



HAL
open science

Contribution à la chimie du chlore et à ses applications : synthèse des ferrates (VI) alcalins : étude cinétique de réactions solides-chlore

Ndue Kanari

► **To cite this version:**

Ndue Kanari. Contribution à la chimie du chlore et à ses applications : synthèse des ferrates (VI) alcalins : étude cinétique de réactions solides-chlore. Chimie. Institut national polytechnique de Lorraine, 2000. tel-02982909

HAL Id: tel-02982909

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02982909>

Submitted on 2 Nov 2020

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.

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE GÉOLOGIE**

**LABORATOIRE ENVIRONNEMENT ET MINÉRALURGIE
UMR 7569 CNRS**

HABILITATION À DIRIGER LES RECHERCHES

Présentée par

Ndue KANARI

**Contribution à la Chimie du Chlore et à ses Applications :
Synthèse des Ferrates (VI) Alcalins
Étude Cinétique de Réactions Solides-Chlore**

Soutenue à huis-clos le 23 Octobre 2000 devant la commission d'examen

Prof. B. Björkman	University of Lulea	Lulea	Suède
Prof. O. Evrard	Université Henri Poincaré	Nancy	France
Prof. D. J. Fray	University of Cambridge	Cambridge	UK
Dr. I. Gaballah	INPL	Vandœuvre	France
Prof. J. Hager	Colorado School of Mines	Denver	USA
Dr. L. Ninane	Solvay Carbonate France	Dombasle	France
Prof. A. Steinbrunn	Université de Bourgogne	Dijon	France

REMERCIEMENTS

Les résultats présentés dans ce mémoire sont issus d'un travail d'équipe dans la mesure où la plupart des collègues ont de près ou de loin apporté leur contribution par leurs expériences, collaborations, réflexions, expérimentations ou, tout simplement, par les échantillons qu'ils nous ont demandés d'analyser.

Le présent travail a été réalisé au sein du Groupe de Recherche sur le Traitement des Matières Premières et des Substances Résiduelles 'MA.RE' du Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) associé au CNRS (URA 7569) et à l'École Nationale Supérieure de Géologie (ENSG) de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL). Je profite de l'occasion pour exprimer à Monsieur YVON J., Directeur du LEM, mes remerciements sincères pour son soutien et son encouragement pour soutenir l'HDR.

Ces résultats n'auraient pu être obtenus sans la prise en charge à tous égards par M. GABALLAH I., Chargé de recherche au CNRS. La création de la filière 'chloruration' depuis 1983, par lui-même, et sa guide scientifique des travaux effectués nous a permis d'avoir une reconnaissance d'ampleur internationale. Ses vives démarches avec l'Union Européenne, ses étroites coopérations avec les laboratoires nationaux et internationaux de recherches et avec les partenaires industriels ont été à la base du progrès des travaux réalisés au sein de notre équipe. En outre, il a pu mettre à ma disposition tous les moyens intellectuels et matériels possibles pour que les études concernant la chloruration et la synthèse de ferrates puissent aboutir. Que M. GABALLAH I. reçoive ma sincère reconnaissance.

Je suis heureux d'adresser mes vifs remerciements à Monsieur EVRARD O., Professeur à l'Université Henry Poincaré (Nancy), le pionnier de la synthèse des ferrates de métaux alcalins par voie sèche. Qu'il me soit permis de le remercier sincèrement pour ses aimables conseils, son suivi rigoureux de la synthèse des ferrates alcalins et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie particulièrement Monsieur NINANE L., Directeur du Centre d'Études de Dombasle (SOLVAY) pour sa collaboration efficace tout au long de cette recherche, pour son support et son enthousiasme à vouloir implanter un lit fluidisé dans notre laboratoire dans le but de synthétiser les ferrates. L'évaluation de ce mémoire et sa participation dans ce jury méritent ma reconnaissance profonde.

J'exprime également à Monsieur STEINBRUNN A., Professeur à l'Université de Bourgogne, tous mes remerciements pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je tiens à remercier vivement les Professeurs : BJÖRKMAN B. (University of Luleå, Suède), FRAY D.J. (University of Cambridge, Grande Bretagne) et HAGER J.P. (Colorado School of Mines, USA) de s'être intéressés à ce travail et d'avoir bien voulu accepter d'en être les rapporteurs. Ils me font également un grand honneur en acceptant de se déplacer et de participer au Jury d'HDR.

Mes vifs remerciements vont également à la DG-XII et surtout aux Messieurs SCHMIDT H. L. et ADJEMIAN A., Officiers Scientifiques à l'UE (DG-XII) pour leur conseils et pour leur amabilité.

Ma reconnaissance va également à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche. Je voudrais citer entre autres les suivants :

Dr. ALLAIN E. (University of Missouri-Rolla, School of Mines and Metallurgy, USA) qui était un des premiers chercheurs de notre laboratoire travaillant sur la technique de chloruration. Il m'a apporté, avec enthousiasme et vivacité, toute son aide et communiqué sur la cinétique de réactions chlore-solides.

Mes compatriotes et plus particulièrement M. & Mme HOXHA, M. & Mme IVANAJ, M. & Mme PLASARI, Messieurs SHALLARI S., SHTUKA A. et SULÇE S. pour leur aide, leur soutien et leurs encouragements tout au long de ce travail.

Mes collègues et amis : ALLAIN E., BONAZEBI A., CARLÉ A., DJONA M., GOY D., HAUSSARD M., IVANAJ S., JEANNOT C., MATHIEU C., MENAD N., MEYER-JOLY M.-Ch., MIRGHAFARI N., NEVEUX N., WAESBERGHE van W., CUGURNO J., GROSS K., IVANAJ V. et RICHARD C.

Messieurs DELON J.-F., FILIPOV L., FOUGNOT J., GILLET G., HOUOT R., JOUSSEMET R., PINEAU J.-L., THOMAS F. et VILLIÉRAS F. pour leurs aides et bons conseils.

Messieurs KOHLER A., CLAUDE J. M., DIOT F. et Mlle JOFFRAIN J. du Service Commun d'Analyses de l'Université de Nancy I pour les analyses au MEB et à la MSE.

Monsieur DOMINIAC S., du Laboratoire de Physique et de Mécanique des Matériaux (LPMM) de l'Université de Metz, qui nous a chaleureusement aidé pour les séances de MEB.

Monsieur LHOTE F. du Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique (CRPG) pour les analyses radiocristallographiques.

Messieurs ENGEL B., JARDIN J. M., MARQUEZ J., PAQUIN S., SIMONIGH B., WALDVOGEL Y., Madame BERECHÉ M. et tout le personnel administratif et technique du LEM-ENSG pour les nombreux services rendus.

Enfin, bien qu'il soit impossible de les citer toutes, je remercie les personnes extérieures au laboratoire qui m'ont apporté un soutien moral indispensable tout au long de ce travail : toute ma famille et tous mes amis ..., et tous ceux, qu'ils veulent bien m'en excuser, que j'aurais pu oublier ...

RÉSUMÉ

Les résultats des travaux de recherche présentés dans ce mémoire sont une contribution à la chimie du chlore et à ses applications. C'est une spécialité de notre laboratoire et il serait exhaustif de présenter l'ensemble de nos travaux sur la chloruration. Ainsi, ce mémoire se limite à développer deux sujets de recherche, à savoir :

- 1. la synthèse des ferrates des métaux alcalins ($A_2Fe^{VI}O_4$) par voie sèche en utilisant le chlore en tant qu'oxydant,**
- 2. l'étude cinétique des réactions du chlore avec différents solides.**

La première partie résume les résultats obtenus au cours de la synthèse par voie solide des substances de haute valeur ajoutée que sont les ferrates de métaux alcalins. Ces ferrates trouvent des applications dans le traitement des eaux potable et usée, des effluents industriels, des sols pollués etc. Un procédé de synthèse des ferrates a été développé. Il consiste en une mise en contact simultanée de trois substances que sont les deux phases solides, le sulfate ferreux et un hydroxyde des métaux alcalins, et la phase gazeuse, le chlore. L'équation suivante décrit la réaction globale du procédé de synthèse du ferrate de potassium. Le sulfate ferreux utilisé provient de l'industrie de la production de dioxyde de titane et de celle du traitement de surface de l'acier. Ce sulfate est considéré comme un déchet pour ces industries.



La synthèse des ferrates est réalisée dans un réacteur rotatif à température ambiante. La réaction globale de synthèse est exothermique. Les effets de différents paramètres (taux d'hydratation du sulfate, teneur en chlore, température, vitesse de rotation de réacteur, etc.) sur le déroulement de la synthèse ont été étudiés. Les conditions pour un déroulement optimal de la synthèse ont été déterminées. Le rendement en Fe^{VI} de la synthèse du ferrate de potassium atteint des valeurs proches de 65 %. Le ferrate obtenu est stable dans le temps. La synthèse du ferrate de sodium semble être plus difficile à maîtriser. Le rendement modeste en Fe^{VI} et les stabilités moindres chimique et thermique incitent à mener une étude plus poussée dans l'avenir.

L'étude cinétique des réactions des différents solides (sulfures, oxydes) avec Cl_2 , Cl_2+O_2 et Cl_2+CO est abordée dans la deuxième partie du mémoire. Ces réactions font partie des systèmes réactionnels hétérogènes dont les participants appartiennent à des phases différentes. Les résultats de l'étude cinétique se présentent en variation de la vitesse de réaction en fonction des paramètres expérimentaux (la vitesse d'écoulement des gaz, pressions partielles de gaz réactifs P_{Cl_2} , $P_{Cl_2+O_2}$, P_{Cl_2+CO} , température, etc). Les résultats de cette étude cinétique ont été exploités pour aboutir à une extraction sélective des métaux de valeur que sont Cu, Pb, Zn, Cr, Mg, par la chloruration des matières premières complexes comme le concentré de cuivre et de chromite.

Le développement de ces deux thèmes met en évidence le pouvoir oxydant du chlore et sa haute réactivité au cours de la synthèse des ferrates et de l'extraction de métaux de valeur. Les réactions de chloruration mises en jeu aux basses températures montrent que le chlore baisse l'apport énergétique nécessaire d'un procédé. En d'autres termes, il agit en tant que pompe d'énergie.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT PROPOS	2
RÉSUMÉ	4
INTRODUCTION	5
PARTIE I : Synthèse des Ferrates (VI) Alcalins	7
I. 1. Introduction	7
I. 2. Synthèse des ferrates (VI) en utilisant le chlore en tant qu'oxydant	8
I. 2. 1. Sulfate ferreux heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	9
I. 2. 1. 1. Cinétique de déshydratation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous N_2	10
I. 2. 1. 2. Cinétique de déshydratation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous atmosphères oxydantes	13
I. 2. 1. 3. Analyse granulométrique	15
I. 2. 1. 4. Conclusions	16
I. 2. 2. Synthèse du ferrate de potassium	17
I. 2. 2. 1. Tests préliminaires de synthèse	17
I. 2. 2. 2. Observations de synthèse de $\text{K}_2(\text{Fe}_{0,5}, \text{S}_{0,5})\text{O}_4$ dans un réacteur rotatif	17
I. 2. 2. 3. Rendement en Fe^{VI} de la synthèse de ferrate de potassium	19
I. 2. 2. 4. Quelques aspects cinétiques de la synthèse du ferrate de potassium	21
I. 2. 2. 5. Conditions thermiques de la synthèse	23
I. 2. 2. 6. Conclusions	23
I. 2. 3. Synthèse du ferrate de sodium	24
I. 2. 3. 1. Tests préliminaires de synthèse	24
I. 2. 3. 2. Synthèse du ferrate de sodium en utilisant les mélanges $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + x\text{NaOH}$	26
I. 2. 3. 3. Réaction de $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ avec l'hydroxyde de sodium	27
I. 2. 3. 4. Synthèse du ferrate de sodium en utilisant NaOH contenant différentes teneurs en H_2O	28
I. 2. 3. 5. Conclusions	30
I. 3. Conclusions	31
PARTIE II : Étude Cinétique de Réactions Solides-Chlore	34
II. 1. Introduction	34
II. 2. Quelques éléments sur la cinétique des réactions de chloruration	34

II. 3. Méthodologie de l'étude cinétique	36
II. 3. 1. Analyse thermogravimétrique en montée continue de température	36
II. 3. 2. Comparaison de la vitesse de réaction avec celle de la volatilisation des produits	37
II. 3. 3. Recherche de la vitesse nominale d'écoulement des mélanges gazeux	38
II. 3. 4. Étude de l'effet des proportions de gaz réactifs sur la vitesse de réaction	39
II. 3. 5. Détermination des ordres apparents de réaction par rapport aux réactifs gazeux	41
II. 3. 6. Détermination de l'énergie d'activation apparente de réaction	43
II. 3. 6. 1. Détermination de E_a des réactions à partir des traitements en isotherme	43
II. 3. 6. 2. Géométrie d'interface (facteur de forme)	43
II. 3. 6. 3. Cas d'étude de la réaction : $\text{Solide}_{(I)} + \text{Gaz}_{(I)} \rightarrow \text{Solide}_{(II)} + \text{Gaz}_{(II)}$	46
II. 3. 6. 4. Cinétique de chloruration des solides complexes	48
II. 3. 6. 5. Évaluation de E_a à partir d'une ATG en montée linéaire de température (MLT)	50
II. 4. Conclusions	54
PERSPECTIVES	55
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS	56
RÉFÉRENCES	57
NOTICE DES TITRES ET TRAVAUX	59
ANNEXES	71

LISTE DES FIGURES

Figure	I. 1	: ATG des échantillons de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous azote jusqu'à 150 °C	11
Figure	I. 2	: ATG de E_0 en utilisant différentes vitesses de chauffage	11
Figure	I. 3	: ATG de E_0 en utilisant différents débits d'azote	11
Figure	I. 4	: Traitement sous azote de E_1 et E_2 en isotherme	12
Figure	I. 5	: Diagramme d'Arrhenius du traitement de E_1 et E_2 sous azote	12
Figure	I. 6	: Diagramme d'Arrhenius de la déshydratation de E_0 sous N_2	13
Figure	I. 7	: ATG de E_0 en montée continue de température jusqu'à 300 °C	13
Figure	I. 8	: ATG des échantillons de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous oxygène jusqu'à 150 °C	14
Figure	I. 9	: Comparaison de l'évolution du % PP pour E_0 et E_1 au cours de leur traitement sous N_2 et O_2 en montée linéaire de température	15
Figure	I. 10	: Spectres Mössbauer de E_0 traité sous N_2 et $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ à 150 °C	15
Figure	I. 11	: Schéma du dispositif horizontal utilisé pour la synthèse des ferrates	17
Figure	I. 12	: Évolution du temps de début de la réaction intensive de formation de ferrate de potassium	18
Figure	I. 13	: Évolution du temps de début de la réaction intensive de formation de ferrate de potassium en fonction du % de Cl_2 et de la vitesse de rotation du réacteur	19
Figure	I. 14	: Spectre Mössbauer du produit issu de la réaction : (E_1 : $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + (air + 7 % Cl_2) + KOH	20
Figure	I. 15	: Spectre Mössbauer du produit issu de la réaction : (E_5 : $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + (air + 7 % Cl_2) + KOH	20
Figure	I. 16	: Spectre Mössbauer du produit issu de la réaction : (E_1 : $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ réutilisé) + (air + 7 % Cl_2) + KOH	20
Figure	I. 17	: Évolution de la température au cours de la synthèse du ferrate en utilisant : (E_1 : $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + KOH + (air + Cl_2)	21
Figure	I. 18	: Évolution de la température au cours de la synthèse du ferrate en utilisant : $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + KOH + (air + Cl_2) et $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + KOH + ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Cl}_2$)	22
Figure	I. 19	: Évolution de la température au cours de la synthèse du ferrate en utilisant : E_1 + KOH + ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Cl}_2$), $D_g = 100$ L/h, ≈ 79 % N_2 dans $\text{N}_2 + \text{O}_2$	22
Figure	I. 20	: Déroulement de la synthèse du ferrate dans différentes conditions	23
Figure	I. 21	: Diagramme de phases du système eau-hydroxyde de potassium	24
Figure	I. 22	: Évolution de la température au cours de la synthèse du ferrate de sodium en utilisant : (E_2 : $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + (perles de NaOH) + ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Cl}_2$)	25
Figure	I. 23	: Évolution de la température au cours de la synthèse du ferrate de sodium en utilisant : (NaOH : 95 % perles + 5 % poudre) + ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Cl}_2$)	25
Figure	I. 24	: Spectre Mössbauer du produit issu de la réaction : (E_2 : $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + 10$ % Cl_2) + (NaOH : 95 % perles + 5 % poudre)	26
Figure	I. 25	: Traitement des mélanges $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + x\text{NaOH}$ dans $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ (Débit total égal à 60 L/h)	27

Figure I. 26	: Traitement du NaOH dans $\text{Cl}_2+\text{O}_2+\text{N}_2$ à différentes températures	28
Figure I. 27	: Diagramme de phases du système eau-hydroxyde de sodium	28
Figure I. 28	: Spectre Mössbauer du produit issu de la réaction : (E_2 : $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)+(NaOH \cdot 0.65 H_2O + KOH)+(N $_2$ +O $_2$ +7 % Cl $_2$)	30
Figure I. 29	: Schéma du procédé de synthèse du ferrate de potassium	32
Figure I. 30	: Analyse granulométrique de l'échantillon E $_1$: (a) initial et (b) traité à 150 °C	32
Figure I. 31	: Représentation schématique de la réaction $\text{Cl}_2\text{—FeSO}_4\text{—KOH}$	33
Figure II. 1	: Représentation schématique d'une réaction endothermique solide - gaz	35
Figure II. 2	: ATG de quelques sulfures sous atmosphère de Cl_2+N_2	36
Figure II. 3	: Pression de vapeur de quelques composés chlorurés	37
Figure II. 4	: ATG de Cr_2O_3 et CrCl_3 sous Cl_2+CO	38
Figure II. 5	: Traitement en isotherme de MgO sous Cl_2+O_2	38
Figure II. 6	: Effet de la vitesse des gaz sur la vitesse d'oxychloruration par Cl_2+O_2 de Fe_2O_3 à (a) 750 °C et (b) 950 °C	39
Figure II. 7	: Effet de la vitesse des gaz sur la vitesse de chloruration par Cl_2 de Fe_2O_3 à (a) 750 °C et (b) 950 °C	39
Figure II. 8	: Effet des proportions des gaz sur la vitesse de réaction au cours de : (a) carbochloruration de Cr_2O_3 à 800 °C, (b) oxychloruration de Cr_2O_3 à 800 °C et Fe_2O_3 à 750 °C, (c) oxychloruration de MgO à 950 °C	40
Figure II. 9	: Ordres apparents de réaction d'oxychloruration de Cr_2O_3 à 800 °C	42
Figure II. 10	: Ordres apparents de réaction d'oxychloruration de MgO à 950 °C	42
Figure II. 11	: Carbochloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+CO en isotherme : (a) diagramme d'Arrhenius de carbochloruration, (b) et (c) formulation d'avancement de réaction d'après équ. II. 16	44
Figure II. 12	: Chloruration de Fe_2O_3 par Cl_2 en isotherme : (a) diagramme d'Arrhenius pour des températures comprises entre 600 et 1025 °C, (b) et (c) formulation d'avancement de réaction d'après équ. II. 16 entre 600 et 875 °C, (d) formulation d'avancement de réaction d'après équ. II. 14 entre 900 et 1025 °C	45
Figure II. 13	: Carbochloruration de MgO par Cl_2+CO : (a) isothermes de carbochloruration entre 425 et 715 °C, (b) diagramme d'Arrhenius de carbochloruration de MgO	46
Figure II. 14	: Carbochloruration de MgO par Cl_2+CO en montage horizontal pendant 2 heures	47
Figure II. 15	: Isothermes d'oxychloruration de la chromite par Cl_2+O_2 (a) et évolution de la valeur E_a en fonction du degré d'avancement de la réaction (b)	48
Figure II. 16	: Effet de la température sur l'oxychloruration de la chromite et ses oxydes simples	49
Figure II. 17	: Oxychloruration de MgO en montée linéaire de température	52
Figure II. 18	: Isothermes d'oxychloruration de MgO entre (a) 850—925 °C et (b) 950—1025 °C	52
Figure II. 19	: Diagramme d'Arrhenius d'oxychloruration de MgO pour le traitement (a) en isotherme et (b) en montée linéaire de température (MLT)	53

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1	: Composition chimique des échantillons de sulfate ferreux heptahydraté	10
Tableau I. 2	: Valeurs de E_a du traitement des échantillons sous azote en isothermes	12
Tableau I. 3	: Valeurs de E_a du traitement des échantillons sous oxygène en isothermes	14
Tableau I. 4	: Résultats de l'analyse granulométrique des échantillons traités à différentes températures	16
Tableau II. 1	: Comparaison des ordres apparents de réactions par rapport aux gaz réactifs pour l'oxychloruration des différents solides	50
Tableau II. 2	: Données cinétiques obtenues au cours de l'oxychloruration de MgO en isotherme entre 850 et 1025 °C	53

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1	: Appareillages et protocole expérimental d'Analyse ThermoGravimétrique	71
Annexe 2	: Isothermes du traitement des échantillons de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ sous azote entre 25 et 43 °C	72
Annexe 3	: Diagrammes d'Arrhenius du traitement des échantillons de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ sous azote entre 25 et 43 °C	73
Annexe 4	: Isothermes du traitement des échantillons de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ sous O_2 entre 25 et 43 °C	74
Annexe 5	: Diagrammes d'Arrhenius du traitement des échantillons de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ sous oxygène entre 25 et 43 °C	75

Introduction

Le chlore est l'un des produits majeurs de la chimie minérale de base. Son niveau de production et de consommation dans un pays constitue un indicateur fiable de la puissance de l'industrie chimique. Plus de 95 % du chlore est produit à partir du chlorure de sodium issu soit de dépôts naturels, soit du traitement de l'eau de mer. La production d'une tonne de chlore par électrolyse en voie aqueuse de NaCl s'accompagne obligatoirement de la formation de 1,1 tonne de soude. La soude était donc un produit "fatal", étant toujours dépendante des besoins en chlore. La conjoncture actuelle laisse prévoir une baisse prochaine de la consommation mondiale de chlore en raison de la limitation de l'emploi des produits susceptibles de nuire à l'environnement (chlorofluorocarbones, solvants chlorés comme le trichloréthylène, phosgène, etc.). La production de soude risque alors de générer un stock de chlore largement excédentaire.

Une solution envisagée par des pays où le carbonate de sodium est peu onéreux est de développer des procédés de traitement d'une solution de Na_2CO_3 par un lait de chaux (Perrin R. et Scharff J.P., 1993). Une autre possibilité de gérer la surproduction de chlore serait le développement de nouveaux procédés, tels que le traitement des matières premières et des déchets et/ou la synthèse de nouveaux composés en utilisant le chlore gazeux.

Ainsi, les travaux les plus significatifs entrepris à l'issue du mon doctorat (1995)^{[1]*} ont eu pour objectif d'améliorer la connaissance dans le domaine de l'utilisation du chlore. Le présent mémoire est une continuité des travaux sur la chloruration effectués dans notre laboratoire, depuis la création de la filière 'chloruration' en 1985 par Monsieur Gaballah I. Les travaux de recherches présentés ici reposent sur deux thèmes principaux, à savoir :

1. synthèse des ferrates des métaux alcalins ($\text{A}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$) par voie sèche en utilisant le chlore en tant qu'oxydant,

2. étude cinétique des réactions du chlore avec différents solides.

Ces deux thèmes constitueront les deux parties de ce mémoire.

① Les ferrates des métaux alcalins contenant le fer à l'état hexavalent deviennent une substance d'une importance croissante dans le domaine du traitement des eaux et des effluents. Ceci est dû à leur caractère multifonctionnel (oxydation, floculation, élimination des métaux lourds, décomposition de la matière organique, ...). Par exemple, comme oxydant, le Fe^{VI} possède un potentiel standard ($E^\circ\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+} = 2,2 \text{ V}$; Wood R.H., 1957) supérieur à ceux de l'ozone ($E^\circ\text{O}_3/\text{O}_2 = 2,07 \text{ V}$), du peroxyde d'hydrogène ($E^\circ\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,77 \text{ V}$), du permanganate ($E^\circ\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,50 \text{ V}$) et du chlore ($E^\circ\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$). Récemment, des chercheurs ont avancé l'hypothèse que les ferrates seront la matière première pour la fabrication des cathodes des piles, avec 50 % d'énergie supplémentaire par rapport aux piles alcalines habituelles (Licht S. et coll., 1999).

* les références entre crochets correspondent à celles incluses dans la 'Notice de titres et travaux', p. 59.
les autres références sont reportées dans la rubrique 'Références', p. 57.

Les méthodes de synthèse des ferrates de métaux alcalins les plus retenues sont celles qui utilisent l'oxydation chimique ou électrochimique de fer en solution fortement alcaline (Neveux N., 1993). Toutefois, ces méthodes conduisent à des difficultés expérimentales liées à l'oxydation de H_2O par FeO_4^{2-} formé, et se caractérisent donc par un faible rendement en Fe^{VI} . D'autre part, la synthèse par voie sèche à $T \geq 500$ °C est peu plausible en raison de la faible stabilité des ferrates (VI) alcalins aux températures supérieures à 300 °C.

Récemment, le Laboratoire de Chimie du Solide (Université Henri Poincaré, Nancy I), sous la direction du Professeur Evrard O., a développé une méthode de synthèse et de stabilisation des ferrates de métaux alcalins. La synthèse consiste à faire réagir à température ambiante le sulfate de fer avec l'hypochlorite de calcium dans un milieu alcalin (KOH). Le produit obtenu est un sulfato-ferrate de potassium $[K_2(Fe_{0,5}S_{0,5})O_4]$ qui est stable dans le temps.

Afin de baisser le coût de production, la synthèse des ferrates de métaux alcalins à température ambiante a été envisagée en utilisant le chlore comme oxydant au lieu de l'hypochlorite de calcium. Le développement de cette synthèse sera décrit dans la première partie de ce mémoire.

2 Le thème de l'utilisation du chlore comme une alternative aux technologies existantes pour le traitement d'un bon nombre de matières premières et/ou de déchets solides a été déjà développé dans six thèses de doctorat soutenues dans notre laboratoire (Meyer-Joly M.-Ch., 1988; Allain E., 1993; Djona M., 1994; Menad N., 1995; Kanari N., 1995; Bonazébi A., 1998). Compte tenu de la diversité des matières premières et des déchets étudiés, le processus de chloruration repose sur plusieurs réactions solides- Cl_2 . Afin de mieux cerner les mécanismes de chloruration, la cinétique d'interaction des sulfures, oxydes, silicates, sulfates etc. avec le chlore est étudiée. Elle porte sur l'étude des effets de différents paramètres (vitesse des gaz, pression partielle des gaz réactifs, température etc.) sur la vitesse de réaction. L'étape limitante du processus de chloruration de différents solides est déterminée. Pour cela, la thermogravimétrie est souvent utilisée. Elle permet de suivre de manière continue le degré d'avancement de la réaction. Des exemples d'étude cinétique et de méthodologie suivie feront l'objet de la deuxième partie de ce mémoire.

Enfin, les axes d'approfondissement de notre recherche et les réflexions envisagées seront inclus dans la rubrique : perspectives.

Ce mémoire est donc l'occasion de résumer des approches récentes développées au LEM-MA.RE dans la chimie du chlore et de ses applications. La majorité du travail a été réalisée dans le cadre de deux contrats de l'Union Européenne intitulés :

— Recycling of ferrous sulfate by the synthesis of a new super oxidant material "REFEROX" (N° BRPR-CT97-0392, 03/1997),

— New approach for valuable elements recovery from concentrates and wastes by selective chlorination through binary chlorides (N° BRE2-CT92-0173, 11/1992).

PARTIE I

Synthèse des Ferrates (VI) Alcalins

I. 1. Introduction :

L'appellation "ferrate" est généralement attribuée à un composé contenant le fer au degré d'oxydation supérieur à trois. Bien que les ferrates (IV, V et VI) aient été cités dans la littérature, le ferrate (VI) semble être le mieux connu et le plus étudié (Carlé A., 1998). De nombreuses études ont eu pour objet la synthèse, la structure, les propriétés et les applications du ferrate de potassium ($K_2Fe^{VI}O_4$). Ceci est dû au fait que le ferrate de potassium est le plus facile à être synthétisé et purifié. De plus, le ferrate de potassium est utilisé pour la synthèse des autres ferrates (Delaude L. et Laszo P., 1996).

L'importance de la synthèse de ferrates (VI) repose sur leurs applications de plus en plus nombreuses et novatrices dans différents domaines de la chimie. En solution aqueuse, Fe^{VI} se réduit pour former un précipité d'hydroxyde ferrique et de l'oxygène naissant (équation. I. 1). L'utilisation du ferrate pour le traitement des eaux est due, d'une part à son haut pouvoir oxydant (oxydation de la matière organique et minérale, agent bactéricide), et d'autre part à la propriété floculante de l'hydroxyde ferrique. Dans le traitement des eaux, le ferrate peut remplacer le chlore à l'étape du prétraitement et les sels de fer et d'aluminium ($FeCl_3$ et $Al_2(SO_4)_3$) qui sont employés comme agents coagulant et floculant. De plus, la décomposition du ferrate (équation I. 1) génère un milieu basique propice à la précipitation des métaux lourds sous formes d'hydroxydes. Ces propriétés réunies en un seul composé font que le ferrate serait un matériau d'avenir particulièrement intéressant pour le traitement des eaux. Récemment, Vogels C.M. et Johnson M.D. (1998) diminuent la teneur en arsénique de l'eau potable par oxydation et précipitation en utilisant le ferrate de potassium.



