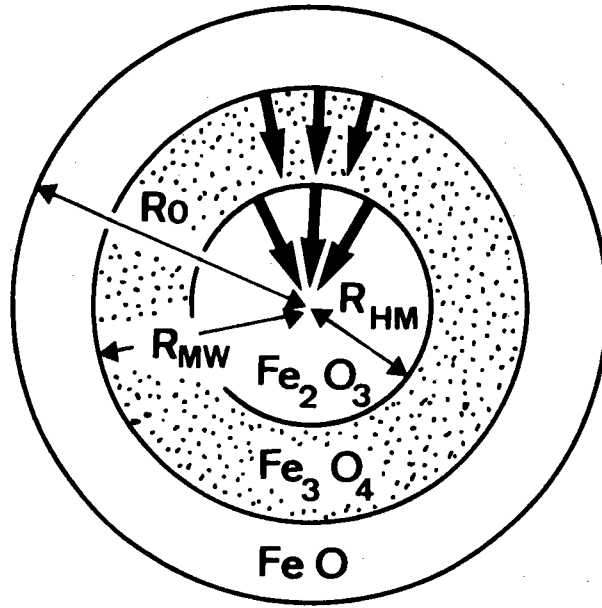


Figure III.1. : Avancement des fronts de réaction dans une réaction double.

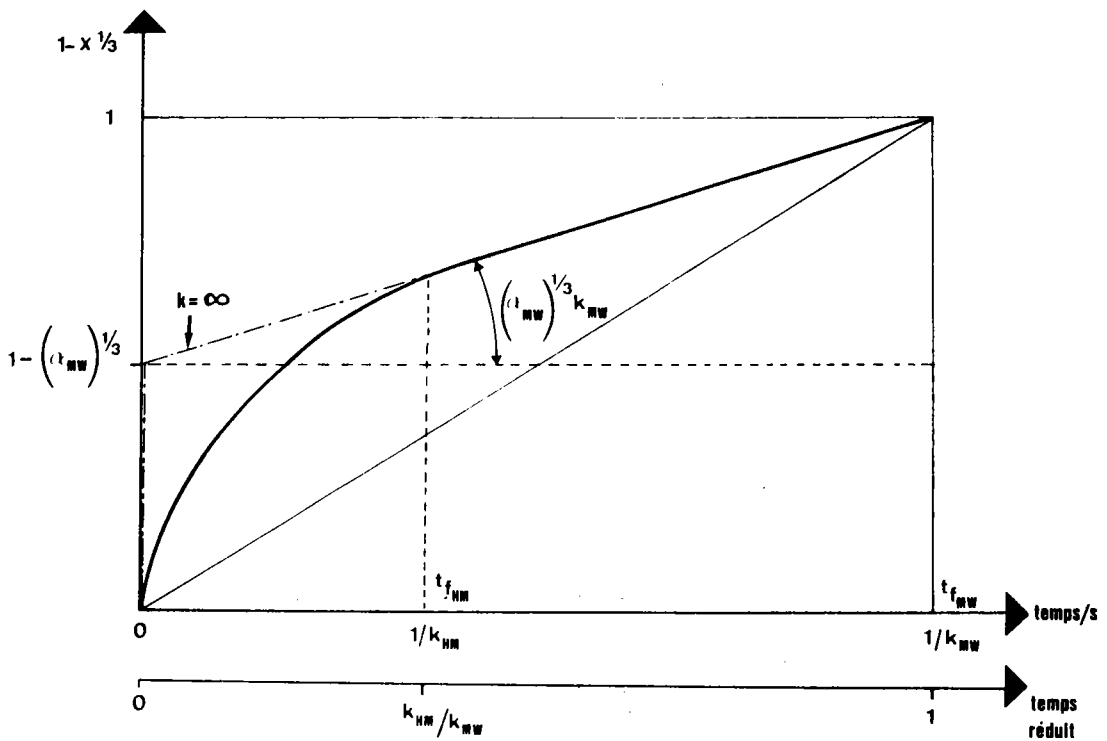


Figure III.2. : Représentation schématique de la pénétration relative de la réaction double hématite-magnétite-wüstite en fonction du temps.

$$k = \frac{k_{HM}}{k_{MW}} = \text{rapport des constantes de vitesse des deux réactions.}$$

$k = \infty$ La réaction hématite-magnétite est instantanée.

$$1 - X_{MW} = 1 - \frac{R_{MW}^3 m_o q_{MW}}{R_o^3 m_o q_{MW}} = 1 - \frac{R_{MW}^3}{R_o^3}$$

avec

R_o = rayon initial de la particule sphérique

m_o = masse de l'atome d'oxygène

R_{HM} = rayon de l'interface réactionnel pour la réaction hématite-magnétite

q_{HM} = nombre d'atomes d'oxygène à enlever par unité de volume pour la réaction hématite-magnétite

R_{MW} = rayon de l'interface réactionnel pour la réaction magnétite-wüstite

q_{MW} = nombre d'atomes d'oxygène à enlever par unité de volume pour la réaction magnétite-wüstite.

Considérons maintenant la réaction globale. Son avancement est caractérisé par $1 - X_{HW}$ variant de 0 à 1. Il peut s'exprimer en fonction des avancements propres à chacune des réactions simples.

$$1 - X_{HW} = \alpha_{HM}(1 - X_{HM}) + \alpha_{MW}(1 - X_{MW}) \quad (3.1.)$$

où les coefficients α_{HM} et α_{MW} dépendent de la perte d'oxygène propre à chaque réaction élémentaire par rapport à la perte totale en oxygène.

Nous avons donc :

$$\alpha_{HM} + \alpha_{MW} = 1$$

La relation (3.1.) peut également s'écrire :

$$X_{HW} = \alpha_{HM} X_{HM} + \alpha_{MW} X_{MW} \quad (3.2.)$$

Comme la wüstite a une stoechiométrie variable, les coefficients α_{HM} et

α_{MW} dépendent de l'écart y à la stoechiométrie.

Nous avons :

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

En supposant que les vitesses de progression des deux fronts V_{HM} et V_{MW} sont constantes (régime chimique), il est possible de connaître à tout moment l'avancement de la réaction double en fonction du temps. En effet, les réactions élémentaires en régime chimique ont pour loi cinétique :

$$1 - X_{HM}^{1/3} = k_{HM} \cdot t \quad \text{pour la réaction hématite-magnétite}$$

$$1 - X_{MW}^{1/3} = k_{MW} \cdot t \quad \text{pour la réaction magnétite-wüstite}$$

où k_{HM} et k_{MW} sont les constantes de vitesse des deux réactions.

La relation (3.2.) devient alors :

$$X_{HW} = \alpha_{HM}(1 - k_{HM}t)^3 + \alpha_{MW}(1 - k_{MW}t)^3$$

ce qui peut s'écrire :

$$X_{HW} = 1 - 3(\alpha_{HM} k_{HM} + \alpha_{MW} k_{MW})t + 3(\alpha_{HM} k_{HM}^2 + \alpha_{MW} k_{MW}^2)t^2 - (\alpha_{HM} k_{HM}^3 + \alpha_{MW} k_{MW}^3)t^3 = f(t) \quad (3.3.)$$

Compte tenu des valeurs des vitesses de progression des fronts, deux cas sont à envisager :

- a) $V_{HM} > V_{MW}$ (la vitesse de progression du front de la 1ère réaction est supérieure à la vitesse de progression du front de la 2ème).

Rappelons que, dans ce cas, il y a présence simultanée des 2 interfaces réactionnels jusqu'à la disparition du front (HM) qui progresse le plus rapidement; ensuite, il ne reste que l'interface (MW) relatif à la 2ème réaction.

C'est-à-dire que, si $t_{fc_{HM}}$ est le temps final de la 1ère réaction (HM) et $t_{fc_{MW}}$ celui de la 2ème réaction (MW), pour un temps t tel que :

- $0 < t \leq t_{fc_{HM}}$: nous avons 2 fronts réactionnels
- $t_{fc_{HM}} < t \leq t_{fc_{MW}}$: nous avons un seul front réactionnel.

b) $V_{HM} \leq V_{MW}$

Dans ce cas la progression du front de la 2ème réaction est limitée par celle du front de la 1ère réaction et nous avons durant toute la réduction un seul front réactionnel qui progresse à la vitesse V_{HM} . Le temps final de la réaction est celui de la réaction la plus lente

$$t_{fc_{HW}} = t_{fc_{HM}} = t_{fc_{MW}}$$

L'avancement global a pour expression :

$$1 - X_{HW} = 1 - X_{HM} = (1 - k_{HM}t)^3$$

puisque $X_{HW} = (\alpha_{HM} + \alpha_{MW}) X_{HM}$

III.1.2.- Etude de la pénétration relative

Pour les deux cas précédemment énoncés il est intéressant d'étudier la pénétration relative $(1 - X_{HW}^{1/3})$ en fonction du temps, car c'est le paramètre le plus couramment utilisé.

a) $V_{HM} > V_{MW}$

* Pour $0 < t < t_{fc_{HM}}$, on observe simultanément les deux réactions. La fonction $1 - X_{HW}^{1/3}$ s'écrit :

$$1 - X_{HW}^{1/3} = 1 - f(t)^{1/3} = 1 - \{1 - 3(\alpha_{HM} k_{HM} + \alpha_{MW} k_{MW})t + 3(\alpha_{HM} k_{HM}^2 + \alpha_{MW} k_{MW}^2)t^2 - (\alpha_{HM} k_{HM}^3 + \alpha_{MW} k_{MW}^3)t^3\}^{1/3} = G(t)$$

Cette fonction est représentée sur la figure III.2.

La pente à l'origine est donnée par $G'(0) = \alpha_{HM} k_{HM} + \alpha_{MW} k_{MW}$

* Pour $t_{fc_{HM}} < t < t_{fc_{MW}}$, la réduction hématite \rightarrow magnétite est terminée : $X_{HM} = 0$. La relation (3.3.) devient :

$$X_{HW} = \alpha_{MW} X_{MW} = \alpha_{MW} (1 - k_{MW} t)^3$$

et la pénétration relative est :

$$1 - X_{HW}^{1/3} = 1 - \alpha_{MW}^{1/3} + \alpha_{MW}^{1/3} k_{MW} t \quad (3.4.)$$

Elle est donc représentée fig. III.3. par une droite d'ordonnée à l'origine

$$1 - \alpha_{MW}^{1/3} \text{ et de pente } \alpha_{MW}^{1/3} k_{MW}$$

Le point de cette droite, d'ordonnée $1 - X_{HW}^{1/3} = 1$, correspondant à l'avancement $X_{HM} = 0$, définit le temps final de la réaction chimique magnétite-wüstite $t_{fc_{HW}}$.

Le temps final de la réaction chimique hématite magnétite $t_{fc_{HM}}$ correspondant à l'avancement $X_{HM} = 0$, est déterminé par l'abscisse du point de la courbe de pénétration relative marquant le passage de la partie curviligne à la partie linéaire.

*Cas limite : $V_{HM} \gg V_{MW}$

La première réaction est instantanée : $t_{fc_{HM}} = 0$, et dans ce cas ($k = \frac{k_{HM}}{k_{MW}} = \infty$). La pénétration relative se réduit alors à deux segments de droite. Le premier, relatif à la première réaction, est confondu avec l'axe des ordonnées entre les ordonnées 0 et $(1 - \alpha_{MW}^{1/3})$. Le second segment se rapportant à la seconde réaction correspond à la droite d'équation (3.4.) entre les abscisses 0 et $t_{fc_{MW}}$.

b) $V_{HM} \leq V_{MW}$

L'avancement de la seconde réaction étant limitée par celui de la première, les deux réactions s'effectuent en même temps. Les deux fronts réactionnels sont confondus et progressent obligatoirement à la même vitesse : la vitesse la plus lente V_{HM} . Le relation (3.4.) s'écrit alors :

$$1 - X_{HW}^{1/3} = k_{MW} t \quad (3.5.)$$

La pénétration relative est représentée par une droite passant par l'origine, du début à la fin de la réaction.

Remarque

Ce dernier cas ($V_{HM} \leq V_{MW}$) et le cas limite $V_{HM} \gg V_{MW}$ définissent un triangle dont les sommets sont $(0,0)$ $(0, 1 - \alpha_{MW}^{1/3})$ et $(\frac{1}{k_{MW}}, 1)$ (fig. III.2.) La position du deuxième sommet varie légèrement avec la stoechiométrie de la wüstite.

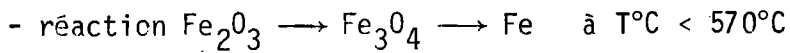
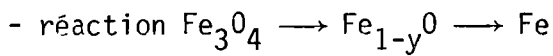
Seule la position du dernier sommet dépend de la vitesse de réaction. Si on exprime le temps en coordonnées réduites $T = \frac{t}{t_{fc_{HW}}}$, la position du dernier sommet est invariante $(1, 1)$.

Pour des conditions expérimentales conduisant à une wüstite de même

stoéchiométrie, la pénétration relative de la réaction double s'inscrit toujours dans le même triangle et sa position ne dépend que du rapport $k = \frac{k_{HM}}{k_{MW}}$ des constantes de vitesse des deux réactions élémentaires (fig.III.3.).

III.1.3.- Etude des autres réactions doubles

Au cours de la réduction des oxydes de fer, nous pouvons rencontrer d'autres réactions doubles :



Nous pouvons raisonner de manière identique avec ces réactions doubles et écrire de nouveau l'équation (3.2.) :

$$X_{global} = \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2$$

Seules les valeurs de α_1 et α_2 changent, puisque, rappelons-le, ces coefficients dépendent de la perte d'oxygène propre à chaque réaction, par rapport à la perte totale en oxygène.

Dans ces deux cas, on peut également définir un triangle réactionnel propre à chaque type de réaction double.

III.1.3.1.- Réaction $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-y}O \rightarrow Fe$

Dans ce cas la stoéchiométrie de la wüstite est celle de l'équilibre wüstite-fer, $y = 0,05$. L'avancement global s'écrit :

$$X_{MF} = 0,21 X_{MW} + 0,79 X_{WF} \quad (3.6.)$$

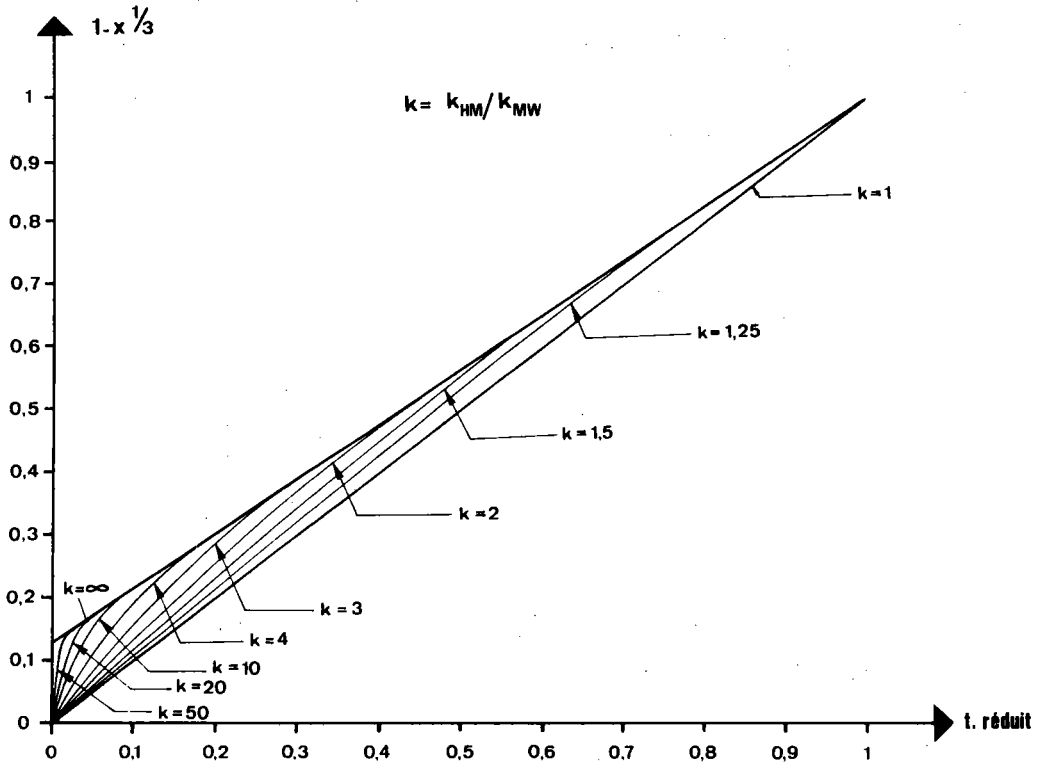


Figure III.3. : Triangle réactionnel et fonction $G(k_1, k_2, t)$ pour différentes valeurs du rapport $k = \frac{k_{HM}}{k_{MW}}$.

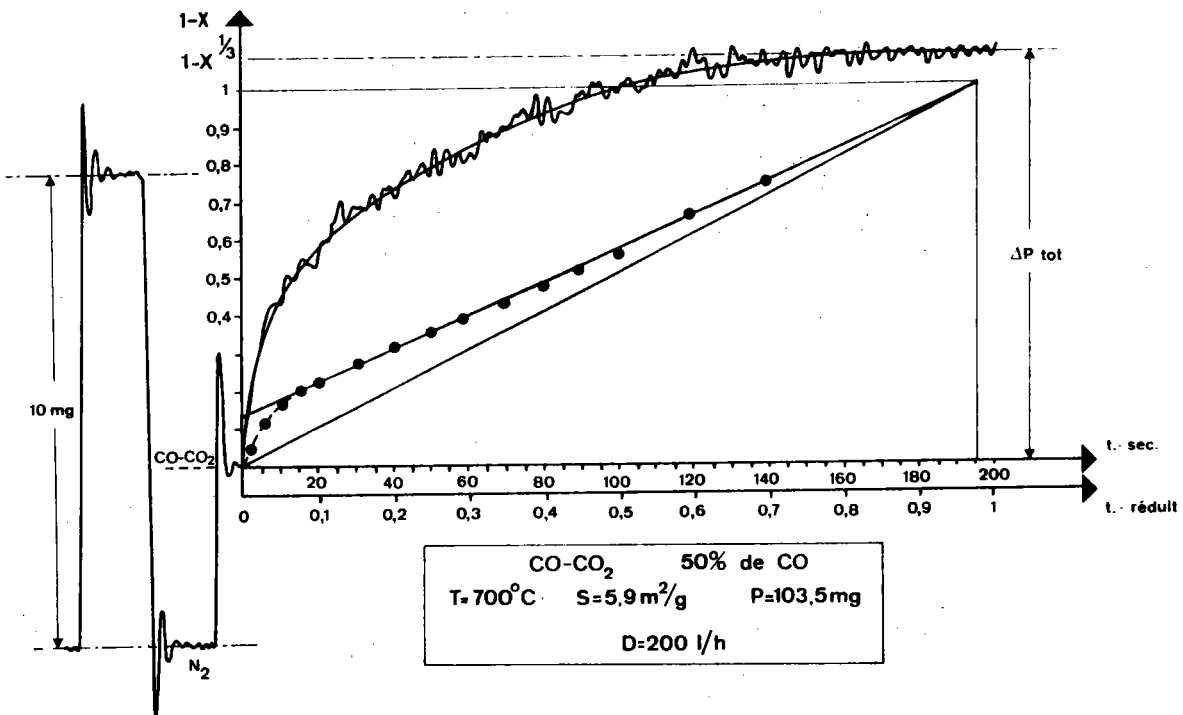


Figure III.4. : Réduction $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_{1-y}O$ par le mélange CO/CO_2 .
Courbe thermogravimétrique et sa transformée.

et la pénétration relative :

$$1 - X_{MF}^{1/3} = 1 - (0,79)^{1/3} + (0,79)^{1/3} k_{WF} t \quad (3.7.)$$

La représentation graphique de la pénétration relative est une droite de pente $(0,79)^{1/3} k_{WF}$ et d'ordonnée à l'origine $1 - (0,79)^{1/3} = 0,076$.

III.1.3.2.- Réaction $Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_3O_4 \longrightarrow Fe$ $T^\circ C < 570^\circ C$

Dans ce cas :

$$X_{HF} = \frac{1}{9} X_{HM} + \frac{8}{9} X_{MF} \quad (3.8.)$$

et

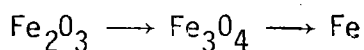
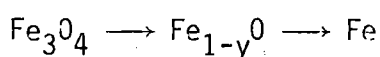
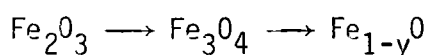
$$1 - X_{HF}^{1/3} = 1 - \left(\frac{8}{9}\right)^{1/3} + \left(\frac{8}{9}\right)^{1/3} k_{MF} t \quad (3.9.)$$

La droite représentant la pénétration relative a pour pente $\left(\frac{8}{9}\right)^{1/3} k_{MF}$ et pour ordonnée à l'origine $1 - \left(\frac{8}{9}\right)^{1/3} = 0,038$.

III.1.4.- Vérification expérimentale du modèle théorique

Nous avons réduit des poudres d'hématite et de magnétite par un mélange gazeux dans des conditions de température et de pression telles que nous nous trouvons dans les divers cas de réactions doubles étudiées précédemment.

Les figures III.4., III.5., et III.6. présentent les courbes thermogravimétriques et les pénétrations relatives pour les réactions :



Note : La figure II.2. du chapitre II montre que la troisième réaction ne peut se faire avec un mélange gazeux CO/CO_2 sans dépôt de carbone. Il est de ce fait impossible de connaître la perte exacte d'oxygène à partir des seules données de l'analyse thermogravimétrique. C'est pourquoi la vérification a été faite par un mélange réducteur H_2/H_2O .

Nous voyons que ces courbes expérimentales vérifient bien le modèle théorique. Les courbes représentant la pénétration relative dans le domaine où $t > t_{fc}$, première réaction, pour une réduction se déroulant selon le processus chimique, sont bien les droites prévues d'ordonnées à l'origine et de pentes précédemment définies. Cependant, on remarque figure III.6 que la pénétration relative s'écarte de la droite théorique. Cet écart peut être dû soit à la diffusion, soit au frittage du matériau produit par la réaction. Nous aborderons ce problème dans le chapitre V.

Parallèlement à ces travaux, ce modèle a été appliqué à la réduction par l'hydrogène de poudres d'hématite semblables aux nôtres /62/. Il a été également montré que la pénétration relative s'inscrit toujours dans un triangle réactionnel.

Très récemment, SASTRI /112/, en réduisant par l'hydrogène des poudres d'hématite différentes des nôtres, a confirmé la validité de ce modèle.

Dans l'étude de la réaction double hématite-magnétite-wüstite, nous n'avons jamais rencontré, en fonction de nos conditions expérimentales, le cas limite où la seconde réaction est plus rapide que la première. Par contre, on se rapproche parfois du cas limite où la première réaction est quasiment instantanée (fig. III.5.).

On remarque pourtant qu'un grand nombre d'auteurs, Mc KEWAN /44,94/ QUETS /49,50/ et THEMELIS /113/ obtiennent, lors de la réduction des boulettes, une courbe de pénétration linéaire du début à la fin. Les échantillons (boulettes) qui sont en fait des assemblages de particules, obéissent à des lois cinétiques particulières qui dans certains cas peuvent être analogues à celle de la réduction d'échantillons denses. Nous discuterons de ce point dans le chapitre suivant relatif à un modèle multiparticulaire.

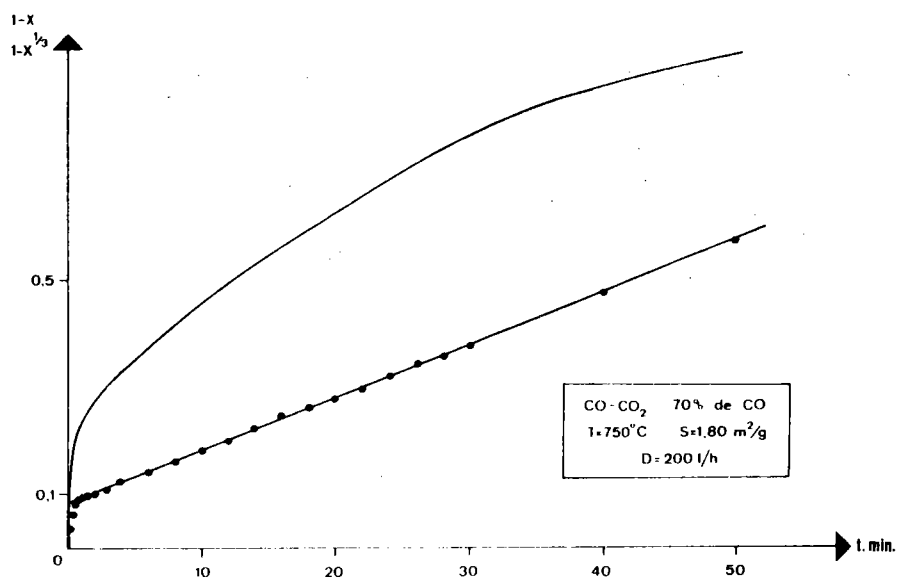


Figure III.5. : Réduction $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ par le mélange CO/CO_2 .
 Courbe thermogravimétrique et sa transformée.

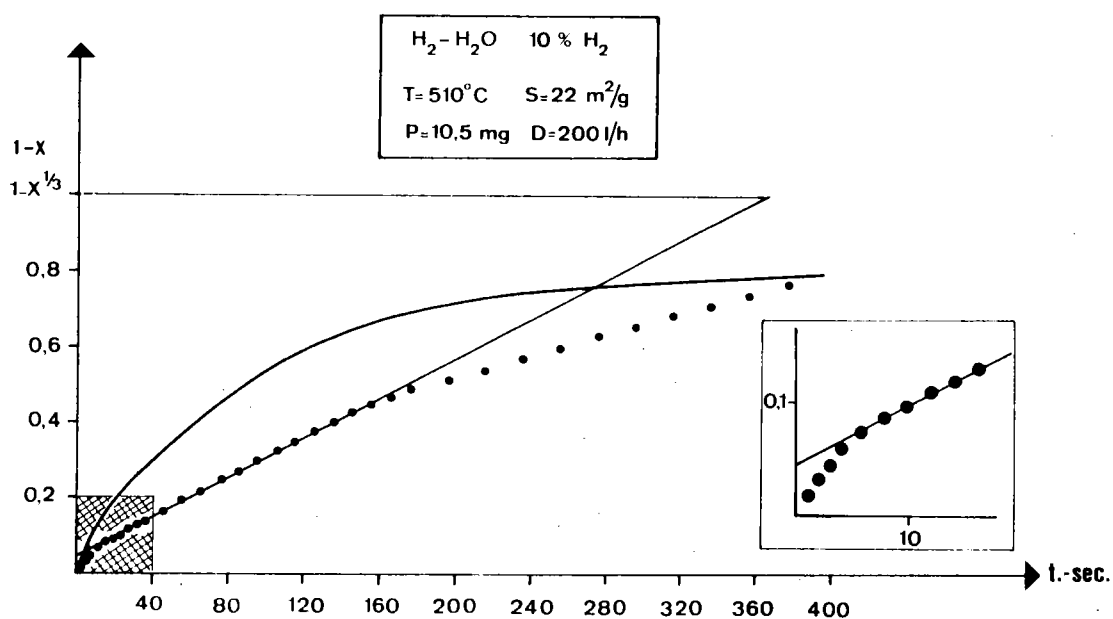


Figure III.6. : Réduction $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ par le mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($t < 570^\circ\text{C}$).
 Courbe thermogravimétrique et sa transformée.

III.2.- ASPECT EXPERIMENTAL DE LA REDUCTION DOUBLE HEMATITE-MAGNETITE-WUSTITE

La méthode d'exploitation des courbes thermogravimétriques, exposée dans le paragraphe précédent, nous permet donc de déterminer le temps final de la réaction chimique, t_{fc}, pour chacune des deux réactions lorsqu'elles évoluent simultanément.

Nous nous proposons de comparer les résultats obtenus pour les réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite lorsqu'elles sont simultanées, aux résultats de ces mêmes réactions lorsqu'elles se déroulent seules.

Deux cas peuvent se présenter :

- la cinétique des réactions n'est pas modifiée par la simultanéité de celles-ci. Nous serons dans le cas de réactions " simplement simultanées."

- la cinétique d'une ou de deux réactions est modifiée par la simultanéité. Nous serons dans le cas de réactions couplées, les causes de cette modification pouvant être diverses.

DELMON /99/ analyse ces différentes causes et définit ainsi plusieurs exemples de couplage que l'on peut rencontrer lors de réactions faisant intervenir des solides.

III.2.1.- Conditions expérimentales

Les poudres d'hématite utilisées sont analogues à celles employées lors de l'étude de la réaction hématite-magnétite et lors de la préparation des poudres de magnétite décrite au chapitre II.

Les particules sont dispersées dans de la laine de quartz et sont réduites par un mélange gazeux dont le débit est suffisamment important pour que la concentration puisse être considérée comme constante au voisinage de chacune d'elles.

En général, 50 à 100 mg de Fe₂O₃ sont réduits dans une thermobalance sous un débit minimum de 200 l/h et la perte de poids est enregistrée en fonction du temps.

III.2.2.- Résultats expérimentaux

III.2.2.1.- Détermination de la durée expérimentale des réactions élémentaires

A partir des courbes thermogravimétriques, nous traçons la courbe représentant, en fonction du temps, la pénétration relative $F = 1 - X_{HW}^{1/3}$ (où $(1 - X_{HW})$ est l'avancement).

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 paragraphe précédent. 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 /105/.

b) Lorsque la partie linéaire correspondant à la réaction magnétite-wüstite s'écarte en fin de réaction du triangle réactionnel, l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire est bien celle définie théoriquement. Cette divergence est certainement due à la diffusion.

Sur la figure III.7., qui représente la réduction à 700°C, par un mélange gazeux à 50 % de CO₂, d'une poudre d'hématite constituée de particules de 0,79 μ de rayon environ, ce qui correspond à une surface spécifique de 0,73 m²/g, nous illustrons la recherche des temps finals $t_{fc_{HM}}$ et $t_{fc_{MW}}$ des deux réactions qui évoluent simultanément.

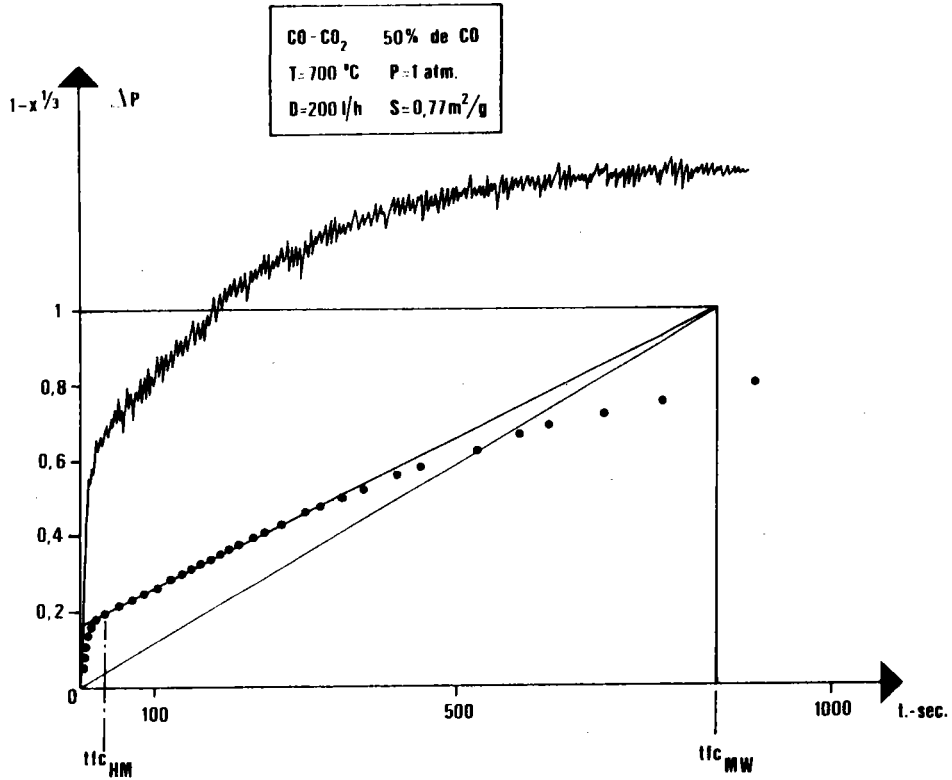


Figure III.7. : Courbe thermogravimétrique d'une réduction double et courbe de pénétration relative.

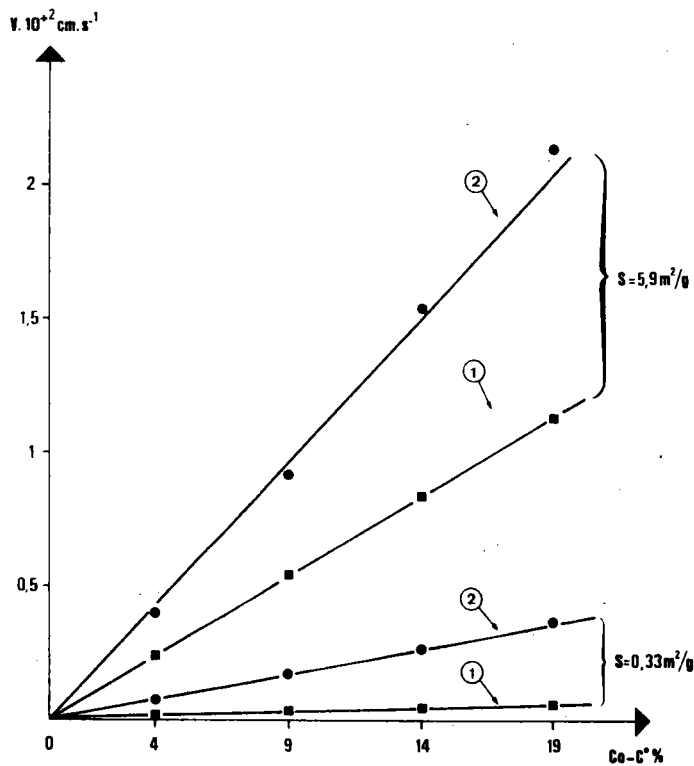


Figure III.8. : Vitesse spécifique de la réaction magnétite-wüstite en fonction de la concentration du gaz réducteur.

- ① vitesse prévue V_0
- ② vitesse observée V'_0

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 total ($X_{HW} = 0$). 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 :

- $t_{fc_{HM}} = 30$ secondes

- $t_{fc_{MW}} = 850$ secondes.

III.2.2.2.- Détermination de la durée théorique des réactions élémentaires

Par ailleurs, nous pouvons calculer, à partir des constantes B' de la figure II.17. du chapitre précédent, les temps théoriquement nécessaires à chacune des réactions évoluant isolément.

a) Réaction hématite \rightarrow magnétite

$$B' (1\%)_{HM} = 10^{-7} \text{ cm/s}$$

$$B'_{HM} = B' (C_0 - C^*)_{HM} = 50 \cdot 10^{-7} \text{ cm/s}$$

et

$$t_{fc_{HM}} = \frac{R_0}{B'_{HM}} = \frac{0,79 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-7}} = 16 \text{ s.}$$

Nous constatons (la vitesse étant inversement proportionnelle au temps) que la vitesse de la réaction évoluant au sein de la réaction double est plus petite que la vitesse de la réaction évoluant seule.

b) Réaction magnétite \rightarrow wüstite

$$B' (1\%)_{MW} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm/s}$$

$$B'_{MW} = 2.10^{-9} (50-36) = 28.10^{-9} \text{ cm/s}$$

et

$$t_{fc_{MW}} = \frac{0,79.10^{-4}}{28.10^{-9}} = 2800 \text{ s.}$$

La comparaison de cette valeur avec celle déterminée expérimentalement, (850 s.) montre que la vitesse de la réduction magnétite → wüstite est plus grande lorsqu'elle évolue au sein de la réduction double.

Sur cet exemple précis, il semble donc que la simultanéité des deux réactions conduit à une interaction mutuelle de chacune d'elles : la réaction hématite - magnétite est ralentie, la réaction magnétite - wüstite est accélérée. Nous serions donc dans le cas de deux réactions couplées.

Sur cet exemple précis, il semble donc que le couplage des deux réactions conduit à une interaction mutuelle de chacune d'elles : la réaction hématite-magnétite est ralentie, la réaction magnétite-wüstite est accélérée.

La proximité des deux réactions, dans le temps et dans l'espace, peut effectivement modifier les conditions expérimentales dans la particule en cours de réduction, ce qui entrainerait les variations observées.

En effet, le gaz réducteur traverse d'abord le front magnétite-wüstite avant d'arriver au front hématite-magnétite, et sa composition n'est peut-être plus la même après passage du premier front.

Par ailleurs, la magnétite fraîchement formée est certainement très perturbée, et par conséquent très réactive. L'utilisation, dans les calculs, de paramètres expérimentaux alors inadéquats, conduit alors à des résultats qui ne traduisent pas la réalité expérimentale.

Seule une étude expérimentale plus poussée, en fonction des conditions opératoires initiales, les seules connues, nous renseignera, par l'influence de chacune d'elles, sur les effets dûs au couplage des réactions.

III.2.3.- Influence des conditions expérimentales sur la vitesse des réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite au sein de la réaction double hématite-magnétite-wüstite

Les vitesses des réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite, lorsqu'elles évoluent au sein de la réaction double (repérées alors par le symbole V'_{oij}), sont comparées aux vitesses V_o de ces mêmes réactions prises isolément.

L'effet du couplage est caractérisé par les rapports Q_{HM} et Q_{MW} de ces vitesses (tels que $Q_{ij} = \frac{V'_{oij}}{V_{oij}}$) et les variations de ces rapports traduiront l'influence des paramètres expérimentaux.

III.2.3.1.- Influence de la concentration des gaz réducteurs

L'étude de l'influence de la concentration des gaz réducteurs est effectuée en travaillant sur des poudres de surface spécifique donnée, telles que nous puissions facilement observer le régime chimique pour les deux réactions.

Les résultats, pour les deux réactions, sont regroupés dans le tableau III.1.

a) Réaction hématite-magnétite

La réaction n'est pas toujours plus lente lorsqu'elle évolue au sein de la réaction double. Ainsi lorsque l'on réduit une poudre de surface spécifique faible, égale à $0,33 \text{ m}^2/\text{g}$, la vitesse observée au sein de la réaction double est voisine, voire égale, à la vitesse de la réaction isolée. Par contre, lors de la réduction de la poudre de surface spécifique égale à $5,9 \text{ m}^2/\text{g}$ l'écart est plus important.

La valeur du rapport Q_{HM} est constante pour une surface spécifique donnée et ne semble pas dépendre de la concentration du gaz réducteur.