La propriété la plus appréciable de l'ion ferrate (FeO_4^{2-}) est son haut pouvoir oxydant. Les potentiels rédox du couple $Fe(VI)/Fe(III)$ [$E^\circ(FeO_4^{2-}/Fe^{3+})$] sont respectivement de 2,2 et 0,72 V à pH 1 et 14 (Wood R.H., 1957). Ces valeurs sont significativement supérieures à celles du couple $Mn(VII)/Mn(IV)$ [$E^\circ(MnO_4^-/MnO_2) = 1,679$ et $0,588$ V à pH 1 et 14, respectivement] ou du couple $Cr(VI)/Cr(III)$ [$E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33$ V en milieu acide et $E^\circ(CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3) = -0,12$ V en milieu basique]. L'utilisation du ferrate comme oxydant à la place du chromate et/ou du permanganate deviendra très attractive du point de vue environnemental. Rappelons que les oxydants à base de chrome et manganèse sont corrosifs et irritants pour des parties sensibles du corps humain comme les yeux et la peau. Les oxydants à base de chrome sont également toxiques pour l'homme et l'environnement (Delaude L. et Laszo P. 1996). Par contre, aucune propriété néfaste des produits de la réduction des ferrates sur l'homme et l'environnement n'a été signalée.

La haute valence du fer dans les ferrates a encouragé les chercheurs à fabriquer des piles plus performantes possédant les ferrates comme cathode au lieu de MnO_2 (Licht S. et coll., 1999). La pile électrique inventée assure 50 % d'énergie supplémentaire par rapport aux piles habituelles.

Les travaux de Fremy (1841, 1842, 1844) sont fréquemment cités dans la littérature comme étant les premiers à introduire en chimie l'existence de fer à l'état hexavalent et à synthétiser les ferrates. C'est en 1841 que Fremy s'exprima :

"Quand on chauffe pendant quelque temps à une température d'un rouge vif un mélange de potasse et de peroxide de fer, on obtient une masse brune qui, reprise par l'eau, donne une dissolution d'un très beau rouge-violet ..."

Ce composé peut être préparé plus facilement et en quelques minutes en calcinant, à une très haute température, un mélange de nitre, de potasse et de peroxide de fer; ou bien encore un mélange de peroxide de potassium et de peroxide de fer.

J'ai pu reproduire ce corps par voie humide en faisant passer un courant de chlore dans de la potasse très concentrée, tenant en suspension de l'hydrate de peroxide de fer".

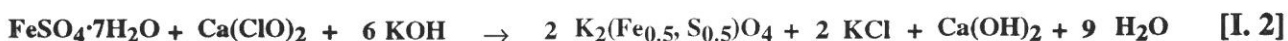
Plus tard, Fremy (1844) suggéra une formule de type FeO_3 et donna certaines propriétés du ferrate de potassium. Il nota :

"La dissolution de ferrate de potasse se décompose spontanément, elle dégage de l'oxygène en laissant précipiter du peroxyde de fer, et la potasse devient libre ..."

Bien que l'existence de FeO_3 n'ait pas été confirmée, les remarques de Fremy sur la dissolution du ferrate de potassium s'accordent avec la réaction décrite selon l'équation I. 1.

Depuis, les méthodes de synthèse des ferrates ont peu évoluées. Comme nous l'avons signalé dans l'introduction générale, les méthodes de synthèse les plus retenues sont celles qui utilisent l'oxydation chimique ou électrochimique du fer en solution fortement alcaline (Neveux N., 1993). Ces méthodes sont caractérisées par des faibles rendements en Fe^{VI} (décomposition du FeO_4^{2-} par H_2O , équation I. 1), par une haute consommation d'alcalins et par une instabilité dans le temps du produit obtenu. La production des ferrates a rarement dépassé l'échelle du laboratoire (Carlé A., 1998).

Evrard et coll. (1991) inventent un procédé de synthèse par voie sèche à température ambiante du sulfato-ferrate de potassium. L'équation I. 2 décrit la réaction générale de la synthèse. Elle consiste en l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{VI} par l'hypochlorite de calcium dans un milieu alcalin. Le sulfato-ferrate de potassium est une solution solide de formule $\text{K}_2(\text{Fe}_{0,5}, \text{S}_{0,5})\text{O}_4$ ce qui améliore significativement la stabilité du fer hexavalent. Notons que K_2SO_4 et K_2FeO_4 possèdent la même structure.



Bien que cette méthode de synthèse possède un haut rendement en Fe^{VI} , elle peut s'avérer au final économiquement non rentable en raison du coût élevé de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. C'est pourquoi, une recherche a été entreprise afin de remplacer le $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ par le chlore qui est un produit peu coûteux. La synthèse du ferrate de sodium a également été étudiée avec comme objectif la baisse de son coût de synthèse. Ce deux objectifs seront les axes principaux de cette partie du mémoire. Comme il sera mentionné plus loin, la synthèse est réalisée à partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ considéré comme un déchet pour les industries de TiO_2 et de l'acier.

Notre recherche sur la synthèse des ferrates (VI) alcalins a abouti à un brevet d'invention^[17], ainsi les résultats obtenus n'ont pas fait l'objet de publications bien que des manuscrits soient en voie d'achèvement. En conséquence, les résultats sur la synthèse des ferrates de potassium et de sodium seront ici relativement détaillés.

I. 2. Synthèse des ferrates (VI) en utilisant le chlore en tant qu'oxydant :

Par analogie avec la synthèse du ferrate de potassium où l'hypochlorite de calcium est l'oxydant (équation I. 2), la réaction de synthèse en employant le chlore peut être décrite selon l'équation I. 3. Cependant, la potasse utilisée (sous forme de pastilles) pour la synthèse contient environ 15 % H_2O et par conséquent la réaction globale de synthèse sera décrite d'après l'équation I. 4. Cette réaction montre que la quantité de H_2O dégagée dépendra du taux d'hydratation du sulfate ferreux. Notons qu'une haute teneur en eau dans le milieu réactionnel aboutira à une réduction rapide de Fe^{VI} en Fe^{III} (équation I. 1). Ceci suggère une déshydratation préliminaire du sulfate ferreux heptahydraté.



La caractérisation physico-chimique des échantillons de sulfate ferreux et leur traitement dans différentes atmosphères (N₂, O₂, Cl₂, Cl₂+O₂) ont été préalablement réalisés. Le but de ces études était de corrélérer le déroulement et le rendement de la synthèse des ferrates avec l'origine de l'échantillon, le taux d'hydratation de FeSO₄·xH₂O, la cinétique du passage de FeSO₄·7H₂O en FeSO₄, la réactivité du sulfate, l'état d'oxydation du fer (Fe^{II} et Fe^{III}), etc. Les sections suivantes décrivent brièvement les résultats obtenus. L'étude plus détaillée est décrite en références [31], [42], [56] et [58] à [61].

I. 2. 1. Sulfate ferreux heptahydraté (FeSO₄·7H₂O) :

Origine du sulfate de fer. Les principales sources de la production du sulfate de fer heptahydraté (FeSO₄·7H₂O) sont l'industrie de la production de dioxyde de titane et celle du traitement de surface de l'acier. L'industrie sidérurgique préfère de plus en plus le décapage chlorhydrique et, par conséquent, la quantité de sulfate ferreux sidérurgique est faible (Evrard O., 1997).

Le dioxyde de titane est produit à partir des matières premières (ilménite, rutile, scories, etc.) en utilisant les procédés "au sulfate" et "au chlore" (Perrin R. et Scharff J.P., 1993; Harben P.W., 1995). L'ilménite et les laitiers titanifères sont utilisés pour la production de TiO₂ par le procédé "au sulfate". Les équations I. 5 et I. 6 représentent les principales réactions qui ont lieu au cours de la production de TiO₂ en utilisant la dernière méthode. Ainsi le solide titanifère est attaqué par l'acide sulfurique, générant une solution qui contient le sulfate de titane et le sulfate de fer. La solution est traitée par du fer métallique afin de réduire les ions ferriques ce qui évitera la précipitation ultérieure d'hydroxyde ferrique. Une cristallisation provoque alors la précipitation de l'heptahydrate FeSO₄·7H₂O qui est séparé par essorage. D'autres étapes du traitement de TiOSO₄ sont nécessaires pour obtenir TiO₂.

L'inconvénient majeur du procédé "au sulfate" est la quantité importante d'acide épuisé et de sulfate heptahydraté générée. Selon la qualité des matières premières utilisées la production d'une tonne de TiO₂ peut générer jusqu'à 6 tonnes de FeSO₄·7H₂O. Cela explique que plus de 5 millions de tonnes de FeSO₄·7H₂O sont produites en Europe, où la production de TiO₂ est essentiellement assurée par le procédé "au sulfate" (Blondel J.-M., 1997).



Caractérisation physico-chimique des échantillons de sulfate ferreux. Six échantillons de sulfate ferreux provenant de l'industrie de TiO₂ et de l'acier ont été fournis par l'UHP. Un échantillon de sulfate ferreux pur (PROLABO) est aussi utilisé afin de comparer son comportement avec les échantillons industriels. La diffraction aux rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse chimique ont été utilisés pour caractériser physico-chimiquement ces échantillons. Le degré d'oxydation du fer (Fe^{II} et Fe^{III}) des échantillons est déterminée par spectroscopie Mössbauer (SM). La composition chimique de ces échantillons (E₀, E₁, ..., E₆) est consignée dans le tableau I. 1. Ces échantillons contiennent environ 20 % de fer et 35 % de sulfate (la composition théorique de FeSO₄·7H₂O est 20,09 % de fer et 34,55 % de sulfate). Cela confirme leur état quasi pur. La majorité du fer se trouve à l'état bivalent et la phase prédominante est FeSO₄·7H₂O. La teneur en éléments lourds (Zn, Cu, Pb, Cr, Cd, ...) est faible, assurant l'obtention ultérieure de ferrates de haute pureté.

Tableau I. 1 : Composition chimique des échantillons de sulfate ferreux heptahydraté.

Constituant	Échantillons						
	E ₀ [*]	E ₁ ^{**}	E ₂ ⁺	E ₃ ^{**}	E ₄ ⁺ (Stock)	E ₅ ⁺	E ₆ ⁺
Fe _{total} (%)	20,8	19,7	19,7	20,1	19,9	19,9	19,8
Fe ^{III}	0,1	0,3	0,1	0,2	2,0	0,2	0,1
SO ₄	35,4	34,8	35,2	35,1	35,3	35,3	34,9
Zn (ppm)	10,5	190	825	17,5	277	12,5	13,5
Cu	3	< 3	< 3	4	5	6	3
Cr	< 1	< 1	5,5	39	23	28	7,5
Pb	< 1	2	4,5	3,5	8,5	80	33
Ni	23	26	486	36,5	61,5	57,5	37,5
Cd	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Co	< 1	19	< 1	< 1	6	< 1	< 1
Mn	141	2038	3901	958	726	925	695
Hg	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Te	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
As	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ti	< 1	890	22	25	83	24	24

* Référence (PROLABO), ** Échantillon obtenu de l'industrie de TiO₂, + Échantillon issue du traitement de surface d'acier.

I. 2. 1. 1. Cinétique de déshydratation de FeSO₄·7H₂O sous N₂ :

ATG en montée linéaire de température jusqu'à 150 °C. Les appareillages décrits en annexe 1 ont été utilisés pour réaliser l'analyse thermogravimétrique (ATG). Tous les échantillons ont été traités sous azote entre 25 et 150 °C. La vitesse moyenne du chauffage de l'échantillon est d'environ 1 °C/min. Les résultats sont représentés en figures 1-*a* et *b* comme l'évolution du pourcentage de perte de poids (% PP) en fonction de la température. Les produits issus de ce traitement ont été analysés par DRX. Le sulfate de fer monohydraté est la phase prédominante de ces produits. Cependant, l'allure des courbes de déshydratation n'est pas la même pour l'ensemble des échantillons étudiés. Deux lots d'échantillons se distinguent. Comme le montre la figure 1-*a*, les échantillons désignés comme E₀, E₁, E₂ et E₄ sont caractérisés par un palier d'environ 20 % de perte de poids à des températures inférieures à 75 °C. La perte de poids enregistrée correspond à la déshydratation de ces échantillons selon l'équation I. 7. Les échantillons E₃, E₅ et E₆ (figure 1-*b*) se sont déshydratés à T ≤ 75 °C d'après les équations I. 7 et I. 8. L'analyse par DRX des produits du traitement à T = 75 °C montre la présence de FeSO₄·4H₂O et FeSO₄·H₂O pour ce groupe d'échantillons.

Effet de la vitesse du chauffage sur la déshydratation. Cet effet a été étudié en montée linéaire de température jusqu'à 150 °C. La figure I. 2 représente les résultats obtenus au cours du traitement de E₀ pour différentes vitesses de chauffage. Comme il a été envisagé, cette figure montre que la température de déshydratation de FeSO₄·7H₂O en FeSO₄·4H₂O puis en FeSO₄·H₂O baisse avec la diminution de la vitesse du chauffage de l'échantillon. Cette observation est aussi valable pour les autres échantillons.



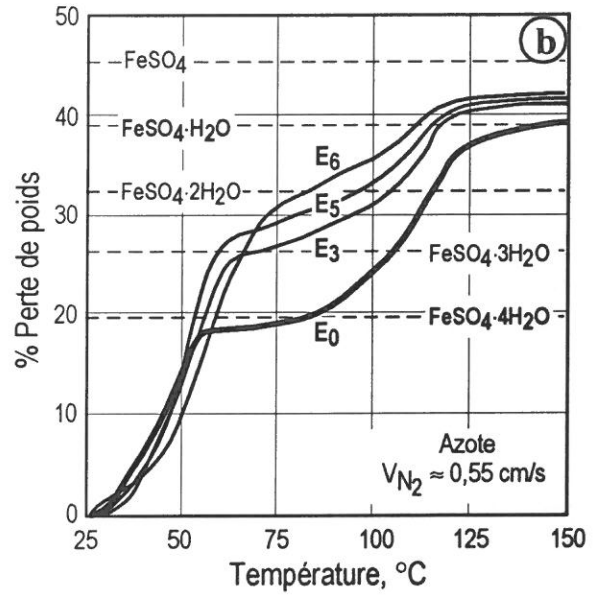
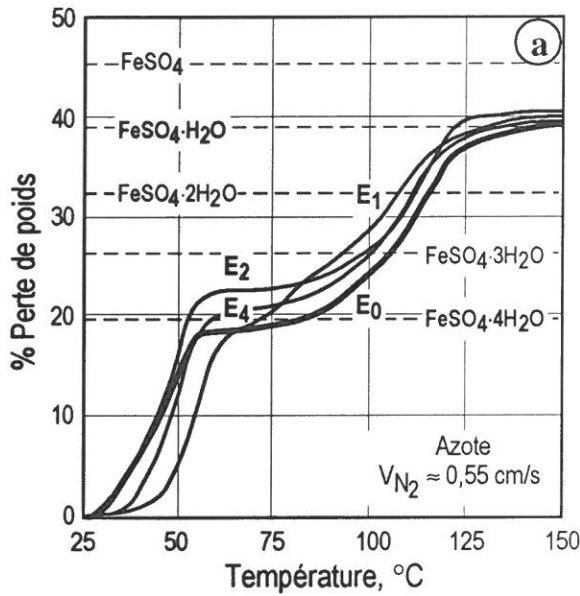


Figure I. 1 : ATG des échantillons de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous azote jusqu'à 150 °C.

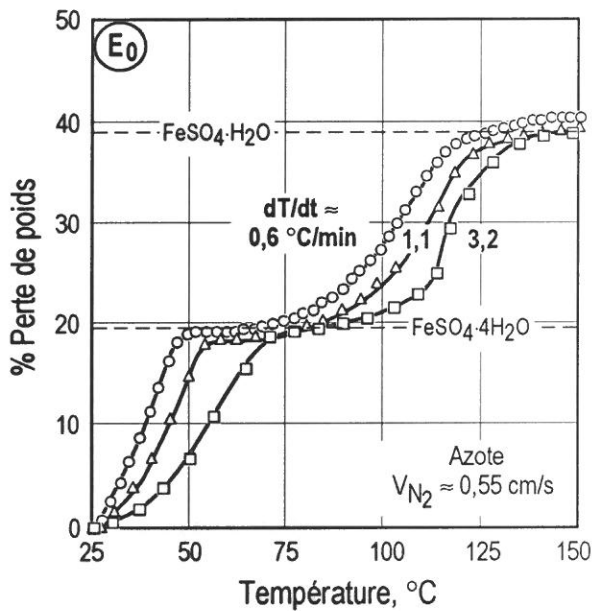


Figure I. 2 : ATG de E_0 en utilisant différentes vitesses de chauffage.

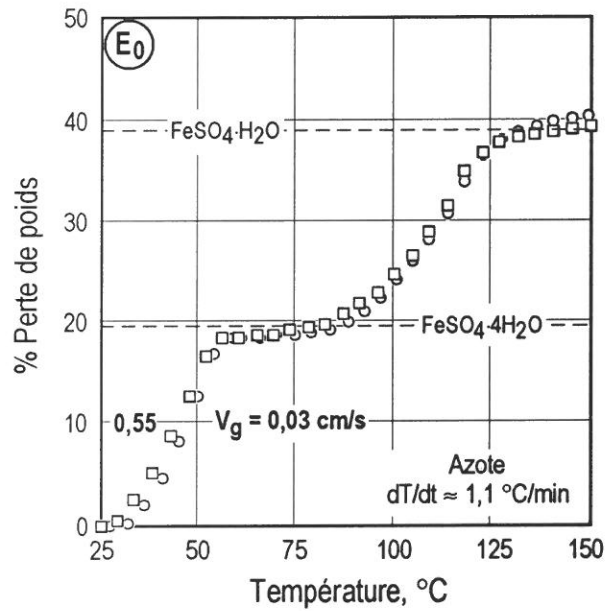


Figure I. 3 : ATG de E_0 en utilisant différents débits d'azote.

Effet du débit d'azote sur la déshydratation. Il a également été étudié en montée linéaire de température jusqu'à 150 °C. La vitesse du chauffage de l'échantillon est maintenue constante et égale à environ 1 °C/min. Le débit de N_2 varie de 0,03 à 0,55 cm/sec et les données concernant E_0 sont tracées en figure I. 3. Il semble que le débit d'azote n'ait qu'une faible influence sur le passage de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le même phénomène a été observé pour les autres échantillons.

Effet de la température sur la déshydratation. Afin d'évaluer cet effet sur la déshydratation selon l'équation I. 7, tous les échantillons ont été traités sous N_2 entre environ 25 et 43 °C. Le protocole expérimental du traitement est décrit en annexe 1. La figure I. 4 représente l'évolution des % PP des échantillons E_1 et E_2 en fonction du temps de traitement. Comme le montre cette figure, la déshydratation des échantillons est possible dès la température ambiante et la vitesse de la déshydratation croît visiblement avec la température. Les résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons, concernant leur traitement sous azote en isotherme, sont consignés en annexe 2.

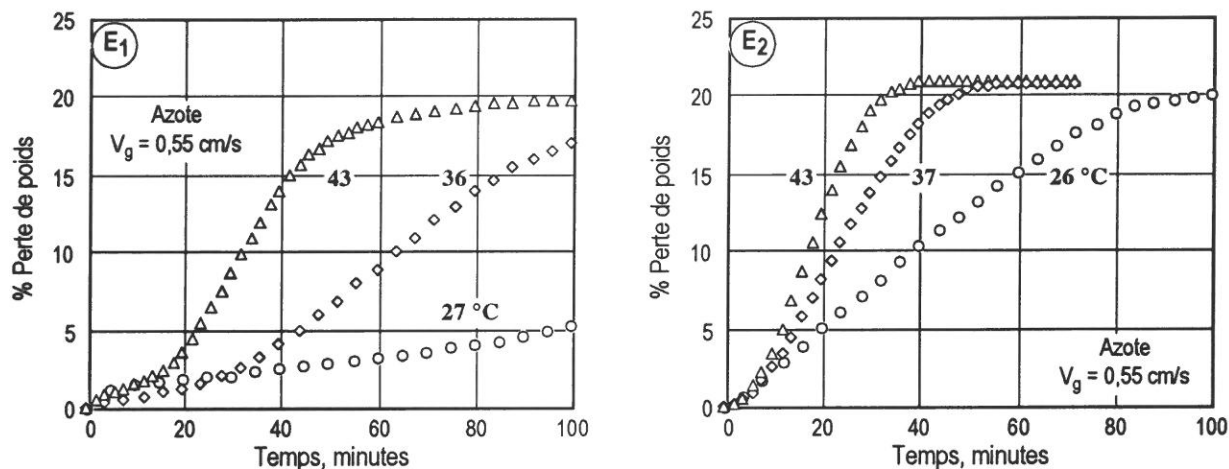


Figure I. 4 : Traitement sous azote de E₁ et E₂ en isotherme.

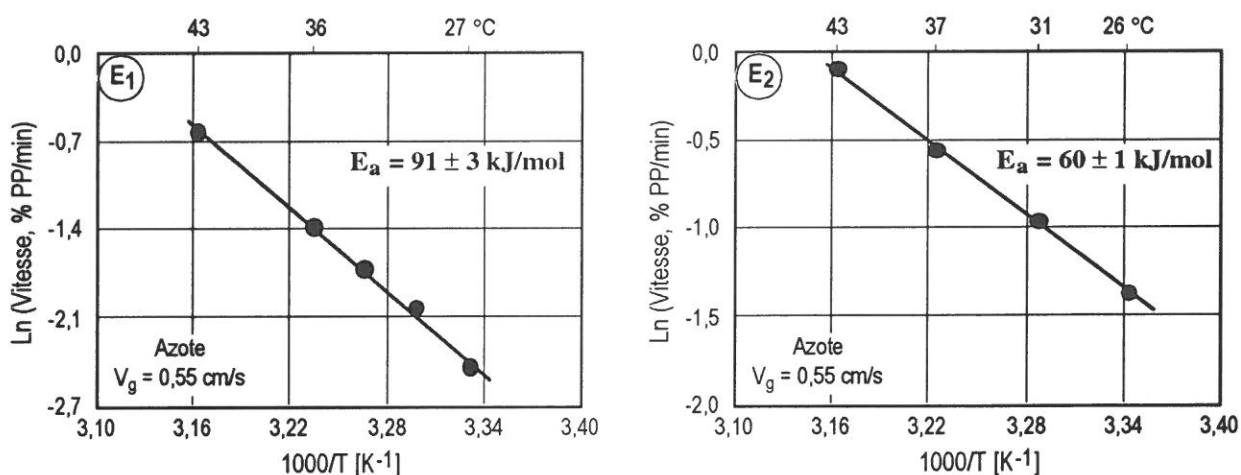


Figure I. 5 : Diagramme d'Arrhenius du traitement de E₁ et E₂ sous azote.

À partir des isothermes, il nous est possible de déterminer l'énergie d'activation apparente (E_a) de la réaction de déshydratation selon l'équation I. 7 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Les diagrammes d'Arrhenius du traitement des échantillons sous azote entre 25 et 43 °C, pour un taux de transformation compris entre 0,05 et 0,15, sont reportés en annexe 3. La figure I. 5 donne un exemple de l'effet de la température sur la déshydratation de E₁ et E₂. Le tableau I. 2 regroupe les valeurs de E_a calculées pour tous les échantillons. Ces valeurs de E_a sont comprises entre environ 55 et 91 kJ/mol; elles dépendent de l'origine de l'échantillon. Il est à noter que la déshydratation est assez dépendante de la température dans la plage de températures étudiée.

Tableau I. 2 : Valeurs de E_a du traitement des échantillons sous azote en isothermes.

Échantillon	Intervalle de T, °C	E_a , kJ/mol
E ₀	26 - 43	72 ± 2
E ₁	27 - 43	91 ± 3
E ₂	26 - 43	60 ± 1
E ₃	26 - 42	55 ± 3
E ₄	25 - 43	67 ± 4
E ₅	26 - 42,5	60 ± 5
E ₆	26 - 42,5	59 ± 4

La figure I. 6 trace l'évolution de la vitesse de la déshydratation de E_0 en fonction de la température pour les transformations $FeSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow FeSO_4 \cdot 4H_2O \rightarrow FeSO_4 \cdot H_2O$, dans la plage de températures de 26 à 43 °C et de 80 à 95 °C, respectivement. Il semble que la formation du sulfate monohydraté est légèrement plus dépendante de la température que celle du sulfate tétrahydraté, car la valeur de E_a est environ de 83 kJ/mol.

ATG en montée linéaire de température jusqu'à 300 °C. Les traitements des échantillons de sulfate ferreux jusqu'à 150 °C sous azote ont abouti au passage de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ à $FeSO_4 \cdot H_2O$ (équations I. 7 et I. 8). Afin de définir la température où le sulfate ferreux monohydraté devient anhydre (équation I. 9), un traitement de tous les échantillons de sulfate ferreux sous azote est effectué en montée continue de température jusqu'à 300 °C^[56]. La figure I. 7 donne un exemple des résultats obtenus concernant l'ATG. L'allure des courbes de l'ATG, entre 150 et 300 °C, de tous les échantillons est similaire à celle présentée dans cette figure. Le sulfate ferreux perd sa dernière molécule d'eau à des températures supérieures à 225 °C.

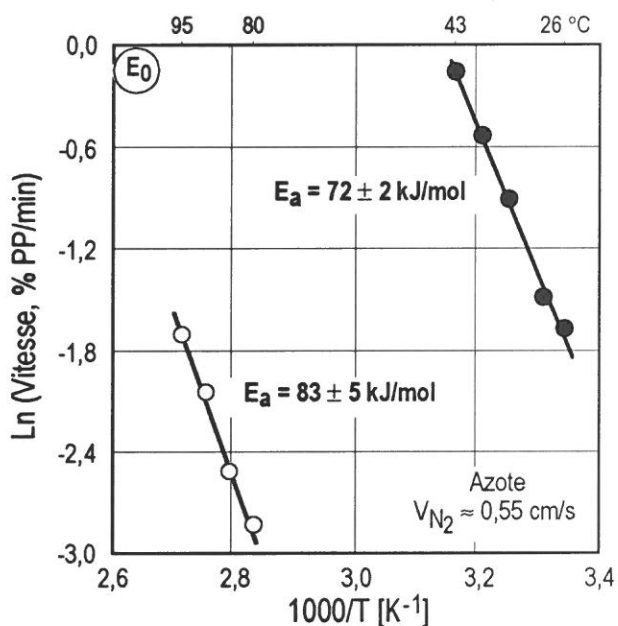


Figure I. 6 : Diagramme d'Arrhenius de la déshydratation de E_0 sous N_2 .

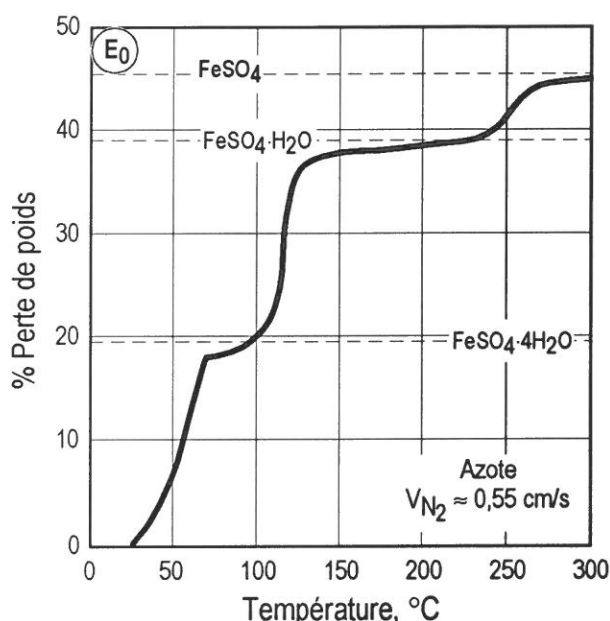


Figure I. 7 : ATG de E_0 en montée continue de température jusqu'à 300 °C.

I. 2. 1. 2. Cinétique de déshydratation de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ sous atmosphères oxydantes :

Résultats du traitement sous oxygène. Le comportement des échantillons sous oxygène en montée linéaire de température jusqu'à 150 °C est illustré en figures I. 8-a et b. La comparaison des données de la figure I. 8 et I. 1 montre que les courbes des échantillons sous oxygène et sous azote ont des allures presque identiques. De plus, l'analyse par DRX indique que le sulfate ferreux monohydraté est aussi une phase majeure dans les produits issus du traitement des échantillons sous oxygène à 150 °C. Ces résultats montrent que l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} peut avoir lieu à plus haute température au cours du traitement en O_2 .

Les résultats du traitement des échantillons sous oxygène en isotherme entre 25 et 43 °C (courbe d'ATG et les diagrammes d'Arrhenius) sont reportés en annexes 4 et 5. Le tableau I. 3 regroupe les valeurs de E_a pour les traitements des échantillons sous oxygène. Ce tableau montre que ces valeurs sont proches de celle obtenues pour le traitement sous azote (voir tableau I. 2).