$P = 1 \text{ atm.}$ $C_{MW}^* - 36\% \text{ CO}$					$T = 700^\circ\text{C}$ $D > 200 \text{ l/h}$				
Surface spécifique $5,9 \text{ m}^2/\text{g}$					Surface spécifique $0,33 \text{ m}^2/\text{g}$				
Réaction hématite-magnétite					Réaction hématite-magnétite				
% CO	40	45	50	55	% CO	40	45	50	55
$V'_O \cdot 10^2 \text{ cm/s}$	0,12	0,25	0,21	0,30	$V'_O \cdot 10^2 \text{ cm/s}$	6	7	8	9
$V_O \cdot 10^2 \text{ cm/s}$	1,20	1,35	1,50	1,65	$V_O \cdot 10^2 \text{ cm/s}$	7	8	8	9
$Q_{HM} = \frac{V'_O}{V_O}$	0,10	0,19	0,14	0,18	$Q_{HM} = \frac{V'_O}{V_O}$	0,9	0,9	1	1
$(Ci)_{HM} ?$	4	9	7	10	$(Ci)_{HM} ?$	55	40	50	55
Réaction magnétite-wüstite					Réaction magnétite-wüstite				
$V'_O \cdot 10^3 \text{ cm/s}$	4	9,2	15,4	21,13	$V'_O \cdot 10^4 \text{ cm/s}$	7,9	17,6	27,3	36,6
$V_O \cdot 10^3 \text{ cm/s}$	2,4	5,4	8,3	11,3	$V_O \cdot 10^4 \text{ cm/s}$	1,3	3	4,6	6,3
$Q_{MW} = \frac{V'_O}{V_O}$	1,7	1,7	1,8	1,9	$Q_{MW} = \frac{V'_O}{V_O}$	6,1	5,9	5,9	5,8

Tableau III.1. : Réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite au sein de la réaction double.

Influence de la concentration gazeuse sur la vitesse des réactions.

Nous avons porté en fonction du pourcentage en CO du gaz réducteur, pour chaque réaction :

- la vitesse de la réaction chimique expérimentale, V'_O de la réaction magnétite-wüstite, déterminée à partir des courbes thermogravimétriques dans le cas de la réaction double;
- la vitesse théorique V_O de cette réaction déterminée à partir des résultats de la réaction simple;
- le rapport $Q = \frac{V'_O}{V_O}$

Ce tableau indique également, pour la réaction hématite-magnétite, la concentration gazeuse $(Ci)_{HM}$ conduisant au tfc expérimental.

b) Réaction magnétite-wüstite

La figure III.8. montre que pour une poudre donnée, la vitesse de la seconde réaction reste proportionnelle au pourcentage en CO du gaz. Mais, le rapport entre la vitesse observée et la vitesse prévue reste approximativement constant, quelle que soit la composition du gaz.

Par contre la valeur de ce rapport n'est pas la même pour deux poudres différentes. On peut donc d'ores et déjà supposer que l'origine du phénomène qui conduit à l'augmentation de la vitesse de réduction de la magnétite en wüstite ne se trouve pas dans la composition du gaz réducteur, mais dans la nature de la poudre elle-même.

III.2.3.2.- Influence de la surface spécifique

Cinq poudres de surfaces spécifiques différentes sont réduites dans des conditions opératoires de température et de concentration gazeuse analogues.

Le tableau III.2. rassemble les résultats.

a) Réaction hématite-magnétite

Le rapport Q_{HM} est inférieur à 1 et croît lorsque la surface spécifique de la poudre départ diminue (fig. III.9). Pour les petites surfaces spécifiques, le rapport Q_{HM} est égal à 1; la réaction hématite-magnétite va à la même vitesse que lorsqu'elle est seule.

Par contre, la valeur de ce rapport est à peu près inversement proportionnelle à la vitesse V'_O de la réaction magnétite-wüstite, c'est-à-dire que plus la réaction magnétite-wüstite est rapide, plus la réaction hématite-magnétite est ralentie (fig. III.10.).

b) Réaction magnétite-wüstite

Le rapport Q_{MW} est tracé en fonction de la surface spécifique des particules (fig. III.11.).

P = 1 atm T = 700°C C _O = 50% CO C _{MW} [*] = 36% CO D > 200 l/h	surface spécifique m ² /g	5,9	5,1	4,6	0,73	0,33
	rayon en μ	0,10	0,12	0,13	0,79	1,8
	Réaction hématite-magnétite					
	V' _O · 10 ² cm/s	21	20	19	10	8
	V _O · 10 ² cm/s	150	125	115	19	8
	Q _{HM} = $\frac{V'_O}{V_O}$	0,14	0,16	0,16	0,53	1
	(Ci) _{HM} ?	7	8	8	26,5	50
	Réaction magnétite-wüstite					
	V' _O · 10 ⁴ cm/s	154	130	109	35,3	27,3
	V _O · 10 ⁴ cm/s	83	70	64,5	10,7	4,6
	Q _{MW} = $\frac{V'_O}{V_O}$	1,85	1,86	1,7	3,3	5,9

Tableau III.2. : Réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite au sein de la réaction double.
Influence de la surface spécifique sur la vitesse des réactions.

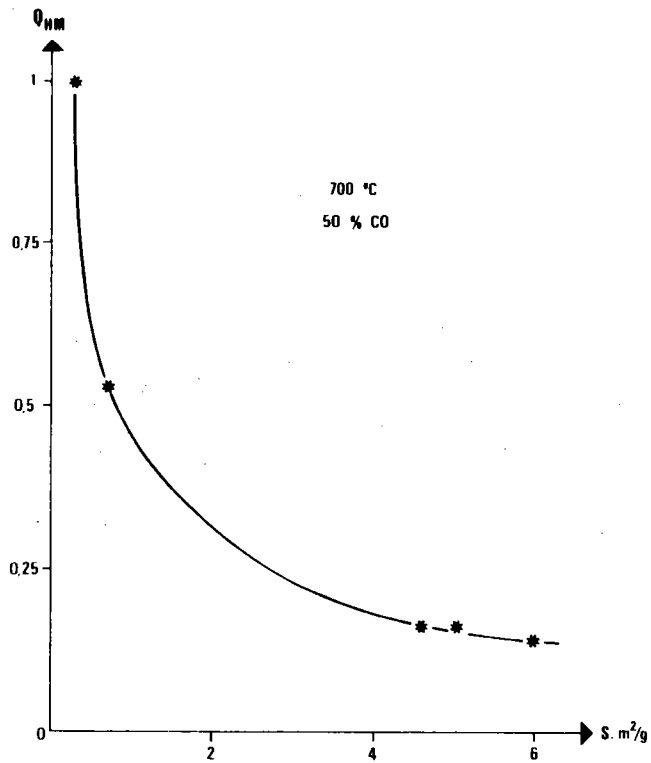


Figure III.9. : Réaction hématite-magnétite au sein de la réaction double :
variation du rapport Q_{HM} en fonction de la surface spécifique.

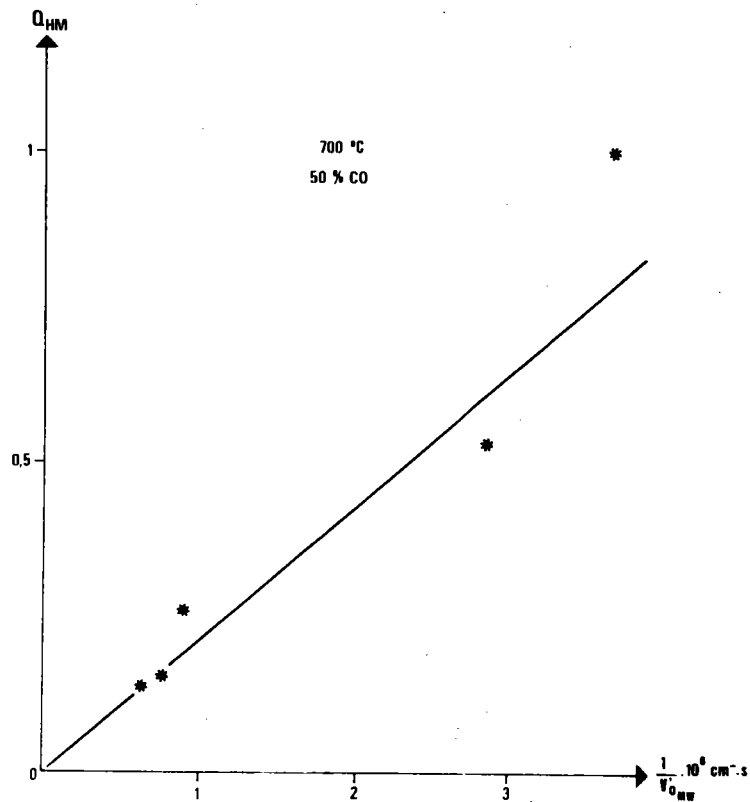


Figure III.10. : Réaction hématite-magnétite au sein de la réaction double :
variation du rapport Q_{HM} en fonction de l'inverse de la
vitesse V'_O de la réaction magnétite-wüstite.

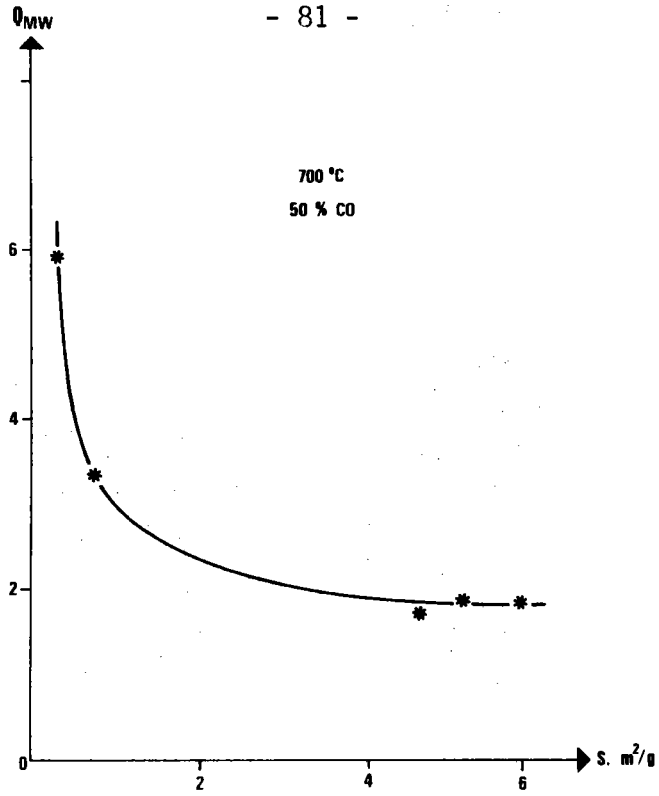


Figure III.11. : Réaction magnétite-wüstite au sein de la réaction double :
variation du rapport Q_{MW} en fonction de la surface spécifique.

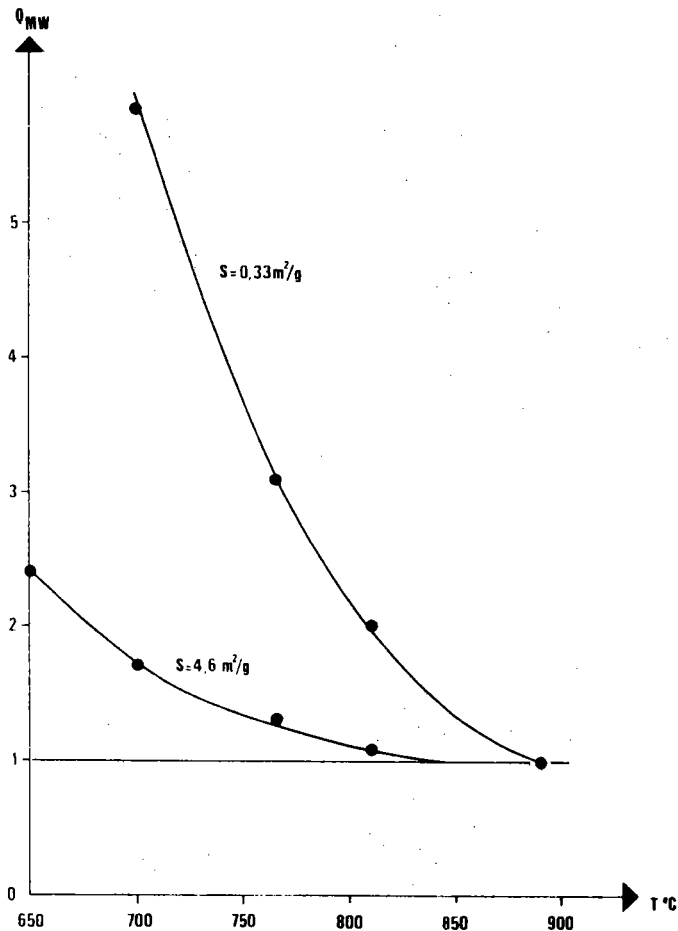


Figure III.12. : Réaction magnétite-wüstite au sein de la réaction double :
variation du rapport Q_{MW} en fonction de la température.

Lorsque la taille des particules augmente, ce qui correspond à une diminution de la surface spécifique, le rapport Q_{HM} augmente, ce qui indique que l'augmentation de vitesse de la seconde réaction est d'autant plus sensible que la taille des particules est importante.

III.2.3.3.- Influence de la température

Deux poudres de surfaces spécifiques égales à $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,33 \text{ m}^2/\text{g}$ ont été réduites en wüstite à des températures inférieures à la température de préparation. Les résultats sont groupés dans le tableau III.3.

Remarquons que pour les réductions de la poudre de surface spécifique égale à $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$, nous avons en même temps fait varier le potentiel réducteur $Co - C_{MW}^*$. D'après l'étude du paragraphe II.2.3.1. cette variation de concentration ne doit pas avoir d'influence.

a) Réaction hématite-magnétite

* Le rapport Q_{HM} calculé pour les réductions de la poudre de surface spécifique de $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$ est inférieur à 1 et décroît légèrement lorsque la température augmente. Mais sa variation n'est pas très significative.

* Le rapport Q_{HM} est égal à 1 pour la poudre de surface spécifique égale à $0,33 \text{ m}^2/\text{g}$. C'est-à-dire que la réduction hématite-magnétite de ces grosses particules s'effectue entièrement en régime chimique. Or HEIZMANN /60,61/ avait montré que pour une telle taille de particule (surface spécifique inférieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$) l'influence de la diffusion n'était pas négligeable.

Notons toutefois que, pour la température de réduction la plus élevée (390°C), Q_{HM} subit une légère diminution.

b) Réaction magnétite-wüstite

La variation du rapport des vitesses Q_{MW} en fonction de la température pour les deux poudres données est reportée figure III.12.

Nous pouvons constater que le rapport décroît avec la température et ce, jusqu'à la valeur unité.

P = 1 atm. Débit > 200 l/h.

Surf.sp. m ² /g	4,6 m ² /g				Surf.sp. m ² /g	0,33 m ² /g			
% CO	50				% CO	50	45	40	35
Co - C _{MW} [*]	9	14	19	24	Co - CO _{MW} [*]	14			
T°C	650	700	765	810	T°C	700	765	810	890
Réaction hématite-magnétite					Réaction hématite-magnétite				
V _O ' · 10 ² cm/s	17	19	21	25	V _O ' · 10 ² cm/s	8	9	10	9
V _O · 10 ² cm/s	87	115	144	242	V _O · 10 ² cm/s	8	9	10	12
Q _{HM} = $\frac{V'_O}{V_O}$	0,20	0,165	0,15	0,10	Q _{HM} = $\frac{V'_O}{V_O}$	1	1	1	0,8
(Ci) _{HM} ?	10	8	7	5	(Ci) _{HM} ?	50	45	40	28
Réaction magnétite-wüstite					Réaction magnétite-wüstite				
V _O ' · 10 ³ cm/s	5	10,9	27,3	50	V _O ' · 10 ⁴ cm/s	27,3	34	37,3	43,2
V _O · 10 ³ cm/s	2	6,45	21,1	46	V _O · 10 ⁴ cm/s	4,6	11,2	18,3	43,2
Q _{MW} = $\frac{V'_O}{V_O}$	2,5	1,7	1,3	1,1	Q _{MW} = $\frac{V'_O}{V_O}$	5,9	3,00	2	1

Tableau III.3. : Réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite au sein de la réaction double.

Influence de la température sur la vitesse des réactions.

III.2.4.- Discussion : Interprétation de la variation des vitesses des réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite au sein de la réaction double

Les résultats expérimentaux de l'étude de la réaction double hématite-magnétite-wüstite montrent clairement qu'il y a interaction mutuelle des réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite lorsque celles-ci sont simultanées. La réduction hématite-magnétite peut être ralentie, la réduction magnétite-wüstite peut être accélérée.

Résumons dans le tableau III.4. l'influence des paramètres expérimentaux sur la variation de la vitesse de chacune des deux réactions et rappelons les principales constatations.

Surfaces spécifiques	T°C	700°C	810°C
	0,33 m ² /g		$Q_{HM} = 1$ $Q_{MW} \gg 1$ $V'_{OMW} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$
4,6 m ² /g		$Q_{HM} < 1$ $Q_{MW} > 1$ $V'_{OMW} = 10,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$	$Q_{HM} \ll 1$ $Q_{MW} = 1$ $V'_{OMW} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$

Tableau III.4. : Influence des paramètres expérimentaux sur la variation de la vitesse des réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite au sein de la réaction double.

Trois cas sont à considérer.

a)
$$\begin{array}{|l} Q_{HM} = 1 \\ Q_{MW} > 1 \end{array}$$

Le rayon des particules est grand, et les deux réactions évoluent lentement.

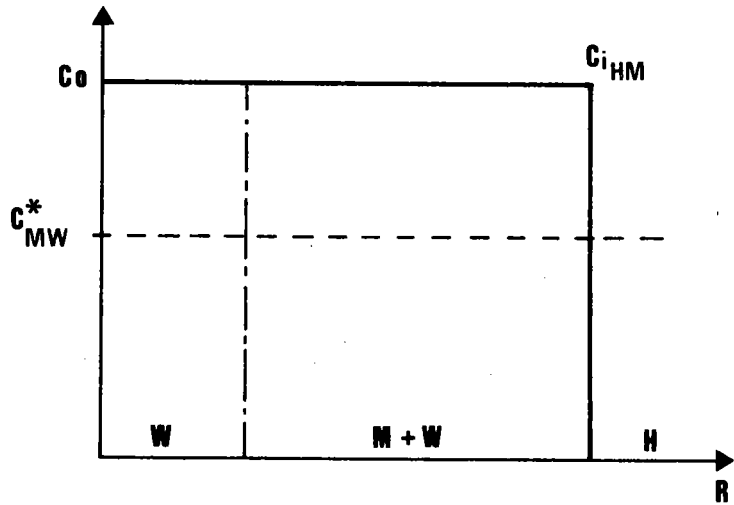
La réaction hématite-magnétite s'effectue à la vitesse prévue et n'est pas affectée par la présence de la réaction magnétite-wüstite. La concentration gazeuse à l'interface hématite-magnétite est donc égale à la concentration gazeuse extérieure ce qui indiquerait que le gaz réducteur peut accéder facilement au front réactionnel hématite-magnétite, et que la couche de magnétite formée est perméable au gaz réducteur.

A l'intérieur de la couche de magnétite formée, fortement perturbée et très perméable au gaz, se trouve donc un potentiel gazeux qui doit permettre à la réaction magnétite-wüstite de s'effectuer en tout point de la couche (fig. III.13.a). Le front réactionnel correspondant à la réaction magnétite-wüstite ne doit pas exister. La réduction se déroule dans l'ensemble de la magnétite qui présente donc au gaz réducteur une surface spécifique plus grande que la surface spécifique initiale, ce qui explique que la vitesse de la réaction magnétite-wüstite soit plus rapide au sein de la réaction double que lors de la réaction simple. Cependant, tout se passe comme si la réduction avait lieu à un interface virtuel progressant à vitesse constante.

La variation du rapport Q_{MW} , qui diminue lorsque la température augmente (tableau III.3.), peut s'expliquer par la cinétique de réorganisation de la magnétite qui s'est formée après le passage du front réactionnel hématite-magnétite. HEIZMANN/114/ avait déjà observé par radiocristallographie que la structure de la magnétite fraîchement formée, qui est très désordonnée, se réorganise au cours du temps, en fonction de la température.

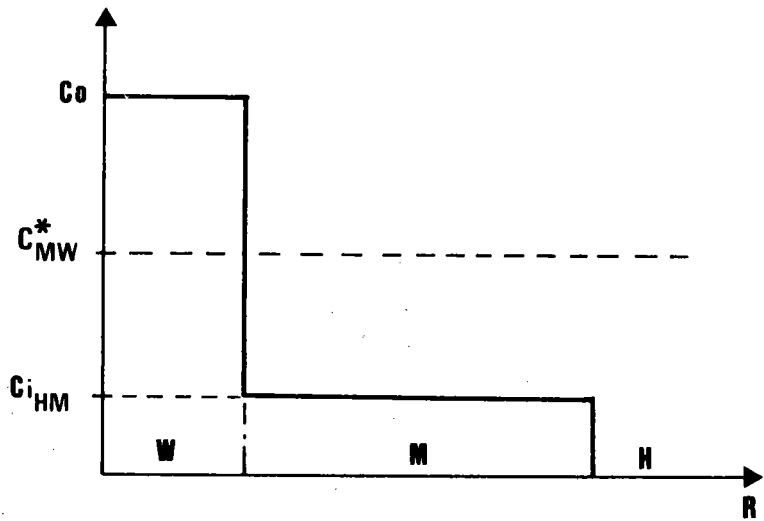
a)

$$\begin{aligned} Q_{HM} &= 1 \\ Q_{MW} &> 1 \end{aligned}$$



b)

$$\begin{aligned} Q_{HM} &\ll 1 \\ Q_{MW} &= 1 \end{aligned}$$



c)

$$\begin{aligned} Q_{HM} &< 1 \\ Q_{MW} &> 1 \end{aligned}$$

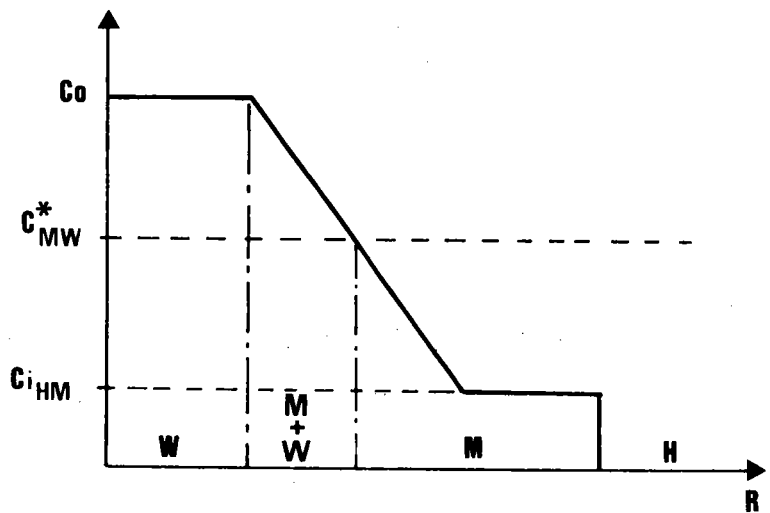


Figure III.13. : Profils de concentration gazeuse pouvant être observés au cours de la réduction double hématite-magnétite-wüstite.

On peut supposer qu'après passage du premier front, la particule, qui garde sa forme initiale, s'est subdivisée en petits grains de magnétite. Cette magnétite fraîchement formée se réorganise sous l'effet du frittage, dû à la température, dont la cinétique est d'autant plus rapide que la température est élevée.

b)
$$\begin{array}{l} Q_{HM} \ll 1 \\ Q_{MW} = 1 \end{array}$$

Lorsque la surface spécifique initiale est importante, et lorsque la température est élevée, le phénomène observé est différent.

La vitesse de la réaction magnétite-wüstite au sein de la réaction double tend vers celle de la réaction simple et évolue de la même façon que lorsqu'elle est seule.

La vitesse de la réaction hématite-magnétite est inférieure à celle prévue.

On remarquera, tableau III.3., que lors de la réduction des échantillons les plus gros $Q_{HM} = 1$, ce qui veut dire que le gaz réducteur parvient facilement à l'interface hématite-magnétite.

La diffusion gazeuse ne doit donc pas être le phénomène limitatif de la cinétique de réduction de l'hématite en magnétite.

Dans ces conditions opératoires, les vitesses des réactions sont grandes et les réductions consommatrices de quantités importantes de gaz. Le ralentissement de la réaction hématite-magnétite peut alors s'expliquer par un appauvrissement en gaz réducteur dû essentiellement à la consommation très élevée de la réaction magnétite-wüstite. On a alors $C_{iHM} < C_o$.

La chute brutale de concentration réduit considérablement l'épaisseur

de la zone de magnétite en cours de réduction jusqu'à pouvoir considérer la présence d'un interface magnétite-wüstite.

c)
$$\begin{array}{|l} Q_{HM} < 1 \\ Q_{MW} > 1 \end{array}$$

C'est le cas intermédiaire des deux cas précédents. La vitesse de la réaction magnétite-wüstite est moins importante que précédemment. Elle peut cependant engendrer un déficit gazeux au front réactionnel hématite-magnétite (figure III.13.c) tel que la réaction hématite-magnétite ne se déroule pas à la vitesse prévue. On a alors $Q_{HM} < 1$. Cependant la réaction magnétite-wüstite ne s'effectue plus sur un front étroit, mais dans une zone réactionnelle dont l'épaisseur augmente lorsque la température diminue. On a alors $Q_{MW} > 1$. Cette épaisseur de la zone de magnétite en cours de réaction dépendrait alors de la vitesse même de la réaction magnétite-wüstite.

III.3.- CONCLUSION

L'étude de la réaction double hématite-magnétite-wüstite permet de distinguer et d'étudier séparément les réactions simples hématite-magnétite et magnétite-wüstite lorsqu'elles évoluent au sein de la réaction double, et de voir l'effet du couplage sur chacune des deux réactions.

La réaction hématite-magnétite peut être ralentie au sein de la réaction double à cause d'un déficit gazeux engendré par la réaction magnétite-wüstite.

La réaction magnétite-wüstite est accélérée au sein de la réaction double grâce à une augmentation de la surface spécifique de la magnétite fraîchement formée. Toutefois, ce phénomène est plus ou moins contrecarré par le frittage de cette même magnétite.

La figure III.14., empruntée à J. BESSIERES/105/ résume les différents cas qui peuvent être rencontrés. Elle est corrigée en fonction de nos propres remarques expérimentales, à savoir que l'existence de ces divers cas dépend

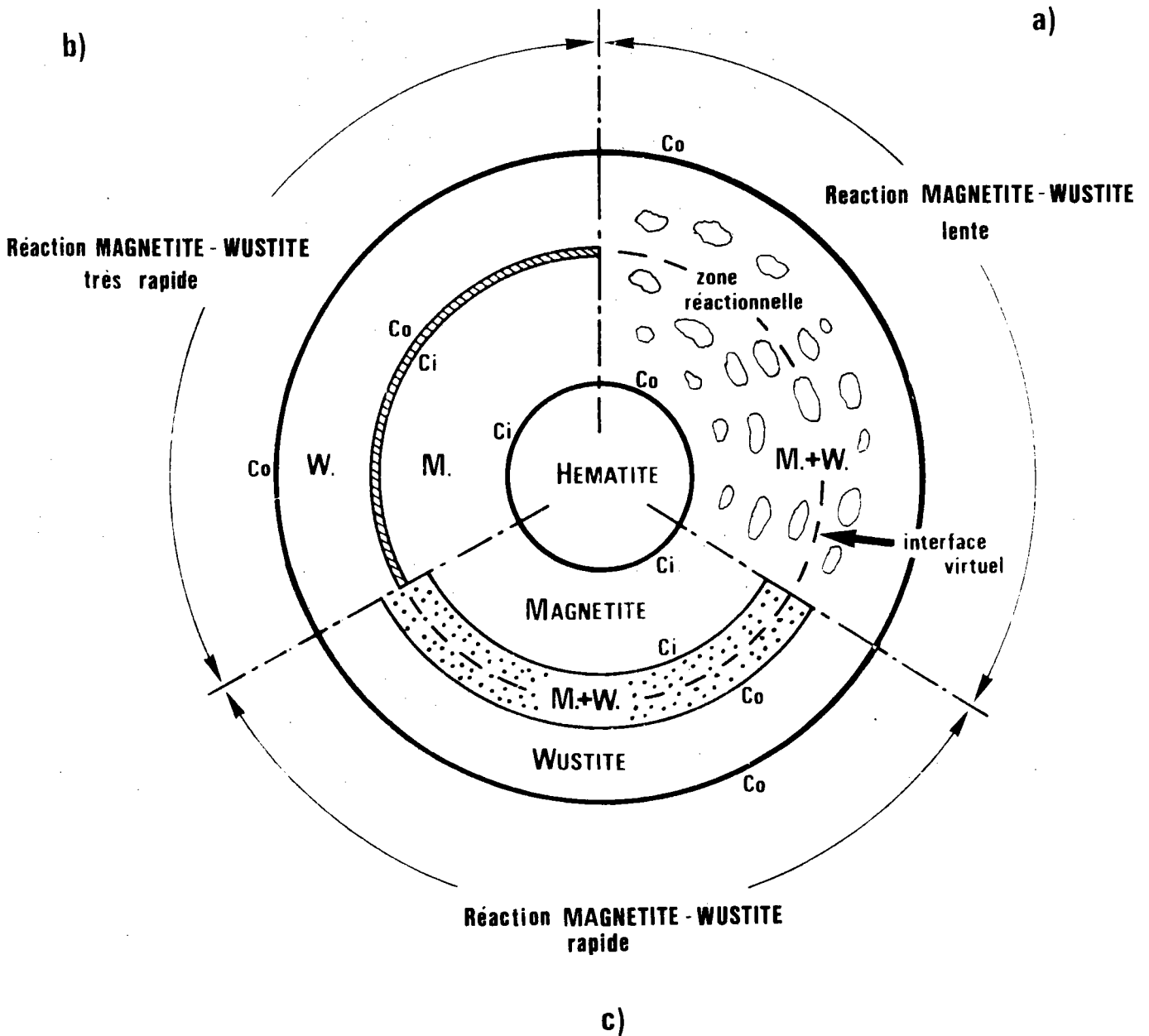


Figure III.14. : Réaction double hématite-wüstite. Evolution de la zone réactionnelle magnétite-wüstite en fonction de la vitesse de la réaction magnétite-wüstite.

de la vitesse de la réaction magnétite-wüstite, c'est-à-dire de la température de la surface spécifique initiale de la poudre, ainsi que de la cinétique de frittage de la magnétite.

Le modèle à fronts étroits concentriques que nous avons utilisé, qui a l'avantage d'être simple, décrit parfaitement, dans tous les cas, les courbes expérimentales de réduction multiple. La pénétration relative s'inscrit dans un triangle réactionnel qui permet de déduire la vitesse de progression des fronts de chacune des réactions évoluant dans la réaction double. Cependant ce modèle n'explique pas la réactivité accrue du produit intermédiaire de la réaction.

L'existence du front magnétite-wüstite dépend des conditions expérimentales, et surtout de la vitesse de la réaction magnétite-wüstite. Dans certains cas, la zone réactionnelle de la deuxième réaction s'étend dans toute la magnétite. Dans d'autres cas, cette zone est réduite à un front plus ou moins large.

Cet accroissement de la zone réactionnelle expliquerait l'augmentation de réactivité de la magnétite.

Lorsque le front magnétite-wüstite n'existe pas, l'ensemble de la zone réactionnelle se comporterait donc comme un interface virtuel, qui progresse à vitesse constante dans la particule.

Dans le chapitre suivant, on se propose d'établir deux modèles à zone réactionnelle étendue, représentatifs des cas que nous venons d'entrevoir, et de cerner les conditions dans lesquelles ces modèles expliqueraient, tout aussi bien que le modèle à interfaces, les courbes cinétiques expérimentales observées.

CHAPITRE - IV -

MODÈLES DE RÉACTION DOUBLE
À ZONE RÉACTIONNELLE ÉTENDUE

CHAPITRE IV - MODELES DE REACTION DOUBLE A ZONE REACTIONNELLE ETENDUE.

IV.A.- Première partie

<u>Modèle de réaction à multiparticules (premier modèle)...</u>	97
IV.A.1.- Mise en équation de l'avancement de la réaction hématite-wüstite sur la base du modèle multiparticulaire.....	100
IV.A.1.1.- Expression de l'avancement de la réaction hématite-magnétite au sein de la réaction double.....	100
IV.A.1.2.- Expression de l'avancement de la réaction simple magnétite-wüstite au sein de la réaction double.....	103
IV.A.1.3.- Expression de l'avancement hématite- wüstite.....	106
IV.A.1.4.- Discussion.....	107
IV.A.1.4.1.- $\frac{\gamma}{\beta} \rightarrow 0$	107
IV.A.1.4.2.- γ et β du même ordre de grandeur.....	109
IV.A.1.4.3.- $\gamma > \beta$	111
IV.A.1.4.4.- $\frac{\gamma}{\beta} \rightarrow \infty$	111
IV.A.2.- Exploitation des courbes thermogravimétriques de la réaction double hématite-magnétite-wüstite à l'aide du modèle multiparticulaire.....	114

IV.B. - Deuxième partie

<u>Modèle de réaction à front large (deuxième modèle).....</u>	117
IV.B.1.- Etude du premier cas : $C_{iHM} < C_{MW}^*$	119
IV.B.1.1.- Expression de l'avancement de la réaction magnétite-wüstite.....	120
IV.B.1.2.- Expression de l'avancement de la réaction double hématite-wüstite.....	127
IV.B.1.3.- Discussion et remarques.....	127
IV.B.1.3.1.- Comportement cinétique.....	127
IV.B.1.3.2.- Etablissement du régime stationnaire....	130
IV.B.1.3.3.- Interprétation de l'augmentation de la réactivité de la magnétite.....	133
IV.B.1.3.4.- Remarque.....	134
IV.B.2.- Etude du second cas : $C_{iHM} > C_{MW}^*$	135

<u>IV.C.- Conclusion.....</u>	137
-------------------------------	-----

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la première réaction (hématite → magnétite) a lieu sur une interface, et que la seconde réaction (magnétite → wüstite) que l'on suppose s'effectuer sur une seconde interface est beaucoup plus rapide que ce que l'on pouvait prévoir. Cette augmentation de la réactivité de la magnétite s'expliquerait en fait par une participation à la réaction d'une zone réactionnelle plus étendue que celle envisagée dans le cas d'une interface. Cette zone réactionnelle est fonction des conditions expérimentales. Elle peut s'étendre à toute la magnétite qui vient d'être produite par la réaction ou se réduire à un front réactionnel très large qui tendrait dans certains cas à une interface réactionnelle (cas que nous avons étudié dans le chapitre précédent).

On peut remarquer cependant que les courbes expérimentales de réduction s'ajustent parfaitement au modèle de réduction à interfaces concentriques, même dans les cas où l'interface magnétite-wüstite n'a pas les possibilités physico-chimiques d'exister. L'ensemble de la magnétite en cours de réaction se comporte donc comme une interface virtuelle progressant à vitesse constante dans la particule en cours de réduction.

On peut considérer que le passage du front hématite-magnétite perturbe la morphologie de la particule (microfissures, micropores, joints de grains, dislocations, etc...) de sorte que la magnétite formée serait constituée d'un ensemble de grains qui seraient les entités à réduire.

Dans ce chapitre, nous aborderons 2 modèles réactionnels, à zone réactive étendue, constituée d'un ensemble de grains sphériques. Dans l'un, toute la magnétite produite participe à la réaction; dans l'autre, la zone réactive est réduite à un front sphérique très large.

Nous chercherons à vérifier que les lois cinétiques déduites de ces modèles sont compatibles avec les courbes expérimentales observées.

IV.A. - PREMIERE PARTIE

- MODELE DE REACTION A MULTIPARTICULES -

(Premier modèle)

L'idée d'un modèle multiparticulaire n'est pas nouvelle et a déjà été exploitée par certains auteurs. SZEKELY /115/ envisage ainsi la réaction solide gaz, simple, dans une boulette poreuse constituée d'un grand nombre de grains sphériques identiques. La réaction progresse de l'extérieur de la boulette vers l'intérieur, au fur et à mesure que les couches de grains réagissent. Ce modèle utilise des paramètres tels la taille des grains, la porosité de la boulette et la diffusion des gaz à l'intérieur de celle-ci. Ce modèle n'est pas applicable à une réaction multiple.

PARK /116/ utilise un modèle multiparticulaire pour interpréter la réaction double magnétite-wüstite-fer observée lors de la réduction de boulettes de magnétite non poreuse. Son modèle n'est pas applicable à la réduction de particules de petites dimensions, semblables aux nôtres, car il considère que le rayon R de la boulette de départ est très grand par rapport au rayon r du grain intermédiaire : $R \gg r$. De plus, il suppose que, quelle que soit la taille de la boulette de départ, on obtienne, après la réduction magnétite-wüstite, des grains de wüstite de même taille qui vont se réduire en fer en des temps identiques. Or ce n'est pas le cas. L'étude de la réaction double hématite-magnétite-wüstite du chapitre précédent montre que la réaction magnétite-wüstite, succédant à la réaction hématite-magnétite, se fait en un temps qui dépend de la taille de la particule initiale.

Dans le modèle que nous avons établi, la première réaction s'effectue sur un matériau dense, et se déroule sur un front réactionnel qui progresse à l'intérieur de la particule de départ, à une vitesse constante qui lui est propre. La seconde réaction s'effectue sur des grains plus petits, résultant de la dégradation de la particule d'hématite de départ. Elle ne commence à intervenir sur chacun d'eux qu'après leur formation, donc en fonction de l'avancement de la première réaction. La réaction magnétite-wüstite progresse à l'intérieur de chaque grain de magnétite formé selon un front de réaction.

Dans ce modèle, nous utiliserons comme paramètres le rapport des

vitesse d'avancement des fronts, propre à chacune des deux réactions, mais aussi le rapport des rayons de la particule de départ et du grain intermédiaire.

IV.A.1.- Mise en équation de l'avancement de la réaction hématite-wüstite sur la base du modèle multiparticulaire

Une particule d'hématite dense de rayon R_0 est placée dans les conditions opératoires qui permettent sa réduction en wüstite.

La première réaction, la réaction hématite-magnétite, s'effectue sur un interface réactionnel sphérique qui progresse à une vitesse V_{HM} (fig. IV.1.).

Au temps $t_{f_{HM}} = \frac{R_0}{V_{HM}}$ toute l'hématite est transformée en magnétite.

Après passage du front de réaction, la magnétite se présente alors sous forme d'un ensemble de petits grains de rayon r . On peut assimiler cet ensemble de grains à N couches concentriques, d'épaisseur $2r$, ayant conservé globalement le rayon R_0 de la particule de départ et tel que $N = \frac{R_0}{2r}$.

La concentration gazeuse est la même dans toute la magnétite (avec $C_{i_{HM}} = C_0$), aussi chaque grain de magnétite se réduit en wüstite dès sa formation, en suivant les lois cinétiques de réduction des sphères denses. A l'intérieur de chaque grain, le front réactionnel magnétite-wüstite progresse à la vitesse V_{MW} .

IV.A.1.1.- Expression de l'avancement de la réaction hématite-magnétite au sein de la réaction double

L'avancement de la réaction hématite-magnétite, tout comme aux chapitres I et II, est égal à :

$$1 - X_{HM} = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_{f_{HM}}}\right)^3$$

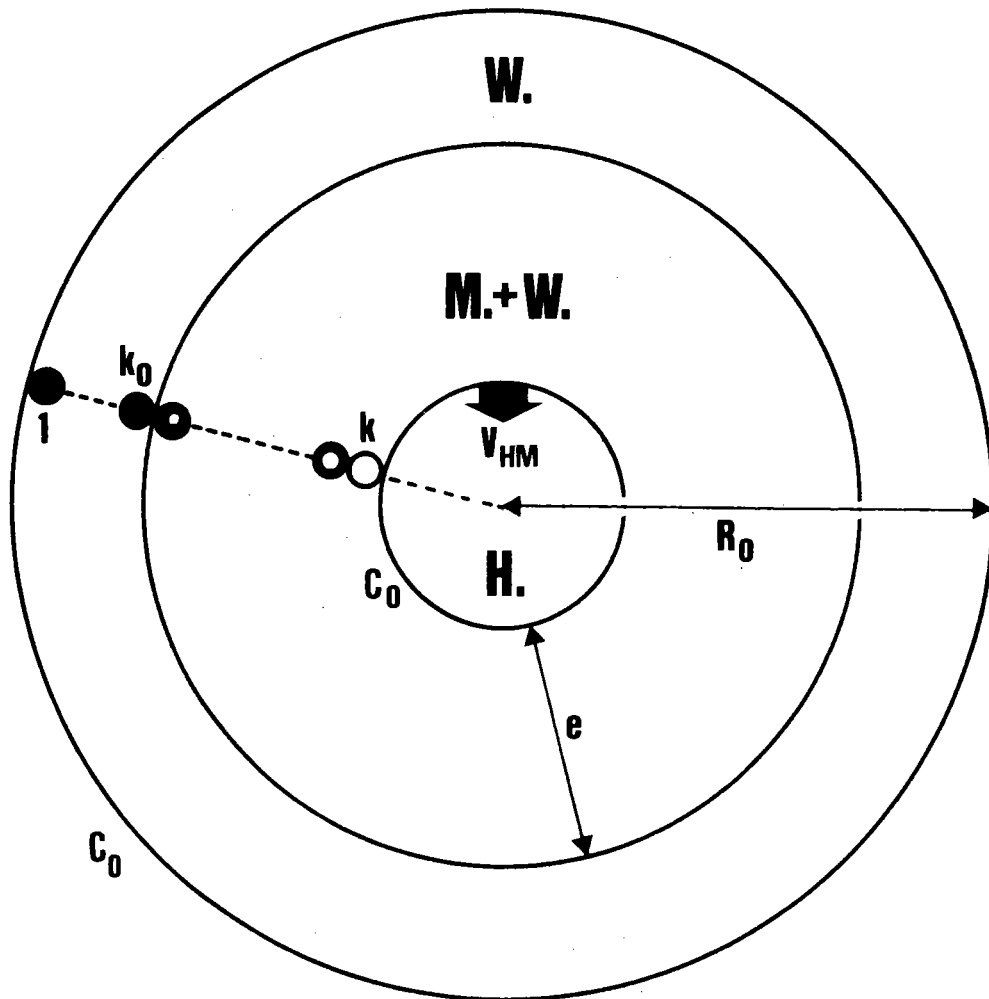


Figure IV.1. : Schéma du modèle multiparticulaire.

Exprimons le temps réduit τ , (tel que $0 \leq \tau \leq 1$) qui est le temps ramené à la durée totale de la réaction hématite-wüstite. Celle-ci correspond à la durée de la dernière réaction augmentée de la durée de réduction de la dernière épaisseur de magnétite formée.

$$tf_{HW} = tf_{HM} + tf_{MW}$$

Donc :

$$\tau = \frac{t}{tf_{HW}} = \frac{t}{tf_{HM} + tf_{MW}} = \frac{t}{\frac{Ro}{V_{HM}} + \frac{r}{V_{MW}}}$$

D'où :

$$t = \tau \left(\frac{Ro}{V_{HM}} + \frac{r}{V_{MW}} \right)$$

On a donc :

$$1 - X_{HM} = 1 - \left[1 - \frac{V_{HM}}{Ro} \left(\frac{Ro}{V_{HM}} + \frac{r}{V_{MW}} \right) \tau \right]^3$$

$$1 - X_{HM} = 1 - \left[1 - \left(1 + \frac{r}{Ro} \cdot \frac{V_{HM}}{V_{MW}} \right) \tau \right]^3$$

Posons : le rapport des rayons $\beta = \frac{Ro}{r}$

le rapport des vitesses $\gamma = \frac{V_{HM}}{V_{MW}}$

Finalement :

$$1 - X_{HM} = 1 - \left[1 - \left(1 + \frac{\gamma}{\beta} \right) \tau \right]^3 \quad (4.1.)$$

Lorsque $\tau = \frac{tf_{HM}}{tf_{MW}} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma}{\beta}}$ la réaction hématite-magnétite est terminée et

$$1 - X_{HM} = 1.$$

IV.A.1.2.- Expression de l'avancement de la réaction simple magnétite-wüstite au sein de la réaction double

Le degré d'avancement de la réaction magnétite-wüstite dans un grain de magnétite dépend de l'instant à partir duquel ce dernier a été formé, c'est-à-dire de la vitesse de progression de l'interface hématite magnétite.

Examinons ce qui se passe sur les grains de la couche k ($0 < k \leq N$).

La $k^{\text{ième}}$ couche a vu le front hématite-magnétite passer au temps t_k tel que $t_k = \frac{k \cdot 2r}{V_{HM}}$. A partir de t_k les grains de cette $k^{\text{ième}}$ couche ont commencé à se réduire en wüstite. Le front magnétite-wüstite progresse à l'intérieur des grains à la vitesse V_{MW} .

Au temps t , l'épaisseur de wüstite dans un grain de la couche k est :

$$e_k = V_{MW}(t - t_k) = V_{MW}\left(t - \frac{k \cdot 2r}{V_{HM}}\right) = \frac{V_{MW}}{V_{HM}} (V_{HM}t - k \cdot 2r)$$

Soit n_k le nombre de particules dans la couche k .

$$n_k = \frac{\frac{4}{3}\pi [R_0 - 2(k-1)r]^3 - \frac{4}{3}\pi [R_0 - 2kr]^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{6R_0^2 r + 12R_0 r^2(1-2k) - 8r^3(-3k^2+3k-1)}{r^3}$$

$$n_k = 6 \frac{R_0^2}{r^2} + 12 \frac{R_0}{r} (1 - 2k) - 8(-3k^2 + 3k - 1)$$

$$n_k = 24N^2 + 24N(1 - 2k) - 8(-3k^2 + 3k - 1)$$

Soit k_0 , la couche qui vient de voir se terminer au temps t la réduction magnétite-wüstite. A ce moment-là :

$$e_{k_0} = r = V_{MW}(t - t_{k_0})$$

Donc :

$$t_{k_0} = \frac{V_{MW}t - r}{V_{MW}}$$

avec :

$$t_{k_0} = \frac{2r \cdot k_0}{V_{HM}}$$

D'où :

$$k_0 = \frac{V_{HM}t_{k_0}}{2r} = \frac{V_{HM}(V_{MW}t - r)}{2r V_{MW}} = \frac{V_{HM}t}{2r} - \frac{V_{HM}}{2V_{MW}}$$

A un instant donné t , le volume total de wüstite, W , déjà produit, est égal au volume de wüstite se trouvant dans les grains en cours de réduction, augmenté du volume de wüstite se trouvant dans les grains déjà totalement réduits.

$$W = \sum_{k_0+1}^n n_k \cdot \frac{4}{3}\pi \left[r^3 - (r-e_k)^3 \right] + \sum_1^{k_0} n_k \frac{4}{3}\pi r^3$$

L'avancement de la réaction magnétite-wüstite, à cet instant, est :

$$1 - X_{MW} = \frac{W}{\sum_1^N n_k \frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{\sum_1^{k_0+1} n_k [r^3 - (r-e_k)^3] + r^3 \sum_1^{k_0} n_k}{r^3 \sum_1^N n_k}$$

soit encore, en remplaçant n_k et e_k par leur expression:

$$1 - X_{MW} = \frac{\sum_1^{k_0+1} [24N^2 + 24N(1-2k) - 8(-3k^2 + 3k - 1)] \{ r^3 - [r - \frac{V_{MW}}{V_{HM}} (V_{HM} t - 2kr)]^3 \} + r^3 \sum_1^{k_0} [24N^2 + 24N(1-2k) - 8(-3k^2 + 3k - 1)]}{r^3 \sum_1^N [24N^2 + 24N(1-2k) - 8(-3k^2 + 3k - 1)]}$$

En coordonnées réduites, l'avancement $1 - X_{MW}$ s'écrit :

$$1 - X_{MW} = \frac{\sum_1^{k_0+1} [24N^2 + 24N(1-2k) - 8(-3k^2 + 3k - 1)] \{ 1 - [1 - ((\frac{\beta}{\gamma} + 1)T - \frac{2k}{\gamma})]^3 \} + \sum_1^{k_0} [24N^2 + 24N(1-2k) - 8(-3k^2 + 3k - 1)]}{\sum_1^N [24N^2 + 24N(1-2k) - 8(-3k^2 + 3k - 1)]}$$

Les bornes sont définies par :

$$k_0 = \frac{V_{HM}}{2r} \left[\frac{R_0}{V_{HM}} + \frac{r}{V_{MW}} \right] T - \frac{\gamma}{2} = \frac{1}{2} \left[(\beta + \gamma)T - \gamma \right]$$

$$\text{et } N = \frac{\beta}{2}.$$

Par ailleurs, la seconde réaction ne pourra commencer qu'après la formation de la première couche, soit au temps :

$$t_1 = \frac{2r}{V_{HM}}$$

et en coordonnées réduites à :

$$\frac{t_1}{t_{f_{HM}}} = \frac{\frac{2r}{V_{HM}}}{\frac{R}{V_{HM}} + \frac{r}{V_{MW}}} = \frac{2}{\beta + \gamma}$$

IV.A.1.3.- Expression de l'avancement de la réaction hématite-wüstite

A un instant donné, l'avancement de la réaction double est :

$$1 - X_{HW} = \alpha_{HM}(1 - X_{HM}) + \alpha_{MW}(1 - X_{MW}) \quad \text{pour } t < t_{fc_{HM}} < t_{fc_{MW}}$$

ou

$$1 - X_{HW} = \alpha_{HM} + \alpha_{MW}(1 - X_{MW}) \quad \text{pour } t_{fc_{HM}} < t < t_{fc_{MW}}$$

avec

$$\alpha_{HM} = \frac{1 - \gamma}{3(1 - 3\gamma)} \quad \text{et} \quad \alpha_{MW} = \frac{2(1 - 4\gamma)}{3(1 - 3\gamma)}$$

Soit encore, d'une manière générale :

$$1 - X_{HW} = \alpha_{HM} \left(1 - \left[1 - \left(1 + \frac{\gamma}{\beta} \right) \tau \right]^3 \right) + \alpha_{MW} \frac{\sum_{k=0}^{k_0+1} \left[24N^2 + 24N(1-2k) - 8(-3k^2 + 3k - 1) \right] \left\{ 1 - \left[1 - \left(\frac{\beta}{\gamma} + 1 \right) \tau - \frac{2k}{\gamma} \right]^3 \right\} + \sum_{k=1}^{k_0} \left[24N^2 + 24N(1-2k) - 8(-3k^2 + 3k - 1) \right]}{\sum_{k=1}^N \left[24N^2 + 24N(1-2k) - 8(-3k^2 + 3k - 1) \right]}$$

L'avancement est fonction des paramètres suivants : N, β et γ. En fait, comme $N = \frac{\beta}{2}$, l'avancement de la réaction double hématite-wüstite est fonction

des deux seuls paramètres β et γ , c'est-à-dire du rapport des rayons et du rapport des vitesses.

Nous discuterons de la représentation graphique de ce modèle en fonction du rapport $\frac{\gamma}{\beta}$.

IV.A.1.4.- Discussion

On remarquera que le paramètre $\frac{\gamma}{\beta}$ est représentatif de l'épaisseur de la couche de magnétite en cours de réduction. En effet, cette épaisseur, e , correspond au déplacement du front hématite-magnétite pendant le temps tf_{MW} nécessaire à la réduction totale d'un petit grain de magnétite en wüstite (fig. IV.2.).

$$D'où : e = V_{HM} \cdot tf_{MW}$$

Par rapport au rayon R_0 initial de la particule, on peut alors définir l'épaisseur relative $\frac{e}{R_0}$ telle que :

$$\frac{e}{R_0} = \frac{V_{HM}}{R_0} \cdot tf_{MW} = \frac{V_{HM}}{R_0} \cdot \frac{r}{V_{MW}} = \frac{\gamma}{\beta} = \frac{tf_{MW}}{tf_{HM}}$$

En fonction de cette épaisseur relative virtuelle ou réelle, plusieurs comportements cinétiques sont possibles.

IV.A.1.4.1. L'épaisseur relative $\frac{\gamma}{\beta} \rightarrow 0$

L'épaisseur relative tend vers zéro.

C'est un cas limite dans lequel les deux réactions ont lieu sur la même interface qui est celui de la réaction hématite-magnétite.

Ce cas limite correspond :

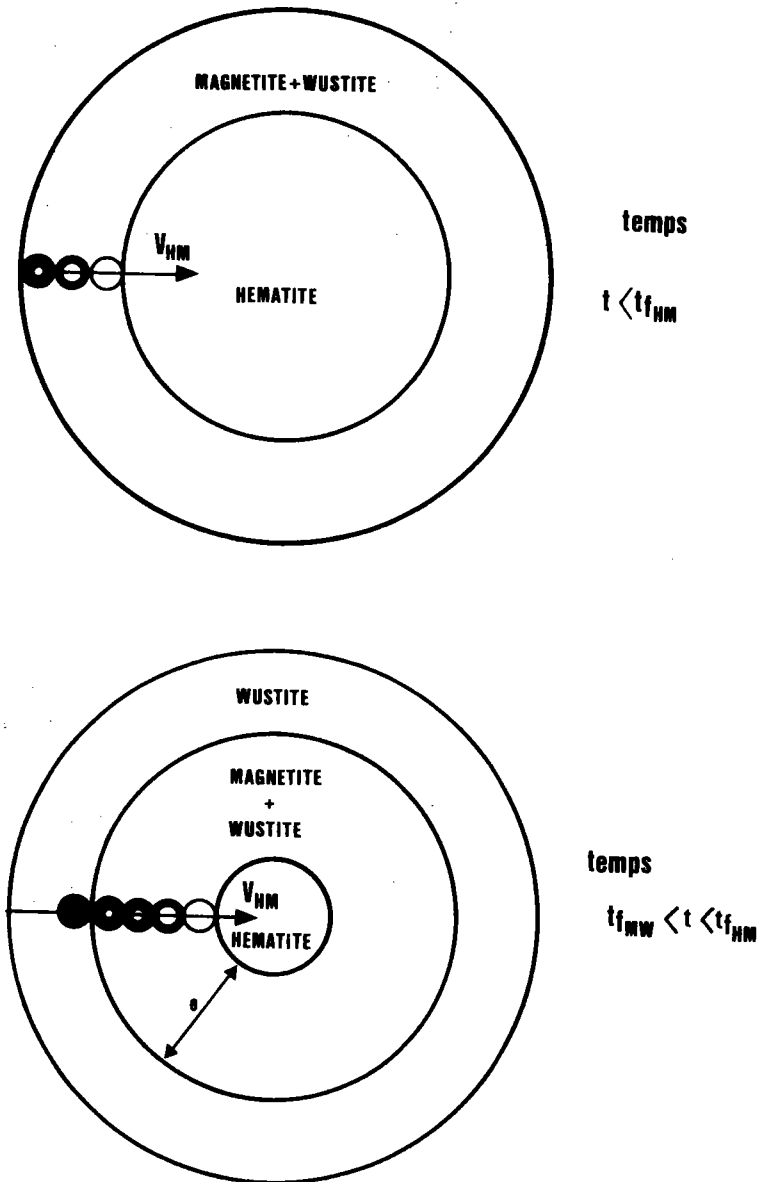


Figure IV.2. : Illustration de l'épaisseur de magnétite en cours de réduction.

- soit à β grand par rapport à γ , c'est-à-dire que le rayon r des grains est très petit par rapport au rayon R_0 de la particule ($R_0 \gg r$). Ces grains étant très petits, ils se réduisent très rapidement.

- soit à γ petit par rapport à β , c'est-à-dire que la vitesse de progression du front magnétite-wüstite, V_{MW} est très supérieure à la vitesse de progression du front hématite-magnétite, V_{HM} . Ainsi, la magnétite produite par le passage du premier front est réduite instantanément.

La courbe de pénétration relative, correspondant à la réduction, est linéaire. Elle est confondue avec le côté du triangle réactionnel d'extrémités $[0,1]$ et $[1,1]$ défini au chapitre III (fig. IV.3.).

Nous n'avons pas rencontré expérimentalement ce cas limite, ce qui n'exclut cependant pas son existence lorsque les particules initiales ont des diamètres importants (β grand).

C'est probablement ce qu'a observé Mc KEWAN /44,93/. Les échantillons de cet auteur étaient des sphères frittées, de diamètre de l'ordre du centimètre, fabriquées à partir de poudre d'hématite très fine, dont il ne précise pas la taille. On peut supposer cependant que dans son cas, β est très grand, ce qui conduirait donc à la loi linéaire qu'il a observée. Il paraît donc normal que Mc KEWAN n'observe dans sa réaction multiple qu'un interface métal/oxyde puisque la finesse des grains de ses boulettes tend à regrouper les fronts réactionnels, et dans ce cas, la pente de la courbe de pénétration relative linéaire serait caractéristique de la vitesse de progression du front hématite-magnétite.

IV.A.1.4.2. • γ et β du même ordre de grandeur

Dans ce cas, la zone réactive est du même ordre de grandeur que le rayon de la particule et les deux réactions sont distinctes. Au fur et à mesure que le rapport $\frac{\gamma}{\beta}$ croît, la courbe de pénétration relative s'écarte de la droite du cas précédent et prend une forme sigmoïdale (fig. IV.4.) qui ne correspond pas à nos exemples expérimentaux.

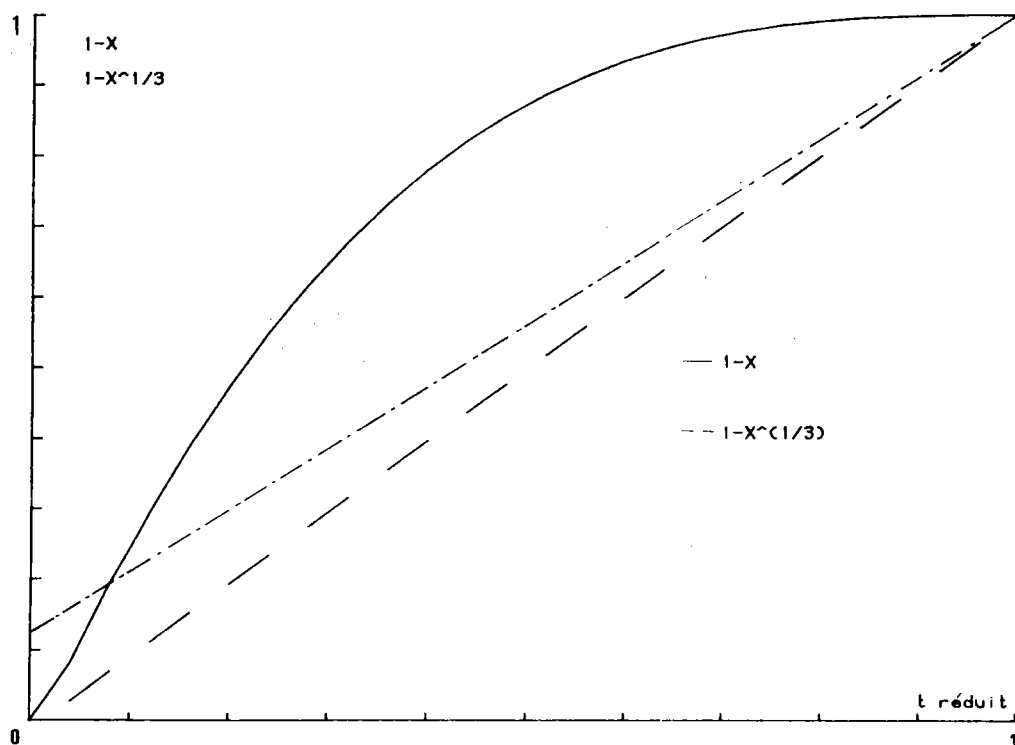


Figure IV.3.: Perte de poids et pénétration relative selon le modèle multiparticulaire. Cas où l'épaisseur relative $\rightarrow 0$.

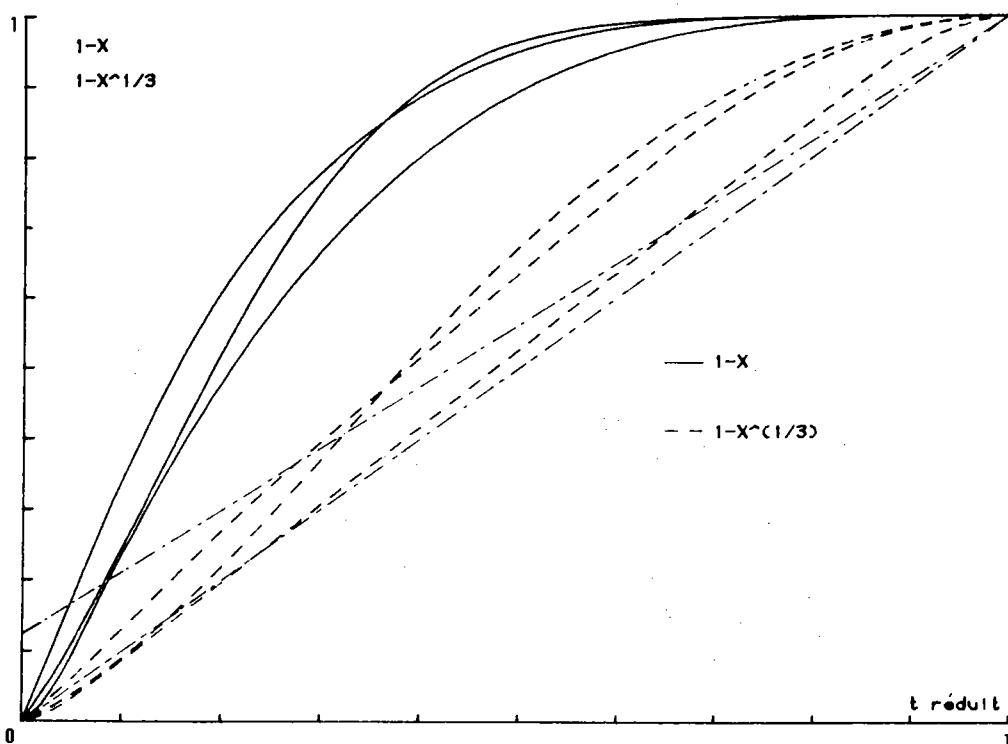


Figure IV.4.: Perte de poids et pénétration relative selon le modèle multiparticulaire. Cas où γ et β sont du même ordre de grandeur.

IV.A.1.4.3. L'épaisseur relative $\frac{Y}{B} > 1$

Après passage du front hématite-magnétite, on est en présence d'un grand nombre de grains n'ayant pas le même profil de réduction. On distingue dans la courbe de pénétration relative deux parties: une partie pratiquement linéaire correspondant à la réaction magnétite-wüstite évoluant seule, une partie curviligne correspondant à la présence des deux réactions (fig. IV.5.).

Ainsi, on peut repérer la durée des deux réactions.

Les courbes de pénétration relative sont semblables aux courbes que nous avons obtenues au cours de nos expériences (fig. IV.6.).

Ce modèle décrit donc plus réellement que le modèle cinétique précédent, le comportement à la réaction des particules pour lesquelles la vitesse de la réaction hématite-wüstite n'est pas affectée par la réaction magnétite-wüstite, c'est-à-dire quand $Q_{HM} = 1$. En effet, lorsque $Q_{HM} = 1$, la concentration gazeuse à l'interface hématite-magnétite est égale à la concentration gazeuse extérieure.

IV.A.1.4.4. L'épaisseur relative $\frac{Y}{B} \rightarrow \infty$

C'est un cas limite dans lequel $V_{HM} \gg V_{MW}$. La particule d'hématite est réduite quasi-instantanément. Tous les grains de magnétite formés vont se réduire en même temps. La courbe de pénétration relative est constituée de deux segments de droite, qui sont deux côtés du triangle réactionnel du chapitre précédent (fig. IV.7.).

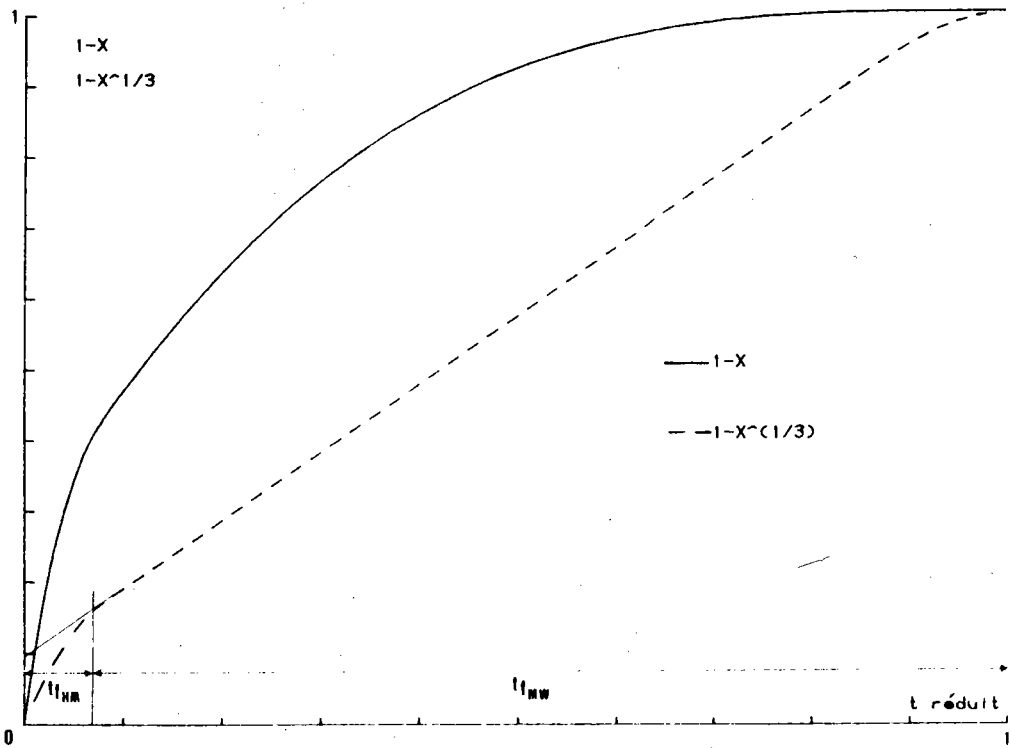


Figure IV.5. : Détermination de tf_{HM} et tf_{MW} dans le modèle multiparticulaire.

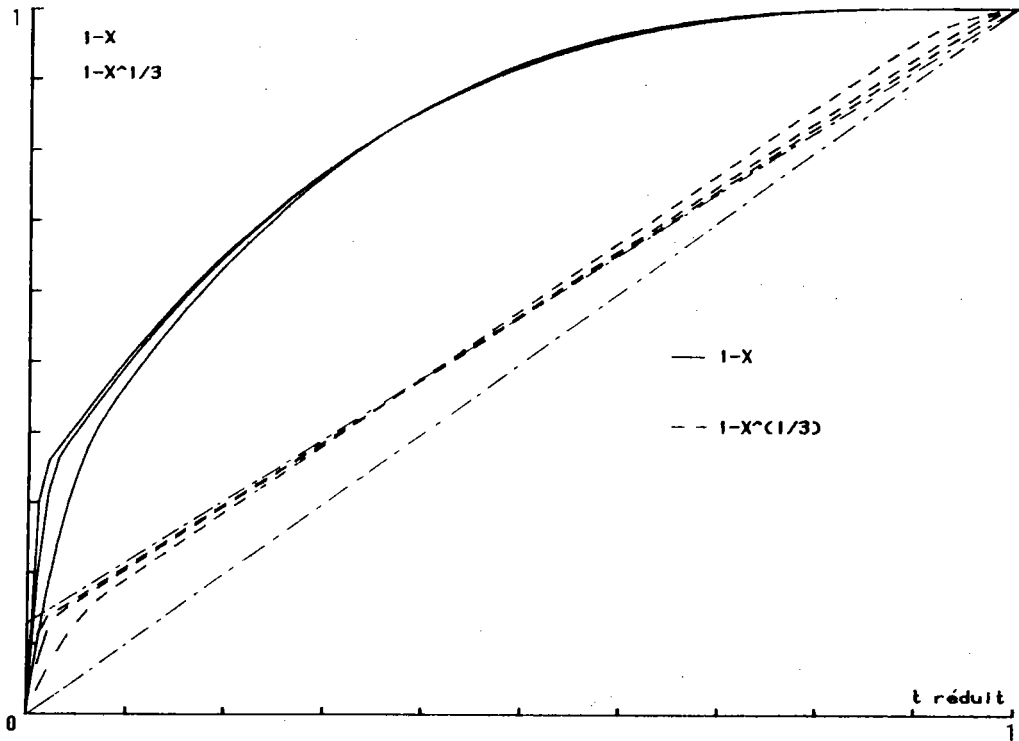


Figure IV.6. : Perte de poids et pénétration relative selon le modèle multiparticulaire. Cas où $\frac{\gamma}{\beta} > 10$.

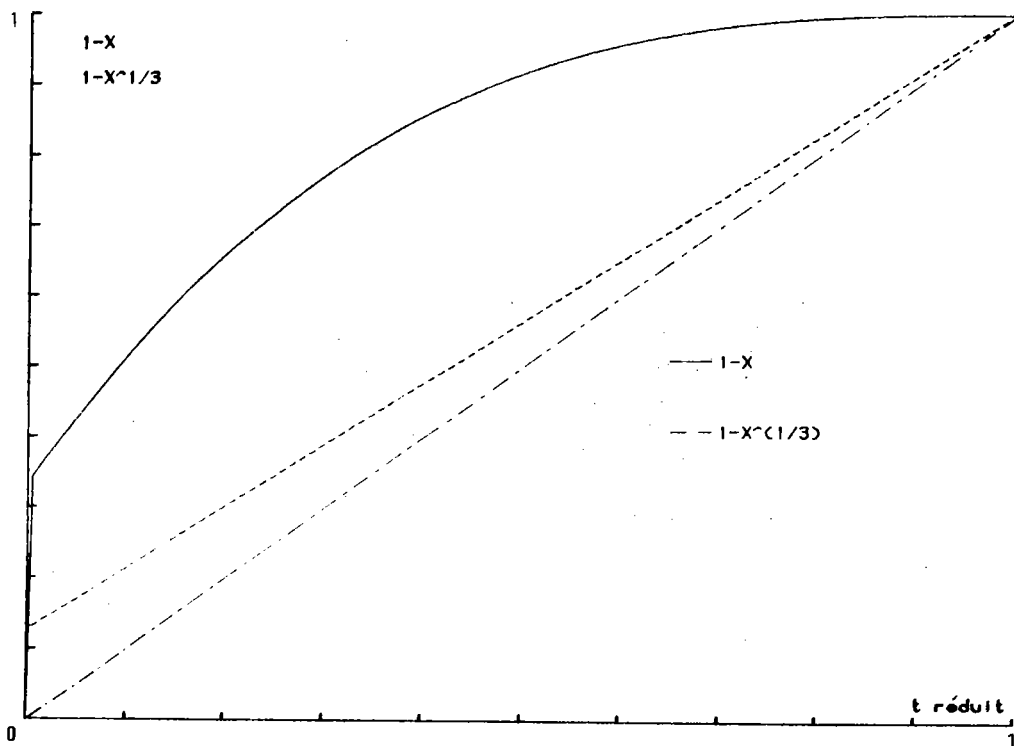


Figure IV.7. : Perte de poids et pénétration relative selon le modèle multiparticulaire. Cas limite où $\frac{\gamma}{\beta} \rightarrow \infty$.

IV.A.2.- Exploitation des courbes thermogravimétriques de la réaction double hématite-magnétite-wüstite à l'aide du modèle multiparticulaire

Les courbes thermogravimétriques, exploitées jusqu'à présent à l'aide du modèle à fronts concentriques peuvent maintenant être dépouillées selon le modèle multiparticulaire.

Le temps nécessaire à la réaction hématite-magnétite, $t_{f_{HM}}$ est le temps nécessaire à la réduction d'une particule de rayon R_0 , selon un front de réduction se déplaçant à vitesse constante V_{HM} . Expérimentalement, c'est l'abscisse du point de la courbe de pénétration relative marquant la fin de la partie curviligne et le début de la partie linéaire représentative de la réaction magnétite-wüstite (fig. IV.5.).

Le temps $t_{f_{MW}}$ est le temps nécessaire à la réduction totale d'un grain de magnétite de rayon r en wüstite. C'est le temps qui s'écoule entre la fin de la réaction hématite-magnétite, $t_{f_{HM}}$, correspondant à la formation des derniers grains de magnétite, et la fin de la réaction globale.

Le modèle multiparticulaire est applicable, rappelons-le, dans les cas où la concentration gazeuse à l'interface hématite-magnétite est égale à la concentration gazeuse à l'extérieur.

Nous avons rencontré ces conditions dans certaines expériences décrites dans le tableau III.1. et III.3. Elles correspondent à la réduction d'une poudre de surface spécifique de $0,33 \text{ m}^2/\text{g}$ à diverses concentrations gazeuses et diverses températures. Celles-ci sont interprétées d'après le modèle multiparticulaire, et les résultats figurent dans le tableau IV.1.

Les rapports $\frac{Y}{\beta}$ sont élevés, ce qui est conforme au cas n° 3 du modèle multiparticulaire.

Les temps finals de la réaction magnétite-wüstite sont très peu différents des temps obtenus avec le modèle à interfaces, ce qui est normal puisque la durée de la réaction hématite-magnétite est beaucoup plus petite que la durée totale de la réaction.

$T = 700^{\circ}\text{C}$ $S = 0,33 \text{ m}^2/\text{g}$ $C_{\text{MW}}^* = 36 \% \text{ CO}$	% CO	t_{fHM} en s	t_{fMW} en s	$\frac{\gamma}{\beta}$	Q_{MW}	Q_{HM}
	40	52	3768	72	6,1	0,9
	45	45	1655	37	5,9	0,9
	50	37	1063	29	5,9	1
	55	35	795	23	5,8	1

$S = 0,33 \text{ m}^2/\text{g}$ $C - C^* = 14$	$T^{\circ}\text{C}$	% CO	t_{fHM} en s	t_{fMW} en s	$\frac{\gamma}{\beta}$	Q_{MW}	Q_{HM}
	700	50	37	1063	29	5,9	1
	765	45	33	847	26	3	1
	810	40	30	777	28	2	1
	890	35	32	663	21	1	0,8

Tableau IV.1. : Exploitation de courbes thermogravimétriques, selon le modèle multiparticulaire.

On suppose que la réaction magnétite-wüstite à l'intérieur d'un grain se déroule à la vitesse prévue $V_{0_{MW}}$, c'est-à-dire la vitesse déterminée lors de l'étude de la réaction simple magnétite-wüstite.

Ce modèle permet alors d'expliquer l'accroissement de la vitesse de réaction de la magnétite ($Q_{MW} > 1$) par l'augmentation de la surface réactive.

Pour la magnétite "multiparticulaire" cette surface est la surface de l'interface magnétite-wüstite des grains de magnétite.

La surface réactive prise en considération dans le modèle à interfaces est celle de l'interface virtuel à l'intérieur de la particule initiale.

Le rapport de ces surfaces correspond aux rapports des vitesses observées, c'est-à-dire au paramètre Q_{MW} .

La valeur du rapport Q_{MW} n'est jamais très élevée puisqu'on ne la trouve jamais supérieure à 6. Par ailleurs, on remarque que lorsque la température augmente, la valeur du rapport Q_{MW} diminue, ce qui confirmerait une évolution rapide de la magnétite qui masque l'effet de la dégradation.

Les résultats de J. BESSIERES /105/ sur la réduction hématite-magnétite-wüstite par l'hydrogène, aux mêmes températures et pour des échantillons identiques, font état de rapports Q_{MW} plus élevés, de l'ordre de 15, ce qui est normal car les vitesses de réduction sont plus rapides avec l'hydrogène. Dans ce cas, l'évolution de la magnétite formée est moins avancée, ce qui entraîne une surface réactive plus grande.

Les valeurs de Q_{MW} ne sont donc pas absolues et n'indiquent que des tendances. La valeur de Q_{MW} en début de réaction serait très intéressante à connaître, puisqu'elle permettrait d'atteindre la réactivité de la magnétite nouvellement formée; malheureusement, elle est pratiquement impossible à déterminer, car la première réaction masque une partie du phénomène.

IV.B. - DEUXIEME PARTIE

- MODELE DE REACTION A FRONT LARGE -

(Deuxième modèle)

Le modèle multiparticulaire qui vient d'être présenté n'est applicable que lorsque $Q_{HM} = 1$.

Quand $Q_{HM} < 1$, la réaction hématite-magnétite est ralentie au sein de la réaction double à cause d'un déficit gazeux engendré par la réaction magnétite-wüstite.

Deux cas peuvent se présenter.

- $C_{iHM} < C_{MW}^*$: Lorsque le déficit est important, la concentration gazeuse à l'interface hématite-magnétite est plus faible que la concentration gazeuse à l'équilibre magnétite-wüstite. La zone réductionnelle ne s'étend plus sur toute la couche de magnétite, mais sur une zone plus ou moins large, distincte du front hématite-magnétite, et séparée de celui-ci par une zone de magnétite particulière qui ne peut se réduire car, dans cette zone, le potentiel gazeux n'est pas suffisant pour réduire la magnétite en wüstite (fig. III.14 C).

- $C_o > C_{iHM} > C_{MW}^*$: La concentration gazeuse à l'interface hématite-magnétite est comprise entre la concentration gazeuse à l'extérieur de la particule et la concentration gazeuse à l'équilibre magnétite-wüstite.

La zone réductionnelle s'étend sur toute la couche de magnétite, comme dans le modèle multiparticulaire, mais dans ce cas, la concentration gazeuse n'est pas uniforme dans toute la particule et décroît lorsque l'on s'éloigne de la périphérie de la particule.

IV.B.1.- Etude du premier cas : $C_{iHM} < C_{MW}^*$

La première réaction s'effectue sur une particule d'hématite dense et se déroule sur un front réactionnel qui progresse à l'intérieur de celle-ci à vitesse constante. La loi d'avancement est similaire à celle que nous avons déjà utilisée dans les modèles précédents.

La seconde réaction s'effectue sur des grains sphériques plus petits, résultant de la dégradation de la particule de départ. Elle a lieu à l'intérieur de chaque grain de magnétite formée, sur un front de réduction qui progresse à une vitesse qui dépend de la concentration gazeuse.

Cette concentration gazeuse est fonction d'une part de la position du grain dans la zone réactionnelle et d'autre part du temps.

Nous évaluerons la quantité de wüstite produite sur chaque grain en fonction de son "passé" et de sa position dans la zone réactionnelle.

L'avancement de la seconde réaction sera donné par la quantité totale de wüstite formée par cette zone de réaction.