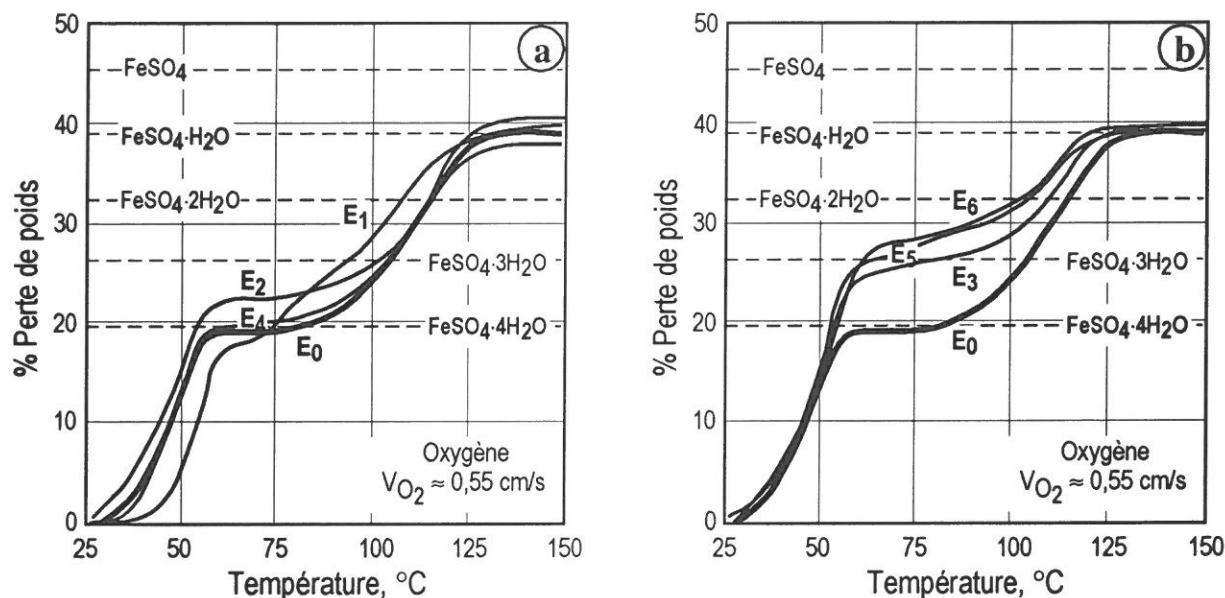


Figure I. 8 : ATG des échantillons de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous oxygène jusqu'à $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau I. 3 : Valeurs de E_a du traitement des échantillons sous oxygène en isothermes.

Échantillon	Intervalle de T, $^\circ\text{C}$	E_a , kJ/mol
E ₀	26 - 42	72 ± 2
E ₁	25 - 41	94 ± 5
E ₂	25 - 42	59 ± 1
E ₃	25 - 43	57 ± 3
E ₄	25 - 43	69 ± 6
E ₅	26 - 43	66 ± 3
E ₆	25 - 43	59 ± 3

Afin de définir la température d'oxydation de Fe^{II} en Fe^{III} , des essais de traitement des échantillons de sulfate ferreux ont été réalisés sous O_2 de la température ambiante jusqu'à $300\text{ }^\circ\text{C}$, en montée continue de température. La figure I. 9 compare les courbes d'ATG obtenues durant le traitement de E₀ et de E₁ sous N_2 et O_2 . La différence entre le traitement sous azote et oxygène est bien nette aux températures supérieures à $225\text{ }^\circ\text{C}$. L'analyse par spectroscopie Mössbauer montre que le Fe^{III} est prédominant pour le produit issu du traitement sous oxygène à $300\text{ }^\circ\text{C}$. En outre, les raies caractéristiques de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{OH}$ apparaissent dans le diffractogramme du produit du traitement sous oxygène. Comme mentionné dans la littérature (Pelovski Y. et coll., 1996), la décomposition thermique de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en montée continue de température, dans une atmosphère oxydante entre 290 et $332\text{ }^\circ\text{C}$ peut être décrite d'après les équations I. 9 à I. 11 (déshydratation et oxydation partielle). Cependant, la température de décomposition et la nature des produits obtenus dépendent des conditions expérimentales utilisées (pureté de l'échantillon, vitesse de chauffage de l'échantillon, quantité de l'échantillon, pression d'oxygène dans le système, etc.). Ainsi, Neto K.S. et Garg V.K. (1975) concluent que la décomposition du sulfate ferreux monohydraté sous air entre 223 et $370\text{ }^\circ\text{C}$ est représentée par la réaction I. 10.



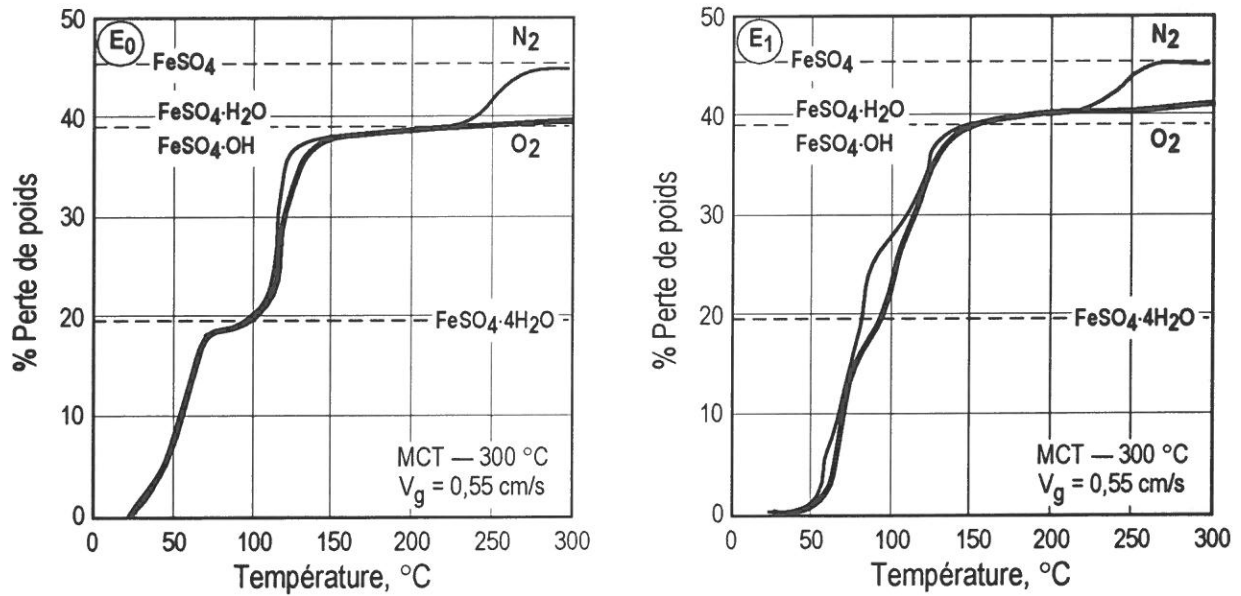


Figure I. 9 : Comparaison de l'évolution du % PP pour E₀ et E₁ au cours de leur traitement sous N₂ et O₂ en montée linéaire de température.

Résultats du traitement sous atmosphères chlorurantes. Les résultats de ces traitements ont été décrits auparavant [31, 42, 56, 58-61]. Les comportements des échantillons sous Cl₂ et sous Cl₂+O₂ sont presque similaires. Les produits issus des différents traitements ont été aussi examinés par spectroscopie Mössbauer pour déterminer l'état d'oxydation de fer. La figure I. 10 montre les spectres Mössbauer de E₀ traité sous N₂ et Cl₂+O₂. Seul le doublet caractéristique de Fe^{II} a été observé dans l'échantillon traité sous azote (figure I. 10-a).

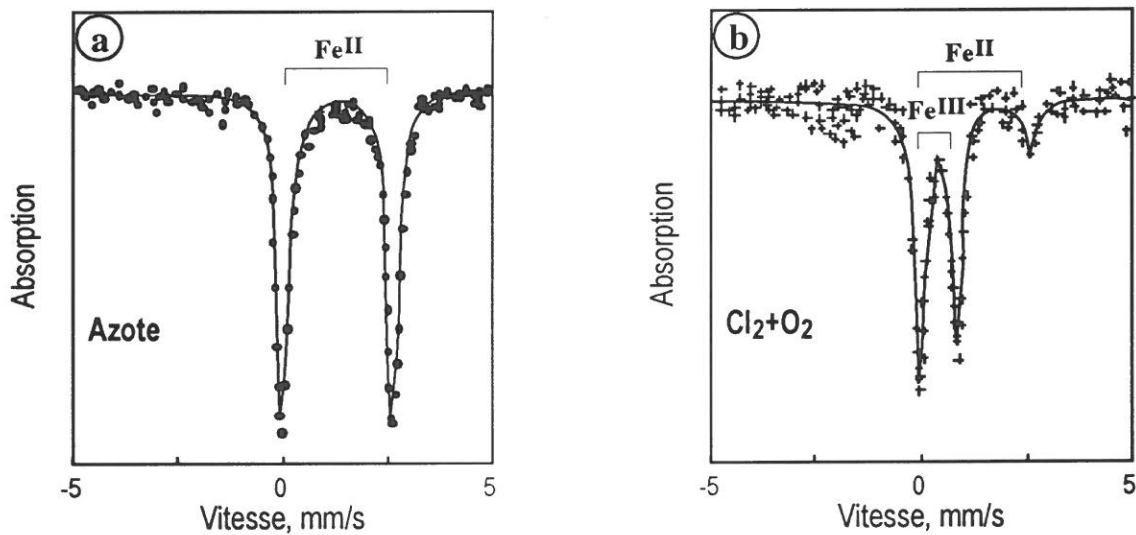


Figure I. 10 : Spectres Mössbauer de E₀ traité sous N₂ et Cl₂+O₂ à 150 °C.

Par contre, le Fe^{III} est majoritaire dans le produit issu du traitement de E₀ par Cl₂+O₂ (figure I. 10-b). L'oxydation de Fe^{II} en Fe^{III} sous atmosphère oxychlorurante débute à environ 50 °C et elle est complète à ≈ 300 °C. Il a été montré que le chlore réagit visiblement avec le sulfate à ≈ 600 °C, après la décomposition thermique de ce dernier en hématite.

I. 2. 1. 3. Analyse granulométrique :

Elle a été effectuée sur les échantillons de sulfate non traités (FeSO₄·7H₂O) et sur les produits de leur traitement thermique sous azote à 50, 150 et 300 °C. La granulométrie des échantillons non

traités est mesurée par tamisage classique en raison de la grande taille des grains. La taille moyenne des particules est comprise entre environ 350 et 700 μm . Elle varie selon l'origine des échantillons.

Le granulomètre à laser (SOLVAY) est utilisé pour mesurer la taille des particules des échantillons traités sous azote entre 50 et 300 °C. Afin d'éviter la solubilité de l'échantillon au cours de la mesure, l'alcool saturé préalablement en sulfate a été utilisé comme milieu de suspension. La distribution des tranches granulométriques est assez irrégulière. Ceci est probablement dû à l'agglomération partielle des échantillons pendant le traitement en isotherme. Le tableau I. 4 donne l'évolution des valeurs de d_{50} des échantillons en fonction de la température.

Tableau I. 4 : Résultats de l'analyse granulométrique des échantillons traités à différentes températures.

Échantillon	Valeur de d_{50} (μm) de l'échantillon traité à		
	50 °C	150 °C	300 °C
E ₀	87,7	20,6	17,7
E ₁	69,8	23,4	21,8
E ₂	68,8	50,7	27,4
E ₃	304,7	119,1	70,1
E ₄	55,3	30,9	31,8
E ₅	161,2	114,3	76,8
E ₆	122,4	175,3	53,7

Ce tableau montre que les échantillons traités sous azote à 50 °C peuvent être classés en deux lots. Ceux qui sont caractérisés par un $d_{50} \leq 88 \mu\text{m}$ (E₀, E₁, E₂ et E₄). Le deuxième lot est constitué de E₃, E₅ et E₆ ayant un $d_{50} \geq 122 \mu\text{m}$. La même classification est valable pour les échantillons traités à 150 et 300 °C.

I. 2. 1. 4. Conclusions :

1. Les échantillons de sulfate ferreux provenant des industries de TiO₂ et de celles du traitement de surface de l'acier sont presque purs. Le fer est essentiellement à l'état bivalent et la phase prédominante est FeSO₄·7H₂O.
2. La déshydratation de FeSO₄·7H₂O sous N₂ débute à température ambiante, produisant essentiellement FeSO₄·4H₂O. Le sulfate ferreux monohydraté (FeSO₄·H₂O) est obtenu aux températures proches de 150 °C et indépendamment de la pression d'oxygène dans le réacteur. Le produit du traitement est caractérisé par une taille moyenne des particules largement inférieure à celle de l'échantillon non traité augmentant ainsi la réactivité du sulfate ferreux.
3. La vitesse de déshydratation de FeSO₄·7H₂O en FeSO₄·H₂O sous N₂ et/ou O₂ est influencée par la température (valeurs de E_a comprises entre 55 et 90 kJ/mol), mais est quasiment indépendante du débit des gaz.
4. Le sulfate ferreux anhydre est obtenu par traitement des échantillons de FeSO₄·7H₂O sous N₂ aux températures supérieures à 225 °C. Seule l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} (FeSO₄·OH) peut avoir lieu au cours du traitement de FeSO₄·7H₂O sous atmosphères oxydantes (O₂, Cl₂, Cl₂+O₂).

I. 2. 2. Synthèse du ferrate de potassium :

Au cours des paragraphes précédents, nous avons décrit la caractérisation physico-chimique des échantillons de sulfate ferreux et leur comportement sous différentes atmosphères. Les résultats obtenus vont être exploités pour la synthèse du ferrate de potassium [$K_2(Fe_{0.5}, S_{0.5})O_4$].

I. 2. 2. 1. Tests préliminaires de synthèse :

Les premiers essais ont été réalisés dans un lit fixe. Ainsi, le chlore est introduit dans un réacteur horizontal contenant le mélange $FeSO_4 \cdot xH_2O + KOH$. L'azote est utilisé comme diluant. Nous avons observé que la synthèse du ferrate de potassium (équation I. 4) est possible bien que la cinétique et le rendement de réaction soient médiocres.

Afin d'améliorer la cinétique de réaction, au cours d'une deuxième série d'expériences, un agitateur à pinces Agitest® a été utilisé afin de secouer l'ampoule contenant le mélange solide sulfate ferreux-potasse. La réaction a été rapide, provoquant l'échauffement du réacteur et le dégagement de l'eau. Bien que ce réacteur ait permis la synthèse de ferrate de potassium avec une efficacité plus importante que le lit fixe, il semble inadéquat pour atteindre un rendement assez important.

I. 2. 2. 2. Observations de synthèse de $K_2(Fe_{0.5}, S_{0.5})O_4$ dans un réacteur rotatif :

Il nous apparaît évident que le réacteur le plus adéquat pour l'étude de la synthèse de ferrate à l'échelle du laboratoire est celui de type rotatif. Le montage expérimental des appareillages est schématisé en figure I. 11. La diminution de l'humidité contenue dans les gaz est obtenue par le passage de ceux-ci dans deux colonnes renfermant P_2O_5 et H_2SO_4 . Si nécessaire, un four à charbon chauffé à $800\text{ }^\circ\text{C}$ peut être utilisé pour éliminer les traces d'oxygène contenues dans l'azote et le chlore. Le réacteur (5) utilisé pour la synthèse des ferrates à température ambiante est de type rotatif. L'appareil utilisé a été emprunté à SOLVAY. Il est construit de manière à assurer une rotation à vitesse variable du réacteur, sans gêner l'entrée et la sortie des gaz. Le réacteur utilisé est de forme cylindrique ayant des parois lisses. Un thermocouple (6) y est placé afin de mesurer la température au niveau de l'échantillon (7), au cours de la synthèse des ferrates. Les gaz de sortie sont purifiés par barbotage dans une solution de NaOH. Les expériences de synthèse du ferrate de potassium ont été effectuées à température ambiante en utilisant un mélange gazeux air+ Cl_2 ou N_2+Cl_2 .

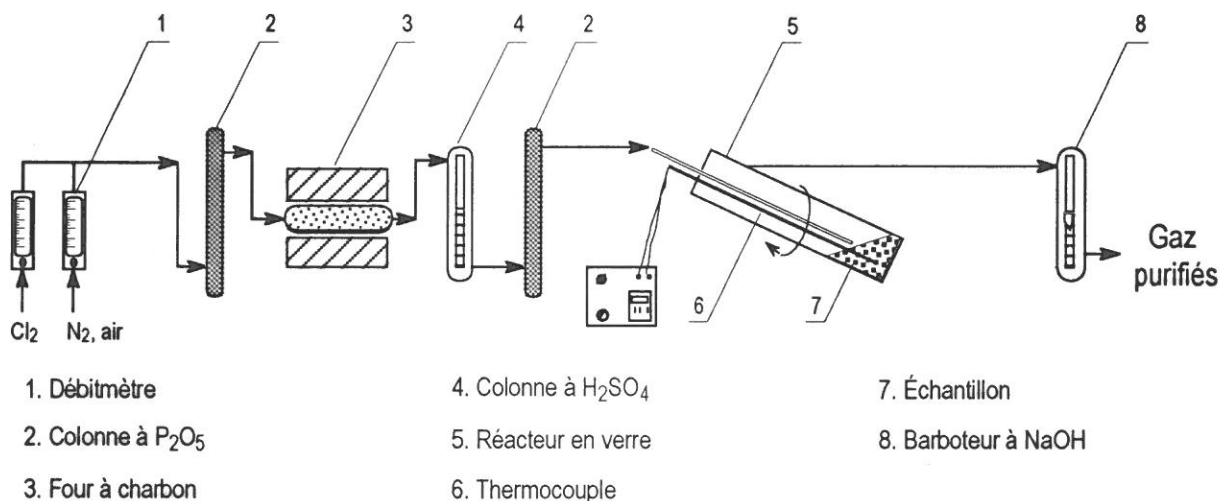


Figure I. 11 : Schéma du dispositif horizontal utilisé pour la synthèse des ferrates.

Un mélange de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ contenant une quantité de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ une fois et demi supérieure à celle correspondant à la quantité stoechiométrique de la réaction I. 4 a été utilisé pour la synthèse. Le temps de réaction a été fixé à 30 minutes. Les essais ont été réalisés avec l'échantillon E₁, E₂, et E₅. Les produits obtenus ont été séchés pendant 24 heures à une température d'environ 65 °C et examinés par spectroscopie Mössbauer. Le sulfate ferreux n'ayant pas réagi a été réutilisé pour une nouvelle expérience.

L'évolution de la réaction peut être suivie par les indicateurs visuels de la formation de ferrate qui sont : sa couleur violette, le dégagement de chaleur et d'eau. Il est à noter que la réaction violente apparaît après une période de latence. La figure I. 12 donne l'évolution de cette période en fonction de la quantité du mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$) et de la teneur en chlore dans le cas de l'utilisation de l'échantillon E₁. Le débit des gaz (D_g) est de 60 l/h, tandis que la vitesse de rotation du réacteur est d'environ 3 tours/minute (tpm). Il faut au moins 18 minutes pour que la réaction se déroule avec le dégagement de la chaleur et de l'eau lorsqu'on utilise environ 4 g de mélange et pour une teneur en chlore de 5 % dans le mélange gazeux. Comme le montre cette figure, la période de latence diminue avec l'augmentation de la teneur en chlore et la quantité du mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$). Par ailleurs, les produits de réaction en utilisant 8 g de mélange solide s'agglomèrent pour des teneurs en chlore supérieures ou égales à 10 %. La présence de la période de latence montre que la réaction I. 4 est la réaction totale de la synthèse qui est probablement composée de plusieurs réactions intermédiaires.

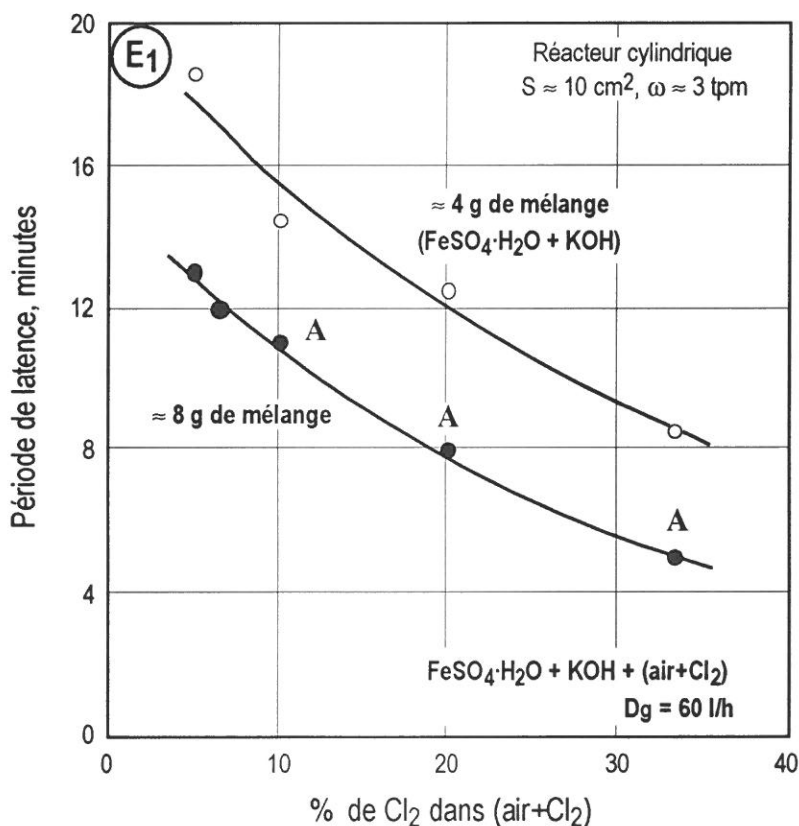


Figure I. 12 : Évolution du temps de début de la réaction intensive de formation de ferrate de potassium.

Afin de minimiser les effets des transferts de masse et de chaleur au cours de la réaction de synthèse, le débit total du mélange air + Cl₂ est augmenté à 100 l/h tandis que la quantité $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ est fixée à environ 8 grammes. La quantité de sulfate ferreux est prise en excès par rapport à la stoechiométrie de la réaction I. 4. On a fait varier la vitesse de rotation du réacteur

de 3 à 24 tpm et le temps de réaction est maintenu à 30 minutes. Comme dans le cas précédent, le temps du début du dégagement intensif de chaleur et d'eau a été mesuré. Les résultats sont donnés dans la figure I. 13 pour la synthèse du ferrate en utilisant l'échantillon E₁. Comme le montre cette figure, la période de latence, pour une teneur fixée de Cl₂ dans le gaz, baisse avec l'augmentation de la vitesse de rotation du réacteur. Les produits obtenus au cours du traitement en utilisant 10 % de Cl₂ ne sont pas agglomérés quelle que soit la vitesse de rotation du réacteur entre 3 et 24 tpm.

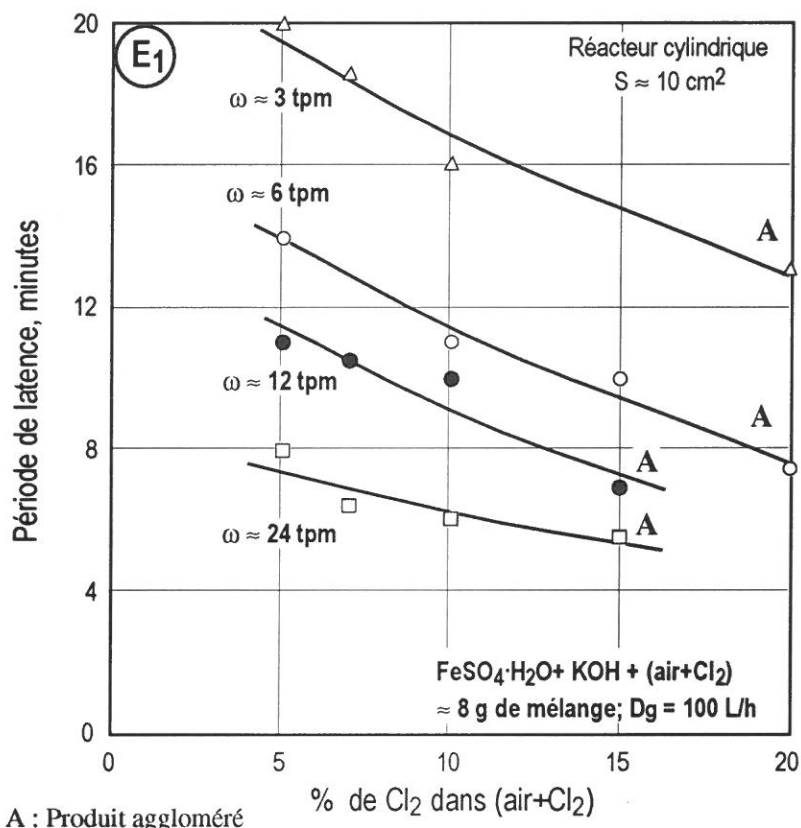


Figure I. 13 : Évolution du temps de début de la réaction intensive de formation de ferrate de potassium en fonction du % de Cl₂ et de la vitesse de rotation du réacteur.

Les observations faites au cours de la synthèse du ferrate de potassium en utilisant des autres échantillons de sulfate ferreux sont analogues à celles décrites dans les paragraphes précédents. De même, la synthèse du ferrate en utilisant le sulfate ferreux recyclé se déroule avec les mêmes similitudes.

I. 2. 2. 3. Rendement en Fe^{VI} de la synthèse de ferrate de potassium :

Certains produits de synthèse ont été analysés par spectroscopie Mössbauer pour déterminer le rendement en Fe^{VI} de la synthèse. Ces produits ont été obtenus en utilisant un mélange gazeux air+Cl₂ contenant 7 % de Cl₂. Le temps de réaction est de 30 minutes et la vitesse de rotation du réacteur est de 12 tpm pour les mélanges solides suivants :

- [(E₁ : FeSO₄·H₂O) + KOH],
- [(E₁ : recyclé: FeSO₄·H₂O) + KOH],
- [(E₅ : FeSO₄·H₂O) + KOH].

Les figures I. 14 à I. 16 représentent les résultats de SM des produits de la synthèse réalisée avec différents échantillons de sulfate ferreux. Le rendement en Fe^{VI} de la synthèse en utilisant E₁ est supérieure à 60 % (Figures I. 14 et I. 16). La synthèse du ferrate de potassium en utilisant E₅ comme source de sulfate ferreux aboutit à un rendement en Fe^{VI} d'environ 56 % (figure I. 15).

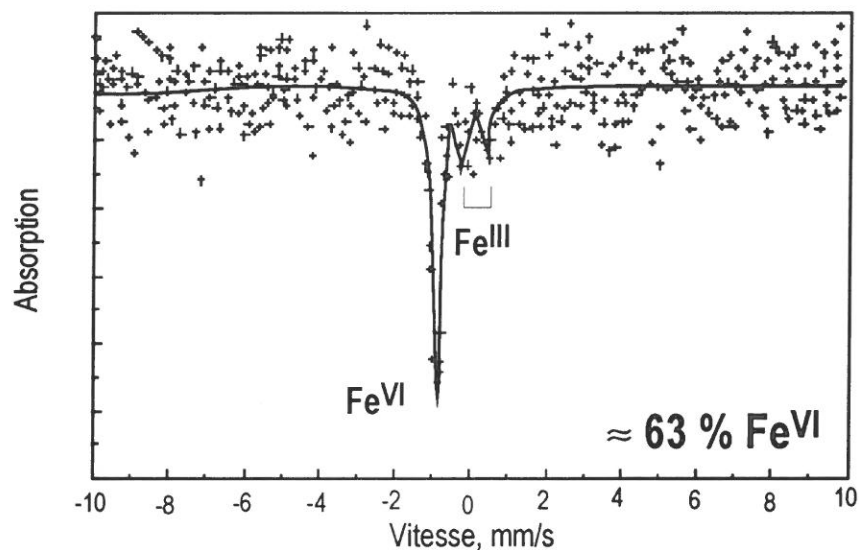


Figure I. 14 : Spectre Mössbauer du produit issu de la réaction :
 (E₁ : FeSO₄·H₂O)+(air+7 % Cl₂)+KOH.

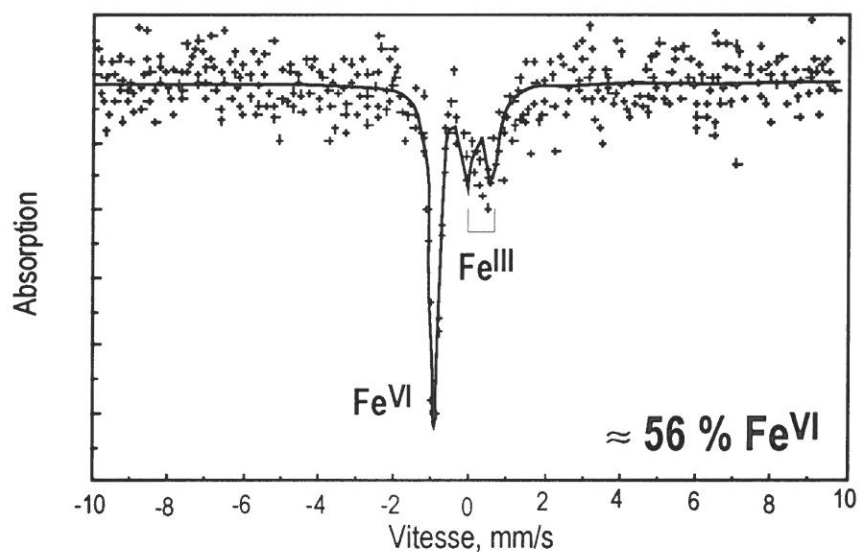


Figure I. 15 : Spectre Mössbauer du produit issu de la réaction :
 (E₅ : FeSO₄·H₂O)+(air+7 % Cl₂)+KOH.

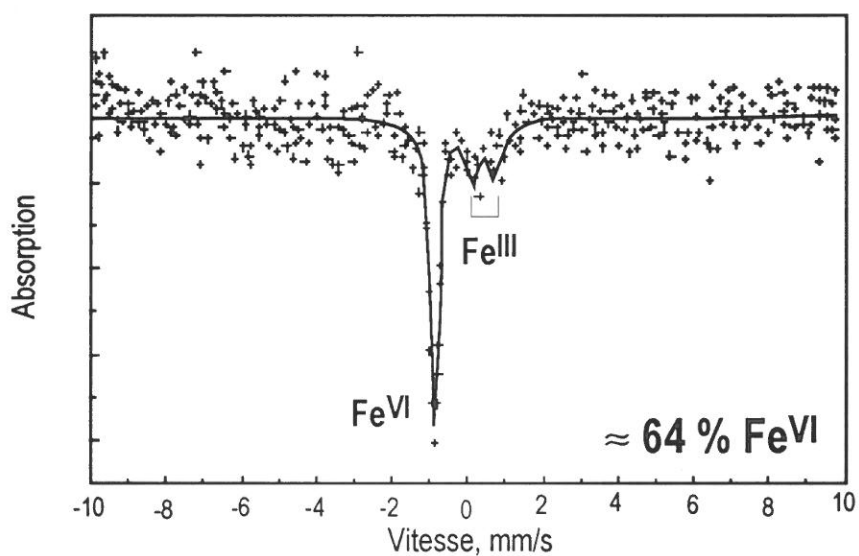


Figure I. 16 : Spectre Mössbauer du produit issu de la réaction :
 (E₁ : FeSO₄·H₂O réutilisé)+(air+7 % Cl₂)+KOH.