L'avancement global de la réaction double est déduit des avancements partiels relatifs à chacune des deux réactions.

IV.B.1.1.- Expression de l'avancement de la réaction magnétite-wüstite

On considère que la réduction d'une particule d'hématite de rayon R_0 s'effectue selon le modèle de réduction des particules denses, et qu'à l'intérieur de cette particule le front hématite magnétite progresse à une vitesse V_{HM} fonction de la valeur du potentiel réducteur C_i .

Après passage du front de réduction, la magnétite formée se présente sous la forme d'un ensemble de petits grains de rayon r , pouvant être assimilé à N couches concentriques d'épaisseur $2r$, ayant conservé le rayon R_0 de la particule d'hématite de départ. On a alors $N = \frac{R_0}{2r} = \beta$.

On suppose que la réaction magnétite-wüstite, intervenant sur cet ensemble de grains, s'effectue dans une zone de réduction d'épaisseur constante, constituée par m couches de grains (fig. IV. 8.).

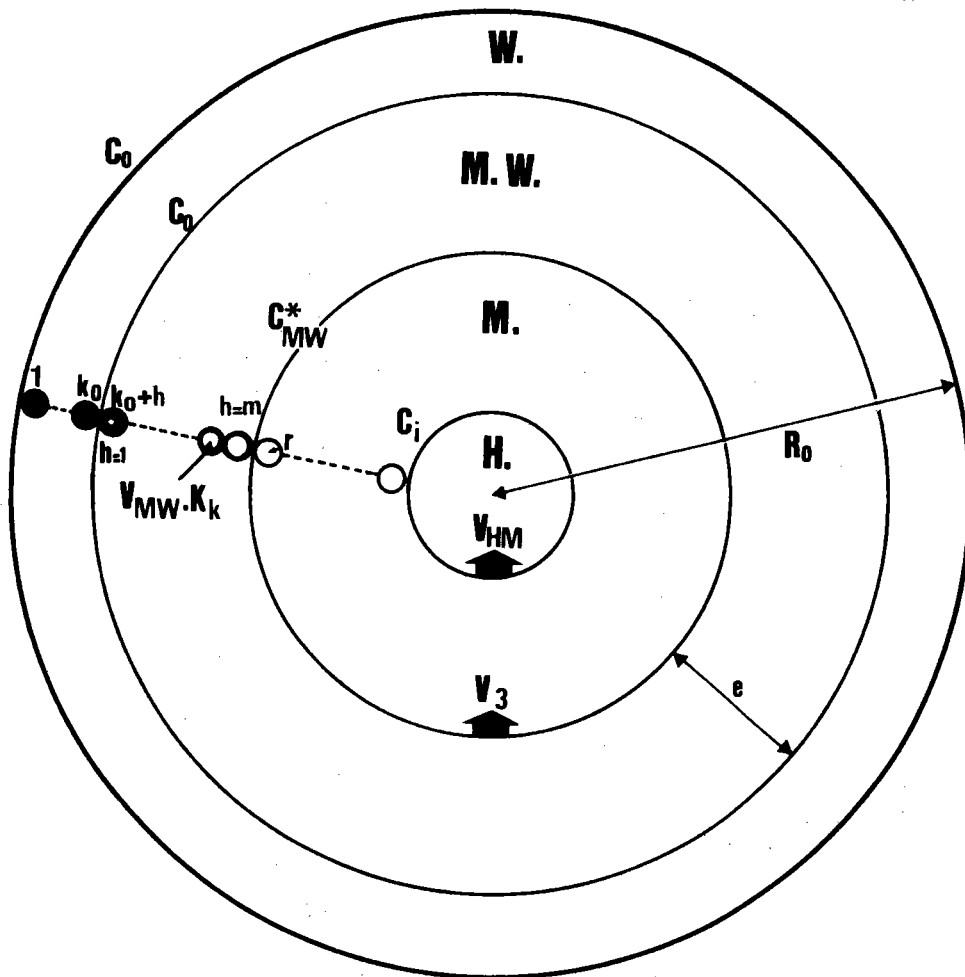


Figure IV.8. : Représentation schématique du modèle de réduction à front large.

Chaque couche peut être identifiée de deux façons :

- par son rang k dans la particule, compté à partir de l'extérieur;
- par son rang h dans la zone en cours de réduction, compté à partir de l'extérieur de celle-ci.

On suppose également que le mélange réducteur possède à l'intérieur de cette zone un gradient de concentration linéaire tel que la limite extérieure soit à la concentration de C_0 , égale à la concentration du mélange réducteur, et que la limite intérieure soit à la concentration de C_{MW}^* .

Chaque couche de grains de rang h est réduite pendant un certain temps par un mélange de concentration égale à :

$$C_h = C_{MW}^* + \frac{(C_0 - C_{MW}^*)}{m} (m - h + 1)$$

ce qui correspond au potentiel réducteur :

$$C_h - C_{MW}^* = \frac{(C_0 - C_{MW}^*)}{m} (m - h + 1)$$

Si V_{MW} est la vitesse d'avancement du front magnétite-wüstite à l'intérieur d'un grain pour un potentiel réducteur $(C_0 - C_{MW}^*)$, la vitesse d'avancement du front magnétite-wüstite à l'intérieur d'un grain pour un potentiel $C_h - C_{MW}^*$ sera :

$$V_{MW/h} = V_{MW} \frac{\frac{(C_0 - C_{MW}^*)}{m} (m - h + 1)}{C_0 - C_{MW}^*} = V_{MW} \left(\frac{m - h + 1}{m} \right)$$

soit encore :

$$V_{MW/h} = V_{MW} \cdot K_h$$

où $K_h = \frac{m - h + 1}{m}$ est un coefficient dépendant de la position du grain à l'intérieur de la zone de réduction.

Lorsque la couche de grains la plus extérieure est entièrement réduite, la zone de réduction se déplace d'une couche vers le centre de la particule entraînant ainsi un changement du potentiel réducteur au niveau de chacune des couches.

On calcule, en fonction du temps, la perte totale de poids W_T due à la réduction magnétite-wüstite. Cette perte de poids est égale à la somme des pertes de poids dans chaque couche de grains.

La couche la plus extérieure de la particule ($k = 1$) est toujours au potentiel réducteur $C_0 - C_{MW}^*$.

Soit Δt_1 , le temps nécessaire à sa réduction totale. Pour les temps $t < \Delta t_1$, on a sur chaque couche de grains de la zone en cours de réduction une épaisseur réduite telle que :

$$e_{(k=1)} = V_{MW} \cdot K_1 \cdot t \quad \text{avec } K_1 = 1$$

$$e_{(k=2)} = V_{MW} \cdot K_2 \cdot t$$

.....

$$e_{(k=m)} = V_{MW} \cdot K_m \cdot t$$

Lorsque $t = \Delta t_1$, la couche la plus extérieure est entièrement réduite, et l'on a alors :

$$e_{(k=1)} = V_{MW} \Delta t_1 = r$$

$$e_{(k=2)} = V_{MW} K_2 \Delta t_1 = r K_2$$

.....

$$e_{(k=m)} = V_{MW} K_m \Delta t_1 = r K_m$$

La couche $k = 1$ étant entièrement réduite, la couche $k = 2$ se trouve maintenant au potentiel $C_0 - C_{MW}^*$.

Soit Δt_2 le temps encore nécessaire pour que cette couche de rang $k = 2$ se réduise entièrement.

Pour les temps $\Delta t_1 < t < \Delta t_1 + \Delta t_2$, l'épaisseur réduite dans les couches de la zone en cours de réduction est :

$$e_{(k=2)} = V_{MW} K_2 \Delta t_1 + V_{MW} K_1 (t - \Delta t_1)$$

$$e_{(k=3)} = V_{MW} K_3 \Delta t_1 + V_{MW} K_2 (t - \Delta t_1)$$

.....

$$e_{(k=m)} = V_{MW} K_m \Delta t_1 + V_{MW} K_{m-1} (t - \Delta t_1)$$

$$e_{(k=m+1)} = V_{MW} K_m (t - \Delta t_1)$$

Lorsque $t = \Delta t_1 + \Delta t_2$ la deuxième couche est entièrement réduite. On a alors :

$$e_{(k=2)} = r = V_{MW} K_2 \Delta t_1 + V_{MW} K_1 \Delta t_2$$

$$e_{(k=3)} = V_{MW} K_3 \Delta t_1 + V_{MW} K_2 \Delta t_2$$

.....

$$e_{(k=m)} = V_{MW} K_m \Delta t_1 + V_{MW} K_{m-1} \Delta t_2$$

$$e_{(k=m+1)} = V_{MW} K_m \Delta t_2$$

Généralisons et désignons par Δt_k le temps nécessaire pour que la rangée k , comptée à partir de l'extérieur de la particule, finisse de se réduire.

L'épaisseur réduite dans une couche de rang $k = k_0 + h$ est :

$$e_k = V_{MW} \sum_{f=h+1}^m K_f \Delta t_{k_0+h+1-f} + V_{MW} K_h (t - \sum_1^{k_0} \Delta t_k) \quad (4.1.)$$

avec k_0 , rang de la dernière couche entièrement réduite, compté à partir de l'extérieur de la particule, et f un indice qui dépend de la position du grain dans la zone de réduction.

Lorsque la rangée $k = k_0 + 1$ est entièrement réduite, on a alors :

$$\begin{aligned} r &= V_{MW} \sum_{f=2}^m K_f \Delta t_{k_0+h+1-f} + V_{MW} K \cdot \Delta t_k \\ &= V_{MW} \sum_{f=1}^m K_f \Delta t_{k_0+h+1-f} \end{aligned} \quad (4.2.)$$

ce qui permet de déterminer le temps Δt_k

$$\begin{aligned} \Delta t_k &= \frac{r}{V_{MW}} - \sum_{f=2}^m K_f \Delta t_{k_0+h+1-f} \\ \Delta t_k &= \Delta t_1 - \sum_{f=2}^m K_f \Delta t_{k_0+h+1-f} \end{aligned} \quad (4.3.)$$

Dans chacun des grains de chacune des couches, on a donc un volume de wüstite :

$$v_h = \frac{4}{3} \pi r^3 - \frac{4}{3} \pi (r - e_h)^3$$

par couche de grains on a donc un volume de wüstite :

$$\omega_h = n(k_0+h) \cdot v_h$$

où $n_{(k_0+h)}$ est le nombre de grains dans la couche de rang $k = k_0 + h$.

Dans la zone en cours de réduction le volume total de wüstite est :

$$\omega_T = \sum_{h=1}^m n_{(k_0+h)} \cdot \frac{4}{3} \pi \left[r^3 - (r - e_h)^3 \right]$$

Ce nombre est identique à celui établi dans le modèle multiparticulaire précédent.

$$n_{(k_0+h)} = 24N^2 + 24N \left[1 - 2(k_0+h) \right] - 8 \left[-3(k_0+h)^2 + 3(k_0+h) - 1 \right] .$$

Le volume total de wüstite, W_T , déjà produit à un instant donné, est égal au volume de wüstite ω_T se trouvant dans les grains en cours de réduction, augmenté du volume de wüstite se trouvant dans les grains des k_0 couches déjà entièrement réduites.

$$W_T = \sum_{h=1}^m n_{(k_0+h)} \cdot \frac{4}{3} \pi \left[r^3 - (r - e_h)^3 \right] + \sum_1^{k_0} n_k \frac{4}{3} \pi r^3$$

L'avancement de la réaction magnétite-wüstite, à cet instant, est :

$$1 - X_{MW} = \frac{W_T}{\sum_1^N n_k \frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{\sum_{h=1}^m n_{(k_0+h)} \cdot \left[r^3 - (r - e_h)^3 \right] + r^3 \sum_1^{k_0} n_k}{r^3 \sum_1^N n_k}$$

IV.B.1.2.- Expression de l'avancement de la réaction double
hématite-wüstite

La perte de poids totale de la réaction double tient compte également de la perte de poids due à la réaction hématite-magnétite, cette réduction se faisant avec l'avancement suivant :

$$1 - X_{HM} = 1 - \left(1 - \frac{t}{tf_{HM}}\right)^3$$

L'avancement de la réaction double hématite-wüstite est :

$$1 - X_{HW} = \alpha_{HM}(1 - X_{HM}) + \alpha_{MW}(1 - X_{MW}) \text{ pour } t < tf_{HM} < tf_{MW}$$

$$1 - X_{HW} = \alpha_{HM} + \alpha_{MW}(1 - X_{MW}) \text{ pour } tf_{HM} < t < tf_{MW}$$

avec

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

soit encore, d'une manière générale :

$$1 - X_{HW} = \alpha_{HM} \left[1 - \left(1 - \frac{t}{tf_{HM}}\right)^3 \right] + \alpha_{MW} \left\{ \frac{\sum_{h=1}^m n (k_0 + h) \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{V_{MW}}{r} \left(\sum_{f=h+1}^m K_f \Delta t_{k_0+h+1-f} + K_h (t - \sum_{k=1}^{k_0} \Delta t_k) \right) \right)^3 \right] + \sum_{k=1}^{k_0} n_k}{\sum_{k=1}^N n_k} \right\}$$

(4.4)

IV.B.1.3.- Discussion et remarques

IV.B.1.3.1.- Comportement cinétique

La relation (4.4.) qui vient d'être déterminée, représente l'avancement

de la réaction double hématite-wüstite.

Elle dépend de cinq paramètres que l'on peut faire varier indépendamment : les vitesses V_{HM} et V_{MW} de chacune des réactions, le rayon r du grain, le rayon R_0 initial de la particule, et l'épaisseur de la couche de magnétite en cours de réduction. Ces paramètres apparaissent dans l'équation sous diverses formes. Par exemple, R_0 et V_{HM} sont présents par l'intermédiaire de :

$$tf_{HM} = \frac{V_{HM}}{R_0}$$

Il est probable, que physiquement certains de ces paramètres soient interdépendants. Ainsi l'épaisseur de la zone en cours de réduction doit être fonction des autres paramètres.

Pour faciliter la discussion, les deux premiers paramètres sont regroupés dans le rapport γ , les deux suivants dans le rapport β (§ IV.A.1)

Les deux derniers paramètres sont regroupés dans l'épaisseur relative $\frac{e}{R_0}$ de la zone en cours de réduction,

avec $\frac{e}{R_0} = \frac{m}{N}$

cette épaisseur relative réelle est toujours inférieure (ou égale) à 1.

Une étude attentive de la pénétration relative en fonction de 3 variables γ , β et $\frac{e}{R_0}$ nous a permis de distinguer quatre comportements cinétiques différents et de remarquer que le paramètre $\frac{e}{R_0}$ joue un rôle prépondérant.

a) Quand l'épaisseur relative $\frac{e}{R_0} \rightarrow 0$

Quelles que soient les valeurs données au paramètre β ,

1) Lorsque γ est grand.

La courbe de pénétration relative en fonction du temps (fig. IV.9. a) et b)) correspond aux deux côtés $[(0,0),(0,1-\alpha^{1/3})]$ et $[(0,1-\alpha^{1/3}), (1,1)]$ du triangle réactionnel défini dans le modèle à interfaces concentriques.

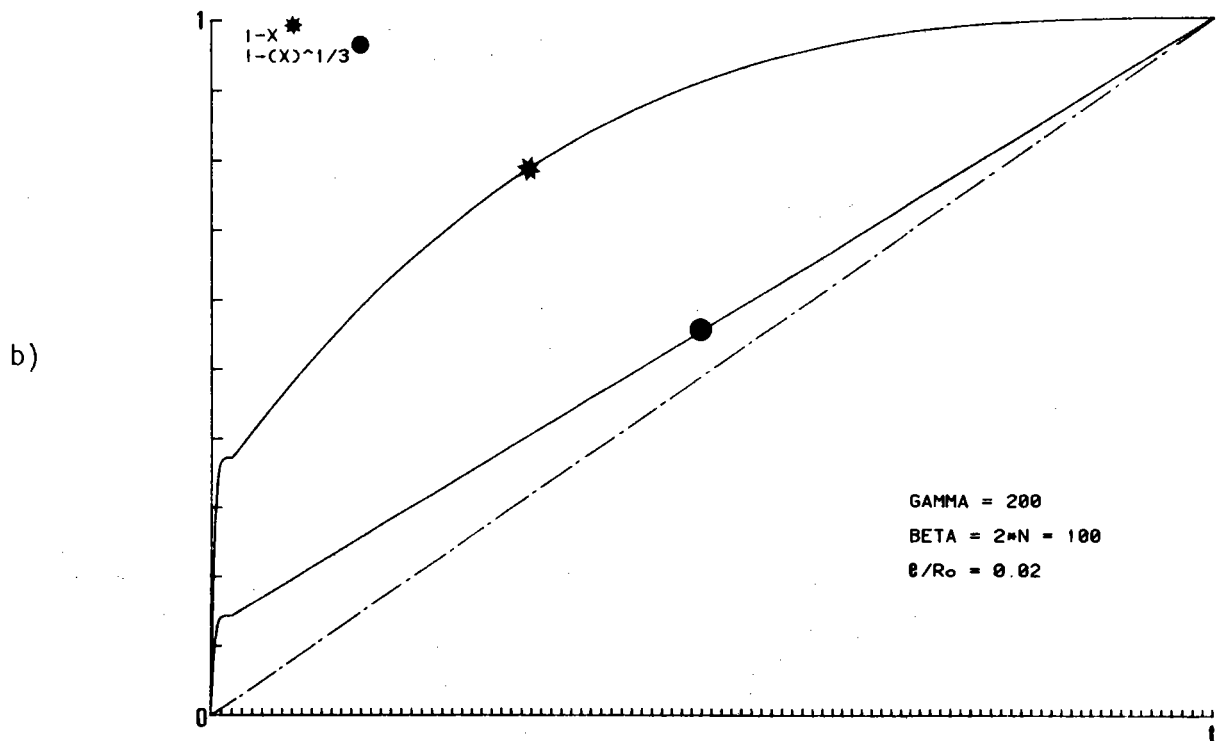
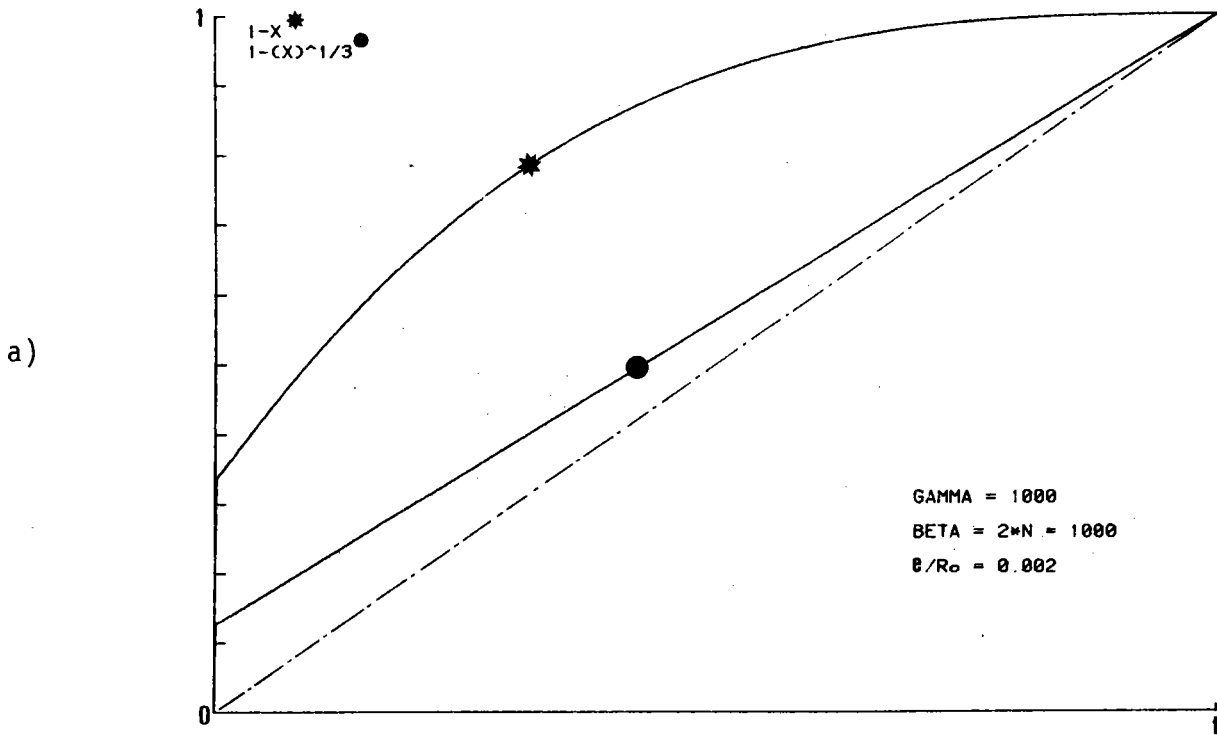


Figure IV.9.a) et b) : Perte de poids et pénétration relative selon le modèle à front large.
Cas où l'épaisseur relative $\rightarrow 0$, avec γ grand.

Ce résultat est parfaitement normal puisque la zone en cours de réduction est assimilable dans ce cas-là à un interface.

De plus, comme γ est grand, le premier interface (hématite-magnétite) disparaît rapidement et la partie linéaire $[(0, 1-\alpha^{1/3}), (1, 1)]$ correspond à la réduction des grains de magnétite.

2) Lorsque γ est petit.

Dans ce cas, la vitesse de réaction magnétite-wüstite est plus importante que celle de la réaction hématite-magnétite. Les grains sont réduits dès leur formation. On peut donc considérer que les deux réactions ont lieu au même interface, ce qui conduit à une pénétration relative linéaire du début à la fin de la réaction (fig. IV.10.).

b) Quand l'épaisseur relative $\frac{e}{R_0}$ est petite

Pour toute valeur des paramètres γ et β , la courbe de pénétration relative est inscrite dans le triangle réactionnel du modèle à interfaces (fig. IV.11.).

Ceci indique que pour des épaisseurs relatives de la zone en cours de réduction pas très importantes, cette zone peut s'assimiler à un interface virtuel.

c) Quand l'épaisseur relative $\frac{e}{R_0}$ est grande

Quels que soient γ et β , la courbe de pénétration relative ne s'inscrit plus dans le triangle (fig. IV.12.) et se rapproche d'un cas, que nous avons observé dans le modèle multiparticulaire, pour lequel l'épaisseur relative en cours de réduction est étendue à toute la particule.

IV.B.1.3.2.- Etablissement du régime stationnaire

Sur la figure IV.11, nous avons tracé en coordonnées arbitraires les temps Δt_k représentant la durée que met la zone réactionnelle pour se déplacer de l'épaisseur d'un grain (pour un seul cas expérimental).

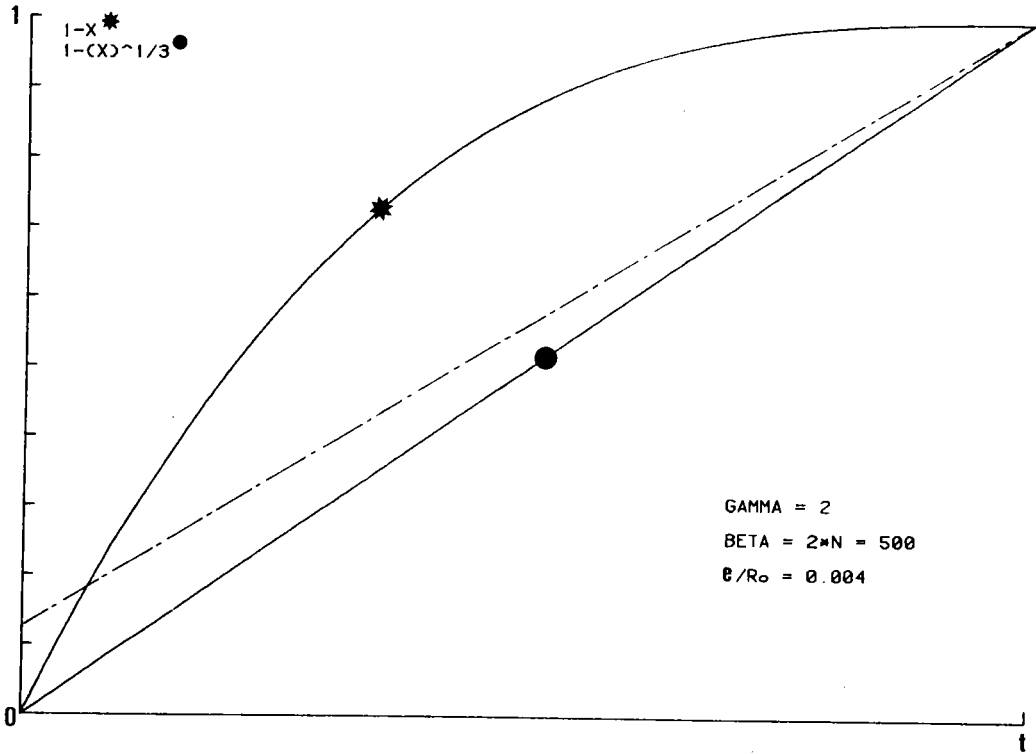


Figure IV.10. : Perte de poids et ménétration relative selon le modèle à front large.

Cas où l'épaisseur relative 0, avec γ petit.

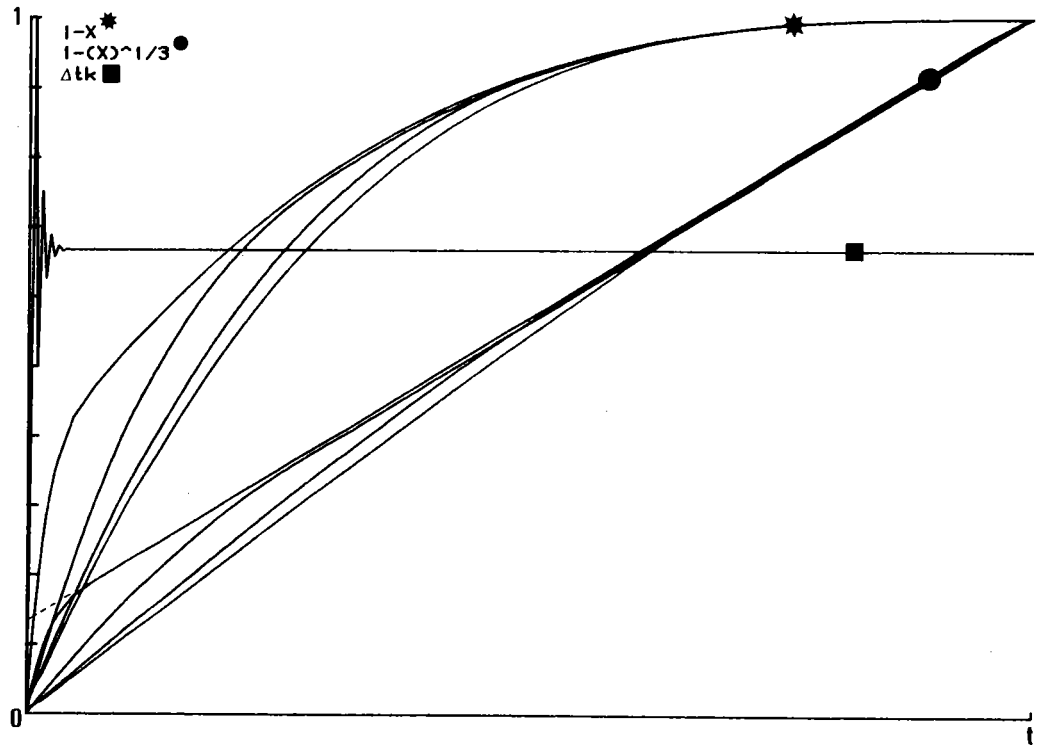


Figure IV.11. : Perte de poids et pénétration relative selon le modèle à front large.

Cas où l'épaisseur relative est petite.

Variation de Δt_k en fonction de l'avancement de la réaction.

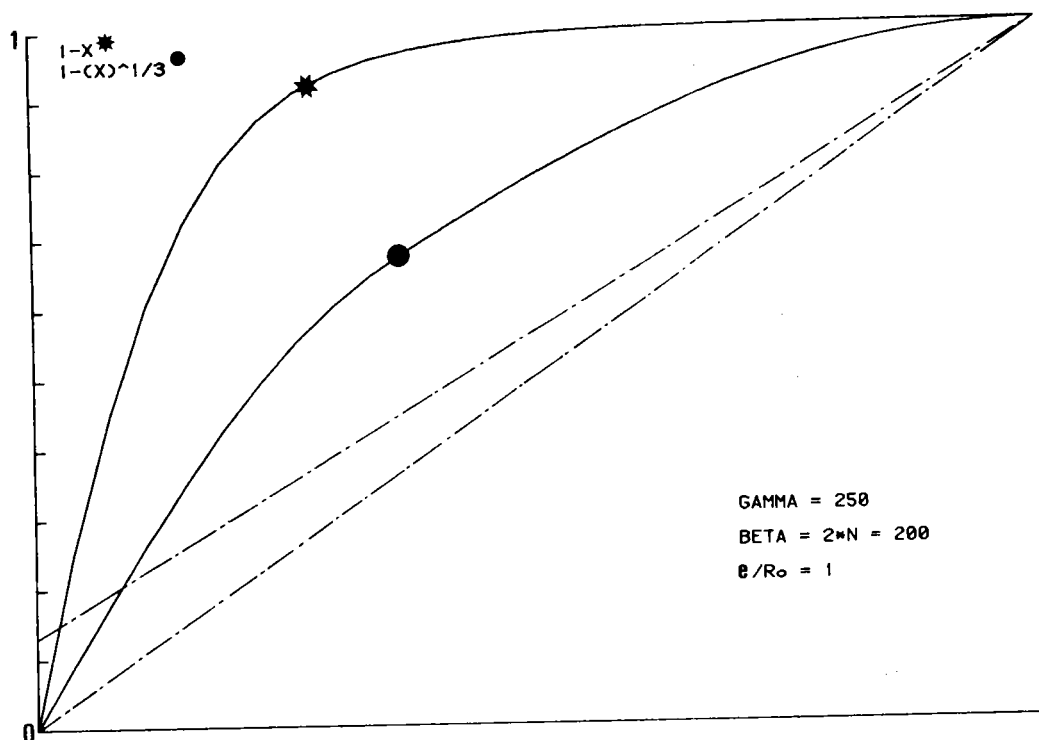


Figure IV.12. : Perte de poids et pénétration relative selon le modèle à front large.
Cas où l'épaisseur relative est grande.

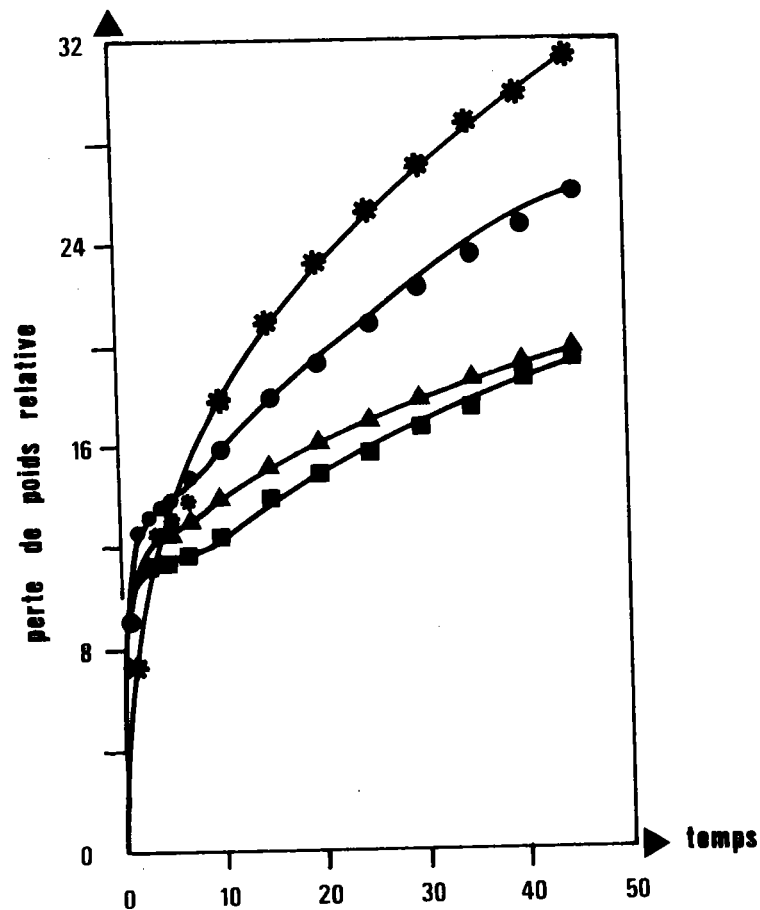


Figure IV.13. :

Courbes de réduction de poudre d'hématite en fer par l'hydrogène à 395°C présentées par VISWANATHAN /29 /.

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

On constate que cette durée tend d'autant plus rapidement vers une valeur constante que l'épaisseur relative de la zone en cours de réduction est faible. C'est-à-dire qu'il s'instaure un régime stationnaire et que la zone magnétite-wüstite progresse à l'intérieur de la particule à vitesse constante.

IV.B.1.3.3.- Interprétation de l'augmentation de la réactivité de la magnétite

La relation (4.2.)

$$r = V_{MW} \sum_{f=1}^m K_f \Delta t_{k_0+h+1-f}$$

exprimant la valeur de Δt_k , peut, quand on est en régime stationnaire, se simplifier puisque Δt_k est constant.

Elle s'écrit, en posant $\Delta t_k = \Delta t$

$$r = V_{MW} \cdot \Delta t \cdot \sum_{f=1}^m K_f \quad (4.5.)$$

Le rapport Q_{MW} , caractérisant l'augmentation de la réactivité de la magnétite, avait été défini comme étant le rapport de la vitesse de progression V'_{MW} de l'interface virtuel magnétite-wüstite lors de la réaction double à la vitesse de progression V_{MW} de l'interface réel magnétite-wüstite de la réaction élémentaire.

Ces deux vitesses sont présentes dans le modèle réactionnel :

V'_{MW} correspond à la vitesse de progression de la zone en cours de réduction

$$V'_{MW} = \frac{2r}{\Delta t}$$

$$\text{avec } \Delta t = \frac{r}{v_{MW} \cdot \sum_1^m K_f}$$

On a donc :

$$Q_{MW} = \frac{v_{MW}'}{v_{MW}} = 2 \sum_1^m K_f$$

En exprimant cette somme, on obtient :

$$Q_{MW} = m + 1$$

L'augmentation de réactivité de la magnétite est donc directement liée au nombre de grains en cours de réduction.

IV.B.1.3.4.- Remarque

Certaines courbes de pénétration relative, pour des grandes valeurs de γ , présentent un point d'inflexion, ou pseudo-palier, à une ordonnée, légèrement supérieure à $1 - \alpha^{1/3}$, qui tend vers cette valeur pour les très grandes valeurs de γ .

Ce palier peut se comprendre car la réaction hématite-magnétite est beaucoup plus rapide que la réaction magnétite-wüstite. En effet, bien que les deux réactions soient simultanées, la pénétration relative traduit la prépondérance de la perte de poids due à la première réaction.

VISVANATHAN /29/ a observé des courbes de ce type dans la réduction double hématite-fer par l'hydrogène. Il explique ce palier en supposant que la réaction magnétite-fer ne débute que lorsque la réaction hématite-magnétite est terminée (figure IV.13.).

A partir de la pénétration relative de ces courbes, J. BESSIERES /107/ a montré que ces deux réactions devaient être simultanées, sans toutefois

expliquer la présence du point d'inflexion.

Notre modèle considère bien les réactions simultanées et prévoit même la présence de ce point d'inflexion pour les grandes valeurs de γ . Dans les travaux de VISVANATHAN, nous avons pu évaluer ce rapport γ à environ 300.

IV.B.2.- Etude du second cas : $C_{HM} > C_{MW}^*$

Lorsque l'hématite est entièrement réduite en magnétite, la zone de magnétite en cours de réduction s'étend à toute la particule.

Nous sommes donc dans un cas intermédiaire aux deux modèles précédents quand l'épaisseur relative $\frac{e}{R_0}$ est égale à 1 (IV.A.1.4.2. et IV.B.1.3.1.c.-).

Ce cas ne correspond pas à nos observations expérimentales, et nous n'avons pas jugé utile d'en discuter.

IV.C. - CONCLUSION

Ces deux modèles que nous venons de présenter sont basés sur la dégradation de l'oxyde après passage du front réactionnel hématite-magnétite. Malgré les approximations que nous avons faites (formation de grains sphériques, gradient de concentration linéaire) ces modèles correspondent mieux à la réalité que le modèle à interfaces, et décrivent tout aussi bien que ce dernier les courbes expérimentales observées.

En outre, ces deux modèles permettent :

- de comprendre l'augmentation de réactivité du produit intermédiaire de la réaction, la magnétite, due à l'accroissement de la surface réactive de celle-ci;
- d'expliquer la diminution de la vitesse de la première réaction par une chute de la concentration au niveau de la deuxième réaction.

confirmant ainsi que les effets observés au chapitre III sont dus au couplage des deux réactions ; il y a influence mutuelle des réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite lorsqu'elles se déroulent simultanément.

Pour étayer la réalité de ces modèles, dans le chapitre suivant nous tenterons de justifier expérimentalement les diverses hypothèses que nous avons formulées, soit par des observations en microscopie, soit par des moyens indirects.

CHAPITRE - V -

ASPECTS MORPHOLOGIQUES DE LA RÉDUCTION
D'OXYDES DE FER

CHAPITRE V - ASPECTS MORPHOLOGIQUES DE LA REDUCTION D'OXYDES DE FER...

V.A.- Première partie

<u>Cas des monocristaux</u>	147
<u>Aspect morphologique de la réduction d'un monocristal d'hématite en relation avec les microduretés</u>	149
V.A.1.- Principes expérimentaux.....	149
V.A.2.- Résultats.....	150
V.A.2.1.- Echantillons témoins.....	150
V.A.2.2.- Echantillons partiellement réduits.....	156
V.A.2.2.1.- Conditions opératoires.....	156
V.A.2.2.2.- Observations et mesures.....	156
V.A.3.- Conclusion.....	170

V.B.- Deuxième partie

<u>Cas des poudres</u>	173
V.B.1.- Aspects morphologiques de la réduction d'une poudre d'hématite.....	175
V.B.2.- Mise en évidence de la variation de la surface spécifique de la magnétite fraîchement formée.....	177
V.B.2.1.- Mesure de la surface spécifique de la magnétite après frittage <i>in situ</i>	177
V.B.2.1.1.- Mode opératoire.....	177
V.B.2.1.2.- Résultats.....	178
V.B.2.2.- Mesure de la surface spécifique de la magnétite fraîchement formée, par la méthode BET.....	181
V.B.2.2.1.- Mode opératoire.....	181
V.B.2.2.2.- Résultats.....	181
V.B.2.3.- Remarque.....	184
V.B.2.4.- Conclusion.....	185

<u>V.C.- Conclusion</u>	187
-------------------------------	-----

Trois modèles de réduction double, appliqués à la réduction hématite-wüstite, ont été présentés dans les précédents chapitres.

Pour chacun d'eux, il a été fait l'hypothèse selon laquelle la réaction hématite-magnétite se déroule sur une interface se déplaçant de la périphérie vers l'intérieur de la particule.