I. 2. 2. 4. Quelques aspects cinétiques de la synthèse du ferrate de potassium :

Comme mentionné précédemment, une période de latence a été observée au cours de la synthèse du ferrate de potassium à partir de sulfate ferreux monohydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). En outre, la réaction intensive de la synthèse est caractérisée par le dégagement de la chaleur et de l'eau. Pour ces raisons, il a été intéressant de suivre l'évolution de la température au niveau de l'échantillon au cours de la synthèse. Pour ce faire, un thermocouple (figure I. 11) a été introduit dans la zone de réaction. Le thermocouple perturbe les trajectoires régulières du mouvement des produits de départ et celui de la synthèse. Par conséquent, la température mesurée de la réaction est un indicateur qualitatif de la synthèse de $\text{K}_2[\text{Fe}_{0,5}, \text{S}_{0,5}]\text{O}_4$.

Effet du débit des gaz et de la teneur en chlore. Deux séries d'expériences de synthèse du ferrate de potassium avec des débits totaux de gaz de 40 et de 100 L/h ont été réalisées. Le sulfate monohydraté est utilisé comme sel de fer. Les résultats sont donnés sur la figure I. 17 qui donne l'évolution de la température en fonction du temps, au niveau de l'échantillon, pour différentes teneurs en chlore du mélange air+ Cl_2 . Cette figure montre que la température augmente après une période de latence. Toutefois, cette période de latence décroît lorsque des faibles débits de mélange gazeux sont utilisés (figure I. 17-a). Ceci est probablement dû à un dégagement de chaleur et d'eau moins important que dans le cas de l'utilisation de forts débit de mélange gazeux. De plus, la température au niveau de l'échantillon ne dépasse pas 90°C quand le mélange air+ Cl_2 contient 3 % de Cl_2 et avec un $D_g = 100$ l/h lors de la synthèse.

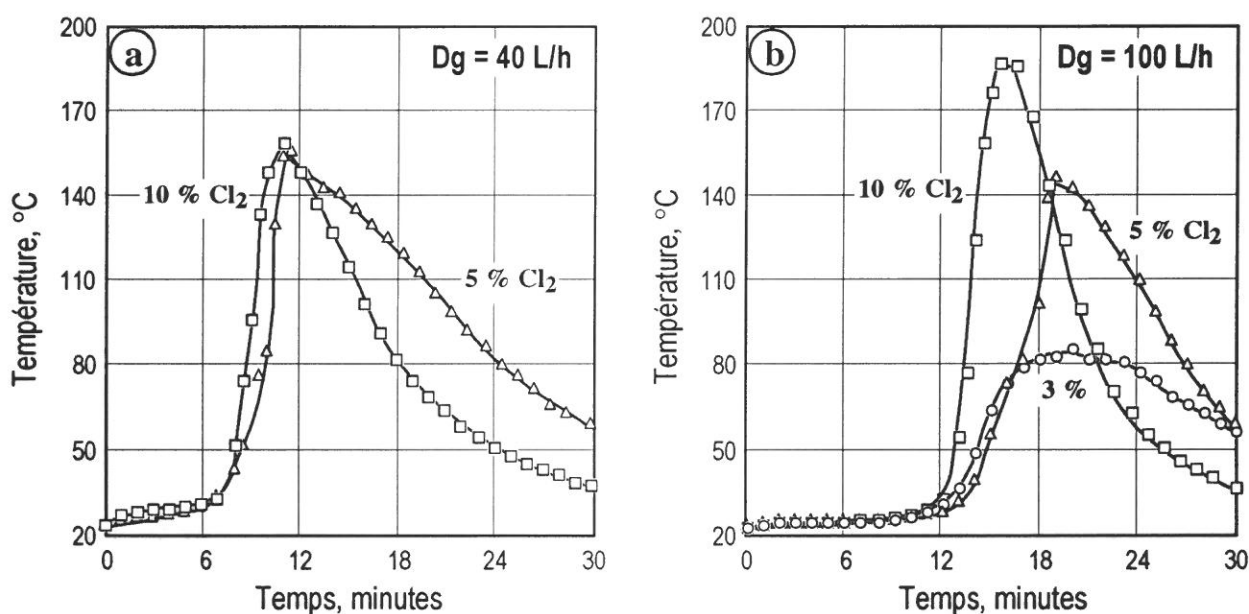


Figure I. 17 : Évolution de la température au cours de la synthèse du ferrate en utilisant :
(E_1 : $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)+ KOH +(air+ Cl_2).

Effet de l'humidité des gaz. Afin d'expliquer l'effet de l'humidité des gaz sur le déroulement de la synthèse, deux séries d'expériences ont été réalisées en utilisant air+ Cl_2 et $\text{N}_2+\text{O}_2+\text{Cl}_2$. La teneur en oxygène dans le mélange N_2+O_2 a été maintenue à environ 21 %. Les figures I. 18-a et b donnent l'évolution de la température de l'échantillon en fonction du temps pour la synthèse effectuée avec les mélanges air+ Cl_2 et $\text{N}_2+\text{O}_2+\text{Cl}_2$ contenant respectivement 3 et 10 % Cl_2 . Il est à noter que la formation intensive du ferrate commence après 24 minutes quand on utilise un mélange $\text{N}_2+\text{O}_2+\text{Cl}_2$ contenant 3 % Cl_2 . L'utilisation du mélange air+ Cl_2 contenant 3 % Cl_2 aboutit au départ de la réaction intensive après environ 12 minutes. Comme dans le cas précédent, la température du mélange solide ne dépasse pas 90°C lorsque la teneur en chlore est de 3 %.

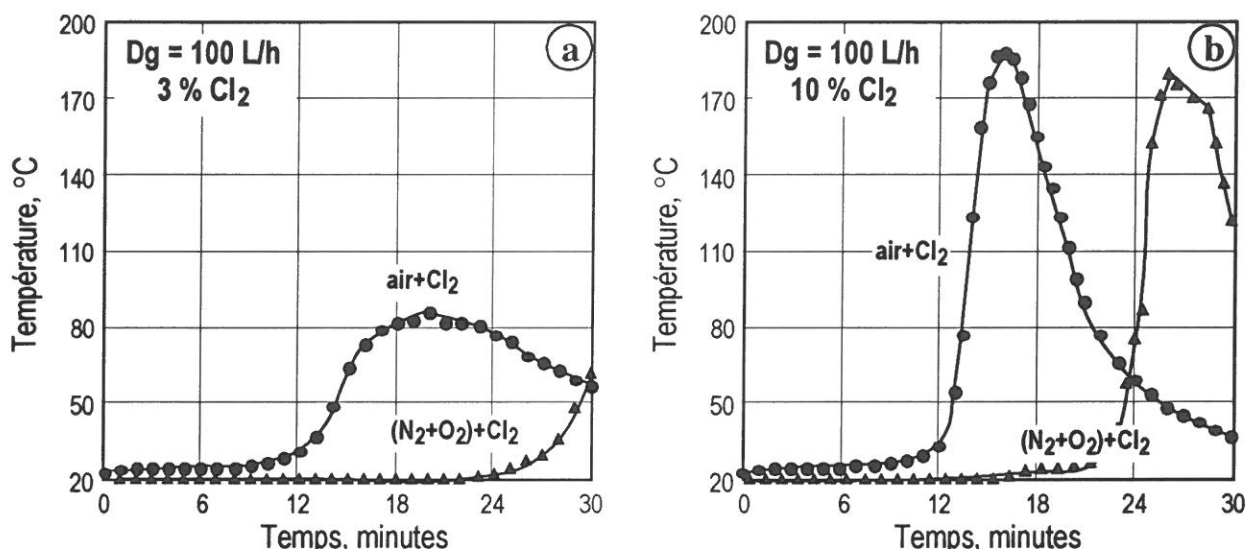


Figure I. 18 : Évolution de la température au cours de la synthèse du ferrate en utilisant : $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + (\text{air} + \text{Cl}_2)$ et $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + (\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Cl}_2)$.

Effet du taux d'hydratation du sulfate ferreux. Bien que la synthèse du ferrate ait été réalisée en utilisant le sulfate ferreux monohydraté, il est intéressant d'étudier l'effet du taux d'hydratation sur le déroulement de la synthèse. On a fait varier le taux d'hydratation du sulfate de 1 mole de H_2O jusqu'à 2 moles de H_2O . La figure I. 19 trace l'évolution de la température en fonction du temps au cours de la synthèse du ferrate de potassium, en utilisant un mélange gazeux de $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Cl}_2$ contenant 3 et 10 % de Cl_2 . Quand le sulfate utilisé contient plus de 1,5 mole de H_2O , nous observons que la réaction intensive se manifeste dès que le chlore se met en contact avec l'échantillon. Cependant, il est préférable de synthétiser le ferrate en utilisant le sulfate ferreux monohydraté pour avoir un bon rendement de la synthèse. La couleur caractéristique des sels du Fe^{III} s'observe quand le taux d'hydratation du sulfate ferreux dépasse 1,5 mole de H_2O .

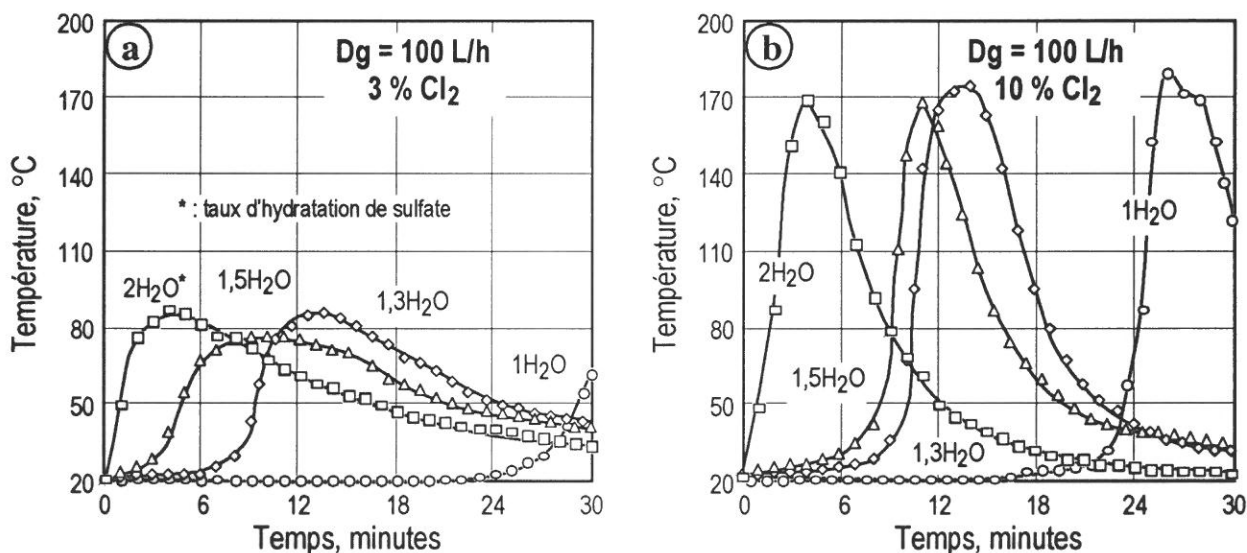
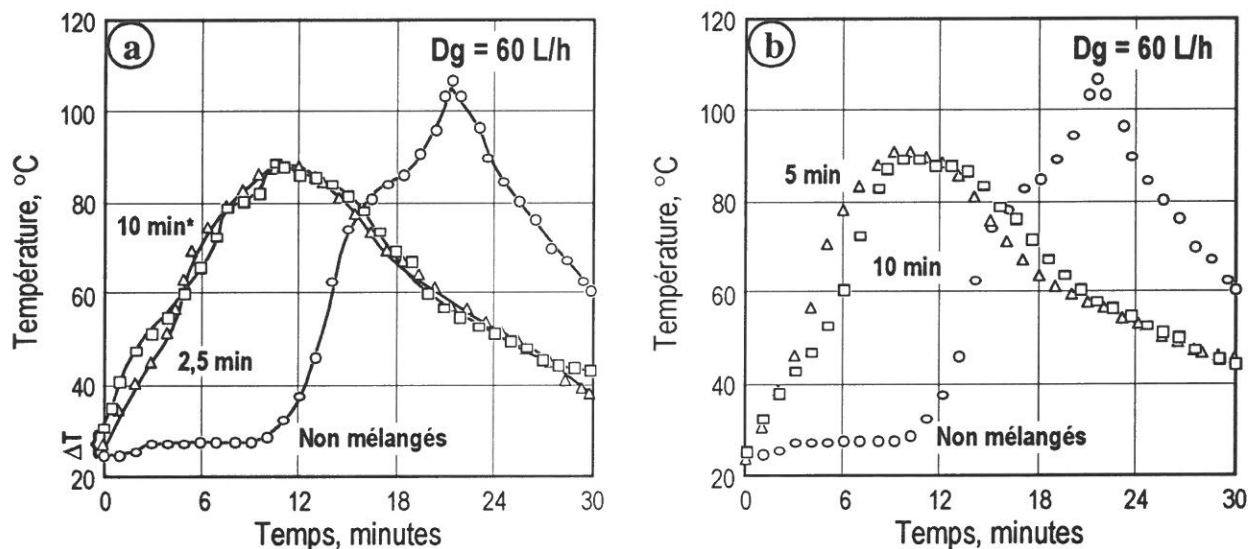


Figure I. 19 : Évolution de la température au cours de la synthèse du ferrate en utilisant : $\text{E}_1 + \text{KOH} + (\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Cl}_2)$, $D_g = 100 \text{ L/h}$, $\approx 79 \% \text{ N}_2$ dans $\text{N}_2 + \text{O}_2$.

Explication possible de la période de latence. Afin de donner une explication possible pour la période de latence observée précédemment, une série d'expériences a été effectuée comme suit. Une quantité prédéfinie de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ est tournée dans un réacteur rotatif en l'absence des gaz réactifs ($\text{Cl}_2 + \text{N}_2 + \text{O}_2$). Nous faisons varier le temps de rotation de 2,5 à 25 minutes. Une légère

augmentation de température est observée (ΔT sur la figure I. 20-a). Pour revenir à la température ambiante, le réacteur et l'échantillon sont refroidis. Puis, le mélange gazeux ($\text{Cl}_2 + \text{N}_2 + \text{O}_2$) est introduit dans le réacteur, et l'évolution de la température est enregistrée. Nous observons que les échantillons pré-mélangés (sans gaz) réagissent avec le chlore dès que ce dernier est mis en contact avec l'échantillon (figure I. 20-b). Ceci indique probablement que la phase K_2SO_4 issue de la réaction $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ sert de germes pour la formation du ferrate de potassium (ces phases ont la même structure). En outre, l'eau libérée par la réaction $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ (15 % H_2O dans KOH) peut initier la réaction de synthèse.



* : durée pendant laquelle $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et KOH sont mélangés en absence des gaz.

Figure I. 20 : Déroulement de la synthèse du ferrate dans différentes conditions.

I. 2. 2. 5. Conditions thermiques de la synthèse :

Un paramètre à prendre en compte pour la synthèse du ferrate de potassium est l'exothermicité de la réaction I. 4. Bien que nous ne connaissions pas l'effet thermique de la réaction, une zone de températures qui empêche l'emballement de la réaction a été déterminée. Les résultats montrent que la température dans le réacteur doit être inférieure à 100 °C pour obtenir un déroulement optimal de la synthèse du ferrate de potassium, avec des rendements convenables. Ceci est en accord avec les diagrammes d'équilibre des systèmes $\text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$. Comme le montre la figure I. 21, le système $\text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ est caractérisé par un composé défini $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui a une fusion congruente à environ 143 °C. Par ailleurs, l'eutectique à 99 °C montre qu'à cette température la phase liquide est présente même pour de fortes concentrations en KOH. Rappelons que la potasse utilisée contient environ 15 % de H_2O (zone hachurée de la figure I. 21).

I. 2. 2. 6. Conclusions :

1. Il est possible de synthétiser le ferrate de potassium $[\text{K}_2(\text{Fe}_{0.5}, \text{S}_{0.5})\text{O}_4]$ en utilisant Cl_2 comme oxydant à la place de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Des résultats encourageants ont été obtenus dans un réacteur rotatif.
2. La synthèse est réalisée à température ambiante et la réaction globale de la synthèse est exothermique. Une augmentation de température de 45 à 175 °C est observée en fonction des conditions expérimentales. La teneur en chlore des gaz, le taux d'hydratation du sulfate ferreux, la vitesse de rotation du réacteur ..., influent sur le processus de synthèse.
3. Les meilleures conditions de synthèse sont :
 - sulfate ferreux monohydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),

- teneur en chlore des gaz $\leq 7\%$ Cl_2 ,
- température de synthèse < 100 °C,
- temps de réaction ≤ 30 minutes,
- température de séchage du ferrate ≈ 65 °C.

4. Le rendement du processus de synthèse varie entre 50 et 65 % pour les échantillons de sulfate ferreux utilisés en fonction de l'origine industrielle de l'échantillon.

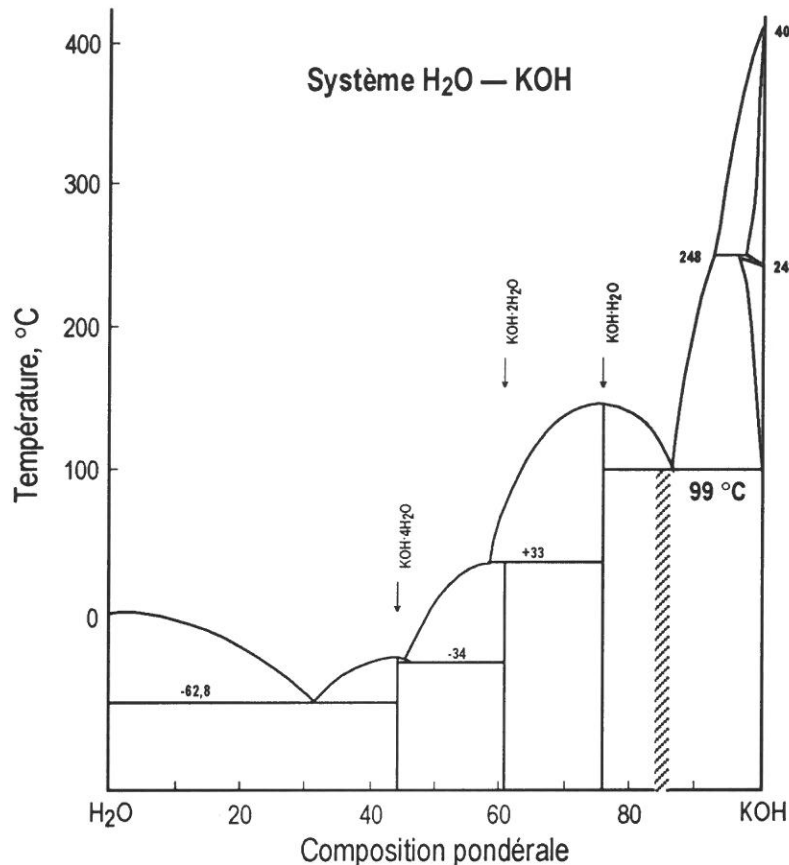


Figure I. 21 : Diagramme de phases du système eau-hydroxyde de potassium (Pascal P. et coll., 1963).

I. 2. 3. Synthèse du ferrate de sodium :

Cette section sera consacrée aux résultats expérimentaux obtenus au cours de la synthèse du ferrate de sodium. Comme nous allons le voir, les paramètres de la synthèse du ferrate de sodium (cinétique, conditions thermiques, etc.) et le rendement en Fe^{VI} diffèrent visiblement de ceux obtenus pour la synthèse du ferrate de potassium. Il est à noter que la soude utilisée pour la synthèse est anhydre. Elle se présente sous forme de perles ayant un diamètre d'environ 1 mm.

I. 2. 3. 1. Tests préliminaires de synthèse :

Les premiers essais de synthèse du ferrate de sodium ont été effectués dans les mêmes conditions que celles du ferrate de potassium. La figure I. 22 donne un exemple typique d'évolution de la température dans le réacteur en fonction du temps de la synthèse en utilisant : (E_2 : $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + 10\%$ Cl_2) + NaOH . Des températures s'approchant de 50 °C sont mesurées au cours des 80 premières minutes de synthèse. Le dégagement d'eau n'est pas observé pendant cette période. Cependant, la couleur des perles de NaOH virait au violet, attestant ainsi la formation du ferrate de sodium. Le produit de réaction après 80 minutes de synthèse est constitué des perles de soude qui n'ont que partiellement réagi. Rappelons que la réaction de synthèse du ferrate de potassium est achevée pour une période inférieure à 30 minutes.

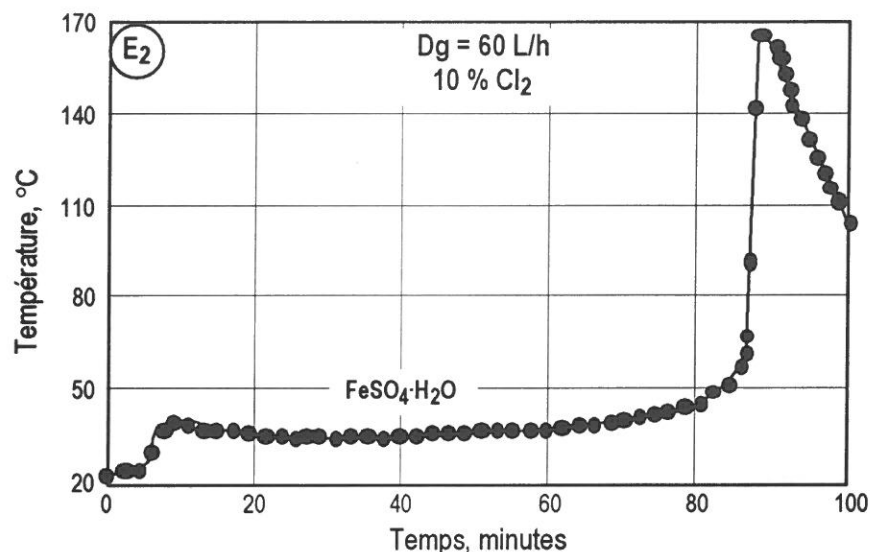


Figure I. 22 : Évolution de la température au cours de la synthèse du ferrate de sodium en utilisant : (E₂ : FeSO₄·H₂O) + (perles de NaOH) + (N₂+O₂+Cl₂).

La suite de la réaction de synthèse est accompagnée d'une brusque augmentation de température atteignant des valeurs de 170 °C (figure I. 22). En même temps, nous avons observé un dégagement rapide de l'eau et l'échantillon se transforme en une masse brune agglomérée et humide.

La cinétique de la synthèse est améliorée par :

- l'utilisation de FeSO₄·1,5H₂O (un mélange de FeSO₄·H₂O+FeSO₄·4H₂O),
- l'introduction dans le milieu réactionnel de NaOH en poudre.

L'évolution de la température au cours de la synthèse est tracée sur la figure I. 23. La réaction est rapide, mais elle s'emballé aussitôt quand FeSO₄·1,5H₂O est utilisé comme sel de fer. La synthèse en utilisant le sulfate monohydraté et 5 % de NaOH en poudre se déroule avec une température réactionnelle d'environ 50 °C. Le produit obtenu après une heure du traitement est analysé par spectroscopie Mössbauer pour déterminer la teneur en Fe^{VI}. Comme le montre le résultat de SM (figure I. 24), environ 38 % du fer total est à l'état hexavalent.

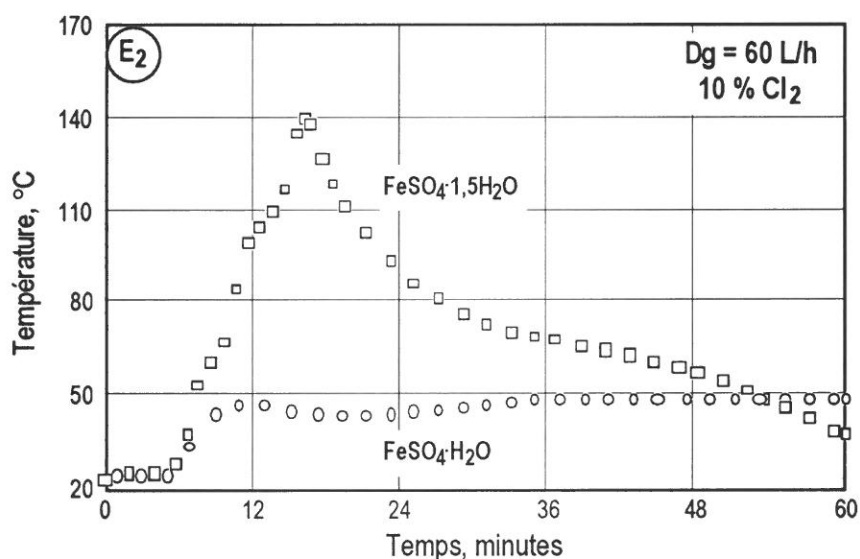


Figure I. 23 : Évolution de la température au cours de la synthèse du ferrate de sodium en utilisant : (NaOH : 95 % perles+5 % poudre) + (N₂+O₂+Cl₂).

I. 2. 3. 2. Synthèse du ferrate de sodium en utilisant les mélanges $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + x\text{NaOH}$:
Préparation des mélanges. Afin de pouvoir améliorer davantage la cinétique de la synthèse du ferrate de sodium, il a été envisagé de faire réagir préalablement le sulfate ferreux heptahydraté (échantillon N° 2) avec la soude. Ainsi, des mélanges de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + x\text{NaOH}$ avec $2 \leq x \leq 16$ sont préparés. Les mélanges sont séchés puis broyés jusqu'à une taille inférieure à $355 \mu\text{m}$. Il a été difficile d'identifier par DRX les phases présentes dans ces mélanges. Par contre, les résultats d'analyse par spectroscopie Mössbauer montrent la présence de Fe^{III} , surtout dans le cas de l'utilisation de rapports molaires Na/Fe élevés. Des mélanges $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ et $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ ayant un rapport molaire $\text{Na}/\text{Fe} = 10$ ont également été préparés de la même manière que ceux utilisant $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

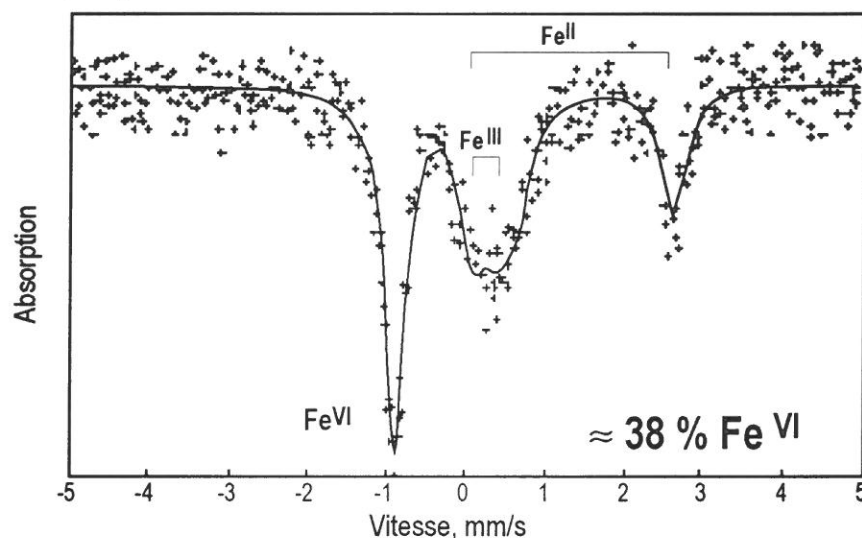


Figure I. 24 : Spectre Mössbauer du produit issu de la réaction :
 $(\text{E}_2 : \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + (\text{N}_2 + \text{O}_2 + 10 \% \text{Cl}_2) + (\text{NaOH} : 95 \% \text{perles} + 5 \% \text{poudre})$.

Observations de la synthèse. Les mélanges mentionnés ci-dessus ont été traités avec $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ dans le réacteur rotatif (figure I. 11). La vitesse de rotation du réacteur a été fixée à 40 tpm. L'augmentation de la température due à l'exothermicité des réactions de la synthèse a été mesurée. Des résultats sont présentés dans les figures I. 25-*a* et *b* en utilisant, respectivement, 5 % et 10 % de Cl_2 dans le mélange gazeux.

Comme montré en figure I. 25-*a*, les réactions de synthèse sont exothermiques et la température maximale obtenue augmente avec la teneur de NaOH dans le mélange sulfate ferreux - soude. D'autre part, pour des mélanges solides ayant un rapport Na/Fe proche de 10, deux pics d'exothermicité ont été observés. Il est à noter qu'au début de la réaction, la couleur de l'échantillon devient violette, puis elle vire au brun avec l'avancement de la réaction. L'eau apparaît visiblement sur les parois du réacteur quand la couleur de l'échantillon commence à devenir brune. Les mêmes observations ont été faites en utilisant 10 % de Cl_2 dans le mélange gazeux (figure I. 25-*b*). Le produit issu de la synthèse du ferrate, en utilisant l'échantillon caractérisé par un rapport $\text{Na}/\text{Fe} = 10$ et traité par le $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ (10 % Cl_2) pendant 12 minutes, a été analysé par spectroscopie Mössbauer. Le rendement en Fe^{VI} était d'environ 15 %. Notons que le produit avait été séché pendant 3 heures à environ 60°C ce qui a probablement entraîné la décomposition du ferrate.

Les essais relatifs aux mélanges de sels ferriques (sulfate et chlorure) avec NaOH ont donné presque les mêmes résultats, à savoir, la formation du ferrate au début de la réaction suivie par sa décomposition. D'autre part, la variation du débit du mélange chlorurant et/ou de la pression partielle d'oxygène n'aboutissent pas à des différences substantielles des résultats décrits ci-dessus.

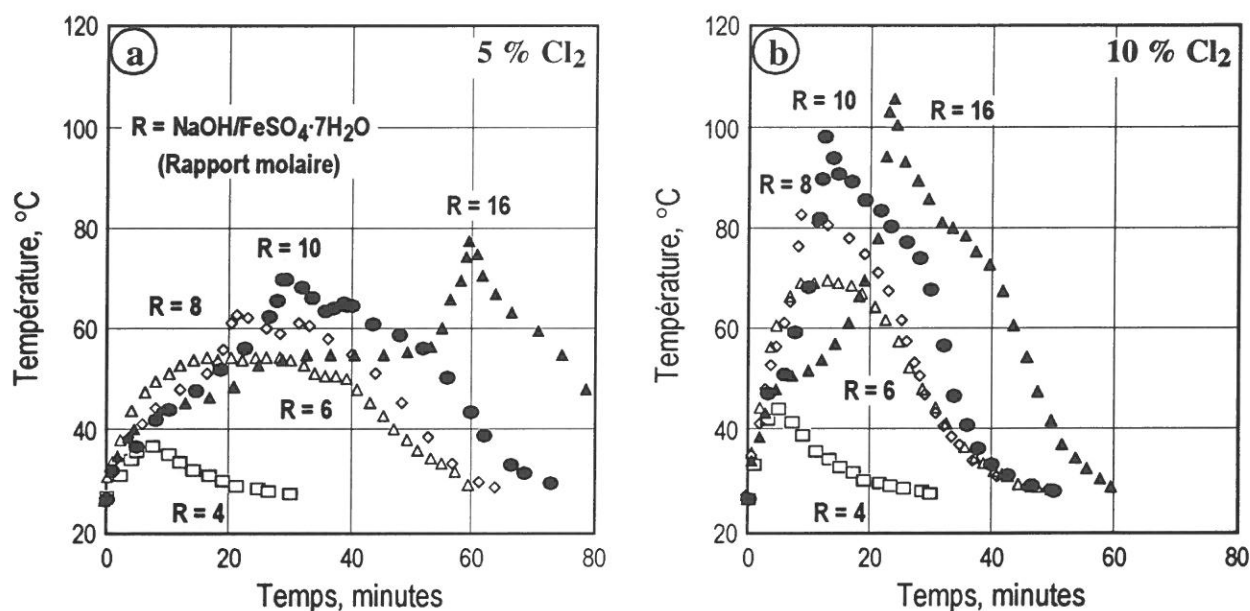


Figure I. 25 : Traitement des mélanges $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + x\text{NaOH}$ dans $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ (Débit total égal à 60 L/h).

Ces observations semblent indiquer que le groupement OH^- pourrait participer à la structure du ferrate $\{\text{Na}_{2+x}[\text{Fe,S}]\text{O}_4(\text{OH})_x\}$. Il est aussi possible que ce composé et le chlore soient incompatibles, aboutissant à la décomposition du ferrate de sodium en dégageant de l'eau.

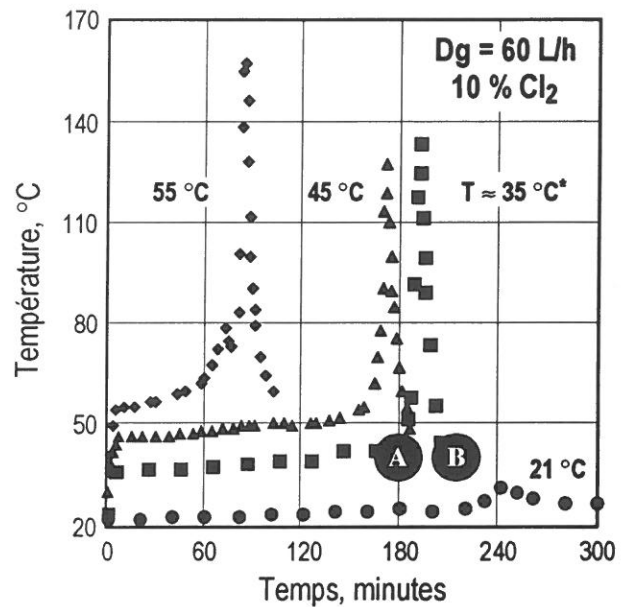
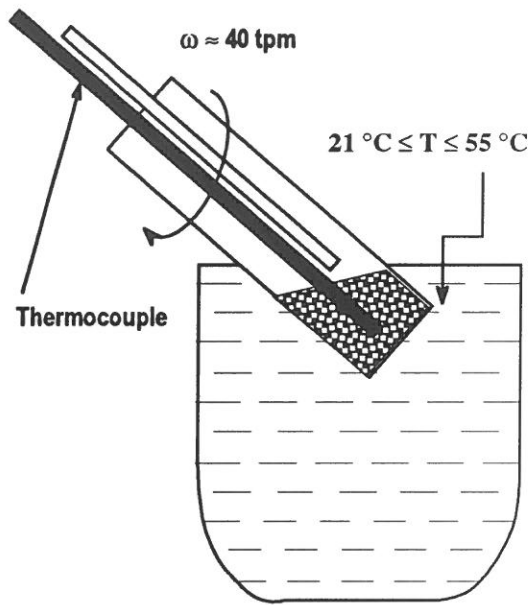
Une autre possibilité serait la réaction de NaOH avec Cl_2 (via $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$?) pour former probablement NaCl comme produit final de réaction. Les paragraphes suivants décrivent les résultats expérimentaux de réaction de $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ avec NaOH .

I. 2. 3. 3. Réaction de $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ avec l'hydroxyde de sodium :

Afin de suivre la réaction du mélange oxychlorurant avec la soude, une série d'expériences a été réalisée comme suit :

- l'échantillon de NaOH est mis dans un réacteur rotatif avec une vitesse de rotation de 40 tpm,
- le réacteur est immergé dans un bain-marie à différentes températures (figure I. 26-a) afin de simuler des conditions thermiques similaires à celles rencontrées au cours de la synthèse des ferrates,
- un mélange gazeux ($\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$) contenant 10 % de Cl_2 est circulé dans le réacteur,
- l'évolution de la température au niveau de l'échantillon a été enregistrée (figure I. 26-b).

La figure I. 26-a trace l'évolution de la température au niveau de l'échantillon en fonction du temps de traitement. Il a été constaté que la température augmente légèrement au début de la réaction pour atteindre des valeurs supérieures à 100 °C pour des températures du bain-marie supérieures à 21 °C. D'autre part, un dégagement intensif d'eau a été observé dès que la température de l'échantillon dépasse environ 60 °C. Le produit obtenu après environ trois heures de traitement (point A dans la figure I. 26-b) a été analysé par DRX. Les phases majeures identifiées sont : NaOH , $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaCl . Ceci semble montrer que $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ est un produit intermédiaire de la réaction exothermique de NaOH avec Cl_2 . Dès que la température dépasse environ 60 °C, ce qui correspond à la température de fusion de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de l'eutexie du système $\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ (figure I. 27), la température au niveau de l'échantillon augmente brusquement (figure I. 26-b). Enfin, le produit final de réaction (point B de la figure I. 26-b) est essentiellement constitué de NaCl . Toutefois, NaClO_3 a également été identifié comme phase mineure.



* : Température de l'eau dans laquelle le réacteur a été plongé.

(a)

(b)

Figure I. 26 : Traitement du NaOH dans $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ à différentes températures.

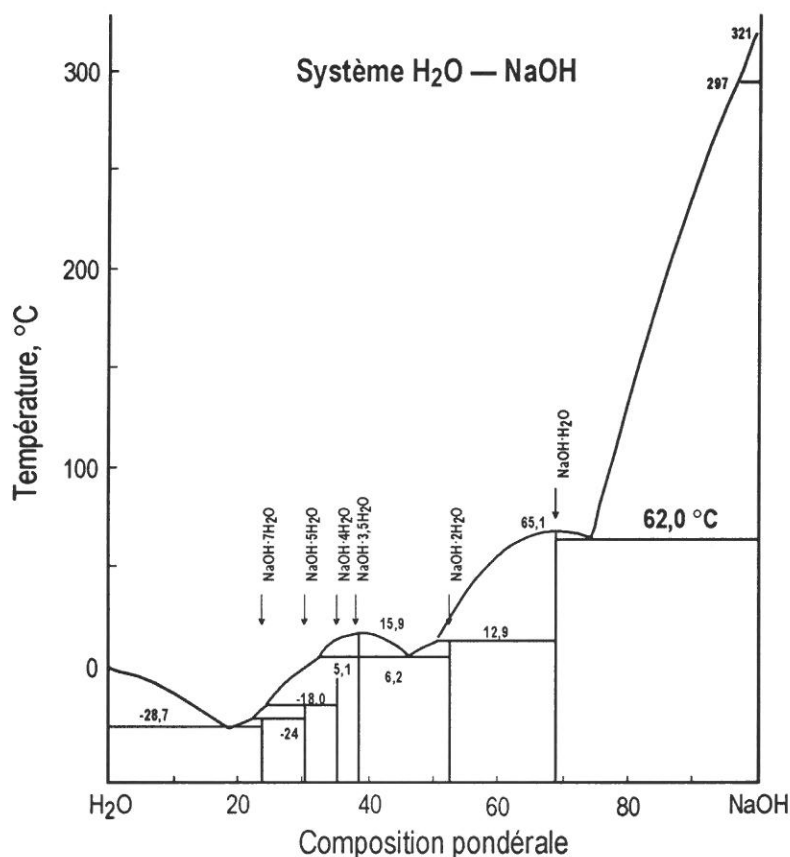


Figure I. 27 : Diagramme de phases du système eau-hydroxyde de sodium (Pascal P. et coll., 1966).

I. 2. 3. 4. Synthèse du ferrate de sodium en utilisant NaOH contenant différentes teneurs en H_2O :

Diverses voies ont été explorées pour augmenter le rendement et améliorer la cinétique de la synthèse et la stabilisation des ferrates de sodium. Bien que l'influence du taux d'hydratation de NaOH sur la synthèse des ferrates ait été envisagée, les expériences ont été achevées avec la soude dite "sèche". Rappelons qu'un des facteurs principaux aboutissant à une cinétique satisfaisante de la synthèse du ferrate de potassium était la présence d'eau ($\approx 15\% \text{H}_2\text{O}$) dans la potasse. Il est aussi

important de signaler que l'eau fournie par le sulfate ferreux hydraté n'a pas la même influence sur la cinétique de la synthèse que celle demeurant dans la potasse et dans la soude. Ceci s'explique par le fait que, durant la synthèse des ferrates, la potasse, et probablement la soude, diffusent vers la zone réactionnelle.

Avec l'objectif de favoriser les réactions de synthèse des ferrates de sodium et de diminuer le temps de contact de Cl_2 avec NaOH (NaCl ?), des expériences préliminaires de synthèse des ferrates de sodium en utilisant $\text{NaOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, contenant différentes concentrations en H_2O , ont été réalisées.

Préparation des mélanges $\text{NaOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaOH} \cdot \text{KOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Pour notre étude, la partie intéressante du système $\text{H}_2\text{O} \text{---} \text{NaOH}$ (figure I. 27) est celle qui correspond aux teneurs de H_2O inférieures à 31 % (en poids). En effet, ces valeurs de H_2O représentent le système $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \text{---} \text{NaOH}$. Ainsi, pour préparer $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, une quantité équimolaire de NaOH et de H_2O a été mélangée, et le mélange a été chauffé au-dessus de la température de fusion de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ afin de l'homogénéiser et de diminuer la viscosité du liquide. Le liquide est introduit dans des tubes en Téflon de diamètre d'environ 0,8 cm, préalablement chauffés à la même température que le mélange $\text{NaOH} \text{---} \text{H}_2\text{O}$. Après la solidification, le solide obtenu est découpé sous forme de pastilles.

D'autres mélanges $\text{NaOH} \text{---} \text{H}_2\text{O}$ ont été préparés, à savoir, NaOH contenant 0,9, 0,8 et 0,65 mole H_2O . Toutefois, la température de préparation et d'homogénéisation augmente avec la baisse de la teneur en eau du système $\text{H}_2\text{O} \text{---} \text{NaOH}$. Par exemple, pour préparer un mélange $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ contenant 0,65 mole H_2O , il faut utiliser des températures proches de 200 °C, ce qui rend difficile leur insertion dans les tubes en Téflon. Cependant, l'ensemble extrêmement riche des différents mélanges NaOH avec $x\text{H}_2\text{O}$ peut être préparé en fonction de leur comportement vis-à-vis du déroulement de la synthèse des ferrates.

En outre, des mélanges NaOH , H_2O et KOH , contenant différentes proportions de ces composés, ont aussi été préparés. Compte tenu des difficultés de préparation des mélanges mentionnés ci-dessus, il se peut que la composition individuelle des pastilles ne soit pas exactement la même.

Déroulement de la synthèse du ferrate. Les premières expériences de la synthèse du ferrate de sodium ont été réalisées en utilisant un mélange $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 10\text{NaOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. En effet, la formulation exacte de $\text{NaOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est : $x\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{NaOH}$. Un mélange gazeux $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ est utilisé comme oxydant.

L'utilisation de la soude monohydratée ($\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) aboutit à une réaction très rapide suivie d'une décomposition aussi rapide du ferrate synthétisé. La température augmente dépassant largement 60 °C. Ceci est probablement dû à la haute teneur en eau du système ($\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ contient environ 31 % H_2O , en poids). La synthèse semble s'améliorer pour des mélanges $\text{NaOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ caractérisés par des valeurs de $x < 1$.

Afin d'atténuer l'augmentation de la température et d'activer la réaction de synthèse, le réacteur contenant l'échantillon est plongé dans un bain-marie chauffé à des températures prédéfinies (voir figure I. 26-a). Les observations indiquent que des températures voisines de 40-45 °C du bain-marie sont adéquates pour un bon déroulement de la synthèse. Le temps total de la réaction est de l'ordre de 15 minutes en utilisant NaOH contenant environ 0,65 H_2O . Le produit obtenu est très humide et le test dans l'eau donne une solution violette caractéristique du ferrate (VI). Cependant, le rendement en Fe^{VI} , après séchage du produit à 55 °C pendant 12 heures, est faible.

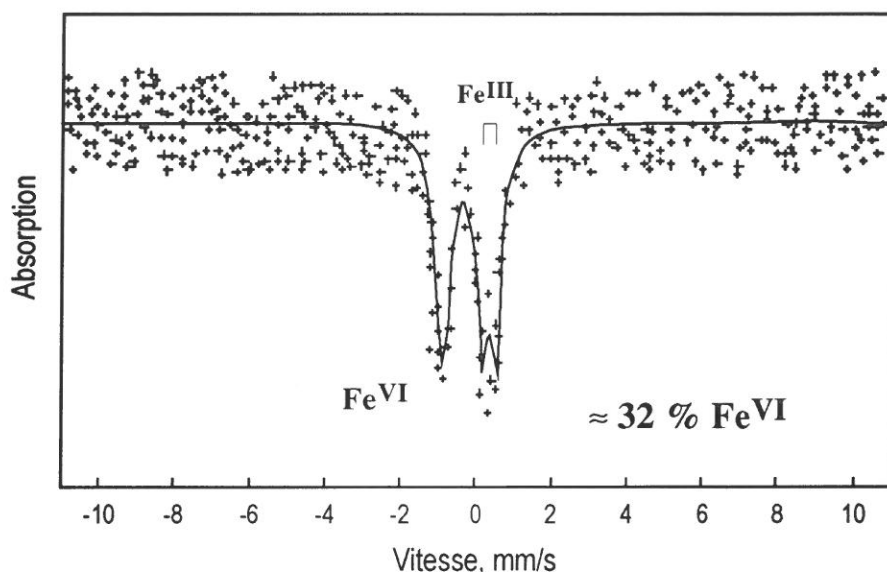


Figure I. 28 : Spectre Mössbauer du produit issu de la réaction :
 $(E_2 : FeSO_4 \cdot H_2O) + (NaOH \cdot 0,65H_2O + KOH) + (N_2 + O_2 + 7 \% Cl_2)$.

Une autre expérience a été réalisée en utilisant $NaOH \cdot 0,65H_2O + KOH$ ayant un rapport molaire $NaOH/KOH$ égal à environ 9. Le réacteur est chauffé à $45\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant un bain-marie. Un mélange gazeux $Cl_2 + O_2 + N_2$ (7 % Cl_2) est introduit dans le réacteur pendant 20 minutes. La teneur en Fe^{VI} du produit obtenu est déterminée par spectroscopie Mössbauer. La figure I. 28 donne le spectre du ferrate mixte (sodium et potassium) synthétisé. Le taux de ferrate (VI) est d'environ 32 %.

Des échantillons plus homogènes contenant différentes teneurs en $NaOH$, H_2O et KOH ont été préparés par SOLVAY. Ces échantillons ont été utilisés comme milieu alcalin pour l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{VI} par le chlore gazeux. Les observations expérimentales montrent que la synthèse est achevée pour une durée inférieure à 30 minutes en utilisant une teneur en chlore du mélange gazeux inférieure à 10 %.

I. 2. 3. 5. Conclusions :

1. Le ferrate de sodium peut être synthétisé en oxydant le sulfate ferreux par le chlore dans un milieu basique constitué de $NaOH$. Toutefois, la cinétique de synthèse est lente quand l'hydroxyde de sodium anhydre est utilisé. L'utilisation de $NaOH$ hydraté ($\leq 10\ \% H_2O$) aboutit à une cinétique de synthèse comparable à celle du ferrate de potassium.
2. La synthèse du ferrate de sodium est réalisée à température ambiante et la réaction globale est exothermique. Le ferrate de sodium semble être plus sensible à la température et à l'humidité que celui de potassium.
3. Les meilleures conditions de synthèse du ferrate de sodium semblent être :
 - $NaOH$ hydraté ($\leq 10\ \% H_2O$) et partiellement substitué par KOH ,
 - sulfate ferreux monohydraté ($FeSO_4 \cdot H_2O$),
 - teneur en chlore des gaz $\leq 10\ \% Cl_2$,
 - température de synthèse et séchage du ferrate $\leq 50\text{ }^\circ\text{C}$,
 - temps de réaction ≤ 30 minutes.
4. Le rendement de conversion de Fe^{II} en Fe^{VI} est relativement faible (environ 30 %).

I. 3. Conclusions :

- A** La haute pureté des échantillons de sulfate ferreux utilisés assure la possibilité d'utiliser ultérieurement les ferrates dans divers domaines comme : le traitement des eaux potables et usées, la décontamination des effluents, etc. L'étude détaillée des comportements des échantillons de sulfate ferreux sous différentes atmosphères et de la cinétique de déshydratation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sont nécessaires afin de choisir le meilleur échantillon pour une synthèse réussie des ferrates et afin de prévoir les équipements nécessaires pour une éventuelle application industrielle.
- B** La synthèse réussie par voie sèche du sulfato-ferrate de potassium $[\text{K}_2(\text{Fe}_{0.5}, \text{S}_{0.5})\text{O}_4]$ en utilisant le chlore en tant qu'oxydant ouvre une bonne piste d'utilisation du chlore. Le rendement en Fe^{VI} et la cinétique de synthèse sont satisfaisants pour une éventuelle transposition du résultats du laboratoire à une plus grande échelle. Il semble important de signaler, qu'à notre connaissance, c'est la première fois que la synthèse du ferrate de potassium est réalisée par voie sèche en utilisant le chlore comme oxydant.
- C** La substitution partielle ou complète de KOH par NaOH pour la synthèse de ferrates est possible. Cependant, le rendement modeste en Fe^{VI} et l'instabilité chimique rendent le ferrate de sodium moins attractif que celui de potassium.

En se basant sur les résultats expérimentaux, un schéma du procédé de synthèse du ferrate de potassium a été proposé. La figure I. 29 regroupe les étapes principales du procédé envisagé. Les paragraphes suivants décrivent ces étapes. Les commentaires sont faits essentiellement pour la synthèse du ferrate de potassium.

- 1.** D'après ce schéma, le sulfate ferreux heptahydraté doit être déshydraté à des températures proches de $125\text{ }^\circ\text{C}$. La déshydratation est considérée comme nécessaire pour deux raisons :
 - diminuer la quantité de H_2O dans l'enceinte de la synthèse,
 - assurer une réactivité importante du sulfate ferreux.

Il est évident que la déshydratation du sulfate ferreux sous air sera la moins coûteuse. La déshydratation aboutit à une fragilisation des particules de sulfate en diminuant leur tailles géométriques et en augmentant la surface spécifique des échantillons. La figure I. 30 donne un exemple de l'analyse granulométrique (*a*) de l'échantillon de départ et du produit obtenu après un traitement à $150\text{ }^\circ\text{C}$ (*b*). Cette figure suggère que le produit du traitement est caractérisé par une taille moyenne des particules largement inférieure à celle de l'échantillon non traité augmentant ainsi la réactivité du sulfate ferreux.

- 2.** L'étape la plus importante est celle de la synthèse des ferrates. Le succès de la synthèse dépendra de la maîtrise des paramètres et des conditions expérimentales afin d'assurer :
 - un bon contact à la fois des trois substances ($\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, KOH et Cl_2),
 - une diffusion préférentielle de KOH vers la zone de réaction,
 - une évacuation de la chaleur et de H_2O , car la réaction globale de la synthèse des ferrates est exothermique et elle dégage aussi H_2O .

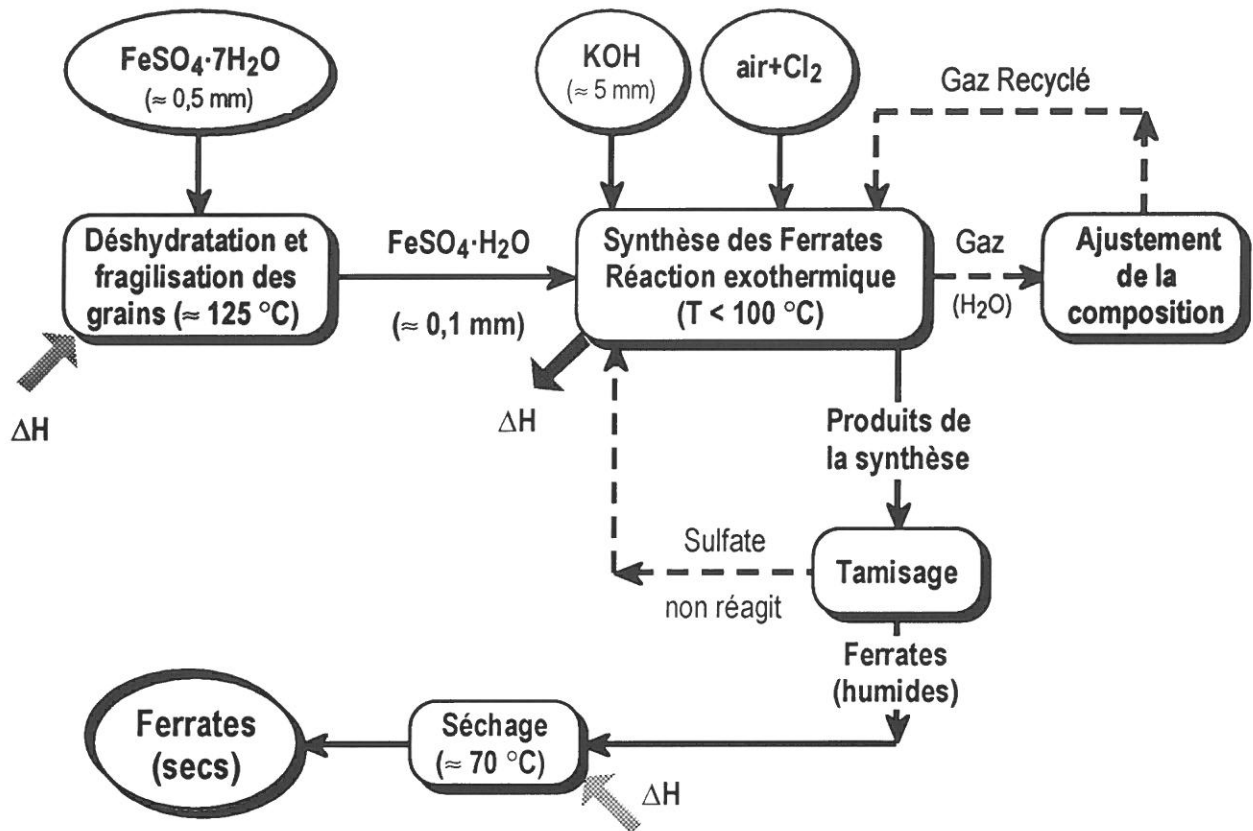


Figure I. 29 : Schéma du procédé de synthèse du ferrate de potassium.

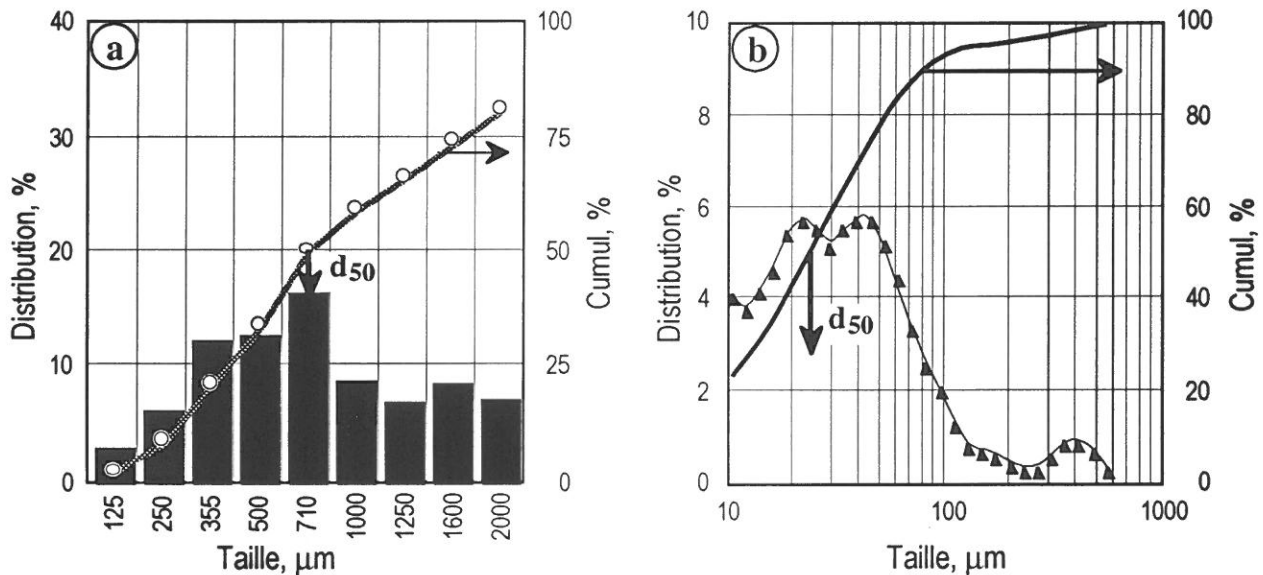


Figure I. 30 : Analyse granulométrique de l'échantillon E₁: (a) initial et (b) traité à 150 °C.

Comme le schématise la figure I. 31, la réaction de la synthèse des ferrates consiste à faire réagir le chlore avec le fer en présence de l'hydroxyde de potassium. Notons que le chlore ne réagit pas avec le sulfate de fer^[61]. Par contre, le chlore peut réagir avec KOH *via* KClO_x pour donner KCl comme produit final de la réaction. De plus, KOH réagit avec le sulfate de fer générant l'hydroxyde de fer et le sulfate de potassium. On considère que le chlore, le sulfate de fer et le KOH réagissent simultanément pour donner les produits de la réaction. La diffusion de KOH vers la zone de réaction à travers la couche des produits semble être l'hypothèse la plus plausible (Neveux N., 1993). La présence de H_2O dans KOH ($\approx 15\%$) favorise probablement la diffusion de KOH. Toutefois, la complexité de la réaction de synthèse suggère un mécanisme de réaction assez difficile à élucider.

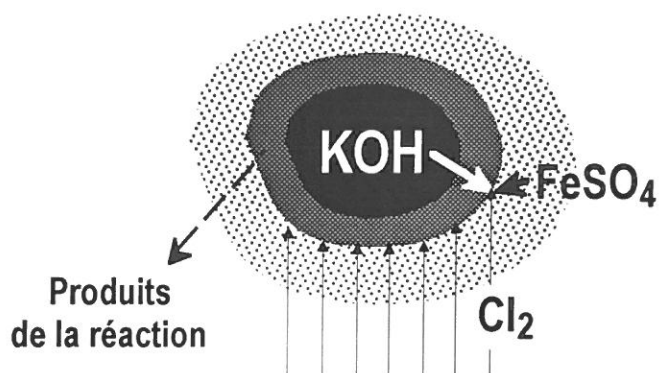


Figure I. 31 : Représentation schématique de la réaction $\text{Cl}_2\text{—FeSO}_4\text{—KOH}$.

Comme mentionnée précédemment, la synthèse a été réalisée dans un réacteur rotatif. Les quantités de sulfate ferreux et de chlore sont maintenues au dessus de la quantité stoechiométrique de réaction I. 4. Le sulfate n'ayant pas réagi peut être réutilisé pour une nouvelle expérience. De même, le chlore non utilisé par la réaction pourra être recyclé après un ajustement de la teneur en H_2O .