Dans le premier modèle, le modèle à interfaces concentriques, on suppose qu'il en est de même pour la réaction magnétite-wüstite.

En revanche, dans les deux modèles dits "à zone réactionnelle étendue", on suppose que la réaction magnétite-wüstite se déroule dans toute ou partie de la couche de magnétite "fraîchement" formée.

Cette magnétite fortement perturbée, se réorganise au cours du temps, plus ou moins rapidement en fonction de la température.

Cette réorganisation, perturbant l'acquisition des données cinétiques initiales vraies de la réduction magnétite-wüstite au sein de la réaction double, les résultats que nous présentons sur cette réaction ne sont que le reflet plus ou moins exact de la réalité expérimentale.

Dans ce chapitre, nous avons voulu vérifier trois de ces hypothèses:

- tout d'abord, l'existence d'un front de réduction hématite-magnétite bien défini, par l'observation macro et microscopique de monocristaux et de poudre d'hématite en cours de réduction;

- ensuite, l'existence possible de zones de réduction étendues lorsque les conditions expérimentales permettent les réductions multiples, également par observation microscopique de monocristaux.

Parallèlement à cette observation, l'évolution du matériau a également été caractérisé par des mesures de microdureté.

- enfin, l'évolution de la surface spécifique de poudres d'hématite "fraîchement" réduite en magnétite a été suivie, afin de mettre en évidence l'importance du traitement thermique sur la poudre en cours de réduction.

V.A. - PREMIERE PARTIE

- CAS DES MONOCRISTAUX -

ASPECT MORPHOLOGIQUE DE LA REDUCTION D'UN MONOCRISTAL D'HEMATITE
EN RELATION AVEC LES MICRODURETES

V.A.1.- Principes expérimentaux

Des monocristaux d'hématite sont réduits à 800°C par un mélange gazeux CO/CO₂.*

Suivant la composition du mélange réducteur utilisé, nous pouvons obtenir dans un même échantillon, un, plusieurs, ou tous les produits de réduction, à savoir : magnétite, wüstite, fer.

Les réductions sont effectuées en thermobalance. Le suivi de la perte de poids des échantillons nous permet de contrôler leur évolution. Ainsi, nous pouvons obtenir soit une réduction totale, en magnétite, en wüstite ou en fer, ce qui constituera les échantillons témoins, soit une réduction partielle avec un certain degré d'avancement.

Afin de conserver la nature et la composition désirées de l'échantillon, celui-ci est trempé dans un piège à azote liquide, tout en restant en atmosphère réductrice. Dès sa sortie de la thermobalance, l'échantillon est enrobé dans une résine à froid.

Un polissage aux papiers abrasifs et pâtes diamantées constitue la préparation métallographique aux fins d'observation macro et microscopique avec prise de vues et mesures de microduretés, au coeur de l'échantillon.

* Ces cristaux proviennent de l'Ile d'Elbe. Les principaux éléments présents sont Al et Si, en faible quantité.

V.A.2.- Résultats

V.A.2.1.- Echantillons témoins

Une gamme d'échantillons témoins de magnétite, wüstite et fer, est préparée par réduction totale de monocristaux d'hématite. Elle nous permet d'avoir une série d'images, de chacun des corps, que nous utiliserons comme référence. Dans les figures V.1. à V.5. les images sont présentées selon deux grossissements. Le plus faible (a) permet des vues d'ensemble. Le plus fort fait mieux ressortir les différences entre chacun des composés (b).

Les microduretés VICKERS ont été mesurées en un très grand nombre de points car elles dépendent de l'endroit où les mesures sont effectuées. Nous donnerons pour chaque phase une fourchette de valeurs.

Rappelons que la dureté VICKERS est obtenue à l'aide d'un pénétrateur en forme de pyramide droite à base carrée et s'exprime en fonction de la diagonale d de l'empreinte laissée sur la pièce et de la charge F utilisée.

Lorsque la charge est exprimée en daN, d étant en millimètres, la dureté est donnée par la relation

$$H_V = 1,89 \frac{F}{d^2}$$

Tous nos essais sont effectués avec une charge de 0,3 daN.

Observations et mesures

- Figure V.A.1.a) et b) : hématite

Le composé observé est relativement homogène, malgré le nombre important de défauts qu'il contient. Il réfléchit moyennement la lumière.

Les essais de dureté se situent entre les valeurs limites

$$790 < H_V < 1\ 150$$

- Figure V.A.2.a) et b) : magnétite

La magnétite obtenue est moins compacte et moins homogène que l'hématite dont elle est issue. On observe très bien sur la figure a) les fissures résultant de la réduction.

La magnétite réfléchit moins bien la lumière que l'hématite.

La dureté est telle que

$$315 < H_V < 406$$

- Figure V.A.3.a) et b) : wüstite

Le composé obtenu est encore moins compact que la magnétite, mais il présente quand même une certaine homogénéité. Les grains sont plus petits. La réflexion de la lumière est à peu près identique à celle de la magnétite.

Pour la wüstite les essais de dureté donnent

$$120 < H_V < 215$$

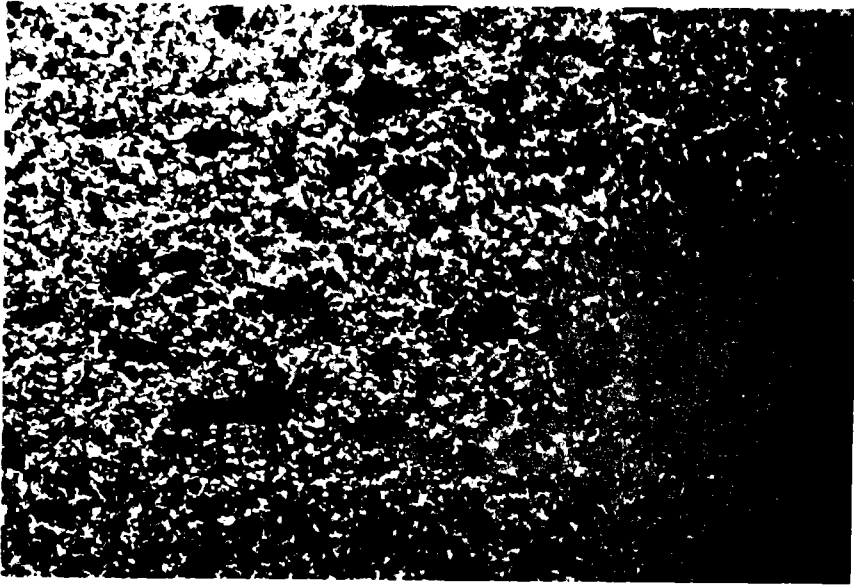
- Figure V.A.4.a) et b) : fer

Les grains sont très petits mais ils présentent une certaine compacité. Le fer est plus réfléchissant que tous les autres composés observés jusqu'à maintenant

La dureté continue à décroître, et

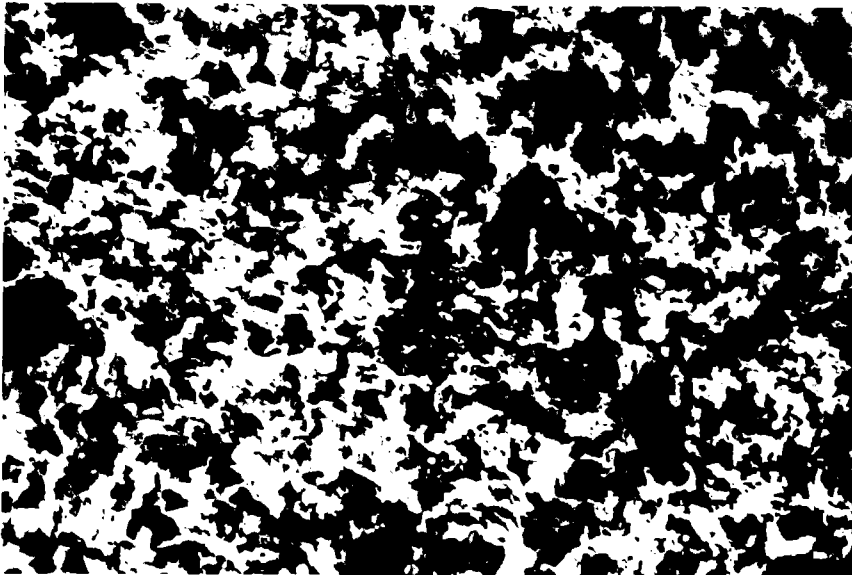
$$21 < H_V < 60$$

a)



5 mm

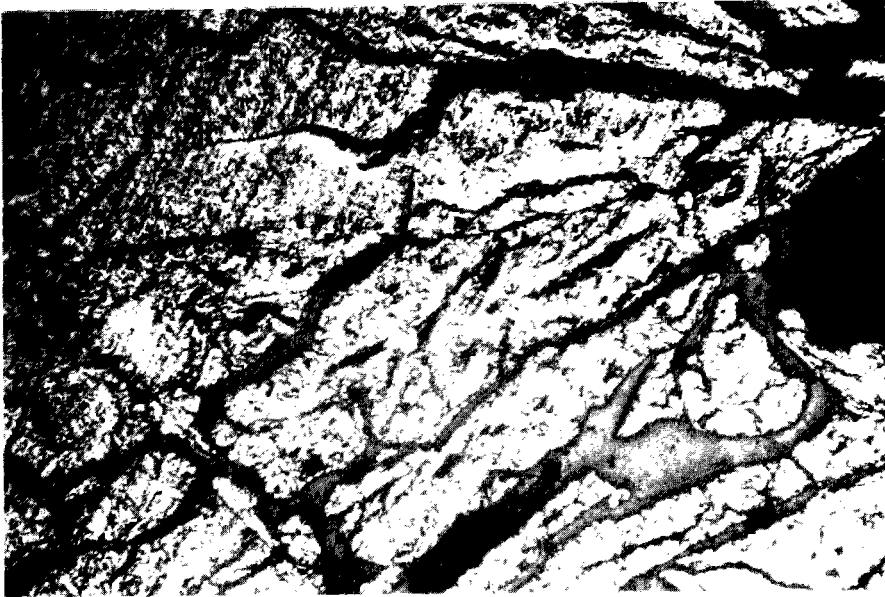
b)



0,5 mm

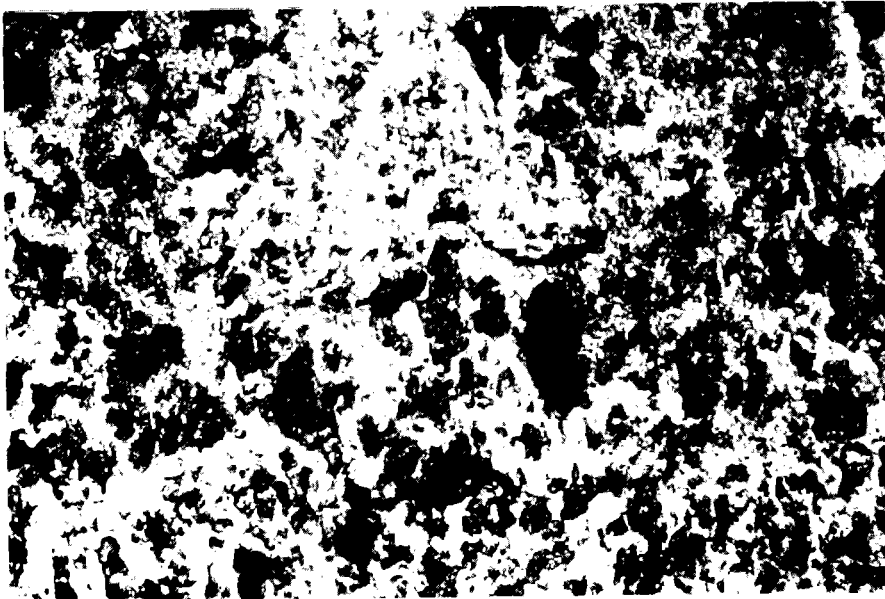
Figure V.A.1. a) et b) : HEMATITE

a)



5 mm

b)



0,5 mm

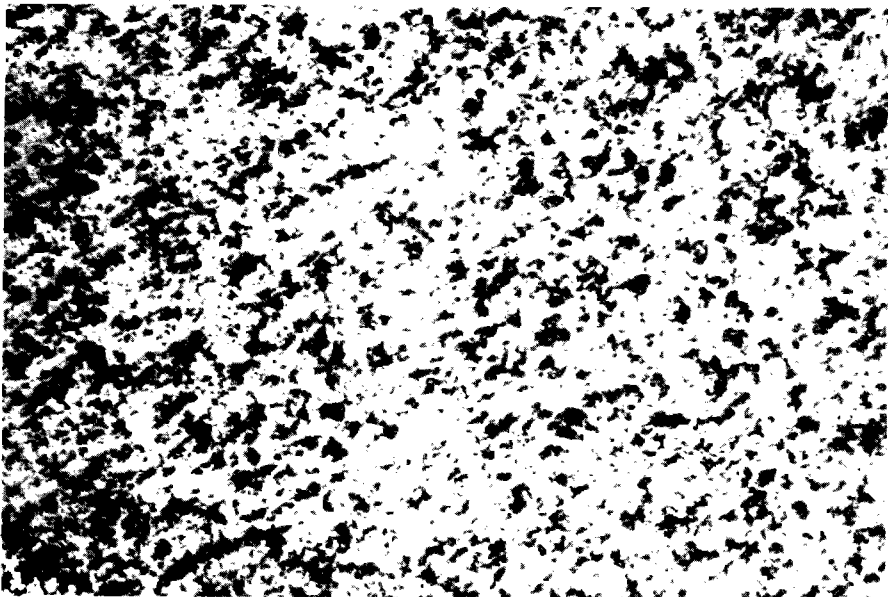
Figure V.A.2. a) et b) : MAGNETITE

a)



5 mm

b)



0,5 mm

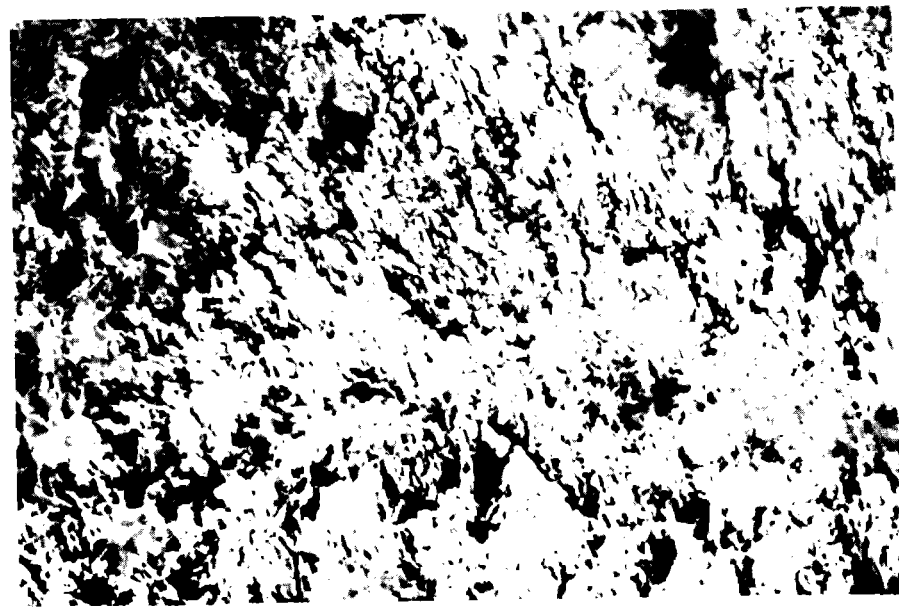
Figure V.A.3. a) et b) : WÜSTITE

a)



5 mm

b)



0,5 mm

Figure V.A.4. a) et b) : FER

V.A.2.2.- Echantillons partiellement réduits

V.A.2.2.1.- Conditions opératoires

Des monocristaux d'hématite ont été partiellement réduits selon des conditions que nous précisons pour chacun d'eux dans le tableau V.A.1. Les observations effectuées sont comparées aux images et mesures de référence obtenues précédemment.

Echantillon	% de CO	degré d'avancement à l'arrêt	phases présentes
1	20	0,10	hématite + magnétite
2	50	0,10	hématite + magnétite + wüstite
3	50	0,50	hématite + magnétite + wüstite
4	80	0,10	hématite + magnétite + wüstite + fer

Tableau V.A.1. : Taux de réduction des échantillons observés.

V.A.2.2.2.- Observations et mesures

Echantillon n° 1

Les conditions opératoires nous placent dans le domaine de la formation de la magnétite.

Les figures V.A.5, 6, 7, nous permettent de distinguer la couche périphérique de magnétite obtenue par réduction. L'interface hématite-magnétite est bien défini.

Echantillon n° 2

L'observation macroscopique (figure V.A.8.) nous permet dans un premier temps de distinguer deux zones.

L'étude microscopique (figures V.A.9. et 10) précise que la zone intérieure "a" correspond au noyau initial d'hématite. Le front de réaction hématite-magnétite est géographiquement bien délimité.

Dans la zone extérieure "b" plus foncée, nous pouvons distinguer deux parties : l'une, compacte, "c", en contact avec l'hématite, possède la dureté de la magnétite; l'autre, "d", plus perturbée, présente une dureté VICKERS comparable à celle de la wüstite. L'épaisseur de cette dernière partie représente environ 50 % de l'épaisseur de la couche réduite. Le passage de la magnétite à la wüstite est moins bien défini et se fait par une zone intermédiaire.

Nous remarquerons également que lorsque l'échantillon présente au départ une surface plane et compacte, le front se déplace parallèlement à la face (figure V.A.9.).

Par ailleurs, des observations et analyses ont été effectuées sur cet échantillon à l'aide d'une microsonde de CASTAING*. Cet appareil permet de doser la quantité de fer se trouvant dans un volume déterminé. Par comparaison avec des étalons d'hématite, magnétite, wüstite et fer, on arrive à différencier les différents oxydes se trouvant dans l'échantillon observé.

Le tableau V.A.2. rassemble les résultats des analyses faites sur l'échantillon n° 2. Chaque mesure est localement située par rapport aux diverses zones répertoriées sur les figures V.A.9. et 10 et par rapport aux essais de dureté.

* Travaux effectués au Laboratoire de Chimie Minérale du Solide, Université de Nancy I - 54506 - Vandoeuvre-les-Nancy.

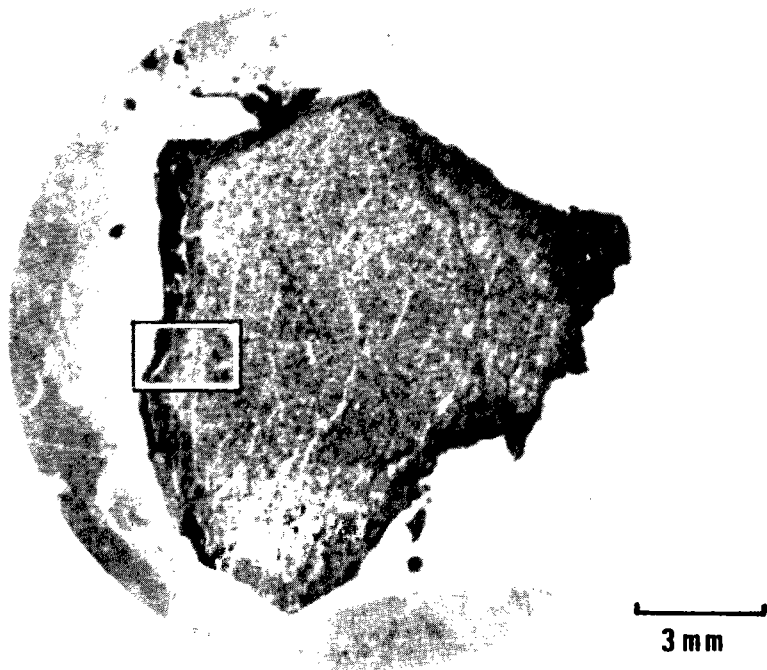


Figure V.A.5. : Echantillon d'hématite n° 1 (hématite, magnétite).
Vue d'ensemble.

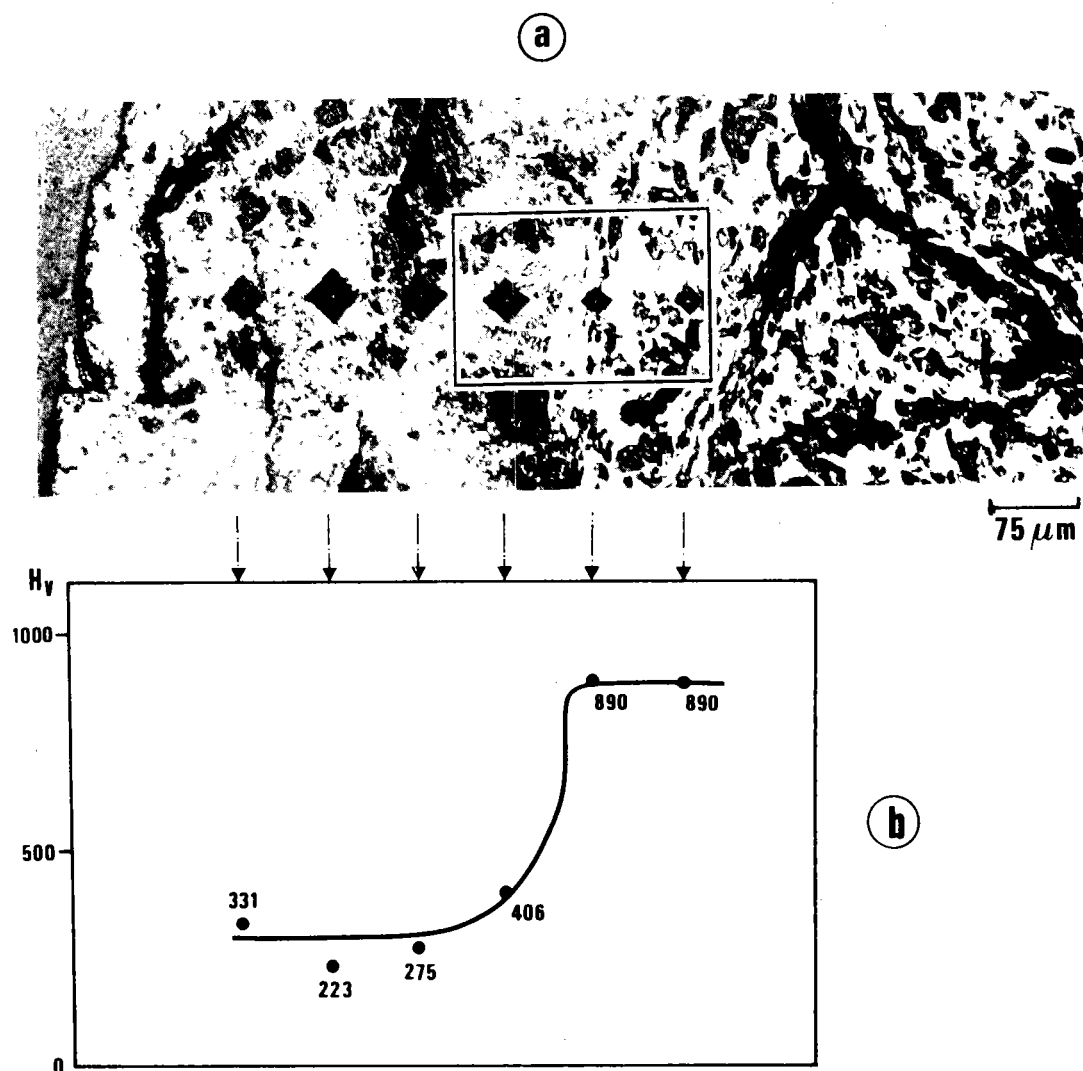


Figure V.A.6. : Echantillon n° 1.

- a) Détail avec empreintes de dureté
- b) Courbe de microdureté.

Front Hématite - Magnétite



Figure V.A.7. : Echantillon n° 1.

Détail. Front et empreintes.

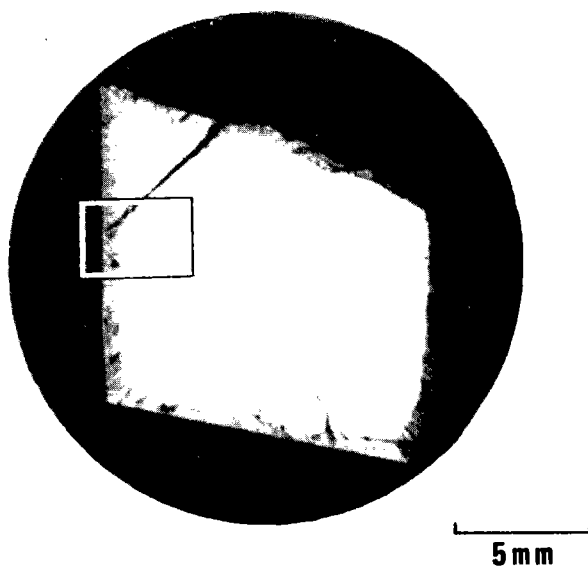


Figure V.A.8. : Echantillon n° 2 (hématite, magnétite, wüstite).

Vue d'ensemble.

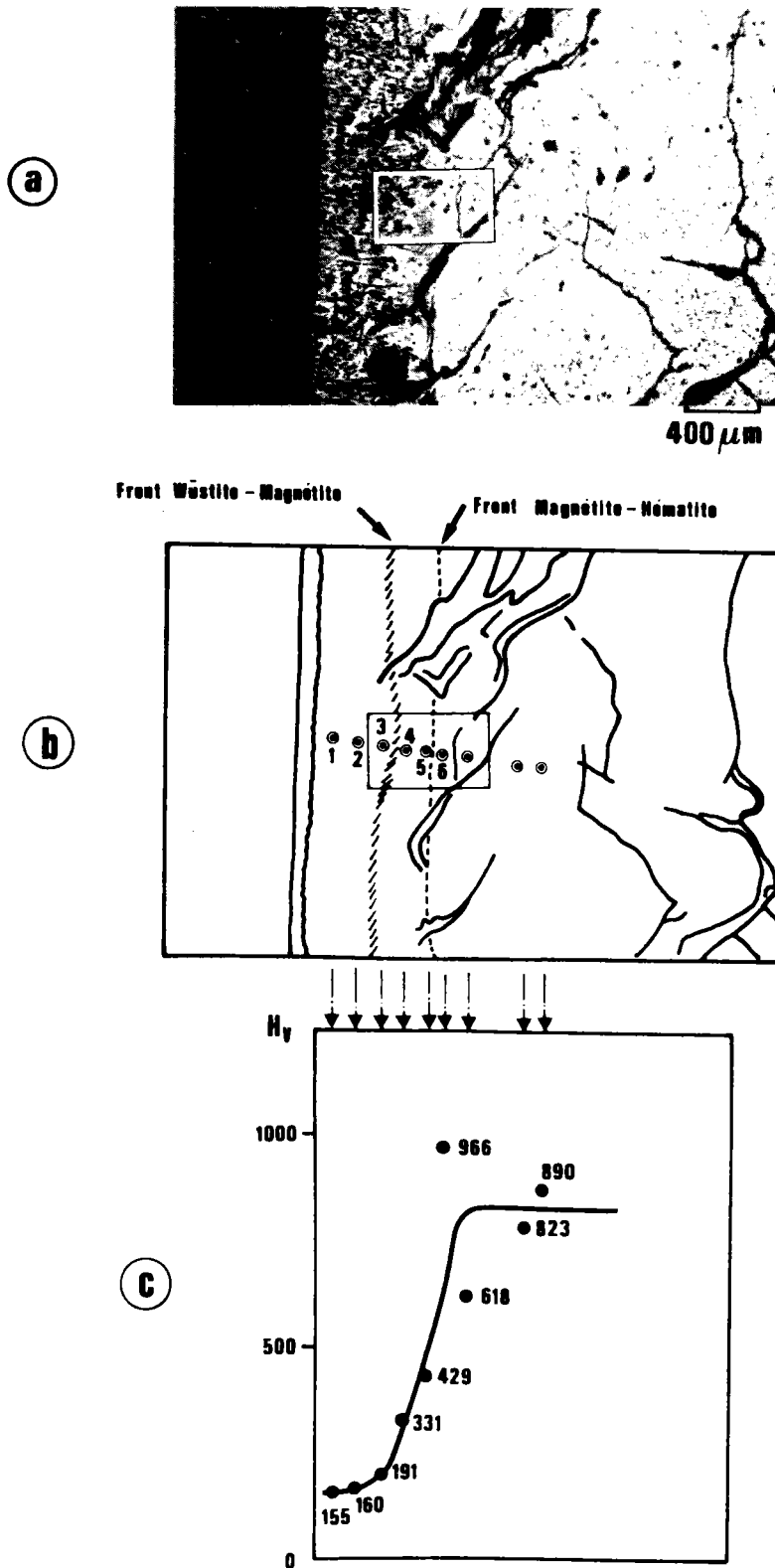


Figure V.A.9. : Echantillon n° 2.

- a) Détail de la zone réduite
- b) Repérage des fronts et des empreintes
- c) Courbe de microdureté

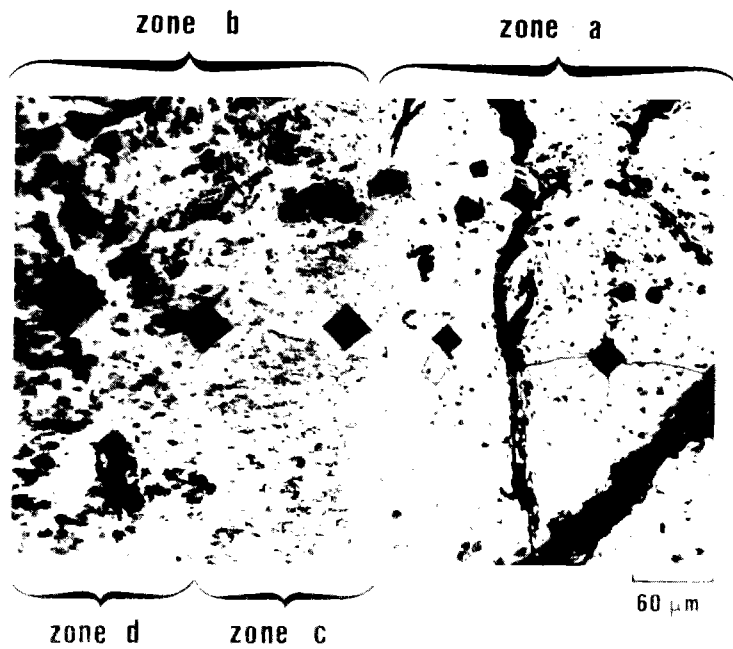


Figure V.A.10. : Echantillon n° 2.

Détail sur les fronts réactionnels.



Figure V.A.11. : Echantillon n° 2.

Photo de la zone d à la microsonde.

Localisation de la mesure	Essai de dureté n°	Essai d'analyse et résultats
Zone d "wüstite"	1	1 2 Existence de wüstite et de magnétite 3 avec une forte proportion de wüstite 4
	2	5 6 Toujours les deux phases mais zone 7 moins riche en wüstite 8
Près du front WM	3	9 10 Magnétite et wüstite très fines
Zone c "magnétite"	4	11 Magnétite 12 " 13 " 14 "
	5	15 Magnétite 16 " 17 " 18 "
Zone a "hématite"	6	19 Hématite

Tableau V.A.2. : Analyse de l'échantillon n° 2 à la microsonde.

Ces résultats confirment nos remarques déjà faites au sujet de cet échantillon, à savoir que si la zone de magnétite est relativement bien déterminée, la zone de réduction magnétite-wüstite est plus difficilement localisable.

La figure V.A.11., représentant une vue de la zone d, attribuée à la wüstite, montre bien l'existence de quelques îlots résiduels de magnétite (en sombre) au sein de la wüstite (en clair). Les taches sombres très importantes sont des défauts tels que fissures, cassures.

Echantillon n° 3

Les conditions opératoires sont identiques à celles de l'échantillon précédent. Le temps de maintien en milieu réducteur a été augmenté pour permettre une réduction plus importante.

On observe pratiquement la même chose que pour l'échantillon n° 2.

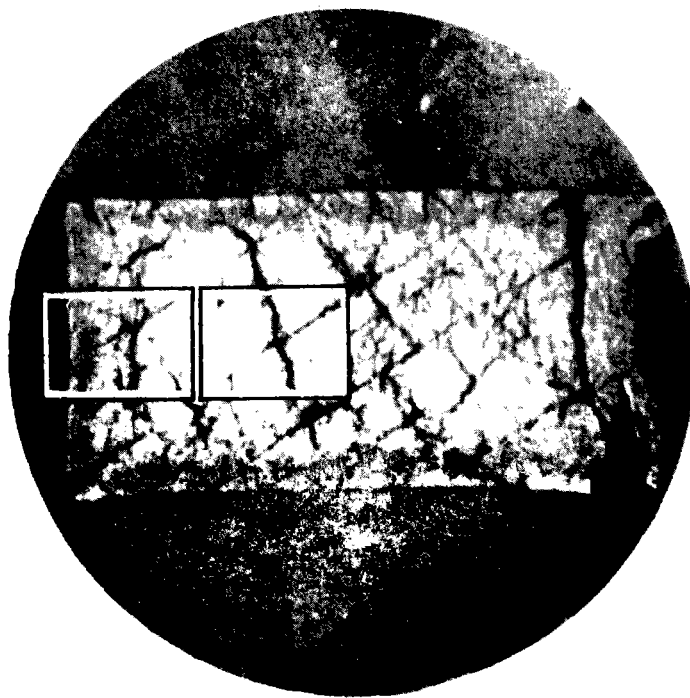
Nous retrouvons (figures V.A.12. et 13) les trois zones précédemment observées. La couche périphérique de wüstite est uniforme en épaisseur et ne représente plus que 30 % de la zone réduite. En fait, le temps séparant le passage des fronts de réduction hématite-magnétite et magnétite-wüstite devient de plus en plus grand, et la magnétite, qui a ainsi plus de temps pour se réorganiser, devient de plus en plus difficile à réduire.

Nous remarquons également (figure V.A.14.) la présence de criques dans la partie centrale. L'une d'elles, certainement ouverte sur l'extérieur, a permis une pénétration du gaz réducteur au coeur de l'échantillon.

L'interface hématite-magnétite est toujours aussi net. Le front magnétite-wüstite est plus flou.

Echantillon n° 4

Le pourcentage en CO du mélange gazeux nous permet d'obtenir comme produit final le fer.



5 mm

Figure V.A.12. : Echantillon n° 3 (hématite, magnétite, wüstite).
Vue d'ensemble.

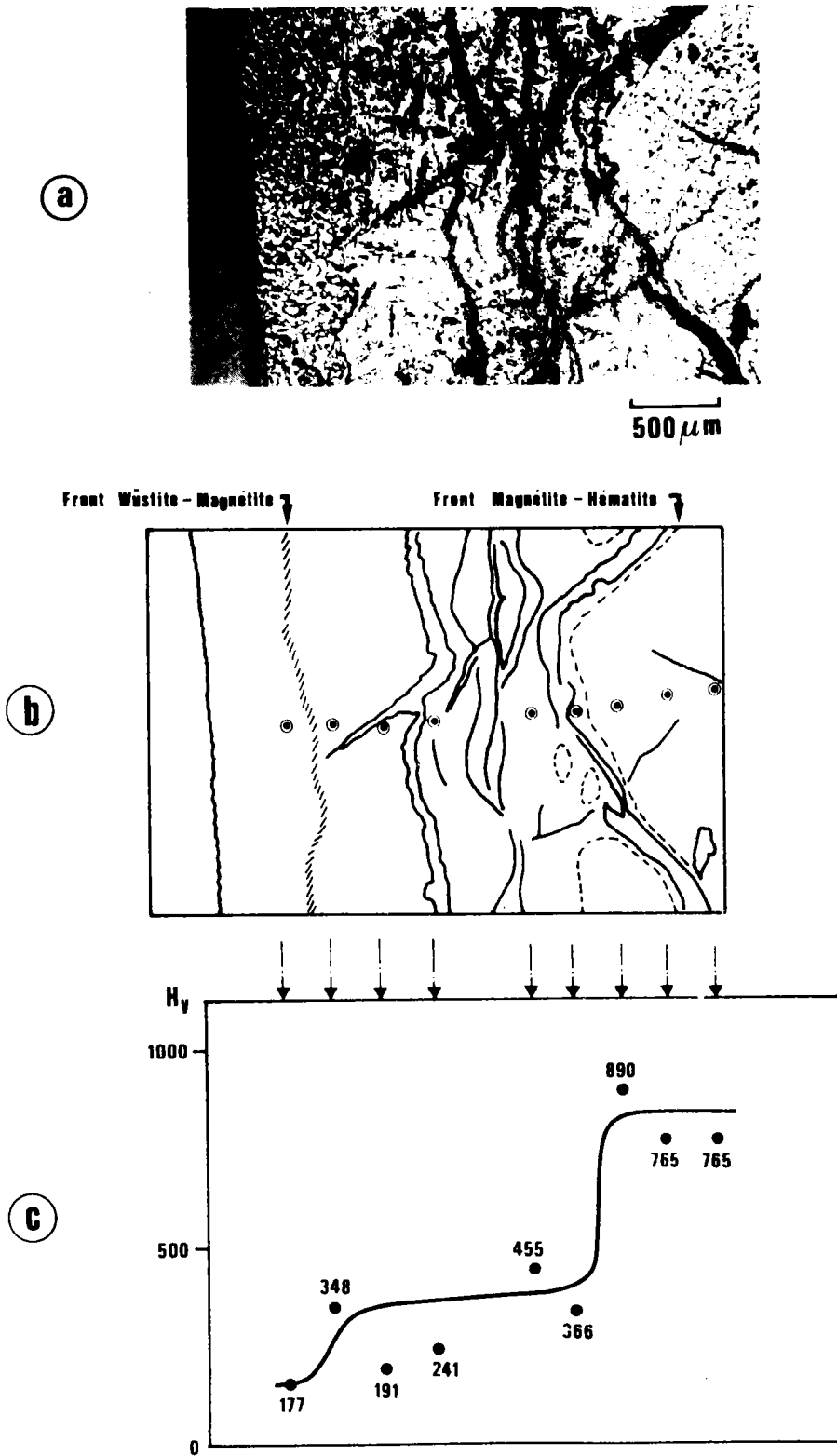
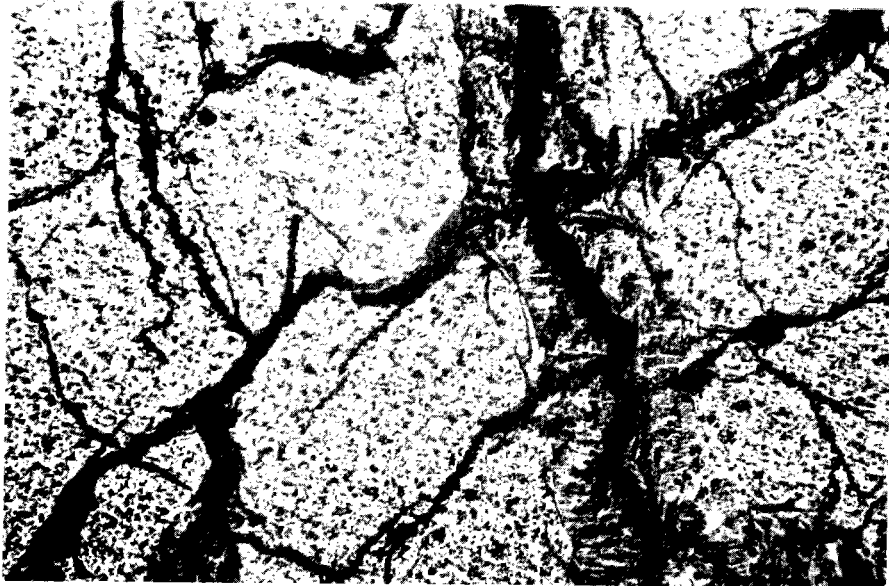


Figure V.A.13. : Echantillon n° 3.