Un paramètre à prendre en compte pour la synthèse des ferrates est l'exothermicité de la réaction I. 4. Les résultats montrent que la température dans le réacteur doit être inférieure à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pour un déroulement optimal de la synthèse du ferrate de potassium. L'emballement de la réaction de synthèse pour des températures égales ou supérieures à $100\text{ }^\circ\text{C}$ est lié à la présence des phases liquides dans le système $\text{KOH—KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (voir figure I. 21).

L'utilisation du lit fluidisé pour la synthèse des ferrates semble être un choix promoteur. Il est déjà bien connu que le lit fluidisé favorise les transferts de masse et d'énergie. Il pourra être utilisé pour des procédés reposant sur des réactions fortement exothermiques ou endothermiques. Cependant, les lits fluidisés ne sont pas convenables pour les systèmes dans lesquels une fusion partielle ou même des phénomènes de ramollissement se produisent. La synthèse de ferrates dans un lit fluidisé est déjà prévue. Elle sera mise en œuvre en collaboration avec SOLVAY.

3. La dernière étape du schéma du procédé consiste en la séparation du sulfate ferreux n'ayant pas réagi et au séchage du ferrate.

- la séparation du sulfate ferreux et du produit de la synthèse est assurée grâce à la différence entre la taille des grains du produit final ($\approx 5\text{ mm}$) et les particules de sulfate ferreux ($\leq 0,5\text{ mm}$, voir figure I. 30). Ainsi, un simple tamisage aboutira à leur séparation,
- le séchage du ferrate pourra s'effectuer à des températures proches de $70\text{ }^\circ\text{C}$. Cependant, comme dans le cas de la synthèse, la température de séchage ne devra pas dépasser $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Bien que ce schéma soit suggéré pour la synthèse du ferrate de potassium, il peut être également appliqué pour la synthèse du ferrate de sodium. Dans ce cas, la température maximale du procédé de synthèse et celle du séchage des ferrates alcalins doivent être maintenues en dessous de $60\text{ }^\circ\text{C}$. Cette température est également conditionnée par la présence des phases liquides dans le système $\text{NaOH—NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (voir figure I. 27).

PARTIE II

Étude Cinétique de Réactions Solides-Chlore

II. 1. Introduction :

Il est d'ores et déjà établi que le chlore possède une haute réactivité vis-à-vis des différentes substances aux basses températures. Dans les travaux précédents^[1, 9, 27, 40], il a été montré que la chloruration des concentrés de sulfures (CuFeS_2 , PbS , ZnS , FeS_2 ...) s'effectue à des températures proches de $300\text{ }^\circ\text{C}$ avec une cinétique satisfaisante. Les chlorures de fer et de soufre ainsi formés sont volatilisés tandis que les chlorures des métaux de valeur (CuCl_2 , PbCl_2 et ZnCl_2) sont essentiellement concentrés dans les résidus de chloruration. Plus de 95 % du cuivre contenu dans les concentrés sont récupérés dans le résidu de chloruration à $300\text{ }^\circ\text{C}$ sous forme de CuCl_2 soluble dans l'eau.

La chloruration a été aussi utilisée pour la valorisation et/ou la récupération des métaux de valeur contenus dans les concentrés de la chromite. Rappelons que le concentré de chromite est essentiellement constitué de chromite et de silicates de magnésium. La chromite contient les oxydes de chrome, fer, magnésium et aluminium intégrés dans une structure spinelle de formule générale : $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$.

Du point de vue thermodynamique, l'ajout d'un agent réducteur (par exemple CO) est nécessaire afin que la chloruration de certains oxydes se déroule aux basses températures. Les résultats montrent^[1, 10, 20, 40] que la carbochloruration (Cl_2+CO) des concentrés de chromite à environ $550\text{ }^\circ\text{C}$ conduit à une extraction préférentielle du fer. Le taux de chloruration du chrome est négligeable et le rapport Cr/Fe du résidu de traitement est deux fois plus élevé que celui de l'échantillon initial. La carbochloruration à plus haute température aboutit à l'extraction totale des éléments de la chromite sous forme de chlorures (CrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 et MgCl_2). La condensation sélective de la phase gazeuse permet d'obtenir le chlorure de magnésium pratiquement pur. De même, le chlorure de chrome a été séparé de ceux du fer et de l'aluminium.

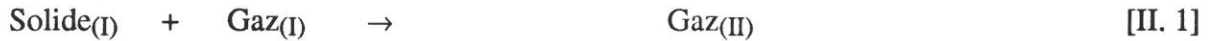
Signalons que la présence de l'oxygène dans le système de chloruration rend, parfois, le processus très sélectif. Cette approche a été utilisée, soit pour l'extraction sélective des éléments de la chromite^[1, 15, 16, 20, 23, 40], soit pour l'élimination des oxydes de fer contenus dans l'oxyde de magnésium^[12, 30].

Afin de mieux comprendre le processus de chloruration (Cl_2), carbochloruration (Cl_2+CO) et d'oxychloruration (Cl_2+O_2) de différentes matières premières, une étude cinétique des réactions des corps simples avec différents mélanges gazeux a été entreprise. Pour cela, la méthode souvent utilisée est la thermogravimétrie. Elle permet de suivre de manière continue le degré d'avancement de la réaction. Les paragraphes suivants résument quelques éléments sur la cinétique, la méthodologie suivie et les résultats obtenus.

II. 2. Quelques éléments sur la cinétique des réactions de chloruration :

Les réactions solides-chlore font partie des réactions hétérogènes, où les réactifs appartiennent à plusieurs phases différentes. La réaction ne peut se dérouler qu'à la surface de contact de ces différentes phases. Par conséquent, la vitesse de réaction dépend non seulement de la variation de la concentration des réactifs mais aussi de l'évolution de l'interface et de la diffusion des réactifs vers cette interface. Bien que la présence de plusieurs phases soit significative d'une

réaction hétérogène, la vitesse globale de la réaction dépend généralement de la vitesse de réaction entre deux phases, étant donné que cette étape est la plus lente du processus. L'équation II. 1 représente la réaction la plus fréquemment rencontrée entre une phase solide et le chlore, car les chlorures issus de la réaction solide-chlore sont généralement à l'état gazeux dans la gamme de températures étudiées. L'équation II. 2 décrit la réaction du solide avec le chlore quand un des produits obtenus est solide aux températures étudiées. Cette dernière réaction est la plus rare.



Szekely J. et coll. (1976) fournissent une représentation schématique d'une réaction solide-gaz comme le montre la figure II. 1. D'après ces auteurs, les étapes élémentaires du processus réactionnel global sont les suivantes :

1. transfert de masse en phase gazeuse du réactif du courant vers la surface externe du solide à travers la couche limite de gaz,
2.
 - a. diffusion du réactif gazeux à travers les pores du solide qui peut consister en un mélange de réactif et de produit,
 - b. adsorption du réactif gazeux sur la surface du solide,
 - c. réaction chimique sur cette surface,
 - d. désorption du produit gazeux de la surface du solide,
 - e. diffusion du produit gazeux à travers les pores du solide,
3. transfert de masse en phase gazeuse du produit, de la surface externe du solide vers le courant gazeux, à travers la couche limite de gaz.

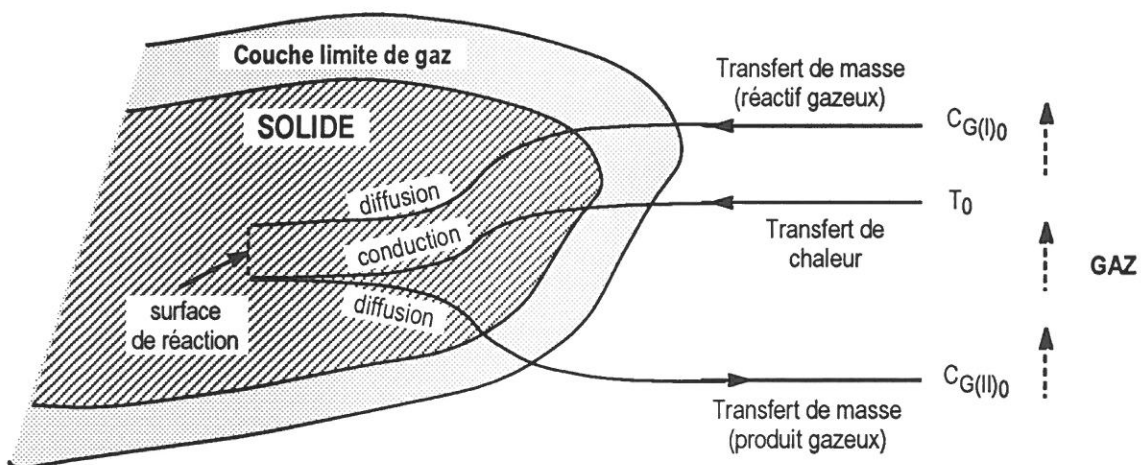


Figure II. 1 : Représentation schématique d'une réaction endothermique solide - gaz.

En général, pour une réaction simple solide - gaz thermodynamiquement possible, la vitesse globale de la réaction peut être limitée par les étapes suivantes :

1. le transfert des réactifs ou des produits en phase gazeuse,
2. la diffusion à travers les pores du solide,
3. la vitesse de la réaction chimique,
4. la diffusion à l'état solide, phénomènes d'adsorption, germination etc.

Cependant, il est possible que la vitesse globale du processus soit contrôlée par la vitesse de plusieurs étapes.

II. 3. Méthodologie de l'étude cinétique :

Les étapes de l'étude cinétique des réactions de solides avec différents mélanges gazeux chlorurants sont les suivantes :

1. analyse thermogravimétrique (ATG) en montée continue de température (MCT),
2. comparaison de la vitesse de réaction avec celle de la volatilisation des produits,
3. recherche de la vitesse nominale d'écoulement des mélanges gazeux,
4. étude de l'effet des proportions de gaz réactifs dans les mélanges gazeux,
5. détermination des ordres apparents de réaction,
6. évaluation de l'énergie d'activation apparente des réactions (influence de la température),
7. traitement mathématique des données expérimentales afin de définir la géométrie d'interface de réaction (facteur de forme),
8. analyse des produits solides de réaction (MEB, MSE, DRX, surface spécifique, etc.).

Les résultats détaillés de l'étude cinétique de chloruration de différents solides sont rapportés dans les références [1] à [16]. Seuls quelques exemples typiques seront décrits dans les paragraphes suivants, illustrant les étapes de l'étude cinétique.

II. 3. 1. Analyse thermogravimétrique en montée continue de température :

Elle est l'étape initiale de l'étude cinétique et permet de définir les conditions (composition du mélange gazeux et température) dans lesquelles le solide considéré peut être chloruré. En d'autres termes, elle fournit rapidement des données concernant la réactivité du solide vis-à-vis du mélange gazeux chlorurant.

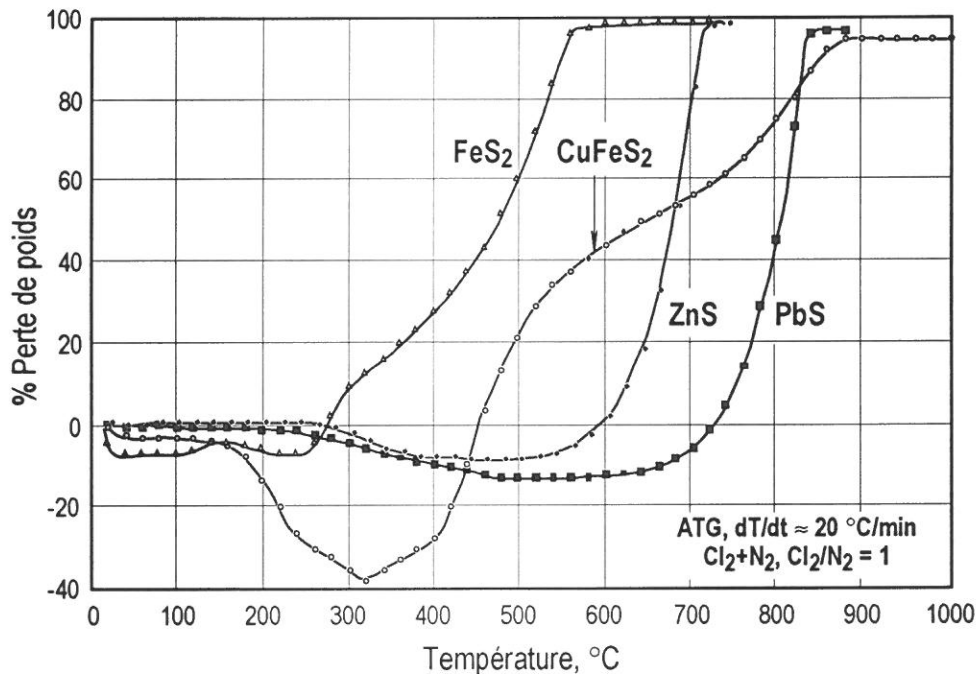


Figure II. 2 : ATG de quelques sulfures sous atmosphère de Cl₂+N₂.

La figure II. 2 trace l'évolution du pourcentage de la perte de poids (% PP) de certains sulfures en fonction de la température au cours de leur chloruration sous Cl₂+N₂ en montée continue de température avec une vitesse de chauffage (dT/dt) d'environ 20 °C/min. La première information importante repose sur le fait que la chalcopysite commence à réagir avec le chlore dès la température ambiante. Cette réaction se traduit par la formation des chlorures cuprique, ferrique

et celui du soufre^[1] comme produits finaux de la réaction. La chloruration de la pyrite a lieu également aux basses températures. Elle se traduit aussi par la formation du chlorure ferrique et de ceux du soufre. Les sulfures de zinc et de plomb commencent à réagir avec le chlore aux températures supérieures à 200 °C générant ZnCl₂ et PbCl₂, respectivement, et S₂Cl₂. La réaction et la volatilisation complète des produits de chloruration des sulfures étudiés se déroulent à des températures plus hautes. Comme le montre la figure II. 3, le chlorure ferrique et ceux du soufre sont caractérisés par une pression de vapeur élevée aux températures inférieures ou égales à 300 °C. Ainsi, une séparation sélective de ces chlorures de l'enceinte réactionnelle peut être envisagée. Afin de chlorurer les concentrés de sulfures et de séparer les chlorures de fer et de soufre, la chloruration sélective des concentrés de sulfures a été réalisée aux températures avoisinant 300 °C^[1, 2, 27, 29, 34]. La cinétique de chloruration des sulfures a été étudiée à T ≤ 300 °C^[1, 9] à partir des informations fournies par l'ATG en montée continue de température.

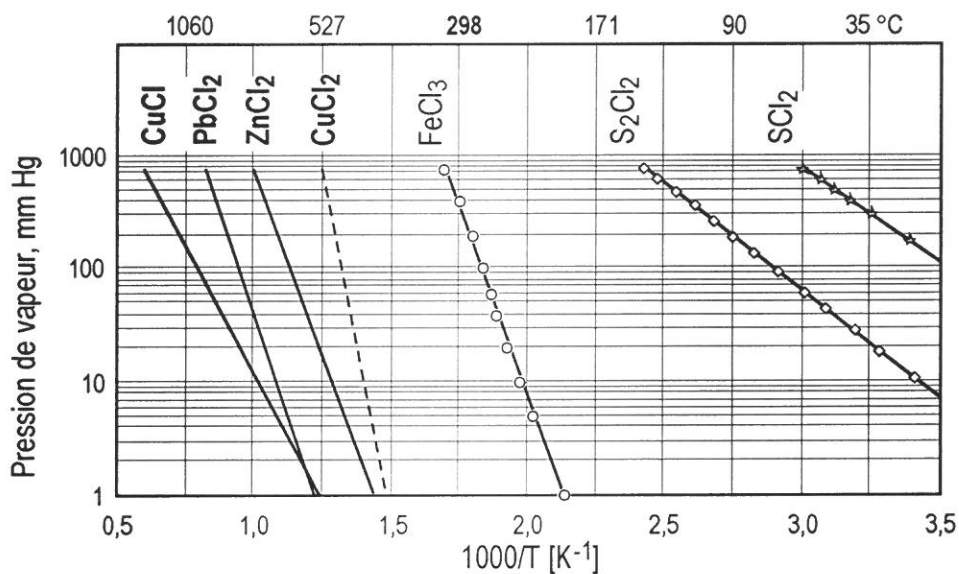


Figure II. 3 : Pression de vapeur de quelques composés chlorurés (Anonymes, 1986).

II. 3. 2. Comparaison de la vitesse de réaction avec celle de la volatilisation des produits :

La réaction du chlore avec le solide peut produire des chlorures qui, à une température donnée, possèdent certaines pressions de vapeur. Par conséquent, la proportion de chlorures qui se volatilisent par rapport à celle qui reste dans la zone réactionnelle sera fonction de la température. L'utilisation de la méthode thermogravimétrique pour suivre le degré d'avancement de la réaction requiert deux conditions :

- la vitesse de la volatilisation des produits est supérieure à celle de la chloruration du solide (équation II. 1),
- les produits chlorurés de réaction demeurent entièrement dans la zone réactionnelle (équation II. 2).

La figure II. 4 donne un exemple de la carbochloruration de Cr₂O₃ en montée continue de température^[4]. La réaction de Cr₂O₃ avec Cl₂+CO peut s'écrire (équation II. 3) :



Étant donné que le chlorure du chrome (CrCl₃) est le seul composé chloruré des produits de réaction, la volatilisation de CrCl₃ dans le même mélange gazeux (Cl₂+CO) a été testée et le résultat est consigné dans la figure II. 4. On constate que la volatilisation de CrCl₃, tout comme la réaction de Cr₂O₃ avec Cl₂+CO, commence aux températures supérieures à 500 °C. Par contre, la vitesse de volatilisation de CrCl₃ est supérieure à celle de sa formation résultant de la

carbochloruration de l'oxyde de chrome. Cette observation montre que la courbe de % PP de la réaction de Cr_2O_3 avec Cl_2+CO exprime le degré d'avancement réel de la réaction de carbochloruration de l'oxyde de chrome. La chloruration de l'oxyde de magnésium apporte un deuxième cas d'étude. En l'absence d'un agent réducteur, elle peut avoir lieu aux températures supérieures à $600\text{ }^\circ\text{C}$ ^[1]. Le chlorure de magnésium, produit de chloruration de MgO (éq. II. 4), est caractérisé par un point de fusion de $714\text{ }^\circ\text{C}$ et un point d'ébullition de $1412\text{ }^\circ\text{C}$ (Anonymes, 1986). La pression d'oxygène du système est un paramètre à considérer. En effet, une augmentation de celle-ci impliquera que le taux de volatilisation du chlorure de magnésium issu de la réaction II. 4 sera supérieur à celui de sa formation.



Les essais de chloruration de MgO ont été effectués en isotherme à $950\text{ }^\circ\text{C}$. On a fait varier la teneur en oxygène dans le mélange Cl_2+O_2 entre 0 et 66,7 % (en volume). L'évolution du % PP de l'échantillon en fonction du temps de traitement pour différentes teneurs en chlore de Cl_2+O_2 est reportée en figure II. 5. Cette figure permet de constater que des mélanges chlorurants contenant plus que 90 % de Cl_2 aboutissent à un taux de réaction de la chloruration qui est supérieur à celui de la volatilisation de MgCl_2 . Ainsi, la cinétique d'oxychloruration de MgO a été étudiée en utilisant un mélange gazeux contenant une teneur en Cl_2 inférieure ou égale à 80 %^[12].

La cinétique de carbochloruration de MgO par Cl_2+CO est, quant à elle, étudiée aux températures inférieures au point de fusion de MgCl_2 ^[8] en s'assurant que la volatilisation de MgCl_2 est négligeable.

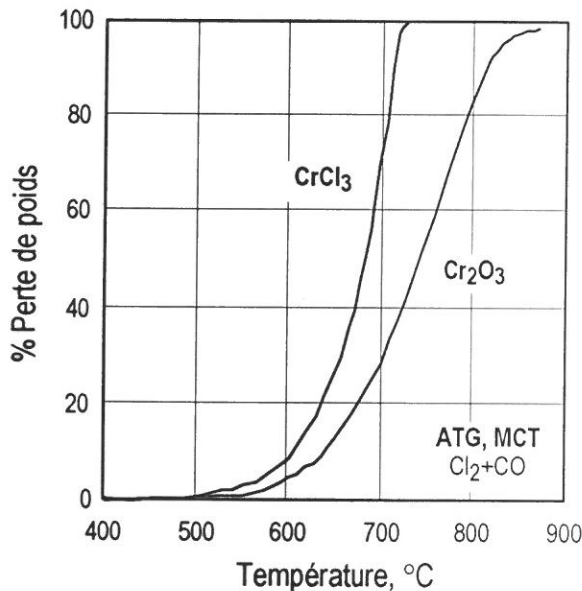


Figure II. 4 : ATG de Cr_2O_3 et CrCl_3 sous Cl_2+CO .

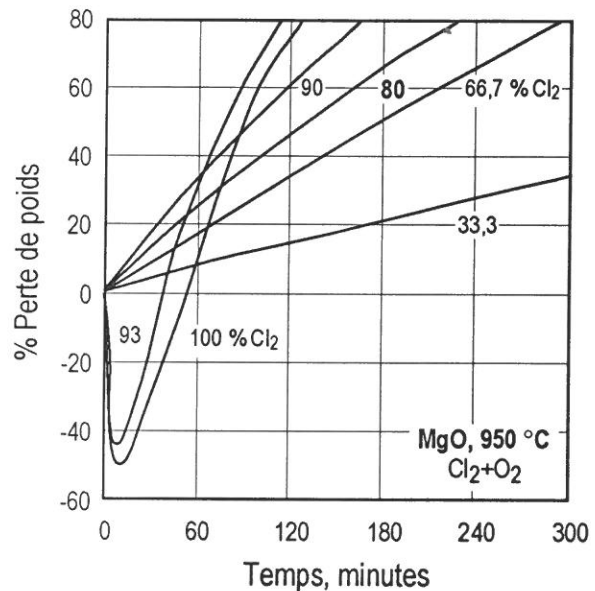


Figure II. 5 : Traitement en isotherme de MgO sous Cl_2+O_2 .

II. 3. 3. Recherche de la vitesse nominale d'écoulement des mélanges gazeux :

Afin de déterminer les paramètres intrinsèques à la réaction solide - gaz, il est nécessaire de minimiser les effets des transferts de masse externe. Cette condition est atteinte en utilisant une vitesse d'écoulement de gaz assez importante. Comme les phénomènes de transferts de masse sont favorisés à haute température, l'étude de l'effet de la vitesse d'écoulement des gaz sur une réaction quelconque de chloruration est réalisée soit à haute température^[1] soit à deux températures différentes. Les résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la vitesse du mélange gazeux Cl_2+O_2 sur l'oxychloruration de Fe_2O_3 à $750\text{ }^\circ\text{C}$ et $950\text{ }^\circ\text{C}$ sont rapportés dans la figure II. 6. Il ressort de cette figure que des vitesses de gaz supérieures à 30 cm/minute sont adéquates pour minimiser les effets de transfert de masse, et ce, quelle que soit la température étudiée.

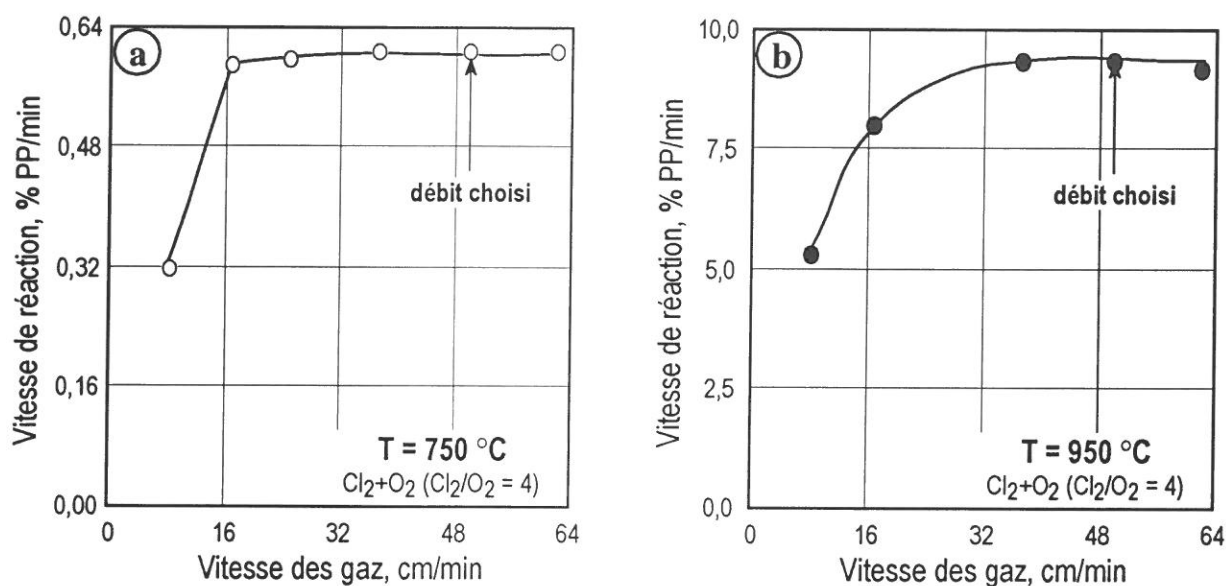


Figure II. 6 : Effet de la vitesse des gaz sur la vitesse d'oxychloruration par Cl₂+O₂ de Fe₂O₃ à (a) 750 °C et (b) 950 °C.

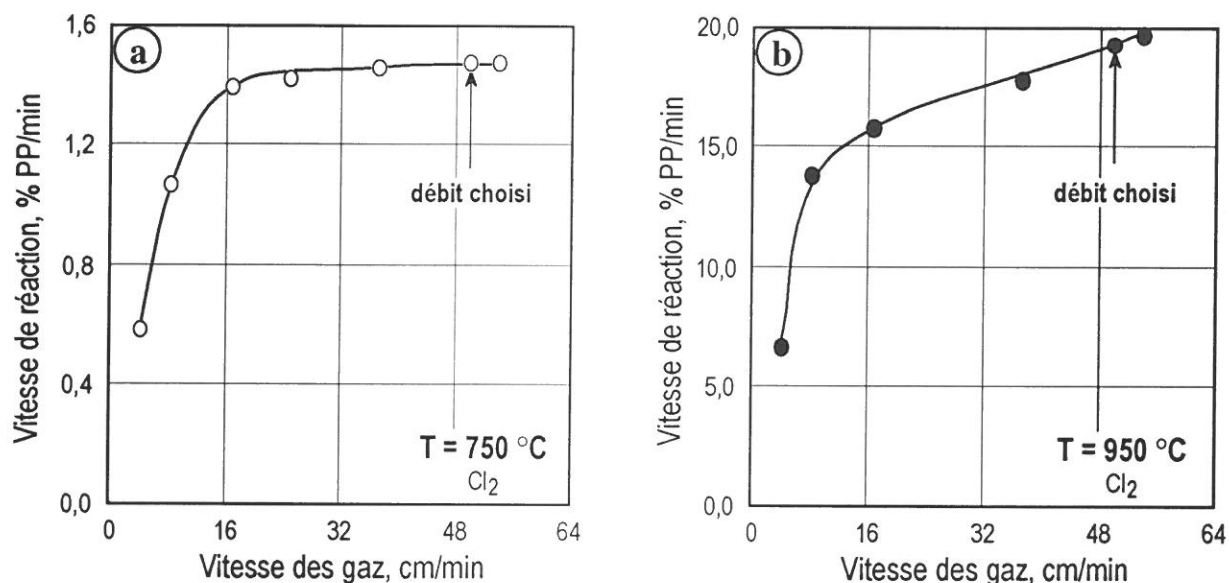


Figure II. 7 : Effet de la vitesse des gaz sur la vitesse de chloruration par Cl₂ de Fe₂O₃ à (a) 750 °C et (b) 950 °C.

Un autre exemple d'étude de l'effet de la vitesse des gaz sur la vitesse de chloruration est présenté en figure II. 7. Comme la réactivité du chlore vis-à-vis de Fe₂O₃ à 750 °C est relativement faible (figure II.7-a), des vitesses de Cl₂ dépassant 40 cm/min semblent être adéquates pour minimiser les effets de transfert de masse. Par contre, à 950 °C, le courant de chlore gazeux doit posséder des vitesses d'écoulement supérieures à 60 cm/min afin que le processus ne soit pas affecté par les effets de transfert de masse externe.

II. 3. 4. Étude de l'effet des proportions de gaz réactifs sur la vitesse de réaction :

Les mélanges gazeux utilisés dans les travaux de chloruration sont Cl₂+CO, Cl₂ et Cl₂+O₂. Pour obtenir une vitesse voulue d'une réaction chimique, il est procédé à l'analyse des effets des proportions de ces gaz réactifs sur le taux d'une réaction quelconque à une température donnée. Les exemples suivants décrivent les effets des rapports Cl₂/CO et de Cl₂/O₂ sur la vitesse de chloruration de quelques oxydes. Les résultats sont résumés en figure II. 8.

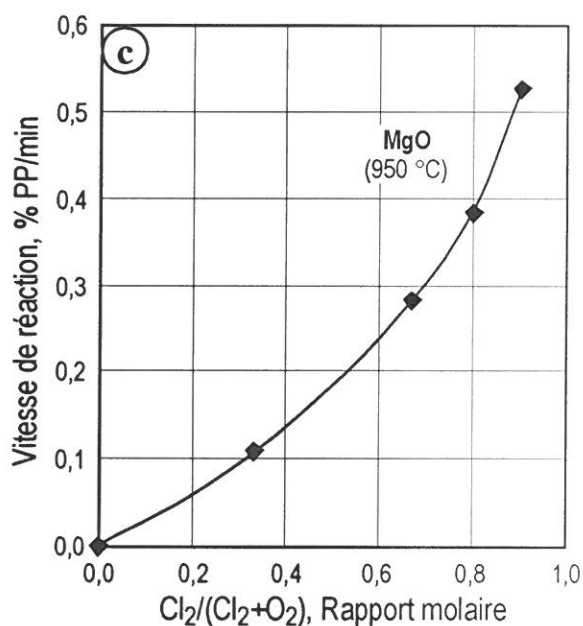
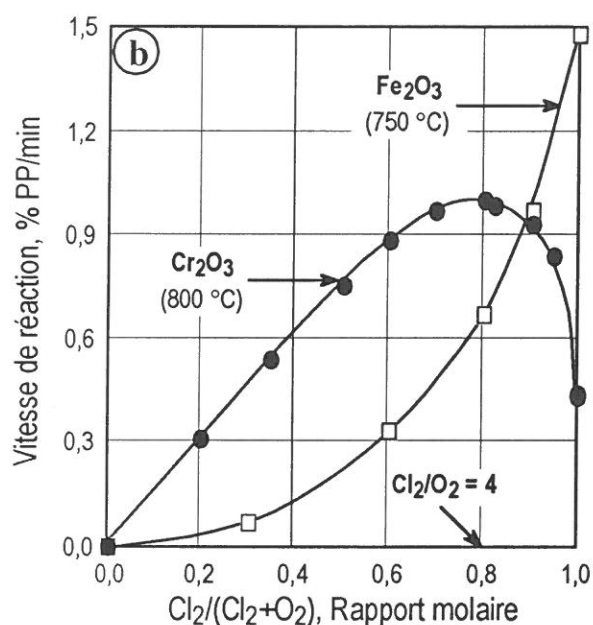
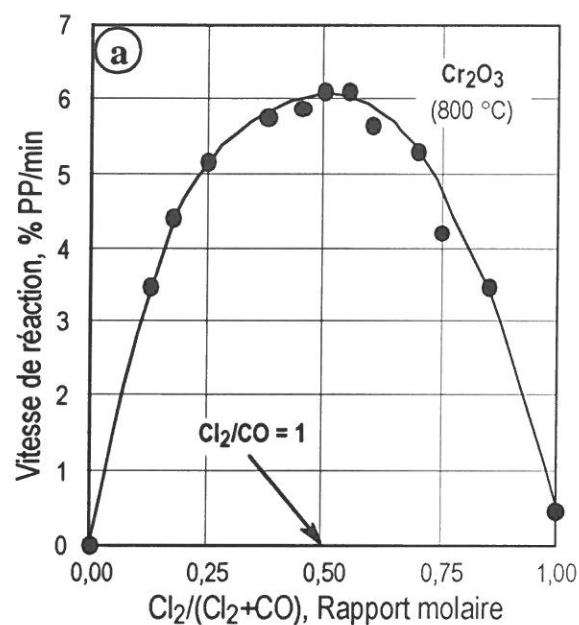


Figure II. 8 : Effet des proportions des gaz sur la vitesse de réaction au cours de :
 (a) carbochloruration de Cr₂O₃ à 800 °C,
 (b) oxychloruration de Cr₂O₃ à 800 °C et Fe₂O₃ à 750 °C,
 (c) oxychloruration de MgO à 950 °C.

La figure II. 8-a illustre l'évolution de la vitesse de réaction de carbochloruration de Cr₂O₃ à 800 °C en fonction du rapport molaire Cl₂/(Cl₂+CO). En l'absence de Cl₂, la réduction de Cr₂O₃ par CO est presque négligeable, même pour une pression partielle de CO d'environ une atmosphère. La vitesse de carbochloruration croît avec la pression partielle du chlore, pour atteindre un maximum pour un rapport Cl₂/(Cl₂+CO) ≈ 0,5. Ce rapport correspond à un mélange équimolaire de Cl₂ et CO. Pour des rapports Cl₂/(Cl₂+CO) différents de 0,5, la vitesse de carbochloruration baisse presque symétriquement par rapport à ce maximum. Ces observations indiquent que les rôles de Cl₂ et de CO sont équivalents (réaction II. 3) durant la carbochloruration de Cr₂O₃.

L'effet du rapport molaire Cl₂/(Cl₂+O₂) sur l'oxychloruration de Cr₂O₃ à 800 °C est représenté en figure II. 8-b. La vitesse de réaction de Cr₂O₃ avec Cl₂+O₂ augmente avec le rapport Cl₂/(Cl₂+O₂) dans l'intervalle de 0 à 0,8. La vitesse maximale de réaction est atteinte pour un rapport Cl₂/(Cl₂+O₂) égal à 4. Ceci tend à confirmer que l'oxychloruration de Cr₂O₃ se déroule selon l'équation globale II. 5.



Comme on peut s'y attendre, la vitesse d'oxychloruration de Fe₂O₃ (figure II. 8-b) augmente avec le rapport Cl₂/(Cl₂+O₂) pour atteindre la valeur maximale, dans le cas de chloruration en absence d'oxygène. Ceci est en accord avec la réaction II. 6 de chloruration de Fe₂O₃.



De même, la vitesse de réaction de MgO avec Cl₂+O₂ (figure II. 8-c) s'accroît avec la baisse de la teneur en oxygène du mélange Cl₂+O₂; ceci peut être expliqué par le fait que de l'oxygène se dégage au cours de la chloruration de MgO (réaction II. 4). On note que la présence d'oxygène confère à la chloruration une certaine sélectivité. Cette propriété a été utilisée pour le traitement de concentrés de chromite [(Fe²⁺, Mg)(Cr, Al, Fe³⁺)₂O₄], comme signalé au début de cette partie.

II. 3. 5. Détermination des ordres apparents de réaction par rapport aux réactifs gazeux :

Déchaux J.-C. et coll. (1980) mentionnent que dans la cinétique homogène pour la réaction correspondant à l'équation II. 7, la vitesse de la réaction est obtenue d'après la relation II. 8. Dans cette relation, *k* est la constante de vitesse. Elle ne dépend que de la température. Les exposants des concentrations, α, β, γ, ..., sont les ordres partiels de réaction. La somme α+β+γ+... définit l'ordre global de la réaction. Ces auteurs indiquent que l'ordre de la réaction est une notion d'origine purement expérimentale et qui n'a à priori rien à voir avec les coefficients stoechiométriques de la réaction. Les ordres peuvent être entiers ou fractionnaires, positifs, négatifs ou nuls.



$$V = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma \cdot \dots \quad \text{[II. 8]}$$

Comme mentionné dans le paragraphe II. 2, les réactions solides - gaz font partie des réactions hétérogènes. Par conséquent, des phénomènes autres que la réaction chimique peuvent limiter la réaction totale. De ce fait, l'étude des effets des concentrations des gaz réactifs sur la vitesse globale de la réaction conduit à la détermination d'un ordre apparent de réaction. Il est possible que l'ordre apparent de réaction soit le même que l'intrinsèque pour une réaction solide - gaz, où la vitesse de réaction chimique contrôle la vitesse globale de cette réaction.

Néanmoins, les ordres apparents de réactions ont été déterminés à une ou des températures choisies en utilisant la vitesse optimale des gaz réactifs[1, 3, 4, 8, 10, 12, 16]. L'ordre apparent de réaction 'n' par rapport à un réactif A se détermine à partir de la relation :

$$V = k \cdot P_A^n \quad \text{[II. 9]}$$

$$\text{soit} \quad \ln V = \ln k + n \ln P_A \quad \text{[II. 10]}$$

où P_A est la pression partielle du réactif A dans le mélange gazeux et k une constante. L'ordre de réaction 'n' est donc la pente de la droite représentant l'équation II. 10. Si la chloruration d'un solide est réalisée par deux gaz réactifs (Cl₂+CO et/ou Cl₂+O₂) des ordres partiels (par rapport à Cl₂, CO et O₂) et globaux (par rapport à Cl₂+CO et Cl₂+O₂) apparents des réactions seront déterminés.

Les figures II. 9 et II. 10 illustrent les résultats obtenus concernant la détermination des ordres apparents de réaction pour l'oxychloruration de Cr₂O₃ à 800 °C et de MgO à 950 °C, respectivement. Dans les deux cas, les expériences ont été réalisées de la manière suivante :

Ordres apparents de réaction par rapport à Cl₂ et à O₂. Pour déterminer l'ordre apparent par rapport à Cl₂, les expériences ont été réalisées avec une pression d'oxygène constante et une pression de chlore variable. De même, l'ordre apparent par rapport à O₂ est déduit à partir des résultats des essais à pression constante de Cl₂. Dans tous les cas, la vitesse des gaz choisie correspond à la valeur optimale précédemment déterminée. L'azote sert de gaz diluant.

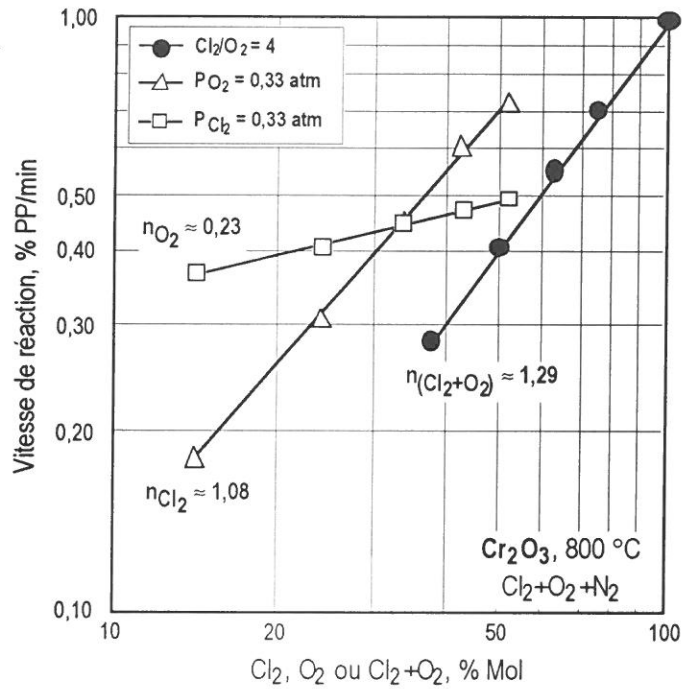


Figure II. 9 : Ordres apparents de réaction d'oxychloruration de Cr₂O₃ à 800 °C.

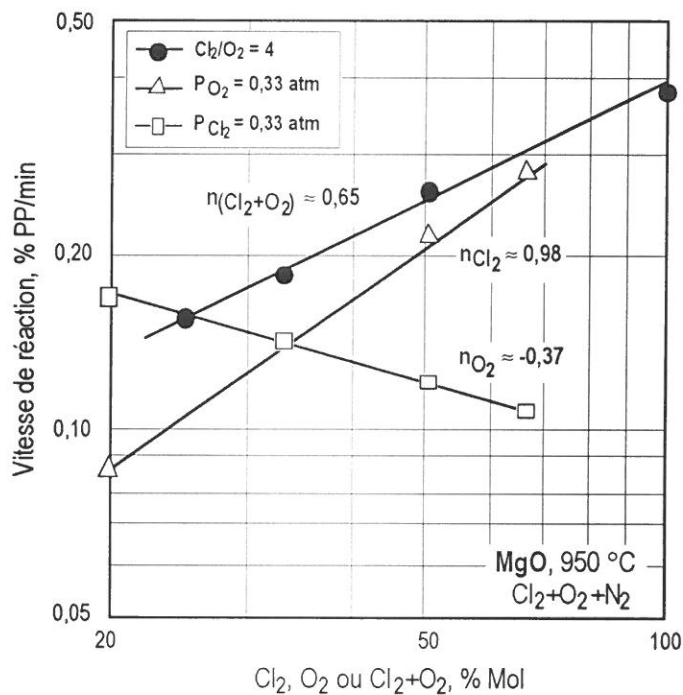


Figure II. 10 : Ordres apparents de réaction d'oxychloruration de MgO à 950 °C.

Ordre apparent de réaction par rapport à Cl₂+O₂. Un mélange gazeux de Cl₂+O₂+N₂ avec la vitesse optimale d'écoulement est utilisé. Le rapport molaire de Cl₂/O₂ du mélange gazeux est constant et égal à 4, tandis que la pression partielle de Cl₂+O₂ est variable dans des intervalles de pression définis.

Comme l'indique la figure II. 9, les ordres apparents d'oxychloruration de Cr₂O₃ à 800 °C par rapport à Cl₂, O₂ et Cl₂+O₂ sont respectivement d'environ 1,08, 0,23 et 1,29. Il est à noter que l'oxygène joue un rôle positif dans la chloruration de l'oxyde de chrome. Cette observation concorde bien avec la réaction d'oxychloruration de Cr₂O₃ (équation II. 5) qui consomme de l'oxygène pour former l'oxychlorure de chrome (Cr^{VI}O₂Cl₂).

Par contre, l'ordre apparent par rapport à O₂ pour l'oxychloruration de MgO (figure II. 10) est négatif (-0,37). Ce résultat est logique si l'on admet que la réaction de chloruration de l'oxyde de magnésium se déroule d'après l'équation II. 4. Cependant, que ce soit le Cr₂O₃ ou le MgO, l'ordre global est proche de la somme algébrique des ordres partiels : $n(\text{Cl}_2+\text{O}_2) \approx n\text{Cl}_2+n\text{O}_2$.

II. 3. 6. Détermination de l'énergie d'activation apparente de réaction :

L'énergie d'activation (E_a) est un paramètre important qui montre l'influence de la température sur la vitesse globale d'un processus. En d'autres termes, l'énergie d'activation est reliée aux dépenses énergétiques nécessaires pour réaliser un processus à une vitesse voulue. L'énergie d'activation de réaction solide-chlore est déterminée soit à partir des traitements en isothermes, soit à partir des traitements en montée linéaire de température (MLT).

II. 3. 6. 1. Détermination de E_a des réactions à partir des traitements en isotherme :

L'énergie d'activation apparente ' E_a ' sera évaluée à partir de la relation d'Arrhenius :

$$V = k \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad \text{[II. 11]}$$

soit
$$\ln V = \ln k - \frac{E_a}{RT} \quad \text{[II. 12]}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin, k une constante et E_a l'énergie d'activation.

Pour cette détermination, le solide est chauffé sous azote à une des températures désirées. Dès que la température est uniforme au niveau de l'échantillon, l'azote est remplacé par les gaz réactifs, et l'avancement de réaction en fonction du temps est enregistré. Ensuite, la vitesse initiale de réaction à chaque température testée est déterminée. La valeur d'énergie d'activation apparente de réaction est déduite à partir de la pente de la droite représentant l'équation II. 12.

II. 3. 6. 2. Géométrie d'interface (facteur de forme) :

Puisque la réaction du solide avec le chlore se déroule généralement à l'interface de deux phases, la géométrie de cette interface joue un rôle important pour localiser le front réactionnel et par conséquent, influence l'avancement de la réaction. Des formulations mathématiques d'avancement de réaction (équations II. 13 à II. 19) sont citées ci-dessus pour différentes géométries de particules. Elles sont appelées fonction de conversion du solide ' $g(X)$ '. L'interprétation de ces fonctions a été publiée par Szekely J. et coll. (1976). On note que ces formulations sont valides seulement dans les cas où il n'y a qu'une seule étape limitante de réaction.

L'équation II. 13 décrit un processus contrôlé par la réaction chimique dans le cas d'un rétrécissement de particules non poreuses (avec ou sans formation de produits solides poreux) et de particules poreuses ayant des tailles globales constantes. Elle est aussi valable pour un processus contrôlé à la fois par la réaction chimique et la diffusion à travers les pores, dans le cas de la gazéification complète des solides poreux.

Les équations II. 17 à II. 19 sont appliquées pour un processus contrôlé par la diffusion à travers les pores dans le cas d'une réaction de solides poreux, ou bien non poreux avec formation de produits solides poreux.

La géométrie des particules du solide combinée avec la valeur de l'énergie d'activation apparente a permis de suggérer l'étape limitante des processus de réaction du solide avec le chlore. Les paragraphes suivants illustrent quelques exemples.

$g(X) \equiv 1-(1-X)^{1/F_p}$	$= kt$	[II. 13]
X	$= kt$	pour $F_p = 1$ [II. 14]
$1-(1-X)^{1/2}$	$= kt$	pour $F_p = 2$ [II. 15]
$1-(1-X)^{1/3}$	$= kt$	pour $F_p = 3$ [II. 16]
X^2	$= kt$	pour $F_p = 1$ [II. 17]
$X+(1-X)\ln(1-X)$	$= kt$	pour $F_p = 2$ [II. 18]
$1-3(1-X)^{1/3}+2(1-X)$	$= kt$	pour $F_p = 3$ [II. 19]

où

k : constante, t : temps de réaction,

X : taux de réaction (rapport du poids de la fraction ayant réagi sur le poids initial),

F_p : facteur de forme de la particule (1, 2 et 3 pour un plan infini, un cylindre long et une sphère).

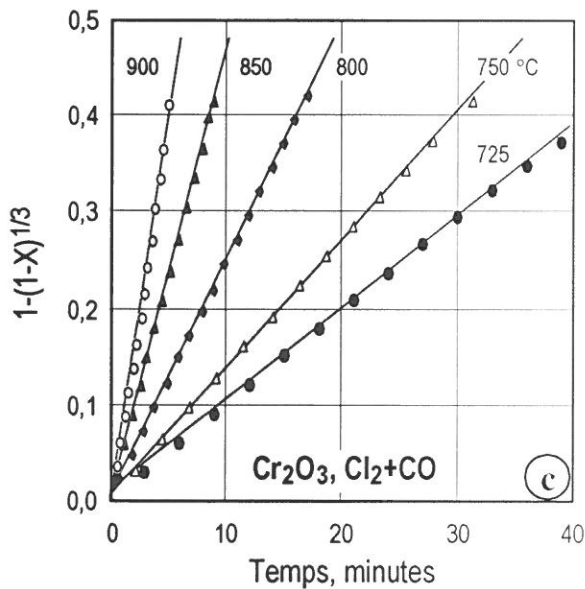
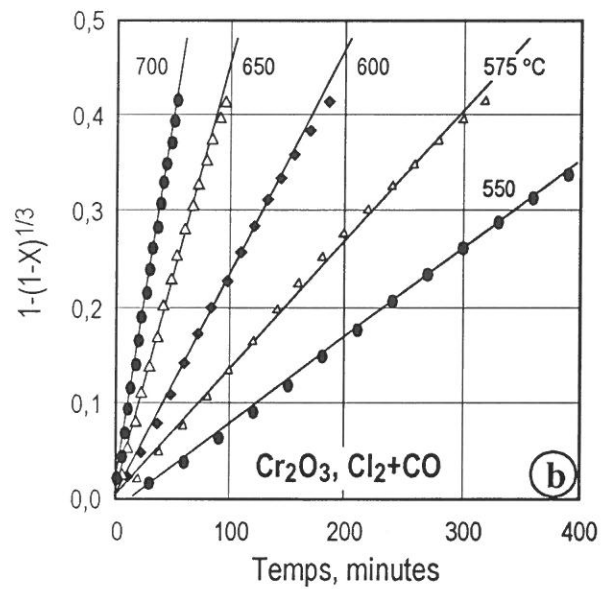
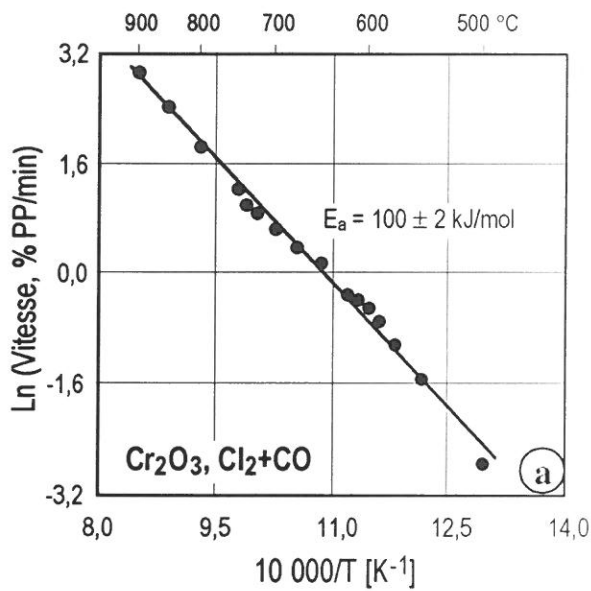


Figure II. 11 : Carbochloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+CO en isotherme :
 (a) diagramme d'Arrhenius de carbochloruration,
 (b) et (c) formulation d'avancement de réaction d'après éq. II. 16.

La figure II. 11 groupe les données obtenues au cours de la carbochloruration en isotherme de Cr_2O_3 entre 500 et 900 °C^[1, 4]. Une valeur de E_a de 100 ± 2 kJ/mol (figure II. 11-a) est déduite de ce diagramme suggérant que la réaction chimique pourrait être l'étape limitante de la réaction

globale de carbochloruration. Afin de confirmer cette hypothèse, un traitement mathématique des données représentant l'évolution du degré d'avancement en fonction du temps a été effectué grâce aux équations II. 13 à II. 19. Le meilleur résultat (figure II. 11-a, b) de linéarisation des données tracées a été obtenu avec un coefficient de corrélation de $\approx 0,998$ ^[4], en utilisant l'équation II. 13. Ceci indique que la réaction globale de carbochloruration de Cr_2O_3 est indépendante de la diffusion et que l'attaque des grains sphériques de Cr_2O_3 est identique en tout point de leur surface, provoquant une diminution constante de leur rayon en fonction du temps.

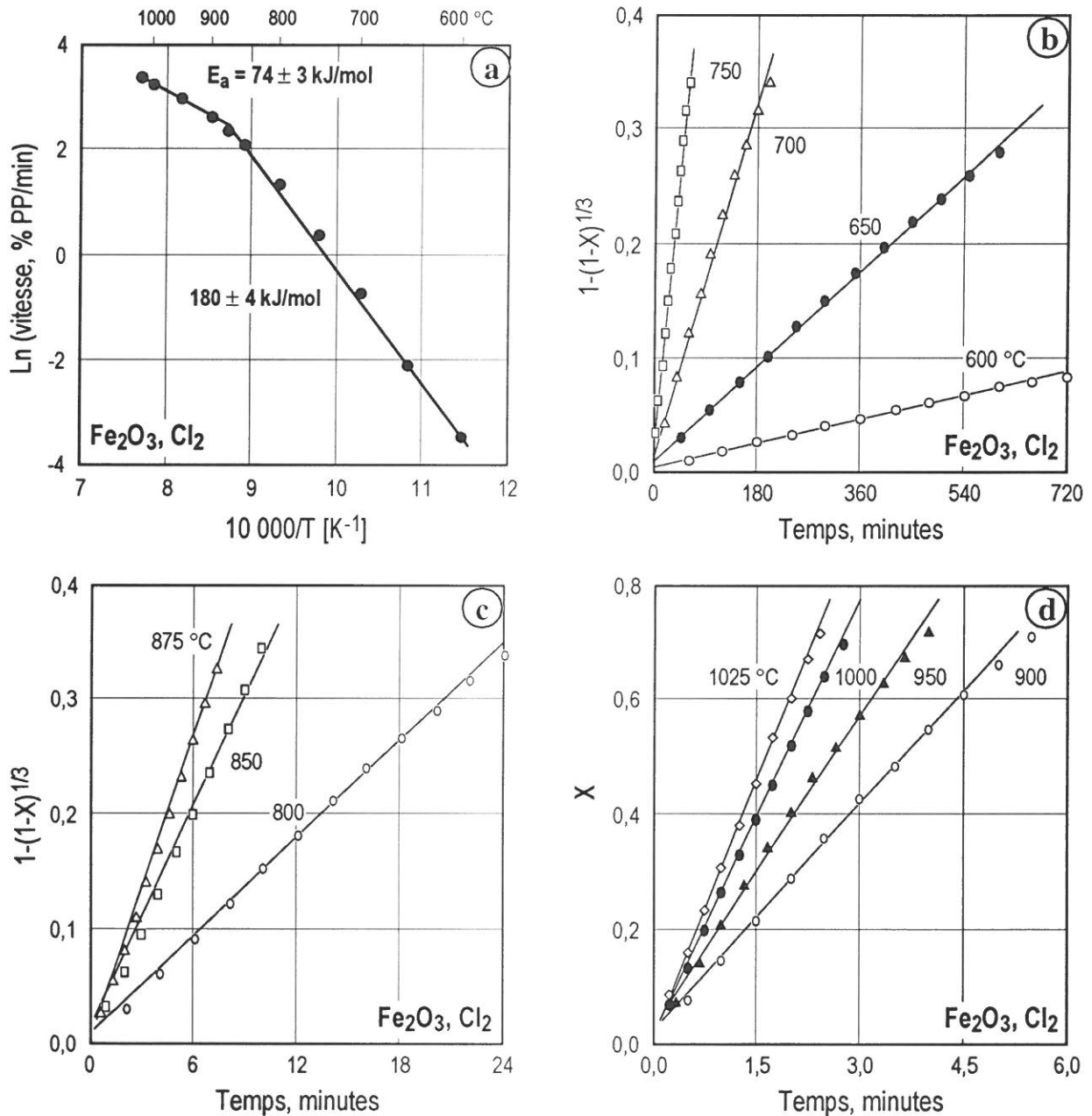


Figure II. 12 : Chloruration de Fe_2O_3 par Cl_2 en isotherme :

- (a) diagramme d'Arrhenius pour des températures comprises entre 600 et 1025 °C,
- (b) et (c) formulation d'avancement de réaction d'après eq. II. 16 entre 600 et 875 °C,
- (d) formulation d'avancement de réaction d'après eq. II. 14 entre 900 et 1025 °C.

Un autre exemple est celui de la chloruration de Fe_2O_3 par le chlore. Les données expérimentales sont résumées en figure II. 12. Le diagramme d'Arrhenius de chloruration de l'hématite représenté dans la figure II. 2-a montre que la réaction est fortement dépendante de la température entre 600 et 875 °C puisque la valeur de E_a est d'environ 180 kJ/mol. Par contre, l'effet

de la température sur la chloruration de Fe_2O_3 entre 900 et 1025 °C diminue, avec une valeur de E_a à environ 74 kJ/mol. Rappelons que la vitesse d'écoulement du chlore choisie pour le traitement de l'hématite à 950 °C était inférieure à la vitesse optimale (figure II. 7-b). Ainsi, on peut attribuer cette baisse de E_a aux transferts de masse externe dans cette gamme de températures.

L'avancement de la réaction de chloruration de Fe_2O_3 en fonction du temps, pour des températures allant jusqu'à 875 °C (figure II. 12-a, b), obéit à la loi du rétrécissement des particules sphériques avec un coefficient de corrélation proche de l'unité (équation II. 16). Ce résultat corrélé avec la valeur de E_a confirme que la vitesse de réaction chimique est l'étape limitante du processus de chloruration de l'hématite entre 600 et 875 °C. Par contre, l'avancement de la réaction de chloruration aux températures supérieures ou égales à 900 °C est presque proportionnel au temps (figure II. 12-c). Ceci indique que le transfert du chlore vers la surface de réaction et, inversement, l'écoulement du chlorure ferrique imposent leur vitesse au processus.

II. 3. 6. 3. Cas d'étude de la réaction : Solide(I) + Gaz(I) → Solide(II) + Gaz(II) :

Les exemples précédents, concernant l'effet de la température sur la chloruration, appartiennent aux réactions décrites d'après l'équation II. 1 (gazéification complète des produits de réaction). Toutefois, en fonction de la température du traitement et de la température de fusion du produit de réaction, il se peut qu'un des produits de réaction demeure entièrement dans la zone réactionnelle (équation II. 2). Une bonne illustration de ce type de situation est la carbochloruration de MgO ^[8] selon la réaction II. 20 qui produit MgCl_2 .

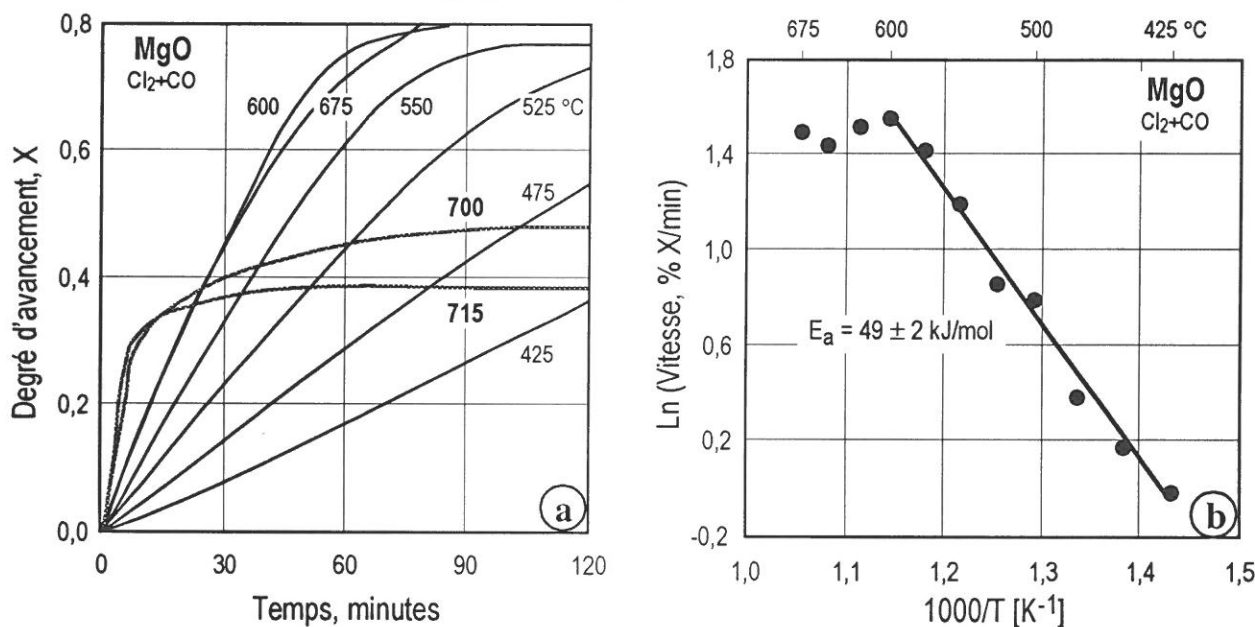
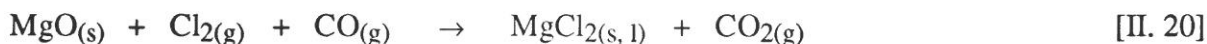


Figure II. 13 : Carbochloruration de MgO par Cl_2+CO :

- (a) isothermes de carbochloruration entre 425 et 715 °C,
- (b) diagramme d'Arrhenius de carbochloruration de MgO.