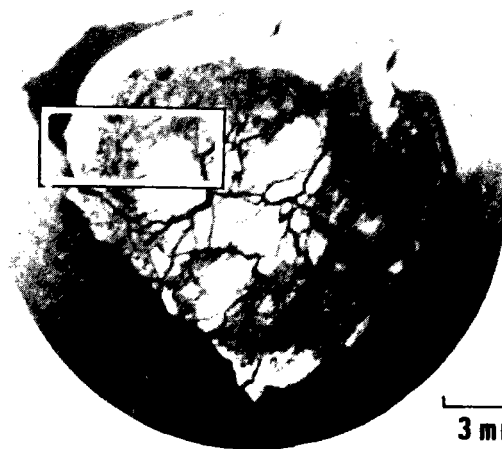
- a) Détail de la zone réduite
- b) Repérage des fronts et des empreintes
- c) Courbe de microdureté



500 μ m

Figure V.A.14. : Echantillon n° 3.

Détail de la zone centrale.



3 mm

Figure V.A.15. : Echantillon n° 4 (hématite, magnétite, wüstite, fer).

Vue d'ensemble.

Sur la figure V.A.15. nous voyons que les fronts de réduction conservent en gros la forme de l'échantillon. Certaines faces se réduisent moins rapidement que d'autres, ce qui peut provenir de la nature même de la face cristallographique, mais aussi de la position de l'échantillon par rapport à la circulation du gaz réducteur dans la thermobalance.

Il semble que nous obtenions bien dans cet échantillon tous les composés auxquels nous nous attendions.

De la droite vers la gauche, nous distinguons, figure V.A.16. :

- a) l'hématite initiale
- b) la magnétite
- c) la wüstite avec en "c" une zone de réduction wüstite-fer
- d) le fer.

Les duretés de la magnétite et de la wüstite diminuent encore en fonction de l'éloignement des fronts de réaction, c'est à première vue en contradiction avec l'hypothèse que les produits de réduction, fortement perturbés au moment de leur formation, se réorganisent avec le temps. Ce phénomène peut s'expliquer dans le cas de la wüstite par le fait que l'interface magnétite-wüstite n'est pas très bien défini et que la dureté est fonction de la quantité de chacun des constituants à l'endroit où l'on fait la mesure.

De même, bien que le front réactionnel hématite-magnétite semble parfaitement bien délimité, il peut très bien exister, au voisinage de celui-ci dans la magnétite, une hématite résiduelle. Celle-ci influencera alors les valeurs des mesures de dureté effectuées sur la magnétite.

Remarquons également que la topographie de l'endroit où l'on effectue la mesure a une grande importance. Certaines valeurs sont erronées à cause de la proximité d'une fissure, voire d'un simple défaut, d'ailleurs pas toujours visible.

Enfin, le fait que nous soyons obligés de laisser les échantillons témoins en température un temps beaucoup plus long que les autres (2 à 3 fois au minimum) pour nous assurer d'une réduction complète, permet un

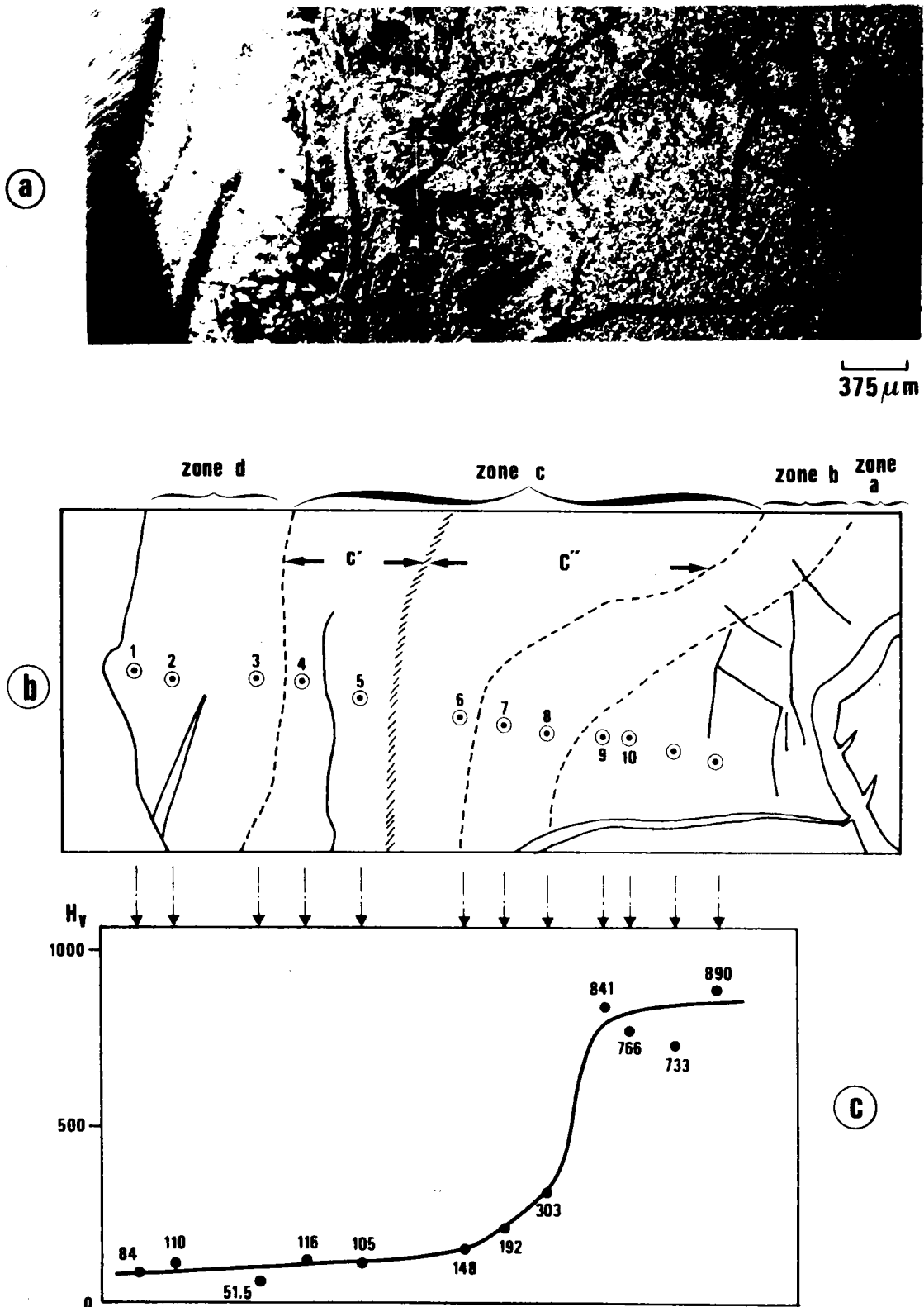


Figure V.A.16. : Echantillon n° 4.

- a) Détail de la zone réduite
- b) Schéma avec repérage des fronts et des empreintes
- c) Courbe de microdureté

frittage plus important qui peut aussi être à l'origine d'éventuelles différences de dureté.

Des analyses à la microsonde ont également été effectuées sur cet échantillon. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.A.3.

On remarque que les frontières que nous avons déterminées sont très subjectives et que l'on trouve dans les diverses zones la présence de plusieurs composés différents. Ceci confirme donc que, mis à part le front de réduction hématite-magnétite, les autres fronts réactionnels sont plus difficiles à localiser et correspondent en fait à une zone intermédiaire plus ou moins large et plus ou moins définie.

On observera enfin, sur la figure V.A.16., que si les zones "magnétite" et "wüstite" sont très perturbées, il n'en est pas de même pour la couche superficielle de fer, très compacte, et qui formera un écran difficile à franchir lors de la dernière étape de réduction.

V.A.3.- Conclusion

L'étude que nous avons entreprise sur l'observation de monocristaux d'hématite en cours de réduction montre que nous pouvons en première approximation distinguer dans les échantillons des zones distinctes, correspondant aux divers produits de réduction. Chacune des réactions élémentaires s'opère donc sur un front qui lui est propre. Mais alors que l'interface hématite-magnétite est bien défini, ceux des fronts magnétite-wüstite et wüstite-fer sont beaucoup plus diffus.

Nous pouvons penser que ces constatations sont encore valables si le matériau utilisé est la poudre d'hématite. Par conséquent, l'hypothèse de départ formulée dans nos études précédentes, concernant les réactions multiples, est plausible: au cours de la réduction des oxydes de fer, une réaction multiple est une combinaison des réactions élémentaires, chacune évoluant avec sa propre vitesse.

Localisation de la mesure	Essai de dureté n°	Essai d'analyse et résultats	
Zone d "fer"	1	1 Wüstite	
		2 Fer	
	2	3 Fer	
		4 Fer + wüstite	
		5 Wüstite	
	3	6 Fer	
		7 Wüstite	
	Zone c' "wüstite-fer"	4	8 Wüstite
			9 Fer
5		10 Wüstite	
Zone c" "wüstite"	6	11 Magnétite	
		12 Magnétite	
		13 Wüstite	
Zone b "magnétite"	7	14 Magnétite	
	8	15 Hématite	
Zone a "hématite"	9	16 Hématite	
	10	17 Hématite	

Tableau V.A.3. : Analyse de l'échantillon n° 4 à la microsonde.

V.B. - DEUXIEME PARTIE

- CAS DES POUDRES -

V.B.1.- Aspects morphologiques de la réduction d'une poudre d'hématite**

L'observation de poudre d'oxyde de fer, présentant plus de difficultés, la seule observation que nous ayons pu faire jusqu'à présent est celle d'une poudre d'hématite partiellement réduite en magnétite (figure IV.B.17.).

Cette poudre possède au départ une surface spécifique de $5 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui équivaut à des particules de $0,1 \mu$ environ de rayon. Elle a été réduite, par un courant gazeux $\text{CO} - \text{CO}_2$ à 5 % de CO , à 600°C , pendant 8 secondes. Ce laps de temps représente à peu près les $2/3$ du temps nécessaire à la réduction totale, ce qui correspond à une pénétration relative du front de réduction hématite-magnétite des $2/3$ du rayon de la particule $X = \frac{R_i}{R_0} = 0,35$. La réduction est stoppée par refroidissement de la poudre, hors de la zone chaude du four, sous courant réducteur.

En pratique, le temps, et donc le taux de réduction, ne sont pas connus avec une très grande précision, compte tenu de la durée de la montée en température (pendant laquelle la poudre ne se réduit pas encore) et de la durée de la descente en température (pendant laquelle la poudre peut encore se réduire). Par ailleurs, la poudre étant disposée en lit (aussi mince que possible) dans une nacelle, toutes les particules n'ont peut-être pas commencé à se réduire en même temps.

Cependant, nous pouvons observer sur la figure V.B.17. obtenue par microscopie électronique, avec un grossissement d'environ 60 000 fois, des particules, en cours de réduction, présentant un front de réduction hématite-magnétite concentrique à la particule de départ.

De plus, on peut remarquer que les particules sont sphériques, qu'elles possèdent pratiquement toutes le même rayon et que celui-ci correspond au rayon déterminé à partir de la surface spécifique.

** Travaux effectués au Laboratoire de Physico-Chimie Minérale, Université Catholique de Louvain, B - 1348 - Louvain-la-Neuve.

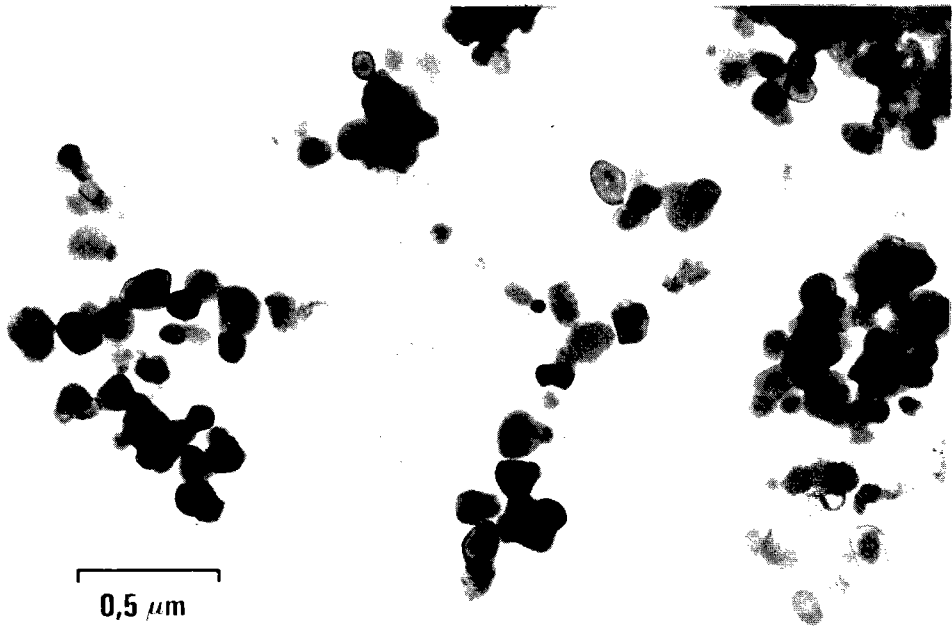


Figure V.B.17. : Observation microscopique d'une poudre
d'hématite partiellement réduite en magnétite.

V.B.2.- Mise en évidence de la variation de la surface spécifique de la magnétite fraîchement formée

Dans le chapitre précédent, les modèles multiparticulaires à zone réactionnelle étendue décrivent le comportement cinétique de la réaction double. En particulier, ces deux modèles expliquent l'accroissement de réactivité de la magnétite, lié essentiellement à l'augmentation de la surface réactive de celle-ci.

Par ailleurs, le traitement thermique qui s'effectue sur la magnétite fraîchement formée, conjointement à la réaction, doit modifier sensiblement les caractéristiques de la magnétite en cours de réduction.

L'augmentation puis l'évolution de la surface spécifique de la magnétite fraîchement formée par réduction d'hématite, sont mises en évidence par les expériences suivantes.

V.B.2.1.- Mesure de la surface spécifique de la magnétite après frittage in situ

Dans ce premier type d'expérience, la magnétite formée par la première réaction est conservée dans l'enceinte réactionnelle à la température de réaction pour lui permettre d'évoluer. Cette magnétite est ensuite réduite en wüstite.

L'évolution de la surface réactive de la magnétite est évaluée indirectement par des mesures du temps de la réaction magnétite-wüstite.

V.B.2.1.1.- Mode opératoire

Quatre échantillons d'une même poudre d'hématite, frittée initialement à 750°C pendant 8 heures, de surface spécifique égale à 3,6 m²/g, sont réduits en wüstite, dans les mêmes conditions de température (700°C) par un mélange gazeux CO-CO₂.

Le premier échantillon est réduit par un mélange à 50 % de CO, permettant la réaction double hématite-magnétite-wüstite. En procédant ainsi, la réduction magnétite-wüstite s'effectue sur une magnétite fraîchement formée.

Les trois autres échantillons sont, dans un premier temps, réduits entièrement en magnétite par un mélange à 10 % de CO. Puis, pour permettre l'évolution sans réaction de cette magnétite, la poudre est maintenue sous azote, à température, pendant un temps variable selon l'échantillon. Enfin, la magnétite est réduite en wüstite par un mélange à 50 % de CO, c'est-à-dire dans des conditions identiques à celles utilisées pour réduire le premier échantillon. Les temps, séparant la fin de la réaction hématite-magnétite du début de la réduction magnétite-wüstite, sont respectivement de 1/4 d'heure, 2 heures, 5 heures.

V.B.2.1.2.- Résultats

L'enregistrement des courbes thermogravimétriques permet de déterminer le t_{fc} de la réaction magnétite-wüstite (figure V.B.18. et tableau V.4.).

temps d'arrêt en h.	$t_{fc_{MW}}$ en s.	surface spécifique m^2/g
0 (réaction double)	320	6,47
1/4	490	4,25
2	620	3,35
5	1400	1,48

Tableau V.4. : Variation de $t_{fc_{MW}}$ et de la surface spécifique en fonction du temps de maintien en température.

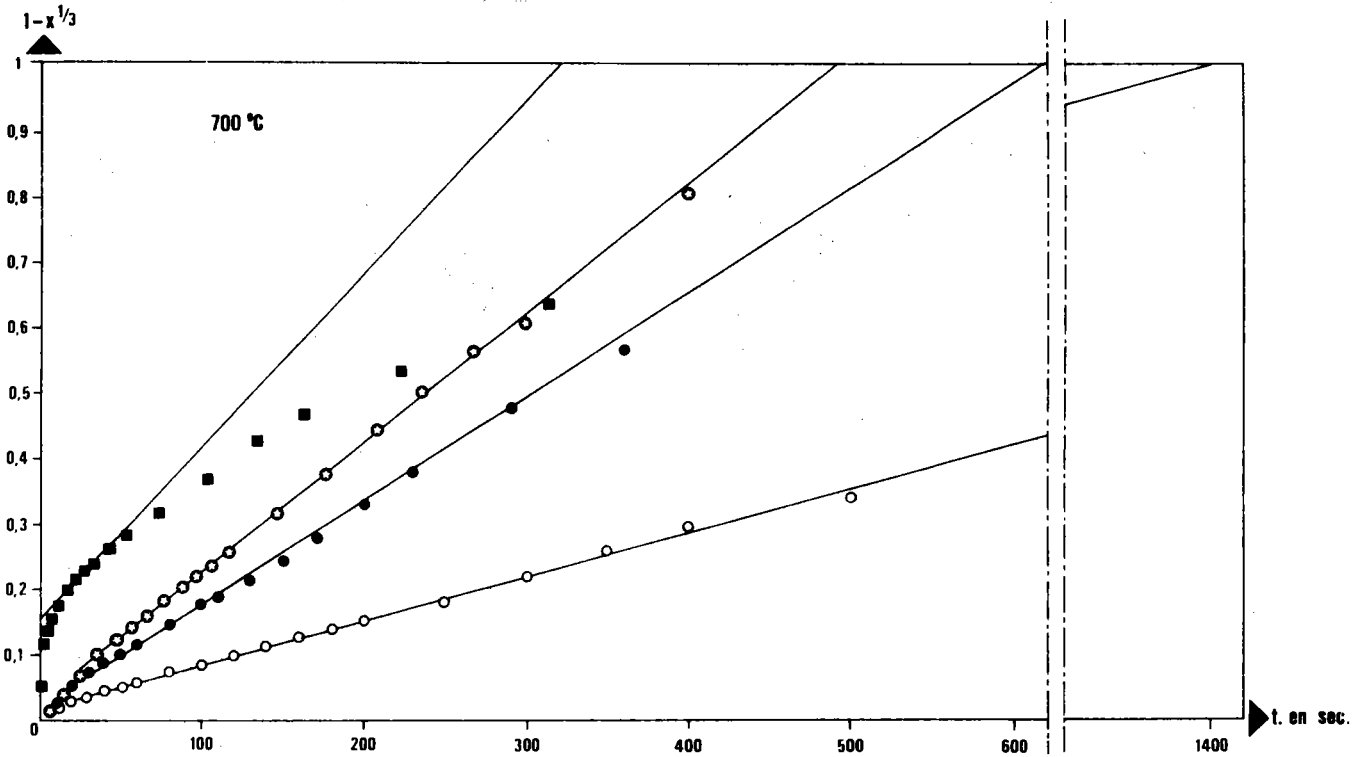


Figure V.B.18. : Détermination de t_{fc} de réductions magnétite-wüstite, se déroulant après frittage in situ.

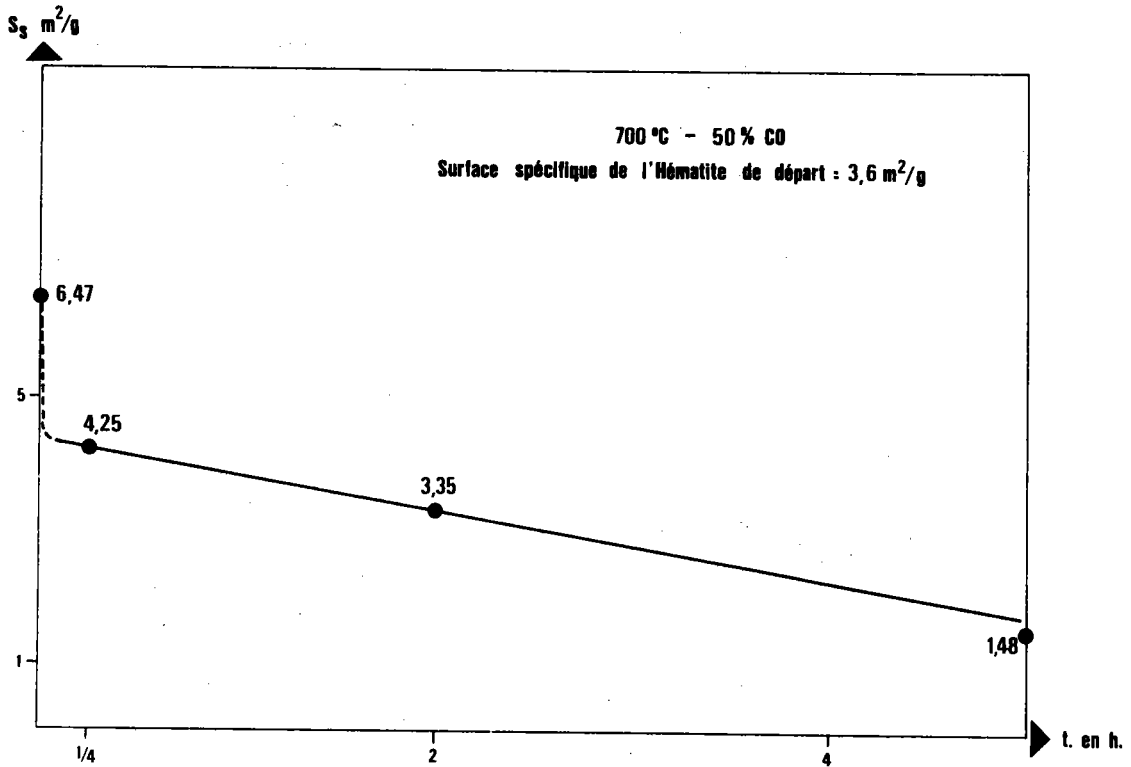


Figure V.B.19. : Variation de la surface spécifique d'une poudre de magnétite par traitement thermique dû à la réduction.

On remarque que les durées de réaction augmentent, ce qui indiquerait que la surface réactive de la magnétite a diminué si l'on considère que la réactivité intrinsèque de la magnétite n'a pas changé, ou, à l'inverse, que cette réactivité (due principalement à la quantité et à l'organisation des défauts) a diminué.

La figure V.B.19. représente la variation de la surface spécifique en fonction du temps d'arrêt, écoulé, entre les deux réductions si l'on suppose que la réactivité intrinsèque n'a pas varié. En effet, comme la réaction magnétite-wüstite évolue en régime chimique, la valeur de la surface réactive par unité de masse est donnée par la relation :

$$S = \frac{3 \text{ mg}}{t f c B (C_0 - C^*) d}$$

La constante B représente la réactivité intrinsèque de la magnétite. La valeur choisie pour cette constante est celle déterminée lors de l'étude de la réaction simple.

Si la réactivité intrinsèque n'a pas varié, la valeur de la surface spécifique de la magnétite, déterminée lorsque les deux réactions sont couplées, est plus importante que celle de l'hématite de départ. L'augmentation observée se fait dans le rapport de 1,8 fois. Cette valeur correspond au rapport Q_{HM} que nous avons étudié dans les chapitres précédents (fig.III.11)

Lorsque les deux réactions sont séparées dans le temps, la surface spécifique de la magnétite diminue. Ceci est tout à fait normal puisque la magnétite perturbée a le temps de se réorganiser avant la réduction magnétite-wüstite. La surface spécifique mesurée revient rapidement à une valeur proche de sa valeur initiale, puisque le retour à la surface spécifique initiale est déjà effectif au bout de 15 minutes.

Quand le temps d'arrêt, avec maintien en température, augmente, la surface spécifique continue de diminuer, ce qui peut être dû à un frittage intergranulaire.

Toutefois, la détermination de la surface spécifique nécessite l'utilisation de la constante B, déterminée par la vitesse d'avancement du front de réaction simple. Or, nous ne savons rien sur une modification éventuelle de cette constante B. Le seul moyen de déterminer une variation effective de la surface spécifique est d'utiliser une méthode de mesure directe.

C'est pourquoi nous avons réalisé l'expérience suivante.

V.B.2.2.- Mesure de la surface spécifique de la magnétite
fraîchement formée, par la méthode BET

V.B.2.2.1.- Mode opératoire

Une poudre d'hématite, disposée en lit large, est réduite en magnétite, dans un four horizontal, à 700°C par un mélange CO-CO₂ à 30 % de CO. La réduction est interrompue au bout d'un certain temps par trempe rapide de la poudre à la température de l'azote liquide. On mesure alors la surface spécifique de la magnétite obtenue.

L'opération est renouvelée plusieurs fois, avec des temps de réduction différents, permettant d'obtenir ainsi des poudres dont les caractéristiques après réduction doivent être différentes.

Cette manipulation a été réalisée sur deux poudres, de surfaces spécifiques respectivement égales à 3,6 et 1,10 m²/g. La première de ces poudres est celle que nous avons utilisée précédemment.

V.B.2.2.2.- Résultats

Les temps de réduction de chacune des poudres, ainsi que les surfaces spécifiques obtenues, mesurées par la méthode par absorption d'argon, sont groupés dans le tableau V.5. et sont reportés sur la figure V.B.20.

temps de réduction en s.	poudre $S_o = 3,6 \text{ m}^2/\text{g}$	poudre $S_o = 1,1 \text{ m}^2/\text{g}$
0	3,6	1,1
10	5,3	1,1
15	5,3	—
20	—	1,50
25	4,09	—
30	4,08	1,40
60	3,80	1,40
300	—	1,40
900	—	1,40

Tableau V.5. : Evolution de la surface spécifique de poudres de magnétite fraîchement réduite.

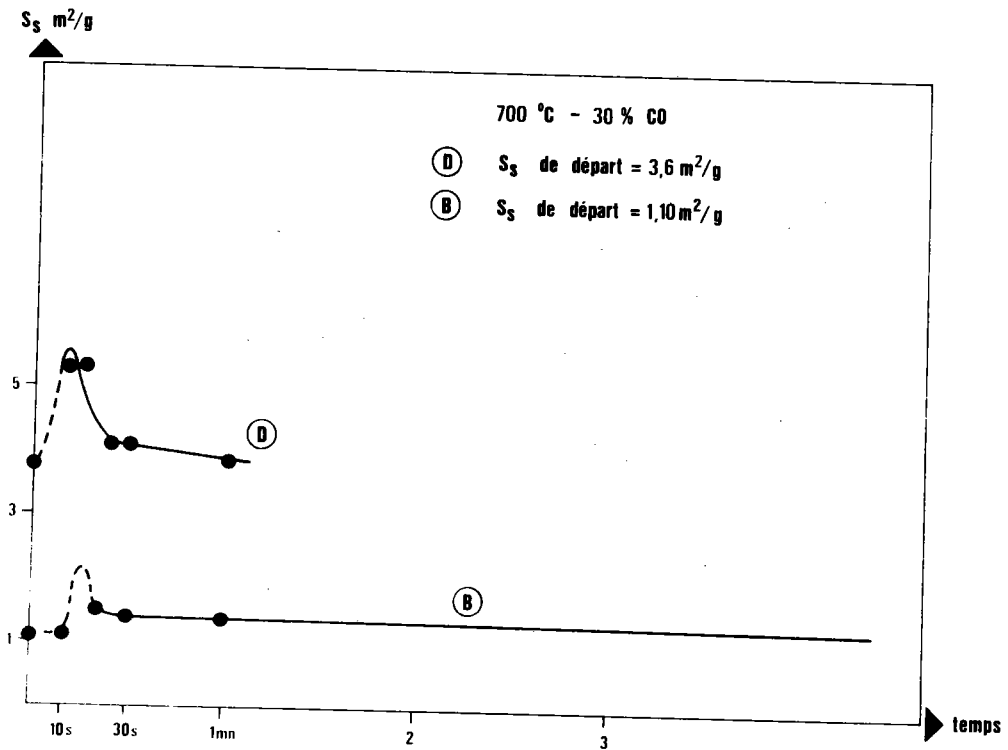


Figure V.B.20. : Variation de la surface spécifique de poudres de magnétite fraîchement formée.

La première mesure est effectuée après 10 secondes. Ces 10 secondes correspondent au temps de séjour de la poudre, à 700°C sous atmosphère réductrice, aux durées de transfert près (passage de la poudre de la zone froide à la zone chaude, puis de la zone chaude à la trempe). La valeur du temps de réduction est d'autant plus approximatif que le temps est court.

Pour la poudre de $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$, la durée de la réaction totale hématite-magnétite est de l'ordre de 6 secondes, la première mesure de surface correspondant déjà à de l'hématite entièrement réduite en magnétite. Les mesures suivantes traduisent l'évolution de cette magnétite.

On observe une augmentation rapide de la surface spécifique, suivie d'une diminution également rapide avec retour à une valeur proche de la valeur initiale.

Pour la surface de $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$, la durée de la réaction totale hématite-magnétite est de l'ordre de 20 secondes, c'est-à-dire que la première mesure effectuée après 10 secondes de séjour peut correspondre à une durée de réaction beaucoup plus faible. La surface que l'on mesure est celle d'un mélange constitué en grande partie d'hématite. Il n'est donc pas étonnant de trouver une surface voisine de l'hématite de départ.

Le reste de la courbe semble suivre une loi analogue à celle de l'échantillon précédent.

De cette expérience nous retiendrons tout d'abord que, lors de la réduction d'une poudre d'hématite en magnétite, la surface augmente effectivement et que cette augmentation peut être à l'origine de l'augmentation de la vitesse de la réaction magnétite-wüstite évoluant au sein d'une réaction double, et ce, indépendamment de toute variation de la constante B.

Ensuite, nous remarquerons que sous l'effet du traitement thermique, la poudre évolue et que sa surface spécifique décroît.

V.B.2.3.- Remarque

La loi cinétique de frittage de la magnétite, déterminée à l'annexe II, donne la variation de surface spécifique de la magnétite sous atmosphère réductrice en fonction du temps.

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} = Kt^{\frac{1}{n}}$$

où :

S_0 est la surface initiale de la poudre

S la surface après un temps de réduction t

K constante cinétique du frittage

n indice dépendant du mécanisme mis en jeu.

Elle permet, si l'on connaît la variation de surface en fonction du temps, de calculer la constante cinétique n du frittage.

Cette loi, appliquée aux données expérimentales du paragraphe V.B., à savoir :

$$S_0 = 6,47 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$S = 4,25 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$t = 15 \text{ mn.}$$

$$n = 1 \text{ à } 700^\circ\text{C}$$

$$\text{donne : } K = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-2} \cdot \text{g} \cdot \text{mn}^{-1}$$

La valeur de la constante ainsi calculée est très proche de la constante déterminée dans l'annexe II pour le frittage à 700°C ($K = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-2} \cdot \text{g} \cdot \text{mn}^{-1}$)

Cela confirme donc que les modifications des caractéristiques de la poudre en cours de réduction sont essentiellement dues au frittage de la magnétite.

V.B.2.4.- Conclusion

Cette série d'expériences mettant en évidence, d'une part la dégradation de l'oxyde après réduction, et, d'autre part une réorganisation de celui-ci au cours de la réaction, confirme les observations de nature cristallographique effectuées par HEIZMANN, BECKER, BARO/114/. Ces auteurs réduisent un monocristal d'hématite et mesurent la désorientation moyenne des cristallites de magnétite. Ils montrent, en particulier, que cette désorientation dépend de la température et du temps de séjour dans le réacteur, et émettent l'hypothèse suivante : "Cette réorganisation doit se produire progressivement pendant la réaction, de sorte que la magnétite la plus éloignée du front soit la mieux réorganisée".

L'étude de l'évolution des produits de réaction par des méthodes d'approches très différentes, conduit à des résultats concordants. Il ne fait donc aucun doute que le produit de la réaction possède des caractéristiques physicochimiques variables, fonctions des conditions mêmes de l'expérience, et par conséquent des conditions de fonctionnement des réacteurs industriels.

- V.C. - CONCLUSION -

Ce chapitre avait pour but de vérifier trois hypothèses formulées au cours des chapitres précédents, portant sur les points suivants :

- existence d'un interface réactionnel hématite-magnétite;
- existence de zones réactionnelles étendues dans lesquelles se déroulerait la réaction magnétite-wüstite;
- effet du traitement thermique en cours de réduction sur les caractéristiques du produit de réaction.

L'observation microscopique de cristaux et de poudres d'hématite partiellement réduits a permis de confirmer les deux premières hypothèses :

- la réaction hématite-magnétite se déroule bien sur un interface réactionnel parfaitement délimité;

- par contre les réactions magnétite-wüstite, wüstite-fer, s'effectuent dans des zones réactionnelles plus ou moins diffuses, et distinctes les unes des autres.

Nous avons pu également vérifier que le traitement thermique, inhérent à la réduction, fait évoluer les caractéristiques des produits de réaction en cours de réduction, masquant en partie les effets réels de la dégradation du matériau due à la réduction.

CHAPITRE - VI -

COMPARAISON DES RÉDUCTIONS PAR CO ET PAR H₂

RÉACTION HÉMATITE - MAGNÉTITE

RÉACTION MAGNÉTITE - WÜSTITE

RÉACTION HÉMATITE - MAGNÉTITE - WÜSTITE

CHAPITRE VI - COMPARAISON DES REDUCTIONS PAR CO ET PAR H₂

REACTION HEMATITE-MAGNETITE

REACTION MAGNETITE- WÜSTITE

REACTION HEMATITE-MAGNETITE-WÜSTITE

<u>VI.1.- Comparaison de la réduction hématite-magnétite par CO</u> <u>et par H₂ en régime chimique.....</u>	193
<u>VI.2.- Comparaison de la réduction magnétite-wüstite par CO</u> <u>et par H₂ en régime chimique.....</u>	194
<u>VI.3.- Comparaison de la réduction double hématite-magnétite-</u> <u>wüstite par CO et par H₂ en régime chimique.....</u>	198
<u>VI.4.- Conclusion.....</u>	204

Les résultats qui viennent d'être présentés ne concernent, rappelons-le, que les réductions effectuées avec des mélanges gazeux réducteurs CO-CO₂.

Les poudres que nous avons utilisées ont, par ailleurs, été réduites, en utilisant comme gaz réducteur des mélanges de H₂-H₂O / 62,74 /. Il est donc tout à fait intéressant de rapprocher les résultats obtenus dans les deux cas.

Nous commencerons cette comparaison en mettant en parallèle, d'une part les travaux obtenus par HEIZMANN /60-61/ et, d'autre part par J. BESSIERES /62/ portant chacun sur la réduction hématite-magnétite.

VI.1.- COMPARAISON DE LA REDUCTION HEMATITE-MAGNETITE PAR CO ET PAR H₂ EN REGIME CHIMIQUE

De la comparaison des résultats de ces deux auteurs, nous pouvons déduire que :

a) La réaction évolue toujours en régime chimique au cours de la réduction par l'hydrogène. Avec le monoxyde de carbone, le régime chimique pur est observé avec des poudres dont la surface spécifique est supérieure à 1 m²/g. Pour des surfaces spécifiques inférieures, la réduction par l'oxyde de carbone est perturbée par la diffusion.

Ce fait pourrait se justifier par la diffusivité de l'hydrogène dans la couche réduite plus élevée que celle de l'oxyde de carbone.

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.

b) L'ordre de la réaction chimique est toujours égal à 1 dans la réduction par l'oxyde de carbone, tandis qu'il est égal à 2, excepté pour des poudres de grande surface spécifique (> 5 m²/g) dans le cas de l'hydrogène.

c) Les énergies d'activation sont très différentes :

$$\Delta E_{CO} = 8\ 000 \text{ cal/mole} \quad (= 33 \text{ kJ/mole})$$

$$\Delta E_{H_2 \text{ 1er ordre}} = 22\ 000 \text{ cal/mole} \quad (= 92 \text{ kJ/mole})$$

$$\Delta E_{H_2 \text{ 2ème ordre}} = 32\ 000 \text{ cal/mole} \quad (= 134 \text{ kJ/mole})$$

Les ordres des réactions de réduction par l'oxyde de carbone et par l'hydrogène étant généralement différents, nous avons comparé les vitesses de progression des fronts réactionnels.

Les variations de ces vitesses en fonction de la température et de la concentration sont représentées sur la figure VI.1. Sur ce diagramme est tracée la courbe d'égalité des vitesses de réaction à concentration égale.

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. En revanche, quand la réaction avec l'hydrogène est du second ordre, la température à partir de laquelle l'hydrogène devient le réducteur le plus efficace n'est plus constante et augmente lorsque la composition du mélange réducteur 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.

VI.2. - COMPARAISON DE LA REDUCTION MAGNETITE-WÜSTITE EN REGIME CHIMIQUE PAR CO ET PAR H₂

La comparaison des cinétiques de réduction de la réaction magnétite-wüstite par le monoxyde de carbone d'une part, et l'hydrogène d'autre part, fait apparaître que dans l'un ou l'autre cas :

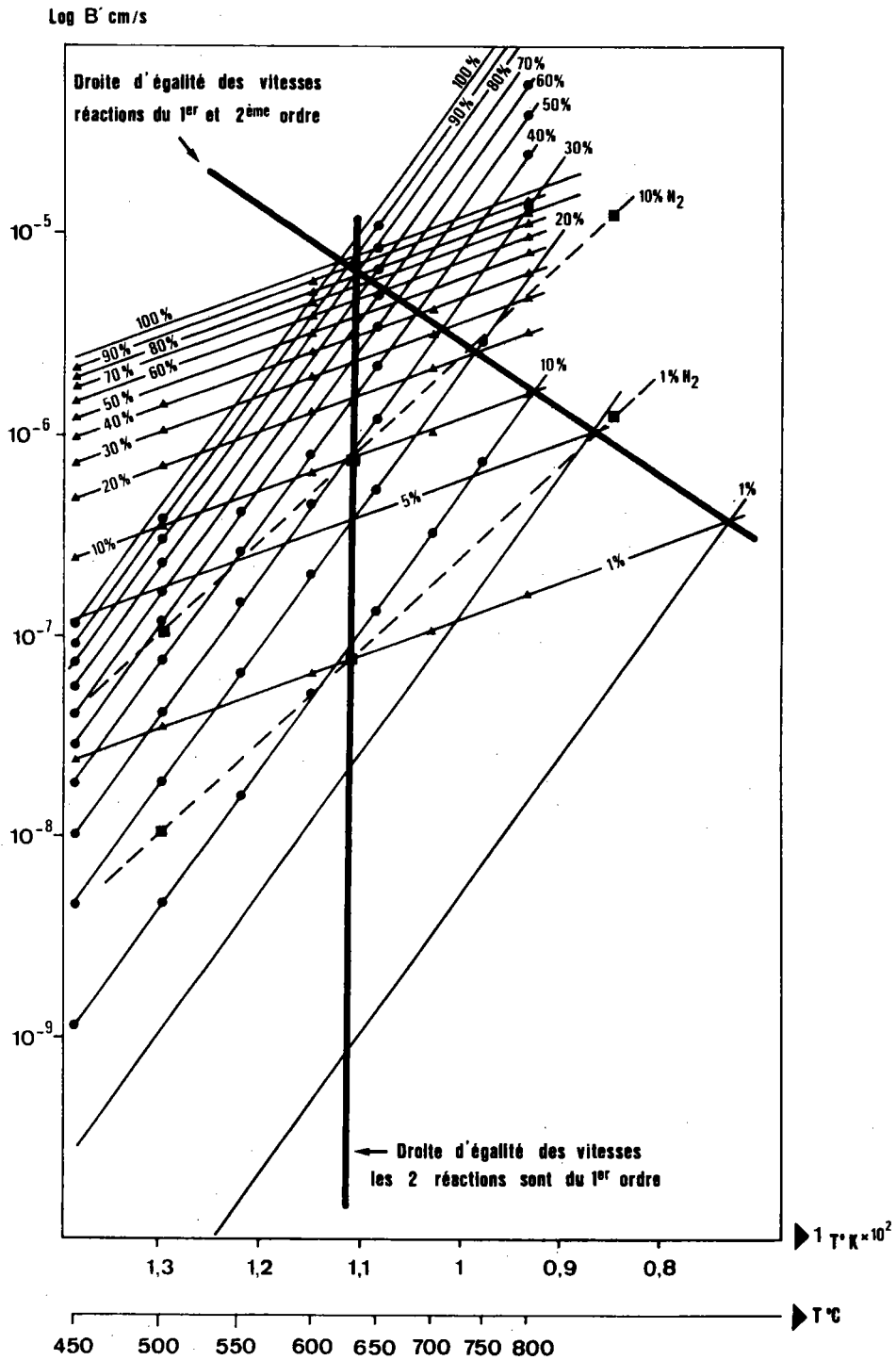


Figure VI.1. : Variation des vitesses de la réaction hématite-magnétite en fonction de la température et de la concentration.

- Réduction par le mélange H₂/H₂O lorsque la réaction est du deuxième ordre.
- Réduction par le mélange H₂/H₂O lorsque la réaction est du premier ordre.
- ▲ Réduction par le mélange CO/CO₂ (réaction du premier ordre).

a) La vitesse de réduction dépend de la concentration des gaz réducteurs, de la surface spécifique de la poudre réduite, et de la température.

b) Pour des surfaces spécifiques supérieures à $1 \text{ m}^2/\text{g}$, la réaction se fait essentiellement en régime chimique. Avec des surfaces inférieures à $1 \text{ m}^2/\text{g}$, la réduction est perturbée par la diffusion.

c) La constante de vitesse suit la loi d'Arrhenius :

$$k_{\text{MW}} = k_{0\text{MW}} e^{-\frac{\Delta E_{\text{MW}}}{RT}}$$

d) Les énergies d'activation sont différentes bien que voisines

$$k_{0\text{CO}/\text{CO}_2} = 2,27 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{s}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

$$\Delta E_{\text{CO}/\text{CO}_2} = 25\,500 \text{ cal/mole} \quad (= 107 \text{ kJ/mole})$$

et

$$k_{0\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ mole s}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

$$\Delta E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}} = 20\,000 \text{ cal/mole} \quad (= 84 \text{ kJ/mole})$$

Les constantes d'avancement du front de réaction en fonction de la température et selon le gaz utilisé sont tracées sur la même figure VI.2. Ces constantes sont données pour divers potentiels réducteurs $(\text{CO} - C_{\text{MW}}^*)_{\text{H}_2}$.

La droite d'égalité des vitesses délimite sur le diagramme deux zones. Le monoxyde de carbone, à potentiel réducteur gazeux identique, est le réducteur le plus efficace pour des températures supérieures à 725°C . En deçà de cette température, l'hydrogène est meilleur.

En fait, les concentrations à l'équilibre magnétite-wüstite ne sont pas les mêmes pour l'hydrogène et le monoxyde de carbone, et une même concentration gazeuse extérieure ne conduit pas obligatoirement à un même potentiel réducteur actif.

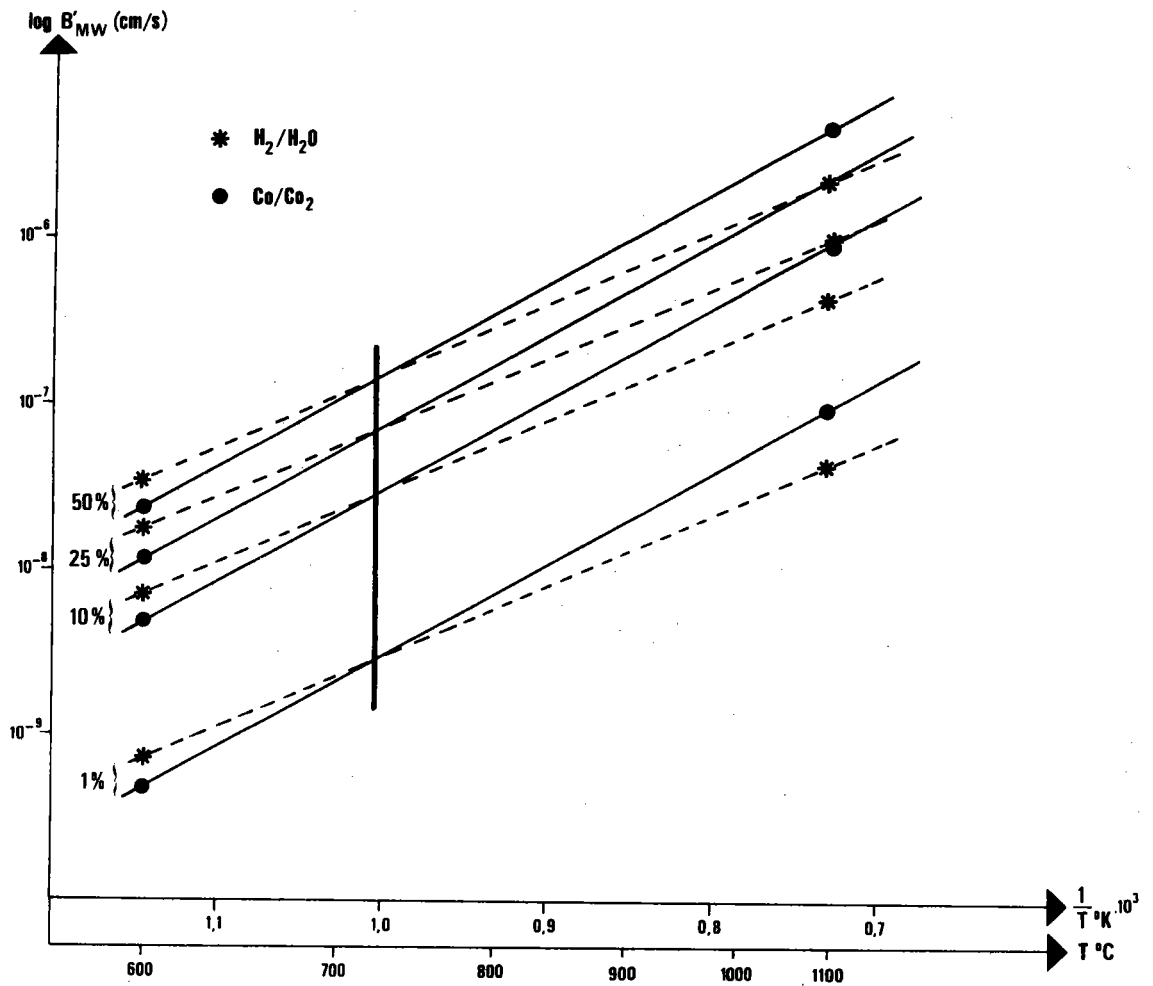


Figure VI.2. : Variation des vitesses de la réaction magnétite-wüstite en fonction de la température et de la concentration.

- * Réduction par le mélange H₂/H₂O
- Réduction par le mélange CO/CO₂

Si l'on veut comparer les vitesses de réduction par CO et par H₂ pour une même concentration Co, il faut alors se référer aux diagrammes d'équilibre fer-oxygène avec le monoxyde de carbone d'une part, avec l'hydrogène d'autre part. Ces derniers ont été reportés sur une même figure (VI.3.). La comparaison se fera dans le domaine d'existence de la wüstite commun aux deux diagrammes.

Nous avons tracé la courbe d'égalité des vitesses, AC, qui correspond en fait à la relation :

$$B'_{CO} (C_o - C_{CO}^*) = B'_{H_2} (C_o - C_{H_2}^*)$$

Cette courbe permet alors de déterminer les domaines de concentration gazeuse favorable à la réduction par l'un ou l'autre gaz. D'une manière générale, pour une même concentration gazeuse, la réaction magnétite-wüstite se fait plus rapidement avec le monoxyde de carbone. La zone hachurée de la figure VI.3. correspond au domaine où le monoxyde de carbone est le plus performant, et ceci uniquement lorsque les réactions ne sont pas perturbées par la diffusion. On remarque que l'oxyde de carbone est le plus efficace dans la majeure partie du diagramme hormis aux basses concentrations et hautes températures (triangle ABC).

VI.3.- COMPARAISON DE LA REDUCTION DOUBLE HEMATITE-MAGNETITE-WÜSTITE EN REGIME CHIMIQUE PAR CO ET PAR H₂

Lorsque l'on travaille dans des conditions opératoires analogues, les effets mutuels du couplage des réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite se retrouvent dans l'un ou l'autre cas.

a) Lorsque la vitesse de la réaction magnétite-wüstite est rapide :

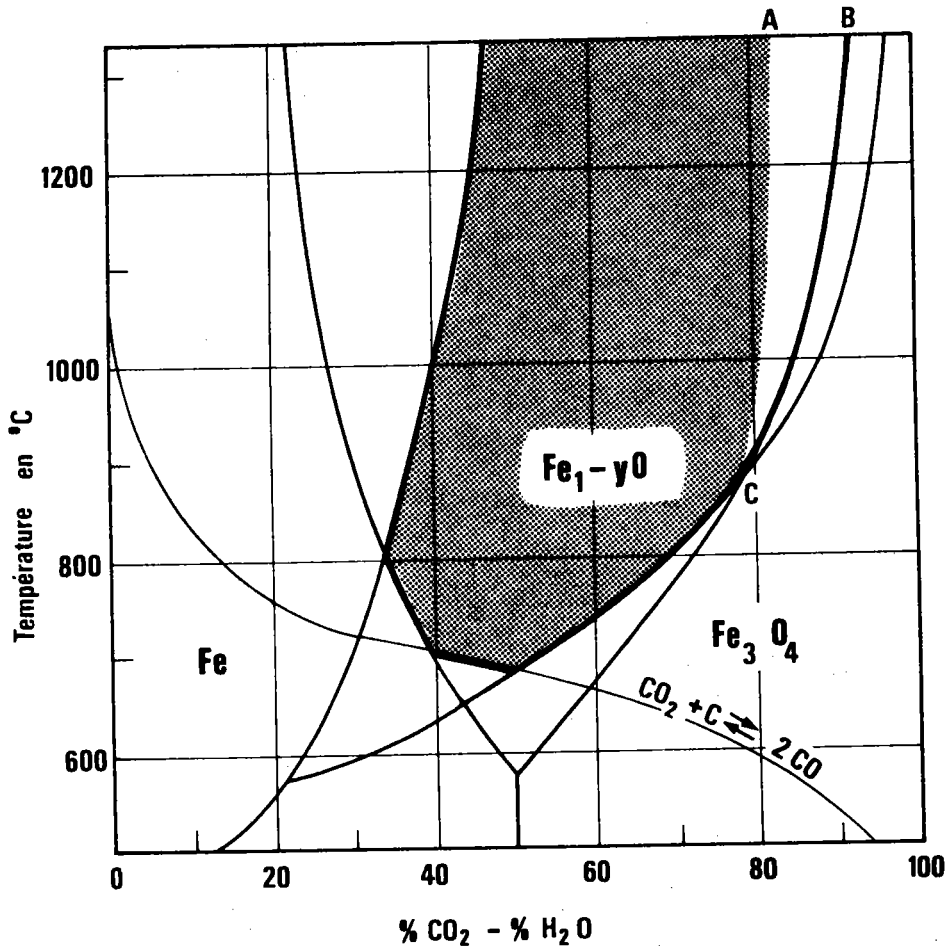
$$Q_{HM} < 1 \quad \text{et} \quad Q_{MW} = 1$$

b) Lorsque la vitesse de la réaction magnétite-wüstite est faible :

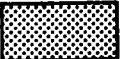
$$Q_{HM} = 1 \quad \text{et} \quad Q_{MW} > 1$$

c) Pour les vitesses de réaction moyennes :

$$Q_{HM} < 1 \quad \text{et} \quad Q_{MW} > 1$$



Diagrammes d'équilibre fer-oxygène $\left\{ \begin{array}{l} H_2/H_2O \\ CO/CO_2 \end{array} \right.$

Figure VI.3. : Conditions favorables à la réduction magnétite-wüstite par CO/CO₂. 

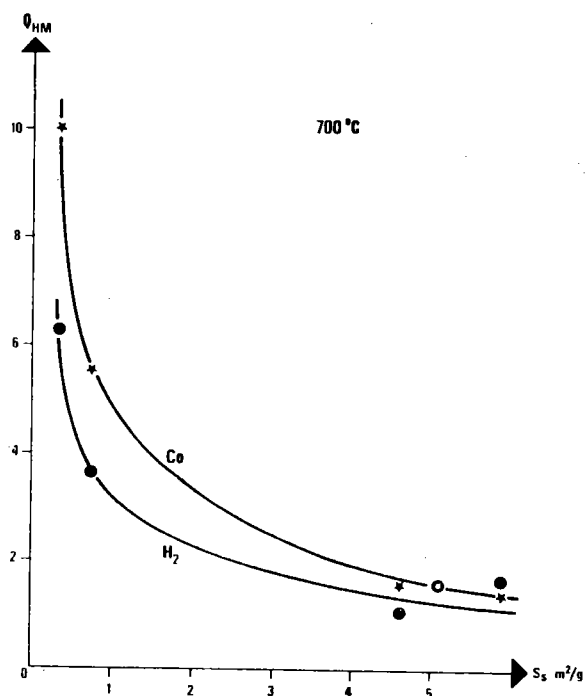


Figure VI.4. : Comparaison des rapports $(Q_{HM})_{CO}$ et $(Q_{HM})_{H_2}$ en fonction de la surface spécifique.

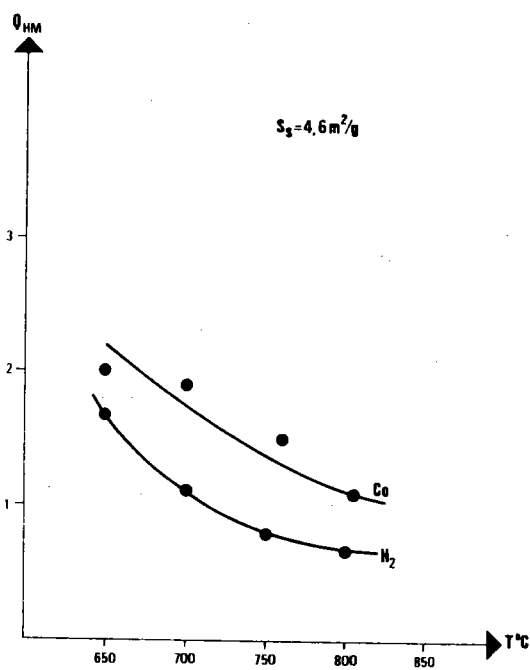


Figure VI.5. : Comparaison des rapports $(Q_{HM})_{CO}$ et $(Q_{HM})_{H_2}$ en fonction de la température.

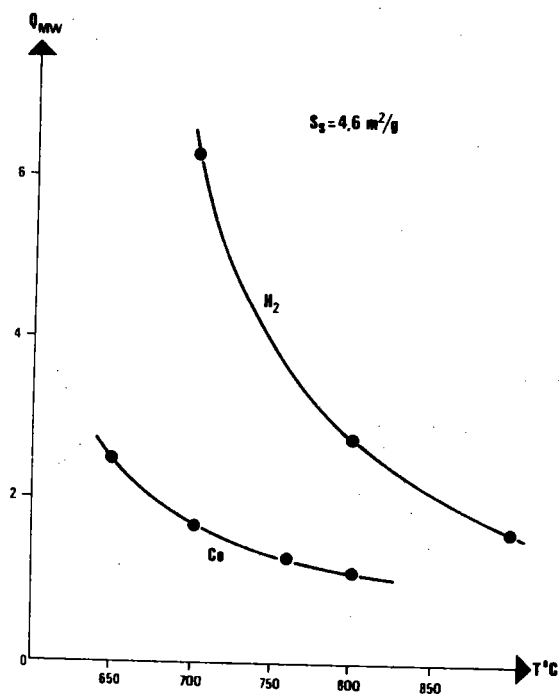


Figure VI.6. : Comparaison des rapports $(Q_{MW})_{CO}$ et $(Q_{MW})_{H_2}$ en fonction de la surface spécifique.

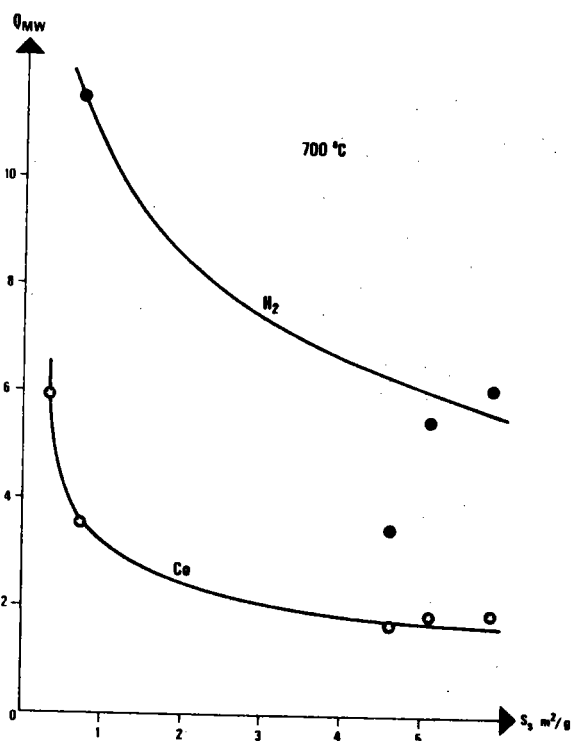
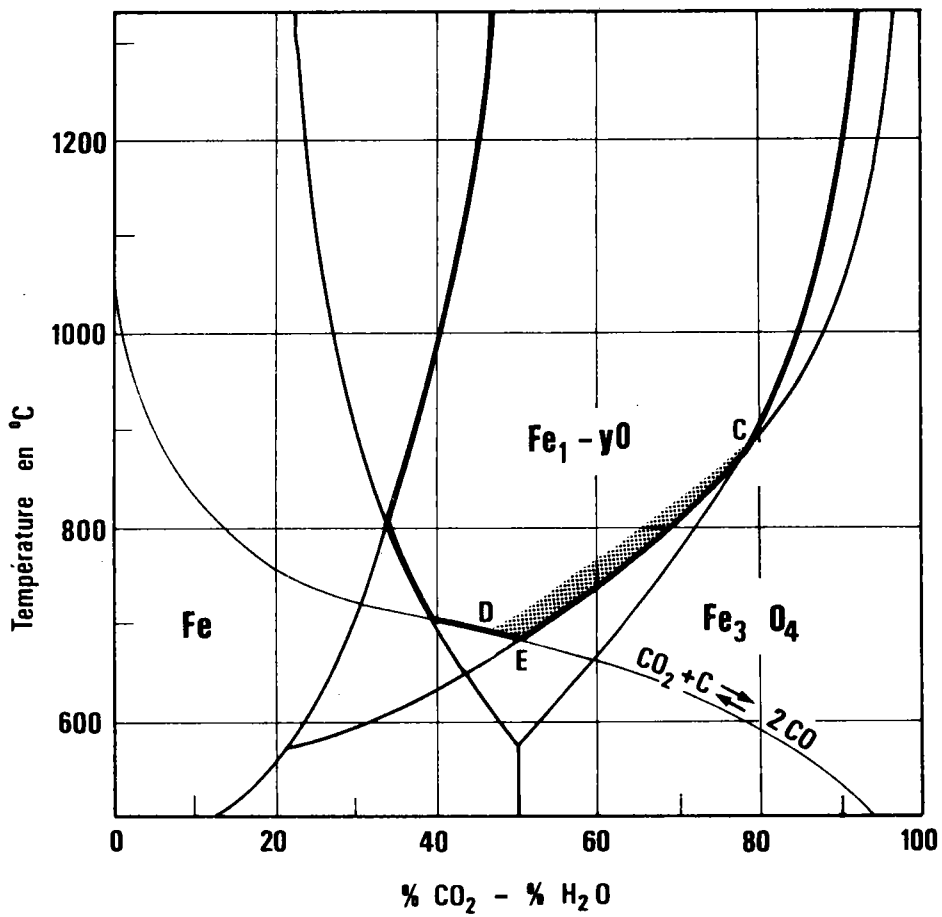



Figure VI.7. : Comparaison des rapports $(Q_{MW})_{CO}$ et $(Q_{MW})_{H_2}$ en fonction de la température.



Diagrammes d'équilibre fer-oxygène $\left\{ \begin{array}{l} H_2/H_2O \\ CO/CO_2 \end{array} \right.$

Figure VI.8. : Conditions favorables à la réduction hématite-magnétite-wüstite par CO/CO₂. 

On remarquera que les rapports Q_{HM} et Q_{MW} évoluent de façons analogues en fonction des paramètres de la réaction, figures VI.4., VI.5., VI.6. et VI.7. D'une manière générale, les rapports Q_{HM} prennent à peu près les mêmes valeurs tandis que le rapport Q_{MW} est plus important lorsque l'on travaille avec l'hydrogène (dans les mêmes conditions de température et de surface spécifique). A 700°C, l'augmentation de vitesse est environ 3 fois plus importante avec l'hydrogène qu'avec le monoxyde de carbone.

A partir de ces données, il est possible de corriger la figure VI.3. du paragraphe précédent et d'élargir le domaine favorable à l'emploi de l'hydrogène pour la réaction double hématite-magnétite-wüstite (fig. VI.8.).

Contrairement à la figure VI.3., on remarque que le fait de coupler les réactions favorise les performances de l'hydrogène. En effet, la quasi totalité de la zone commune des diagrammes, hormis le triangle CDE, correspond à une réaction double hématite-wüstite plus rapide avec l'hydrogène qu'avec le monoxyde de carbone.

Ce phénomène est particulièrement dû au facteur de couplage Q_{MW} très élevé dans le cas de l'hydrogène.

VI.4. - CONCLUSION

La comparaison des réductions simples hématite-magnétite et magnétite-wüstite, et de la réduction double hématite-magnétite-wüstite par le monoxyde de carbone et par l'hydrogène, axée plus particulièrement sur l'efficacité relative de ces gaz réducteurs, montre que :

a) l'hydrogène est plus efficace dans la réaction hématite-magnétite au-dessus de 625°C, lorsque la réaction est du premier ordre, c'est-à-dire des poudres de surface spécifique supérieure à 5 m²/g. Avec des surfaces spécifiques plus petites, la réaction par l'hydrogène est du second ordre et la température à partir de laquelle l'hydrogène devient le réducteur le plus efficace varie avec la composition du mélange réducteur;

b) par contre, pour la réaction magnétite-wüstite, le monoxyde de carbone est généralement le plus efficace, à concentration gazeuse identique, sauf à des températures supérieures à 875°C pour de faibles concentrations (inférieures à environ 20 % de CO).

c) Lorsque les réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite sont couplées au sein de la réaction double hématite-wüstite, l'hydrogène redevient le gaz réducteur le plus performant, sauf à des températures inférieures à 875°C et pour les concentrations gazeuses les plus faibles.

CONCLUSION GENERALE

- CONCLUSION GENERALE -

L'étude que nous venons de présenter porte sur la réduction double hématite-magnétite-wüstite par l'oxyde de carbone.

La cinétique des réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite, évoluant simultanément comparée à la cinétique de ces réactions lorsqu'elles se déroulent seules, indique qu'il y a un couplage entre ces deux réactions.

En effet,

- la réaction hématite-magnétite est ralentie par la présence de la réaction magnétite-wüstite,

- la réaction magnétite-wüstite est accélérée par la réaction hématite-magnétite.

Jusqu'à présent, la cinétique d'une réaction était principalement étudiée en fonction des conditions expérimentales et surtout des caractéristiques initiales du matériau (impuretés, défauts, surface, etc...).

Ce travail a mis en évidence que les caractéristiques du matériau et des produits de réaction évoluent en même temps que la réaction elle-même. Il en résulte, de ce fait, que la cinétique des réactions est grandement affectée par ces évolutions.

Le couplage de réactions ou plus généralement de processus est une notion récente à laquelle les cinéticiens attachent de plus en plus d'importance car son intervention conditionne la réactivité tout autant que le matériau initial et les conditions opératoires.

Ainsi, la première réaction chimique fait apparaître une nouvelle phase, la magnétite ; "l'incohérence" cristalline entre les deux phases induit des tensions mécaniques qui, d'une part pourront être génératrices de défaut dans la phase "mère", et d'autre part conduiront à un produit de réaction aux caractéristiques spécifiques (texture, microporosités,

fissures, défauts, etc...). A ce phénomène simultanément à la première réaction chimique peuvent s'en greffer bien d'autres, comme le frittage des produits de réaction par exemple, si la température est suffisante.

La réactivité, de la seconde réaction est donc fonction des caractéristiques évolutives de la magnétite formée par la première réaction, de celles de la wüstite que cette réaction produit (phénomène que nous n'avons pas abordé), mais aussi de la "dynamique" des deux réactions, c'est-à-dire de leur localisation dans l'espace et dans le temps.

La vitesse de ces réactions chimiques intègre la globalité des phénomènes qui sont simultanés aux réactions. Certains n'auront pas d'influence notable, d'autres, par contre, participeront très activement à la réactivité, de façon bénéfique ou néfaste.

Dans cette réaction double, nous avons pu détecter et confirmer la présence de plusieurs processus simultanés aux réactions :

- la dégradation du matériau lors du changement de phase,
- le frittage et la réorganisation de la magnétite (et certainement celui de la wüstite).

Ces phénomènes modifient sensiblement le cours de la réaction double. Sont-ils eux même influencés par la présence des deux réactions ? Sont-ils les seuls ?

Il est donc nécessaire pour maîtriser encore mieux la cinétique de la réaction double de connaître les phénomènes simultanés aux réactions, leur évolution et leur influence réciproque. Ceci permettrait dans la mesure du possible d'amplifier l'action bénéfique de certains phénomènes, par rapport à l'action indésirable d'autres.

ANNEXE - I -

RÉGIME DIFFUSIONNEL

Lorsque les transports de matière dans la couche réduite se font par diffusion, ils obéissent à la loi de FICK

$$J = - D \frac{dC}{dR}$$

et

$$Q = - 4\pi R^2 D \frac{dC}{dR}$$

J est le flux de matière, D le coefficient de diffusion et Q la quantité de matière par unité de temps.

Soient C_0 la concentration du gaz extérieurement à la sphère de rayon R_0 et C_i la concentration du gaz à l'interface réactionnel du rayon R_i .

Par intégration à la loi de Fick entre R_0 et R_i on obtient la vitesse de diffusion en fonction de R_i

$$- \frac{dx}{dt} \Delta P_{tot} = \frac{4\pi R_0 \cdot R_i}{R_0 - R_i} D (C_0 - C_i)$$

Par intégration de cette expression, on obtient la loi cinétique

$$1 - 3X^{2/3} + 2X = \frac{6 D (C_0 - C_i)}{R_0^2 m_0 q} \cdot t$$

Dans le cas où la concentration gazeuse à l'interface C_i est égale à la concentration gazeuse correspondant à l'équilibre du gaz avec les produits de réaction, on définit le régime de diffusion pur.

Lorsque la réaction évolue totalement en régime diffusionnel pur, le temps nécessaire à l'obtention de la réduction totale sera

$$t_{fD} = \frac{R_0^2 m_0 q}{6 D (C_0 - C^*)}$$

et la loi cinétique en régime de diffusion pur s'écrira

$$1 - 3X^{2/3} + 2X = \frac{t}{t_{fD}}$$

La vitesse de la réaction en régime de diffusion pur aura pour valeur

$$V_D = \frac{X^{1/3}}{2 t_{fD} (1 - X^{1/3})} \Delta P_{tot} \quad (A.1.)$$

ANNEXE - II -

ÉTUDE DE LA VARIATION DES SURFACES SPÉCIFIQUES
AU COURS DU FRITTAGE DE LA MAGNÉTITE

<u>ANNEXE II - ETUDE DE LA VARIATION DES SURFACES SPECIFIQUES AU COURS DU</u>	
<u>FRITTAGE DE LA MAGNETITE.....</u>	213
<u>I.- Mode opératoire.....</u>	218
<u>II.- Détermination de la loi de frittage. Détermination des</u>	
<u>constantes de la loi de frittage.....</u>	220

L'évolution de la poudre de magnétite fraîchement formée par réduction de l'hématite, a été mise en évidence au cours du chapitre V. Il a été montré que, dans un premier temps, suite à la réduction, la surface réactive de la poudre augmente. Puis, rapidement, on observe une diminution de la surface réactive que l'on attribue au frittage dû au traitement thermique qui s'effectue sur la magnétite.

L'interprétation de ce phénomène peut être confirmée en comparant les données cinétiques obtenues au cours de ces expériences avec les données cinétiques propres au frittage de la magnétite.

Or, dans l'importante littérature concernant le frittage, nous trouvons peu de choses concernant la magnétite. Récemment, YAN /117/ s'est intéressé à ce problème et a étudié l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la croissance par frittage des grains de magnétite. Les particules de départ présentent une surface spécifique de $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (donc comparable à celle de nos poudres) et sont frittées, après compactage, à des températures de $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ sous mélange gazeux $\text{CO} - \text{CO}_2$.

Du fait du compactage, nous ne pouvons utiliser ces résultats puisque aucune action mécanique n'est exercée sur nos poudres avant, et, a fortiori, pendant la réduction. De plus, les températures auxquelles nous avons travaillé sont plus basses que celles annoncées par cet auteur.

Par contre, l'explication théorique des différents phénomènes exposée par plusieurs auteurs /118 à 124/ est plus intéressante. Les lois données par ces derniers sont rassemblées dans le tableau A.II.1. Elles traduisent la croissance du rayon Y du pont qui se forme entre les particules. L'indice n représente la proportionnalité entre le rayon et le temps.

Dans cette annexe nous présentons l'étude systématique de l'évolution d'une poudre de magnétite au cours du frittage, sous CO/CO_2 , en fonction du temps et de la température, et nous déterminons les constantes cinétiques propres au frittage.

MECANISME	Lois de croissance du rayon du pont	n
Ecoulement visqueux	$\frac{Y^2}{R} = \frac{3 \gamma}{n} \cdot t = K_1 \cdot t$	2
Evaporation-condensation	$\frac{Y^3}{R} = \left[\frac{3m\gamma\Gamma P_0}{dT} \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \right] \cdot t = K_2 \cdot t$	3
Diffusion en volume	$\frac{Y^5}{R^2} = \left(20\pi \frac{\gamma\Gamma D_V}{kT} \right) \cdot t = K_3 \cdot t$	5
Diffusion intergranulaire	$\frac{Y^6}{R^2} = \left(\frac{96\gamma\Gamma D_J \delta_J}{kT} \right) \cdot t = K_5 \cdot t$	6
Diffusion en surface	$\frac{Y^7}{R^3} = \left(\frac{56\gamma\Gamma D_S \delta_S}{kT} \right) \cdot t = K_4 \cdot t$	7

Tableau A.II.1. : Mécanismes et lois de croissance rencontrés lors du frittage.

I.- MODE OPERATOIRE

La poudre de départ est une poudre d'hématite obtenue comme il est indiqué au chapitre II. Après passage au tamis de 0,50 mm, cette poudre est déshydratée à une température supérieure à 110°C pendant 2 heures. La surface spécifique de cette poudre, mesurée à l'argon, est trouvée égale à 69 m²/g.

Environ 20 grammes de cette poudre d'hématite sont réduits pendant 1/4 d'heure par un mélange gazeux CO - CO₂ à 10 % de CO, à une température de 600°C, température inférieure (ou au moins égale) à la température des

traitements ultérieurs. Pour cette réduction la poudre d'hématite est dispersée en lit large, dans un creuset en inox que l'on dépose dans la partie froide d'un tube réacteur horizontal. Le creuset n'est introduit dans la partie chaude du four qu'après circulation des gaz réducteurs. Après réduction, le creuset est ramené en zone froide où la poudre se refroidit sous courant réducteur.

Cette opération est effectuée sur quatre fractions de poudre d'hématite. Les surfaces spécifiques des diverses fractions de magnétite obtenues sont mesurées et sont pratiquement identiques. Les fractions sont alors intimement mélangées et la poudre de magnétite finalement obtenue présente une surface spécifique de $10,0 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le frittage est effectué sur des masses équivalentes, voisines de 1g, prélevées sur la poudre de magnétite, et introduites dans une nacelle en quartz. Aucune contrainte mécanique n'est appliquée à nos échantillons avant, pendant, ou après frittage.

La gamme de températures explorées correspond à peu près à l'éventail utilisé lors de nos réductions et couvre de 50 en 50°C l'intervalle compris entre 600 et 900°C.

Le traitement thermique, à même température, est effectué pendant sept temps différents allant du quart d'heure à 5 heures.

Le frittage se fait sous courant gazeux $\text{CO} - \text{CO}_2$ à 10 % de CO . Deux minutes avant la fin du temps de frittage, le mélange gazeux est remplacé par un courant d'azote, ce qui permet l'installation, en bas du tube laboratoire, d'un piège à azote liquide. Les nacelles sont descendues dans le piège où elles sont maintenues pendant deux minutes avant d'être sorties.

Les surfaces spécifiques des divers échantillons sont alors mesurées par absorption d'argon.

Nous pouvons suivre l'évolution de la surface spécifique de la magnétite initiale, d'une part en fonction du temps, d'autre part en fonction de la température. Les mesures sont rassemblées dans la figure A.II.1.

II.- DETERMINATION DE LA LOI DE FRITTAGE

DETERMINATION DES CONSTANTES DE LA LOI DE FRITTAGE

Au cours du frittage, l'association de particules de rayon moyen R_0 conduit à une augmentation de la valeur du rayon moyen R qui sera donc supérieur à R_0 . Par conséquent une poudre, dont la surface spécifique de départ est S_0 , voit, après un certain temps de frittage, sa surface spécifique passer à une valeur S inférieure à S_0 .

Pour déterminer la loi expérimentale de variation de la surface spécifique en fonction du temps, nous avons porté, figure A.II.2., les valeurs de $\log \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} \right)$ en fonction de $\log t$.

Ces courbes sont constituées de deux portions de droite. Chacune d'elles est représentative d'une variation linéaire de la fonction $\log \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} \right)$ en fonction de $\log t$, qui peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} = Kt^{1/n} \quad (\text{A.2.1.})$$

avec des paramètres K et n , changeant au cours de l'évolution du frittage.

K est une constante dépendant de la température, et n une constante dépendant du mécanisme de frittage mis en jeu.

L'expression logarithmique de la relation (A.2.2.) :

$$\log \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} \right) = \frac{1}{n} \log t + Cte \quad (\text{A.2.2.})$$

montre que la pente des droites est égale à $\frac{1}{n}$, permettant ainsi de déterminer la constante n .

Les différentes valeurs de n sont indiquées dans le tableau A.II.2.

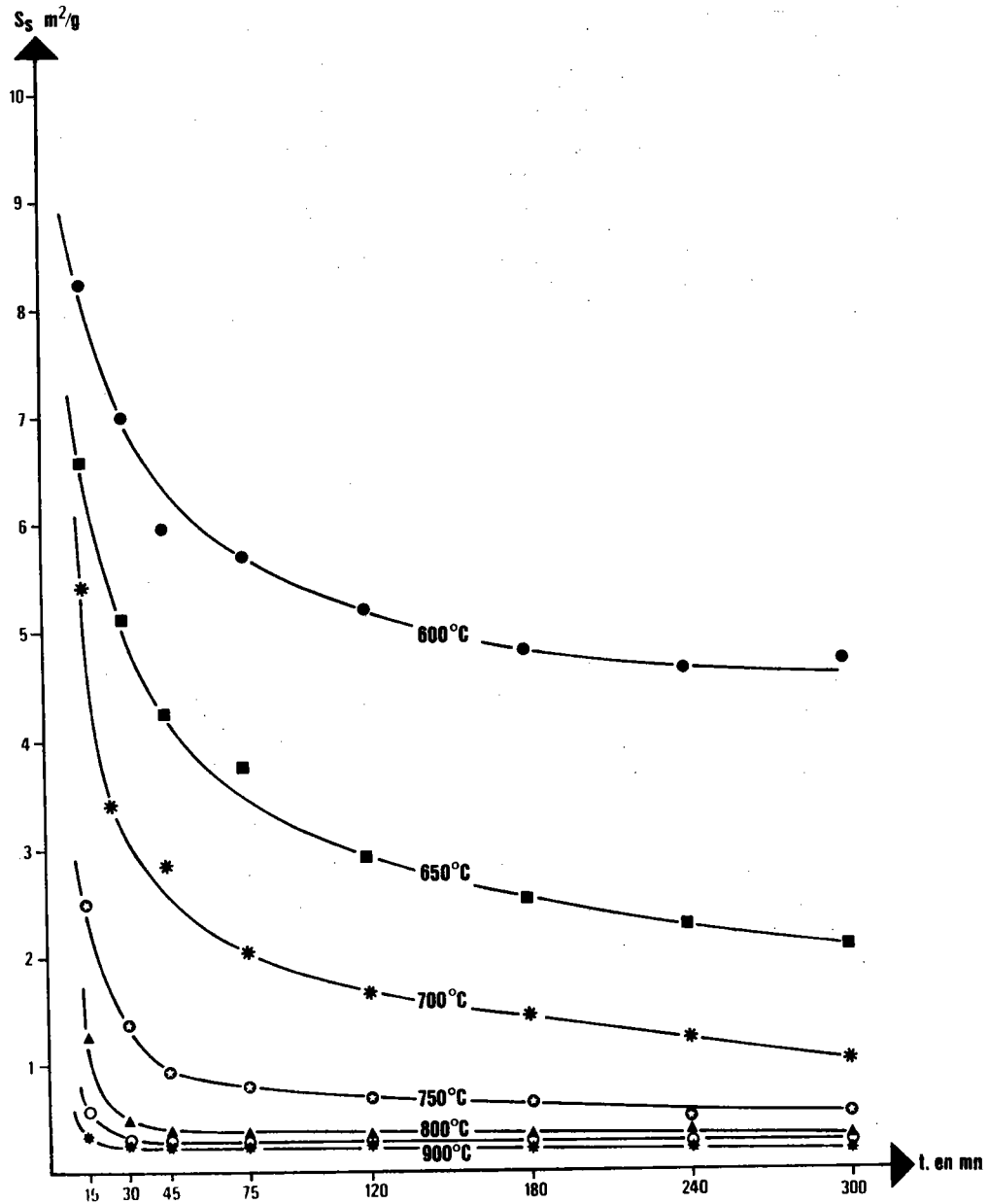


Figure A.II.1. : Variation de la surface spécifique en fonction du temps et de la température d'une poudre de magnétite de surface initiale $10 m^2/g$.

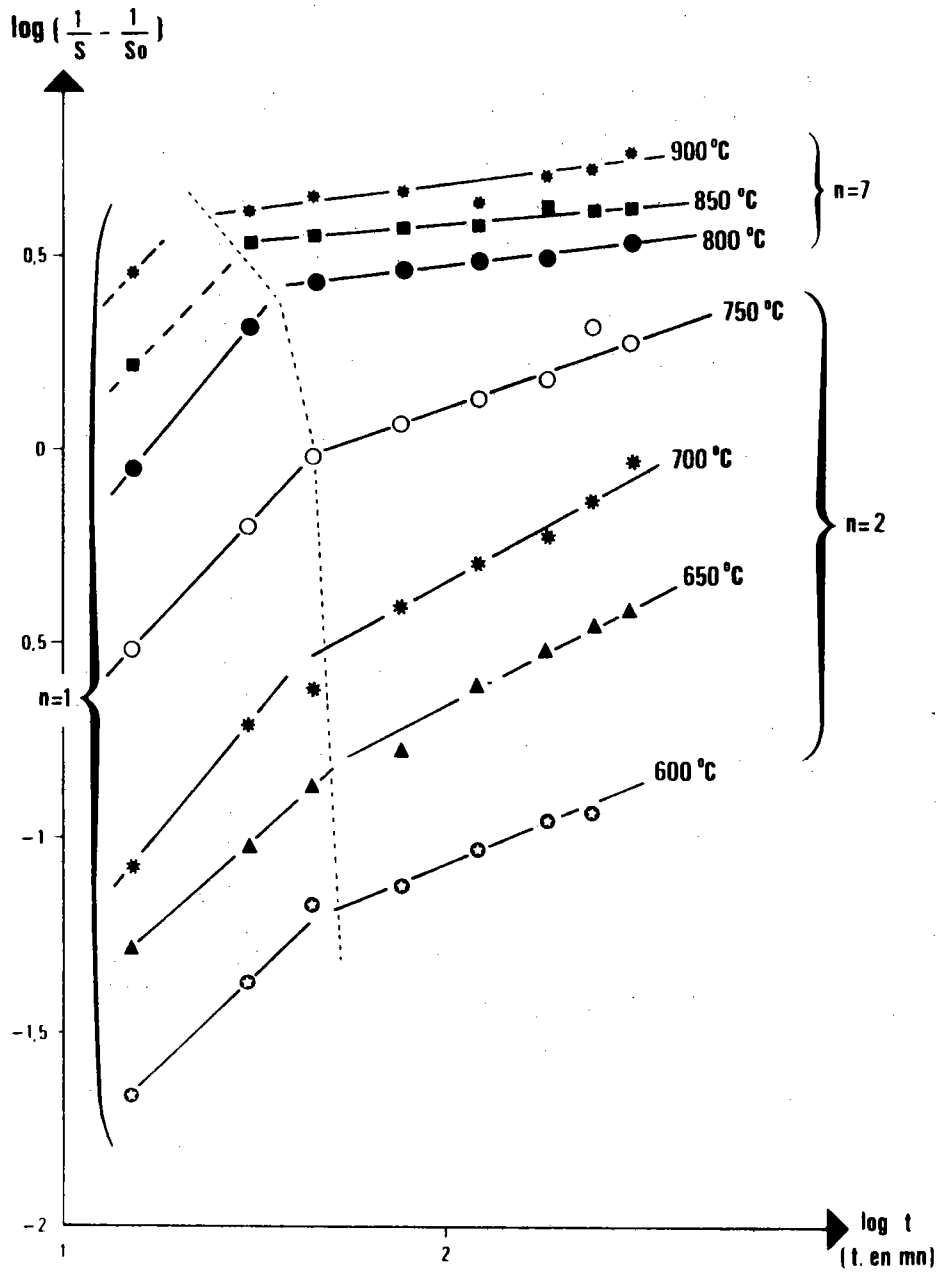


Figure A.II.2. : Droites obtenues aux différentes températures de frittage en traçant $\log \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} \right)$ en fonction de $\log t$.

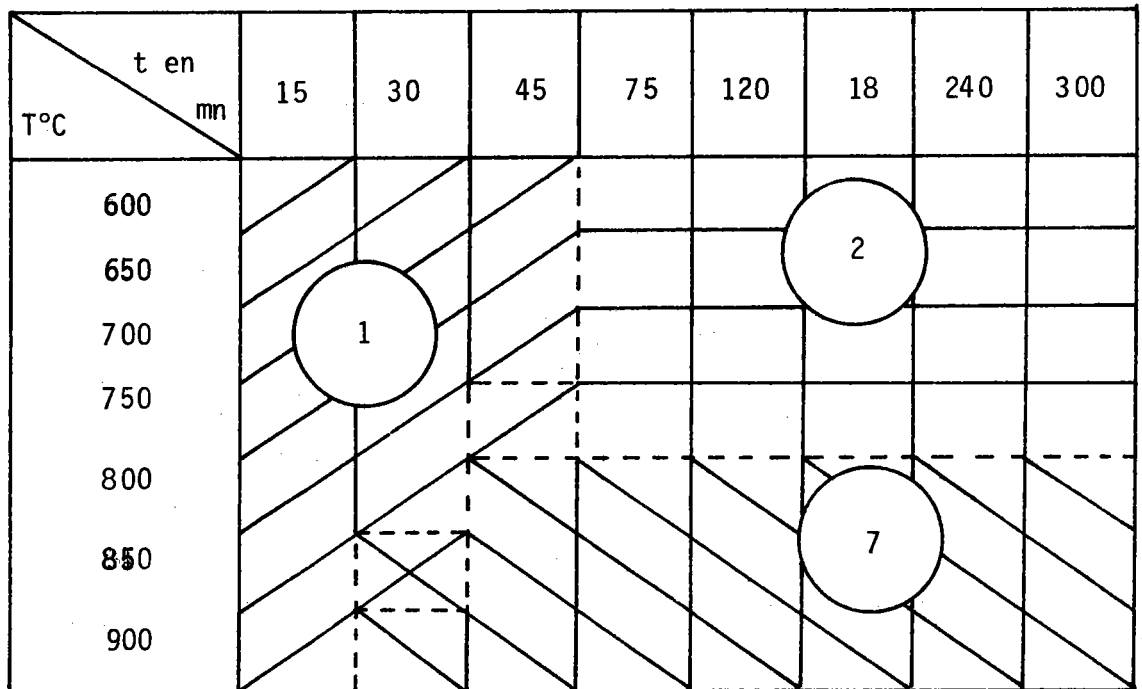


Tableau A.II.2. : Valeurs de la constante n.

On constate qu'à toutes les températures, le début du frittage se déroule selon le même mécanisme. L'indice $n = 1$ ne figure pas dans le tableau A.II.1., toutefois il est probable que nous soyons en présence d'un écoulement visqueux, appliqué aux petites particules dans les premiers instants correspondant à la formation des cols.

C'est ce type de mécanisme - écoulement visqueux - qui est observé, aux températures comprises entre 600 et 750°C, pour des durées de frittage supérieures à 45 minutes (indice $n = 2$).

Lorsque la température est plus élevée, c'est-à-dire supérieure à 750°C, le mécanisme observé n'est plus le même. Avec un indice $n = 7$, c'est certainement un mécanisme de diffusion en surface qui intervient.

On remarque également que, lorsque la température augmente, le temps correspondant au changement de mécanisme diminue.

Le calcul de la constante de vitesse de variation de surface spécifique K peut se faire à partir de la relation (A.2.2.) qui peut également s'écrire

$$\frac{1}{S} = Kt^{1/n} + \frac{1}{S_0}$$

Connaissant n, nous pouvons maintenant tracer, pour chaque température, la courbe $\frac{1}{S} = f(t^{1/n})$.

La pente des droites tracées sur les courbes VI.3.4.5. donne la valeur de K. Les différentes valeurs trouvées sont rassemblées dans le tableau A.II.3.

T°C	600	650	700	750	800	850	900
K n=1	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$
K n=2	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$ 1,83	2,86	3,85	4,76 n=7

K est exprimé en $m^{-2} \cdot g \cdot mn^{-1}$

Tableau A.II.3. : Valeurs de la constante K en fonction de la température et de l'indice n.

Pour $t = 0$, $\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0}$, les droites $\frac{1}{S} = f(t^{1/n})$ doivent alors passer par le point d'ordonnée $\frac{1}{S_0}$ correspondant à l'inverse de la surface spécifique de départ. Tel est effectivement le cas des droites des figures VI.4. et VI.5., sauf pour les droites du frittage à 750°C, qui, ni dans l'un ($n = 2$) ou l'autre cas ($n = 7$) ne passent par ce point.

La température de 750°C est donc une température charnière entre les deux processus. Le frittage ne procède ni par écoulement visqueux seul, ni par diffusion en surface seule.

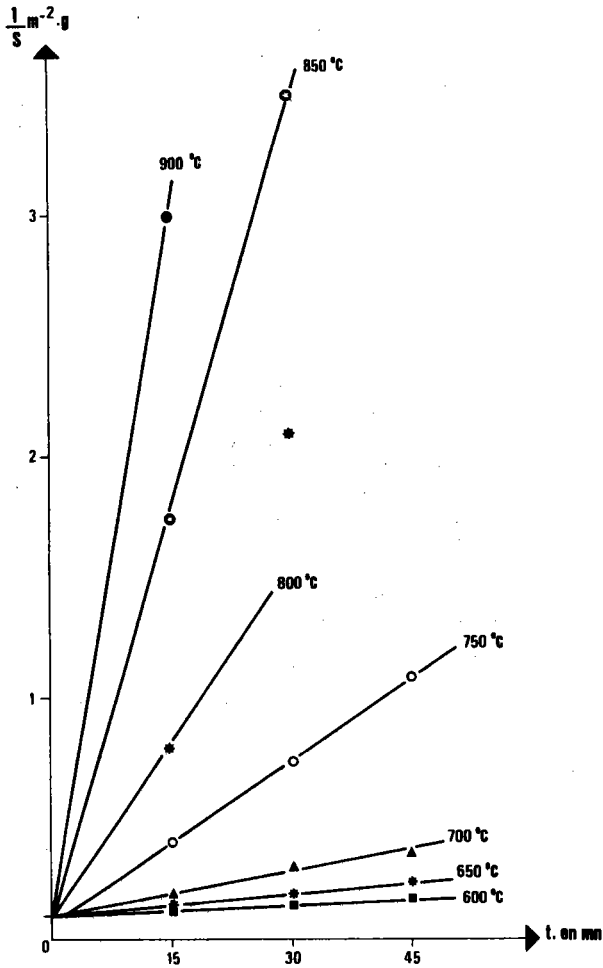
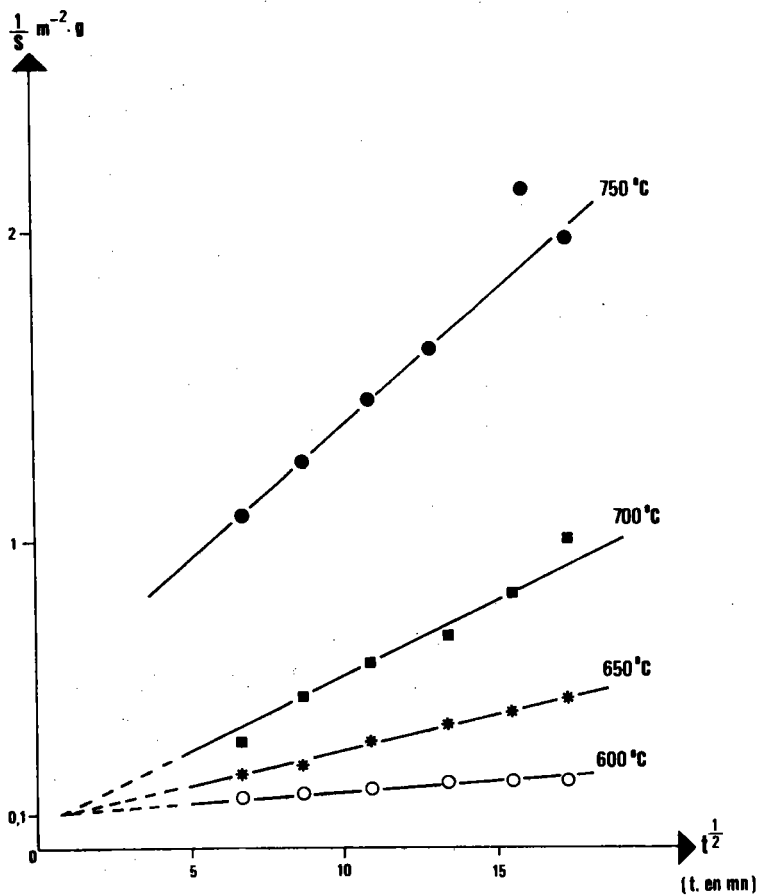


Figure A.II.3. :

Variation de $\frac{1}{S}$ en fonction de t .

Figure A.II.4. :

Variation de $\frac{1}{S}$ en fonction de $t^{1/2}$.



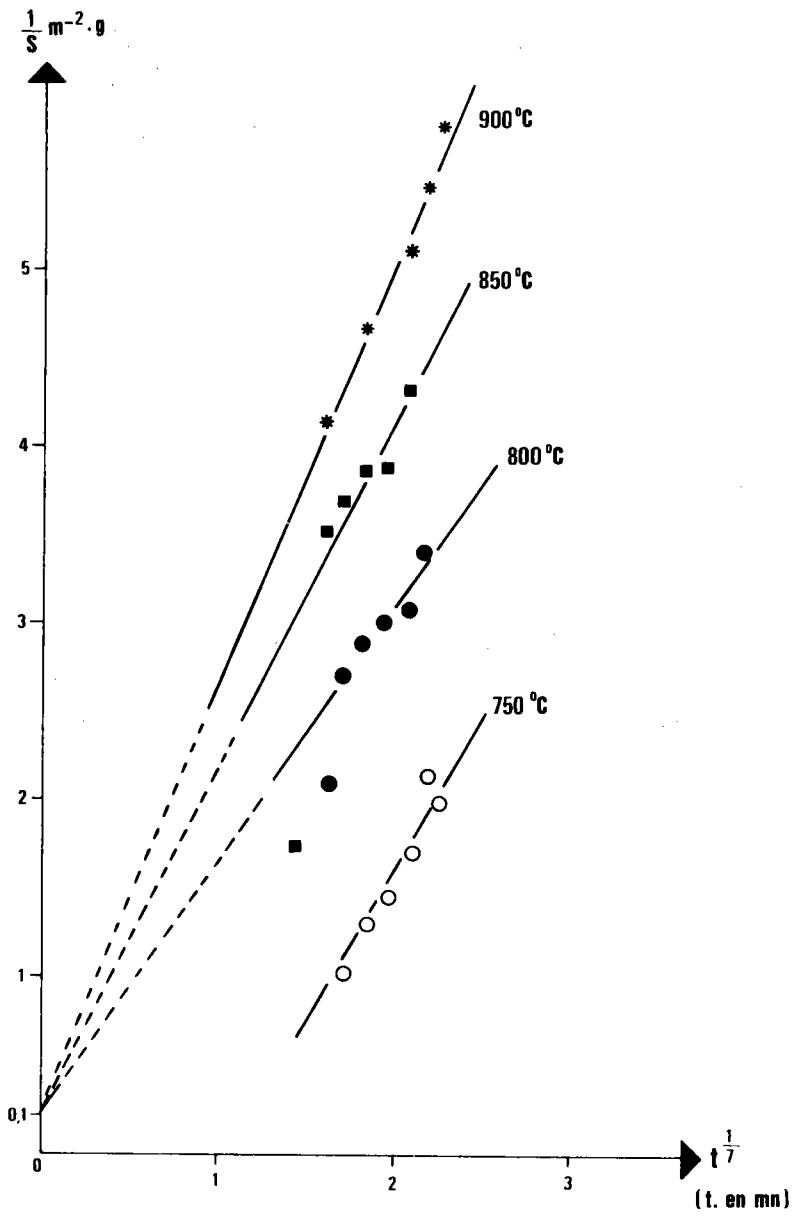


Figure A.II.5. : Variation de $\frac{1}{S}$ en fonction de $t^{1/7}$.

Par analogie avec les lois du tableau A.II.1. nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} \Delta Y = Kt^{1/n} = \left(\frac{K'D}{T} \right)^{1/n} t^{1/n}$$

où D = diffusion en surface.

Soit :

$$K = \left(\frac{K'D}{T} \right)^{1/n} \text{ avec } D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

soit encore :

$$KT^{1/n} = \left(K' \cdot D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \right)^{1/n}$$

La forme logarithmique s'écrit alors :

$$\text{Log } KT^{1/n} = -\frac{\Delta E}{nRT} + \text{Cte}$$

Sur la figure A.II.6. les valeurs de $\text{Log } KT^{1/n}$ sont portées en fonction de $\frac{1}{T}$. On obtient trois droites, selon les différentes valeurs de n. Les pentes permettent de calculer les valeurs de l'incrément thermique.

Pour n = 1 $\Delta E_1 = 40\ 000 \text{ cal/mole} \quad (= 167 \text{ kJ/mole})$

Pour n = 2 $\Delta E_2 = 52\ 000 \text{ cal/mole} \quad (= 217 \text{ kJ/mole})$

Pour n = 7 $\Delta E_3 = 96\ 600 \text{ cal/mole.} \quad (= 404 \text{ kJ/mole})$

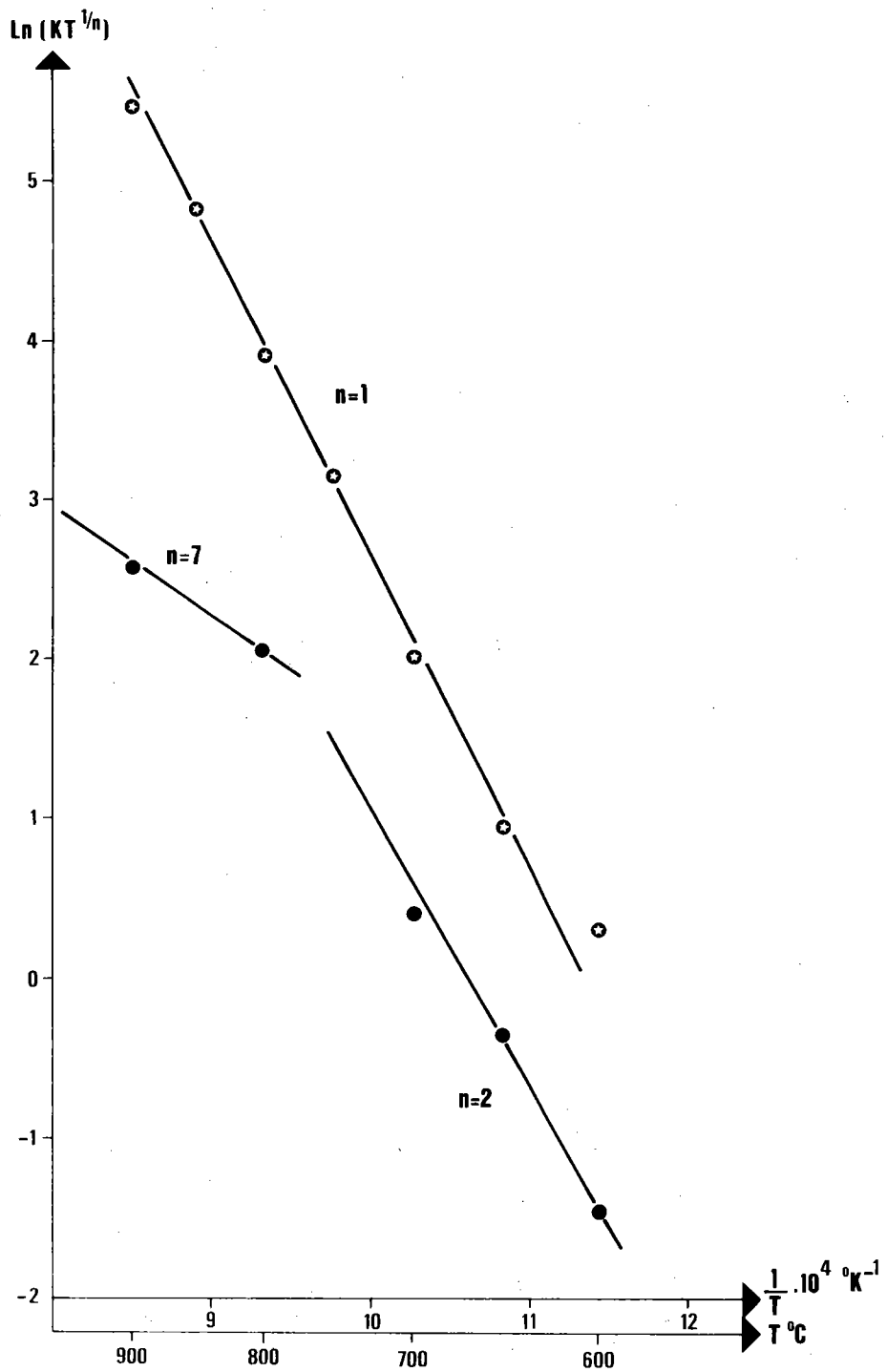


Figure A.II.6. : Variation de $\ln(KT^{1/n})$ en fonction de l'inverse de la température absolue.

LISTE DES SYMBOLES

- α : 1 - X avancement de la réaction
- α_1 et α_2 : coefficients dépendant de la perte de poids en oxygène
- B : constante de la réaction chimique
- B' : vitesse d'avancement du front réactionnel
- β : rapport des rayons $\frac{R_0}{r}$
- C₀ : concentration en CO du gaz réducteur, à l'extérieur de la particule
- C_i : concentration en CO des gaz réducteurs à l'interface
- C_{ij}^{*} : concentration en CO à l'équilibre de la réaction i-j
- CO : monoxyde de carbone
- CO₂ : gaz carbonique
- D : coefficient de diffusion
- \bar{D} : coefficient de diffusion moyen
- d : masse volumique
- ΔE_c : énergie d'activation de la réaction chimique
- ΔE_D : énergie d'activation de la diffusion
- e : épaisseur de la couche de magnétite
- e_k : épaisseur de la wüstite dans un grain de rang k
- γ : rapport des vitesses $\frac{V_{HM}}{V_{MW}}$
- h : rang d'une rangée dans la zone en cours de réduction
- HM : réaction hématite-magnétite
- HMW : réaction hématite-magnétite-wüstite
- k : rang d'une rangée dans la particule
- k_{ij} : constante de vitesse de la réaction ij

$k_{o_{ij}}$:	constante de vitesse à l'origine
k_o	:	nombre de grains entièrement réduits
K_h	:	coefficient de proportionnalité en rapport avec la concentration gazeuse
m	:	nombre de rangées dans la couche en cours de réduction
m_o	:	masse de l'atome d'oxygène
MW	:	réaction magnétite-wüstite
n	:	constante dépendant de la nature du mécanisme de frittage mis en jeu
N	:	nombre de rangées dans la particule
n_k	:	nombre de grains dans une rangée
ΔP_{tot}	:	poids total d'oxygène à enlever
ΔP_r	:	poids d'oxygène restant à enlever
q	:	nombre d'atomes d'oxygène à enlever par unité de volume
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	:	rayon du grain de magnétite
S	:	surface
S	:	surface spécifique
t	:	temps
T	:	température
τ	:	temps réduit
t_{fc}	:	temps final de la réaction chimique
Δt	:	intervalle de temps

- V_{ij} : vitesse de la réaction chimique ij
- V_0 : vitesse initiale de la réaction chimique
- V'_0 : vitesse initiale théorique de la réaction chimique
- v_h : volume de wüstite dans un grain
- ω_T : volume de wüstite dans la zone en cours de réduction
- ω_h : volume de wüstite dans une couche
- W_T : volume total de wüstite dans la particule
- $X = \frac{\Delta P_{tot}}{\Delta P_r}$
- y : écart à la stœchiométrie de la wüstite

BIBLIOGRAPHIE

- /1/ DUTILLOY D., GHOSH P.C., RIST A.
Mém. Scien. Rev. Mét. 12 (1964) 1063.
- /2/ DUTILLOV D., GHOSH P.C., RIST A.
Mém. Scien. Rev. Mét. 1 (1965) 15.
- /3/ GABALLAH I.
Thèse d'Ingénieur Docteur, Nancy I, 1971.
- /4/ BOLDYREV
Ann. Rev. Mater. Sci. 9 (1979) 455.
- /5/ SASTRI M.V.C., VISWANATAH R.P., WISWINATHAN B.
Jour. of Scient. and Indus. Research 40 (1981) 448.
- /6/ BOGDANDY L.V., ENGELL H.J.
The reduction of Iron Ores, Springer Verlag 1971.
- /7/ DUTILLOY P., GHOSH P.C., RIST A.
Mém. Scien. Rev. Mét. 1 (1963) 23.
- /8/ ASTIER J.
La Technique Moderne 53, 1 (1961) 1.
- /9/ LU W.K.
Scandinavian Journal of Metallurgy 2 (1973) 273.
- /10/ YANAGIYA T., YAGI J., ONORI Y.
Iron making and Steelmaking 3 (1979) 93.
- /11/ EZZ S.Y.M. Ph. D., WILD R.
Journal of the Iron and Steel Institut (1960) 211.
- /12/ GRAY N.B., HENDERSON J.
Proc. Aust. Inst. Min. Met. 237 (1971) 47.
- /13/ SINGH R.N., GHOSH A.
Indian Journal Techno. 6 (1968) 334.

- /14/ RAU H.
J. Chem. Thermodynamics 4 (1972) 57.
- /15/ REEVE D.A., RAMEY N.J., WALSH J.H.
Metal Reduc. and Energy Centre Div. Rep. (1974).
- /16/ TRUSHENSKI S.P., KUN L.J., PHILBROOK W.Q.
Metal. Trans. 5 (1974) 1149.
- /17/ MUNRS A.J.E., AULD J.B.
Symph. on Chem. engin. in the iron and steel Institute (1968) pp. 23-43.
- /18/ SURTEES N., STONE H.E.N., DANIELL B.L.
Journal of the Iron and steel Institute (1970) 669.
- /19/ GRAY N.B., HENDERSON J.
Trans. of the Metal. Soc. AIME 236 (1966) 1213.
- /20/ NABI G., LU W.K.
Journal of the Iron and steel Institute (1973) 429.
- /21/ HOCKINGS W.A.
Blast Furnace Coke Oven and Raw Materials Conference (1960) 170.
- /22/ KRATH H., ALMS H., COEY J.M.D.
Jour. of Materials Science 11 (1976) 2283.
- /23/ LAHIRI A.K.
Jour. of the Iron and steel Institute (1968) 925.
- /24/ NAKANO Y., ISHIDA M., SHIRAI T.
Journ. of Chemical Engin. of Japan 9 - 5 (1976) 416.
- /25/ TURKDOGAN E.T., VINTERS J.V.
Metal. Trans. 2 (1971) 3175.

- /26/ ENDOM A., HEDDEN K., LEHMANN G.
Archiv für das Eisenhüttenwesen 7 (1964) 577.
- /27/ VISWANATH R.P., VISWANATHAN B., SASTRI M.V.C.
Reaction Kinetics and Catalysis Letters 2, 1-2 (1975) 51.
- /28/ VISWANATH R.P., VISWANATHAN B., SASTRI M.V.C.
Trans. of the Japan Inst. of Metals 18 - 3 (1977) 149.
- /29/ VISWANATHAN B., VISWANATH R.P., SASTRI M.V.C.
Trans. of the Indian Instit. of Metals 31 - 4 (1979) 313.
- /30/ WILHELEM A.J., ST PIERRE G.R.
Trans. of the Metal. Soc. of AIME 221 (1961) 1267.
- /31/ KAO M.S.P., JOHNSON E.F.
Abs. Pap. ACS 172.3 (1976) 110.
- /32/ TURKDOGAN E.T., VINTERS J.V.
Metal. Trans. 3 (1972) 1561.
- /33/ OSMAN M.A., MANNINGS F.S., PHILBROOK W.
A.I.Ch.E. Journal 12 - 4 (1966) 685.
- /34/ CHAPPARO-BELTRAN M.
Communication privée.
- /35/ MURAYAMA T., ONO Y., KAWAI Y.
Transactions ISIJ 18 (1978) 579.
- /36/ MURAYAMA T., ONO Y., KAWAI Y.
Transactions ISIJ 18 (1978) 579.

- /37/ SPITZER R.H., MANNING F.S., PHILBROOK
Trans. of AIME 236 (1966) 726.
- /38/ SPITZER R.H., MANNING F.S., PHILBROOK
Trans. of AIME 236 (1966) 1715.
- /39/ FRUEHAN R.J.
U.S. Steel Corp. Res. Laboratory, Mourseville (sans date).
- /40/ LAMBIEV D.K., DIMITROV D.G.
Comptes-rendus de l'Ac. Bulgare des Sciences 20 - 9 (1967) 919.
- /41/ HEDDEN K., LEHMANN G.
Archiv für das Eisenhüttenwesen
- /42/ EDSTROM J.O., BITSIANES G.
Trans. of AIME (1955) 760.
- /43/ MAC KEWAN W.M.
Trans. of AIME 221 (1961) 140.
- /44/ MAC KEWAN W.M.
Trans. of AIME 224 (1962) 387.
- /45/ STRANGWAY P.K., ROSS H.U.
Trans. of AIME 242 (1968) 198.
- /46/ ENGLISH B.L., ROBERTS D.A.
Trans. Section C of Inst. of Min. and Metal 87 (1978) 113.
- /47/ UDY M.C., LORIG G.H.
Metals Technology (1942) 162.
- /48/ SCHENCK H., SCHULZ H.P.
Arch. für das Eisen (1960) 31.

- /49/ QUEST J.M., WADSWORTH H.E., LEWIS J.R.
Trans. AIME 218 (1960) 545.
- /50/ QUEST J.M., WADSWORTH H.E., LEWIS J.R.
Trans. AIME 221 (1961) 1186.
- /51/ ULRICH K.H., BONHENKAMP, ENGEL H.J.
Arch. für das Eisen 9 (1965) 611.
- /52/ DELMON
Introduction à la cinétique hétérogène, publication de l'I.F.P., 1969.
- /53/ NABI G., LU W.
I.E.C. Fundamental, Nov. 1974.
- /54/ NABI G., LU W.K.
Trans. of AIME 242 (1978) 2471.
- /55/ NABI G., LU W.K.
Indus. Eng. Chem. Fundam. 13, n°4 (1974) 311.
- /56/ LLOYD W.A., AMUNDSOK N.R.
Indus. Eng. Chem. 22 (1960).
- /57/ SHIVE P.N., DIEHL J.F.
Jour. Geomag. Geoelect. 29 (1977) 345.
- /58/ MATTHEWS A.
American Mineralogist 61 (1976) 927.
- /59/ VISWANATH R.P., VISWANATH B., SASTRI M.V.C.
Thermochimica Acta 16 (1976) 240.
- /60/ HEIZMANN J.J., BECKER P., BARO R.
Mém. Sc. Rev. Métall. LXIX n° 7-8 (1972).

- /61/ HEIZMANN J.J., BECKER P., BARO R.
Mém. Sc. Rev. Métall. LXX n° 9 (1973).
- /62/ BESSIERES J., BESSIERES A., HEIZMANN J.J.
Mém. et Etudes Sci. Rev. de Mét., 78, 2 (1981) 93.
- /63/ CLAUDINON J., HEIZMANN J.J., BARO R.
Mém. Sci. Rev. Métall. 64 n° 5 (1967) 423.
- /64/ BEAULIEU C.E., BERURE Y., CLAISSE F., VAN NESTE A.
Mém. Sci. Rev. Métall. 67, n° 7-8 (1970) 471.
- /65/ BURSILL L.A., WITHERS R.L.
Journ. of Appl. Cryst. 12 (1979) 287.
- /66/ BECKER P., HEIZMANN J.J., BARO R.
J. of Appl. Cryst. 10 (1977) 77.
- /67/ BRILL-EDWARDS H., DANIELL B.L., SAMUEL R.L.
Jour. of the Iron and steel Institute (1965) 361.
- /68/ UEHARA Y.
Bulletin of the Chemical Soc. of Japan 48 - 11 (1975) 3383.
- /69/ SETH B.B.L., ROSS H.U.
Trans. AIME 233 (1965) 180.
- /70/ ULRICH K.H., BOHNENKAMP L., ENGELL H.J.
Arch. Eisenhüttenw 36 (1965).
- /71/ GRABKE H.J., BER BUNSENG
Phys. Chem. 69 (1965).
- /72/ SZENDREI T., VAN BERGE P.C.
J. of Catalysis 59, 1 (1979) p. 1-15.
- /73/ SZENDREI T., VAN BERGE P.C.
Journal of Catalysis 59 (1979) 15.

- /74/ BESSIERES J., BECKER P., BESSIERES A., HEIZMANN J.J.
Mém. et Etudes Scient. Rev. Métal. 79 - 1 (1982) 41.
- /75/ DUPRE B., JEANNOT F., STEINMETZ P., GLEITZER C.
Congrès Intern. sur le fonctionnement du H. Fourneau (Juin 1980).
- /76/ EL RAHAIBY S.K., RAO Y.K.
Trans. of The Iron and steel Inst. of Japan 20 (1980) 287.
- /77/ EL RAHAIBY S.K., RAO Y.K.
Metal. Trans. B vol. 10 B (1979) 257.
- /78/ KOHL H.K., MARINCEK B.
Helv. Chim. Act. 48 (1965) p. 1857-1867.
- /79/ GELLNER O.H., RICHARDSON F.D.
Nature n° 4262, 168 (1951) 23.
- /80/ SASABE M., GOTO K., SOMENO M.
Transaction ISIJ 10 (1970) 25.
- /81/ MOREAU J., BARDOLLE J., BERNARD J.
Revue de Métallurgie 48 n° 6 (1951) 486.
- /82/ LANDLER P.F.J., KOMAREK K.L.
Trans. of the Metal Soc. of AIME 236 (1966) 138.
- /83/ FORSTER E., SCHIERLOH U., SMEETS L.
Archiv für das Eisenhüttenwesen 7 (1969) 535.
- /84/ MESCHTER P.J., GRABKE H.J.
Metal Trans. B vol. 10 B (1979) 323.
- /85/ LU W.K.
Trans. of AIME 227 (1963) 203.
- /86/ LU W.K.
Trans. of AIME 236 (1966) 531.

- /87/ STRANGWAY P.K., ROSS H.U.
Canadian Metallurgical Quartely 5 - 3 (1966) 221.
- /88/ SETH B.B.L., ROSS H.U.
Canadian Metallurgical Quartely 5 - 4 (1966) 315.
- /89/ ROSS H.U.
Canadian Metallurgical Quartely 11 - 4 (1972) 621.
- /90/ EDSTROM J.O.
Journal of the Iron and stell Inst. (1953) 289.
- /91/ LIEN H.O., EL MEHAIRY A.E., ROSS H.U.
Journal of the Iron and steel Inst. (1971) 541.
- /92/ MAC KEWAN M.W.
Trans of AIME 212 (1958) 791.
- /93/ MAC KEWAN W.M.
Trans of AIME 218 (1960) 2.
- /94/ MAC KEWAN W.M.
Trans of AIME 224 (1962) 2.
- /95/ OLSSON R.G., MAC KEWAN W.M.
Trans of AIME 236 (1966) 1518.
- /96/ OLSSON R.G., MAC KEWAN W.M.
Metallurgical Transaction (1970) 1507.
- /97/ WARNER N.A.
Trans of AIME 230 (1964) 163.
- /98/ SOHN H.Y.
7èmes Journées Internationales de Sidérurgie, Versailles, 3 (1978) 8.
- /99/ DELMON B.
9^{ème} symposium Reactivity of Solids.
Editors K. DYREK. J. HABER. J. NOWOTNY.p 327. Elsevier 1982.

- /100/ DELMON B., ROMAN A.
Journal Chem. Soc. Faraday Trans. I 69 (1973) 941.
- /101/ COUDURIER L., DELMON B.
C.R. Acad. Sc. Paris, série C (1967) 373.
- /102/ COUDURIER L., DELMON B., BONNIER F.
Rev. de Métal. 64 (1967) 929.
- /103/ GLEITZER C.
Communication aux Journées de Cinétique hétérogène, Toulouse 18-19 mars 1982.
- /104/ BARRET P.
Cinétique hétérogène. Editeur Gauthier-Villars.
- /105/ BESSIERES J.
Thèse d'Etat, Université de Metz, (1983).
- /106/ BECKER P.
Thèse d'Etat, Université de Metz (1978)
- /107/ ROBERTS E.W., ROBERTS J.P.
Bull. Soc. Fz. Ceram., 77 (1967) 3.
- /108/ DIECKMANN R., SCHMALZRIED H.
Ber. Bunsenges Physik. Chem. 81, 3 (1977) 344.
" " " " 81, 4 (1977) 414.
- /109/ CHEN W.K., PETERSON N.L.
J. Phys. Chem. Solids, 41 (1980) 335.
- /110/ HIMMEL L., MEHL R.F., BIRCHENALL G.E.
Trans. of AIME 197 (1953)
- /111/ KOHL H.K., ENGELL H.J.
Arch. für Eisenh. 34 (1963) 411.

- /112/ SASTRI V., VISWANATH R., VISWANATHAN B.
J. Hydrogen Energy, 7 (1982) 951.
- /113/ THEMELIS N., GAUVIN W.
Trans AIME, 221 (1961) 68.
- /114/ HEIZMANN J.J., BECKER P., BARO R.
Mém. Scien. Revue Métallurgie, 4 (1975) 285.
- /115/ SZEKELY J., EVANS J.
Trans. AIME 2 (1971) 1691
- /116/ PARK J.Y., LEVENSPIEL O.
Communication privée.
- /117/ YAN M.F.
Jour. of Am. Ceram. Soc., 63, 7-8 (1980) 443.
- /118/ KUCZYNSKI G.C.
J. Appl. Phys. 20 (1949) 1160.
- /119/ KINGERY W.D., BERG M.
J. Appl. Phys. 26 (1955) 1205.
- /120/ KUCZYNSKI G.C.
Powder Metallurg. Ed. W. Lezynski, Interscience, N.Y. (1961) p. 11.
- /121/ COBLE R.L.
J. Amer. Cer. Soc. 41 (1958) 55.
- /122/ CABRERA N.
Trans. AIME, 188 (1950) 667.
- /123/ VERGNON P., JUILLET F.
Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract. t. 3 (1966) 421-428.
- /124/ CIZERON G., DESSIEUX R., BARREAU G.
Ann. Chim. t. 9, n° 4-5-6 (1974) p. 306-321.