Les essais de carbochloruration de MgO ont été réalisés en isotherme entre 425 °C et 715 °C. Comme signalé plus haut, le point de fusion de MgCl_2 est de 714 °C, par conséquent le chlorure de magnésium devrait demeurer entièrement dans la zone de réaction. La figure II. 13 représente les résultats obtenus, relatifs à l'effet de la température sur la carbochloruration de MgO. Le temps nécessaire pour atteindre un degré d'avancement de réaction donné diminue modérément avec la température pour des températures inférieures ou égales à 600 °C (figure II. 13-a). La valeur de E_a de réaction de MgO avec Cl_2+CO est environ de 49 kJ/mol entre 425 et 600 °C (figure II. 13-b). Ceci suggère que la carbochloruration de MgO est probablement contrôlée par un régime mixte (réaction chimique et diffusion).

Il est à noter que le taux de conversion de MgO en MgCl₂ atteint un maximum d'environ 80-85 %, quelle que soit la température du traitement au-dessous de 675 °C. Cette limite de réaction est attribuée à la formation d'une couche de chlorure de magnésium solide qui constitue une barrière de diffusion pour les réactifs (Cl₂+CO). Cette explication est confortée par le fait que le chlorure de magnésium possède un volume molaire de 41,04 cm³/mol, tandis que celui de MgO n'est que de 11,26 cm³/mol.



Entre 600 et 675 °C, la température n'a presque plus d'effet sur la carbochloruration de MgO. En effet, la chaleur mise en jeu par la réaction exothermique II. 20 ($\Delta H^\circ = -316 \text{ kJ}$ à 600 °C) peut provoquer des élévations locales de température aboutissant à la fusion partielle de MgCl₂, bien que le point de fusion de MgCl₂ soit de 714 °C. La présence de MgCl₂ fondu autour de MgO peut interférer sur la vitesse de réaction. L'effet de la fusion de MgCl₂ sur le taux de réaction se manifeste nettement à 700 et 715 °C (figure II. 13-a). Après un avancement rapide de la réaction au cours de dix premières minutes, la chloruration semble être presque interrompue au cours de la suite du traitement à ces températures.

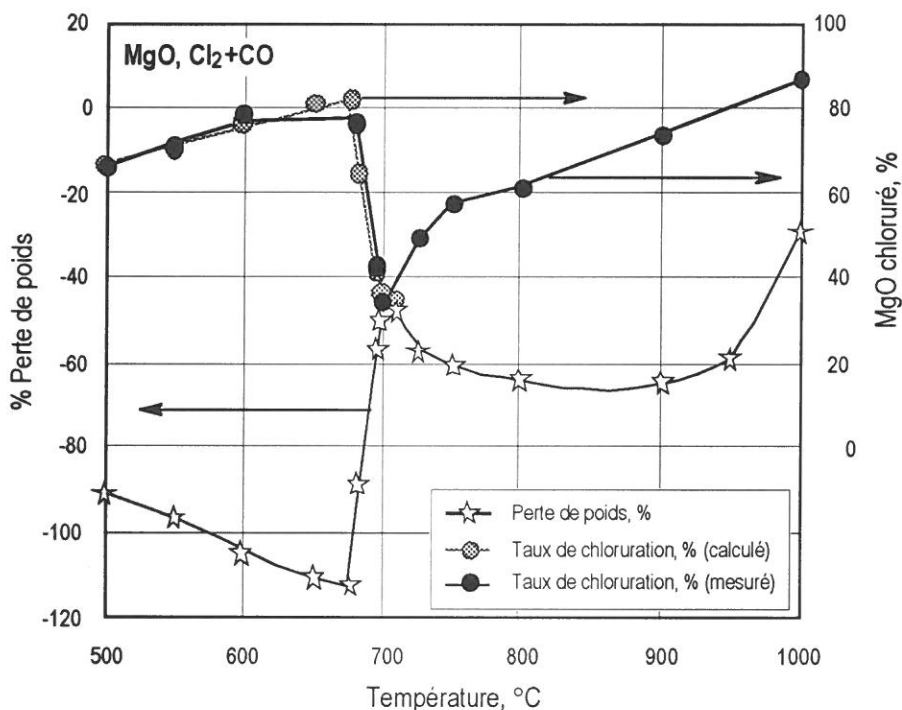


Figure II. 14 : Carbochloruration de MgO par Cl₂+CO en montage horizontal pendant 2 heures.

Pour mieux expliquer ces phénomènes intervenant au cours de la carbochloruration de MgO, des essais de réaction de MgO avec Cl₂+CO ont été réalisés dans un montage horizontal^[1, 8] en utilisant un échantillon de départ d'environ 10 grammes. Le temps de réaction a été fixé à 2 heures. L'évolution du % PP de MgO en fonction de la température, au cours de sa réaction avec Cl₂+CO, est tracée en figure II. 14. Le taux de carbochloruration de MgO en fonction de la température a été également représenté sur cette figure. Il est obtenu à partir de la mesure de la quantité de MgO n'ayant pas réagi durant le traitement. Cette mesure est réalisée par lixiviation des résidus issus du traitement aux différentes températures. Le taux de carbochloruration a été également calculé grâce aux % PP obtenues pour des températures allant jusqu'à 714 °C, en supposant que la volatilisation de MgCl₂ est négligeable dans cette gamme de températures. Comme le montre la figure II. 14, les valeurs des taux mesurés et calculés de la carbochloruration de MgO s'accordent.

Le taux de carbochloruration de MgO augmente avec la température à partir de 500 °C, pour atteindre une valeur d'environ 80 % à 675 °C. Puis, il chute jusqu'à des valeurs inférieures à 40 % quand la température de carbochloruration est voisine de 700 °C. Il faut atteindre des températures proches de 975 °C pour avoir le même taux de réaction que celui obtenu à 675 °C. Comme attendu, seules les phases MgO et MgCl₂ sont identifiés par DRX dans tous les résidus de carbochloruration de ce solide entre 500 et 1000 °C. Nous confirmons ainsi l'effet néfaste de MgCl₂ sur la carbochloruration de MgO.

L'ensemble de ces résultats suggère que la réaction globale de MgO avec Cl₂+CO est bien celle décrite par l'équation II. 20.

II. 3. 6. 4. Cinétique de chloruration des solides complexes :

La cinétique d'oxychloruration de la chromite est présentée comme cas d'étude. La chromite possède une structure spinelle incluant les oxydes de Cr, Fe, Mg et Al. L'échantillon de chromite utilisé a la composition suivante : (Fe²⁺_{0,30}, Mg_{0,70})(Cr_{1,56}, Al_{0,37}, Fe³⁺_{0,07})O₄. Ce solide peut être représenté sous la forme de spinelles simples de composition massique : 30,9 % FeCr₂O₄, 51,0 % MgCr₂O₄, 13,7 % MgAl₂O₄ et 4,4 % Fe₃O₄.

L'influence de la température sur l'oxychloruration de la chromite a été explorée entre 600 et 1050 °C^[1, 15]. Il a été montré que le fer associé au chrome réagit avec Cl₂+O₂ à partir de 600 °C. Cette réaction peut être visualisée comme la réaction du spinelle simple FeCr₂O₄. De même, MgCr₂O₄ réagit aux températures supérieures à 900 °C, tandis que MgAl₂O₄ semble être stable dans le mélange oxychlorurant pour des températures allant jusqu'à 1050 °C. Un exemple de représentation graphique des données obtenues au cours de l'oxychloruration de la chromite par Cl₂+O₂ entre 925 et 1050 °C est donné en figure II. 15-a. Le changement de la vitesse de réaction d'oxychloruration de la chromite pour X ≈ 0,35 apparaît très nettement sur cette figure. La première partie des isothermes correspond essentiellement à la chloruration de FeCr₂O₄+Fe₃O₄ (L^{Ch}) tandis que la deuxième partie transcrit la réaction de MgCr₂O₄ avec Cl₂+O₂.

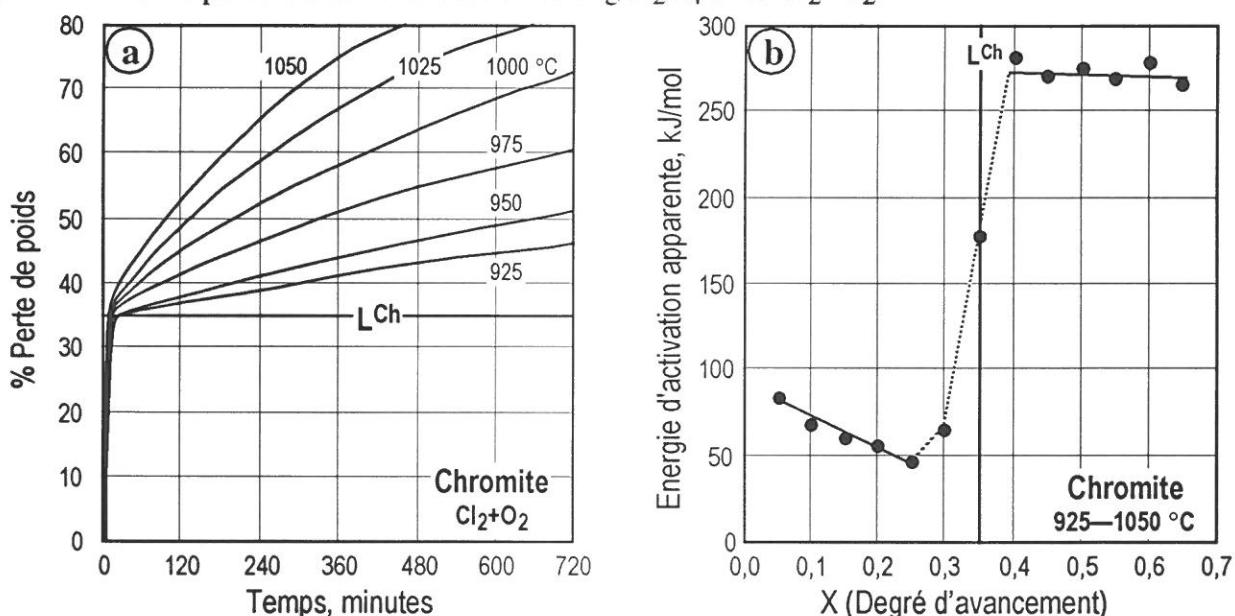


Figure II. 15 : Isothermes d'oxychloruration de la chromite par Cl₂+O₂ (a) et évolution de la valeur E_a en fonction du degré d'avancement de la réaction (b).

Il a été intéressant de suivre l'influence de la température sur la vitesse de réaction pour différents degrés d'avancement de réaction. Pour ce faire, les diagrammes d'Arrhenius ont été établis pour X compris entre 0,05 et 0,65. La vitesse, pour un X déterminé, correspond à la pente de la courbe du % PP dans l'intervalle X-0,05 à X. L'évolution de E_a en fonction du degré d'avancement de réaction de la chromite avec Cl₂+O₂ entre 925 et 1050 °C est tracée en figure II. 15-b.

Il ressort de la figure II. 15-*b* que les valeurs de E_a , pour X compris entre 0,05 et 0,30, sont en moyennes inférieures à 65 kJ/mol et ont tendance à baisser avec l'avancement de la réaction pour $X \leq 0,25$. Puis, pour $X > 0,3$, l'énergie d'activation augmente brusquement pour atteindre des valeurs supérieures à 250 kJ/mol.

Afin de mieux cerner la réaction de la chromite avec $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$, une étude détaillée de l'influence de la température et des pressions partielles des gaz [$^n(\text{Cl}_2 + \text{O}_2)$, $^n\text{Cl}_2$, $^n\text{O}_2$] sur l'oxychloruration de la chromite et de ses simples oxydes (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 et MgO) a été entreprise. Les résultats sont résumés sur figure II. 16 et dans le tableau II. 1.

Bien que les oxydes simples soient inclus dans la structure de la chromite, nous pouvons émettre les hypothèses suivantes, à savoir :

— pour qu'un constituant ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ et/ou $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) de la chromite se chlorure, il faut que les deux oxydes se chlorurent,

— la vitesse globale de chloruration du constituant de la chromite dépendra de la vitesse de chloruration la plus lente de l'oxyde simple.

— les paramètres cinétiques de chloruration du constituant de la chromite devraient avoir des valeurs proches de ceux de chloruration de l'oxyde simple possédant la vitesse de réaction la plus lente.

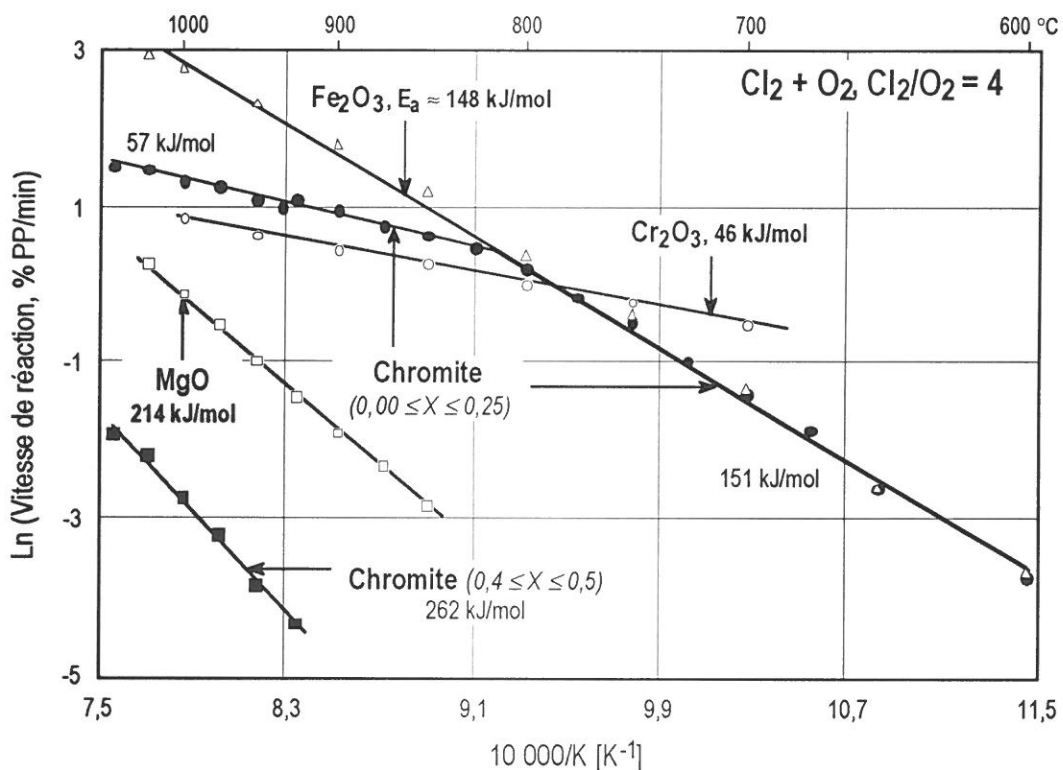


Figure II. 16 : Effet de la température sur l'oxychloruration de la chromite et ses oxydes simples.

La figure II. 16 montre que l'oxychloruration de la chromite pour $X \leq 0,25$ (FeCr_2O_4) est caractérisée par une valeur de $E_a \approx 151 \text{ kJ/mol}$ entre 600 et 825 $^{\circ}\text{C}$. Une valeur proche est obtenue pour l'oxychloruration de Fe_2O_3 ($E_a \approx 148 \text{ kJ/mol}$) et les vitesses d'oxychloruration de FeCr_2O_4 et de Fe_2O_3 sont similaires. En outre, les ordres apparents de réactions par rapport à $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$, Cl_2 et O_2 pour l'oxychloruration de la chromite et de Fe_2O_3 sont comparables (tableau II. 1). En revanche, les paramètres cinétiques d'oxychloruration de Cr_2O_3 sont différents de ceux obtenus pour la chromite. Ces résultats expérimentaux indiquent que c'est la vitesse d'oxychloruration de l'oxyde de fer qui régit la vitesse globale de réaction de FeCr_2O_4 avec $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ au-dessous de 825 $^{\circ}\text{C}$.

Tableau II. 1 : Comparaison des ordres apparents de réactions par rapport aux gaz réactifs pour l'oxychloruration des différents solides.

Solides	T, °C	$n_{(Cl_2+O_2)}$	n_{Cl_2}	n_{O_2}	
Cr ₂ O ₃	800	1,29	1,08	0,23	
Fe ₂ O ₃	750	0,71	1,44	-0,61	
	950	0,70	1,39	-0,62	
MgO	950	0,65	0,98	-0,37	
Chromite	(0,0 ≤ X ≤ 0,25)	750	0,94	1,24	-0,30
	(0,0 ≤ X ≤ 0,1)	1000	1,04	1,21	-0,24
	(0,2 ≤ X ≤ 0,3)		1,23	1,03	0,16
	(0,4 ≤ X ≤ 0,5)		0,43	0,64	-0,25

À haute température (> 825 °C), l'oxychloruration de la chromite ($X \leq 0,25$) se déroule avec une valeur de E_a d'environ 57 kJ/mol. Cette valeur aussi bien que la vitesse de réaction sont assez proches de celles obtenues pour l'oxychloruration de Cr₂O₃ ($E_a \approx 46$ kJ/mol). La valeur positive de n_{O_2} pour un degré d'avancement déterminé de réaction (voir tableau II. 1) conforte l'hypothèse que la vitesse d'oxychloruration de la chromite ($X \leq 0,30$) au-dessus de 825 °C est gouvernée, totalement ou en partie, par celle de l'oxychloruration de Cr₂O₃.

Le processus d'oxychloruration de la chromite pour $X > 0,4$ (MgO·Cr₂O₃) se déroule avec une valeur de E_a d'environ 262 kJ/mol entre 925 et 1050 °C. Compte tenu des valeurs de E_a pour l'oxychloruration de Cr₂O₃ ($E_a \approx 46$ kJ/mol) et MgO ($E_a \approx 214$ kJ/mol) et des valeurs des ordres apparents de réactions consignées dans le tableau II. 1, il semble que la vitesse d'oxychloruration de MgO dans ce domaine de températures impose la vitesse globale d'oxychloruration de la chromite.

Il résulte de cette étude cinétique d'oxychloruration de la chromite, que la réaction se déroule au moins en deux étapes, à savoir : la chloruration de FeCr₂O₄ suivie par celle de MgCr₂O₄. Dans les deux cas, la vitesse globale d'oxychloruration est affectée par la vitesse la plus lente d'oxychloruration de l'oxyde simple (Fe₂O₃, Cr₂O₃, MgO). Cependant, une interprétation plus poussée devrait tenir compte des liaisons entre les simples constituants de la chromite.

II. 3. 6. 5. Évaluation de E_a à partir d'une ATG en montée linéaire de température (MLT) :

Dans les exemples précédents, la valeur de l'énergie d'activation apparente d'une réaction quelconque solide - gaz est déterminée à partir des données expérimentales obtenues au cours du traitement du solide en isotherme à différentes températures choisies. Cette méthode de détermination de E_a demande un nombre important d'essais expérimentaux, car elle dépend de la plage de températures étudiée et de la vitesse de réaction. De plus, elle ne sera applicable que si le solide ne subit pas de transformations thermiques (décomposition, déshydratation, sublimation, volatilisation, etc.).

De ce point de vue, l'évaluation de E_a à partir d'une seule ATG en MLT semble être plus avantageuse. Toutefois, pour une vitesse de réaction élevée et un faible taux de chauffage du solide, l'effet de la température sur le processus ne sera déterminé que dans une étroite gamme de températures. D'autre part, un taux élevé de chauffage du solide conduit à une large différence entre la température du solide et celle des gaz réactifs. Ainsi, afin d'éviter les erreurs d'évaluation de E_a , au moins deux ATG en MLT seront nécessaires.

Approche théorique d'évaluation de E_a à partir d'une ATG en MLT. Les paragraphes suivants décrivent le développement de l'approche théorique (Chaubal P.C. et Sohn H.Y., 1986) pour évaluer l'énergie d'activation d'une réaction solide - gaz à partir d'une seule ATG en MLT.

La vitesse d'une réaction solide-gaz peut être décrite d'après l'équation suivante (II. 21) :

$$dX/dt = kf_1(p_A)f_2(X)f_3(d) \quad \text{[II. 21]}$$

où X est le degré d'avancement de la réaction, p_A est la pression partielle des gaz réactifs et d est la taille moyenne des particules.

Les effets de la pression partielle des gaz réactifs, du degré d'avancement de la réaction et de la taille des particules sont décrits par $f_1(p_A)$, $f_2(X)$ et $f_3(d)$, respectivement.

L'effet de la température sur la vitesse de réaction est donné par la loi d'Arrhenius (utilisant la constante de vitesse k):

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad \text{[II. 22]}$$

L'intégration de l'équation II. 21 dans des conditions isotherme donnera :

$$\int_0^X dX/f_2(X) \equiv g(X) = \int_0^t kf_1(p_A)f_3(d)dt \quad \text{[II. 23]}$$

Comme mentionné dans la section II. 3. 6. 2., la fonction de conversion du solide $g(X)$ dépend généralement de l'évolution de la géométrie des particules, au cours de l'avancement de la réaction. Divers types de $g(X)$ ont déjà été résumés dans les équations II. 13 à II. 19.

Si la température croît de manière linéaire avec le temps, l'évolution de la température peut être donnée selon l'équation II. 24 :

$$T = \phi t \quad \text{[II. 24]}$$

soit

$$dT = \phi dt \quad \text{[II. 25]}$$

La substitution des équations II. 22 et II. 24 dans l'équation II. 21 et le réarrangement de l'équation résultante, donnent :

$$\ln[(dX/dT)g'(X)] = \ln [k_0 f_1(p_A) f_3(d) / \phi] - E_a/RT \quad \text{[II. 26]}$$

Le terme $g'(X)$ en équation II. 26 est la dérivée de $g(X)$ par rapport à X . L'énergie d'activation apparente sera évaluée à partir de la pente des données tracées en utilisant l'équation II. 26 lorsque la forme appropriée de $g(X)$ est déterminée.

Exemple d'évaluation de E_a à partir d'une ATG en MLT. La détermination de l'influence de la température sur la réaction de MgO avec le mélange $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ ($\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 4$) sera prise comme exemple. Comme la réactivité de MgO vis-à-vis du mélange oxychlorurant est relativement faible^[1, 12, 14, 30], il a été préférable de suivre cette réaction en MLT en appliquant un faible degré de chauffage de l'échantillon (≈ 1 °C/minute). La figure II. 17 représente les résultats obtenus concernant l'oxychloruration de MgO de 575 à 1025 °C. L'oxyde de magnésium commence à réagir visiblement avec $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ aux températures supérieures à 800 °C et environ 70 % de l'échantillon ont réagi à 1025 °C.

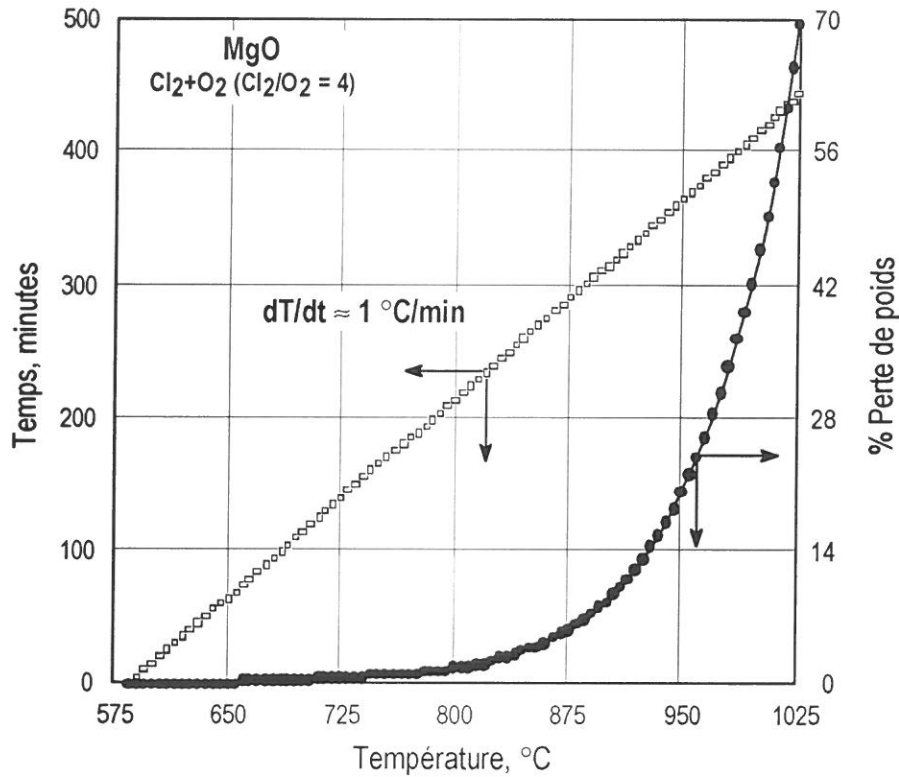


Figure II. 17 : Oxychloruration de MgO en montée linéaire de température.

La réaction d'oxychloruration de MgO par Cl_2+O_2 ($\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 4$) a été également étudiée en isotherme entre 850 et 1025 °C^[12, 30] afin de comparer les résultats avec ceux obtenus en MLT. La figure II. 18 trace l'évolution de % PP de l'échantillon en fonction du temps au cours de l'oxychloruration de MgO en isotherme. Il a été montré^[12] que l'avancement de la réaction ($X \leq 0,70$) en fonction du temps de traitement, à une température définie obéit à l'équation II. 15. Le tableau II. 2 résume les données cinétiques d'oxychloruration de MgO en isotherme. Le coefficient de corrélation de linéarisation de données est proche de 0,998. Les valeurs de 'k' consignées en tableau II. 2 ont été utilisées pour déterminer l'effet de la température sur l'oxychloruration de MgO en isotherme. La figure II. 19-a représente le diagramme d'Arrhenius pour ce traitement. Il en résulte que le processus est caractérisé par une valeur de E_a d'environ 213 kJ/mol.

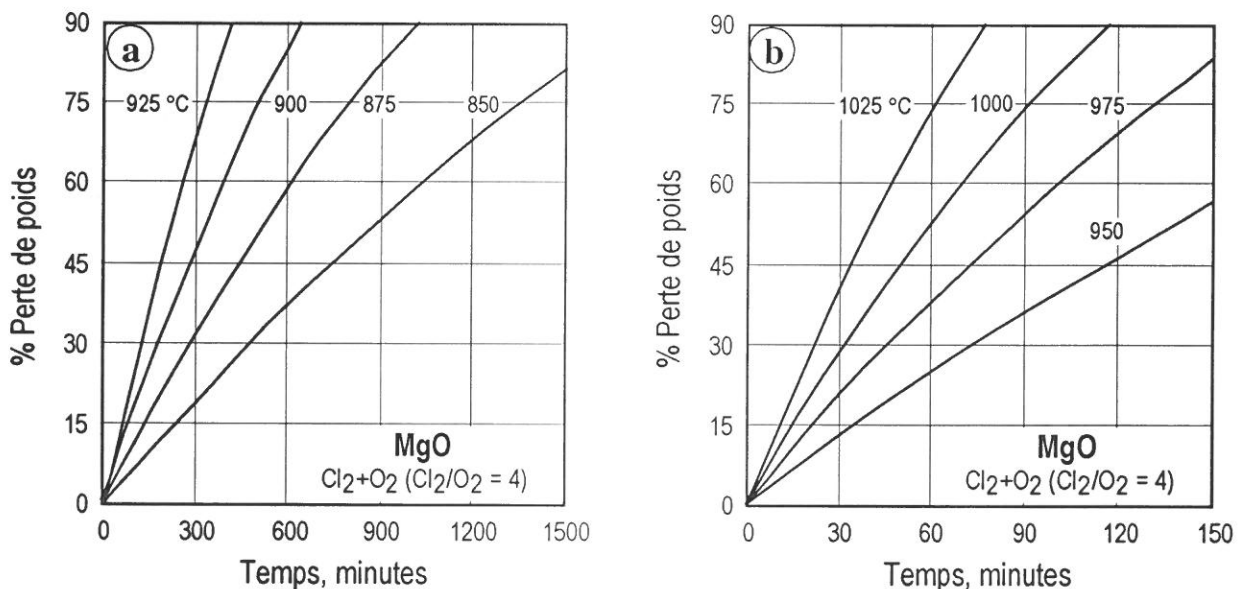


Figure II. 18 : Isothermes d'oxychloruration de MgO entre (a) 850—925 °C et (b) 950—1025 °C.

Tableau II. 2 : Données cinétiques obtenues au cours de l'oxychloruration de MgO en isotherme entre 850 et 1025 °C.

Température °C	Valeur de C_c^* des données tracées par : $1-(1-X)^{1/2} = kt$	Valeur de 'k' à différentes températures
850	0,999	$3,65 \cdot 10^{-4}$
875	0,999	$6,18 \cdot 10^{-4}$
900	0,997	$9,72 \cdot 10^{-4}$
925	0,997	$1,50 \cdot 10^{-3}$
950	0,999	$2,33 \cdot 10^{-3}$
975	0,999	$3,69 \cdot 10^{-3}$
1000	0,999	$5,32 \cdot 10^{-3}$
1025	0,998	$7,98 \cdot 10^{-3}$

C_c : Coefficient de corrélation

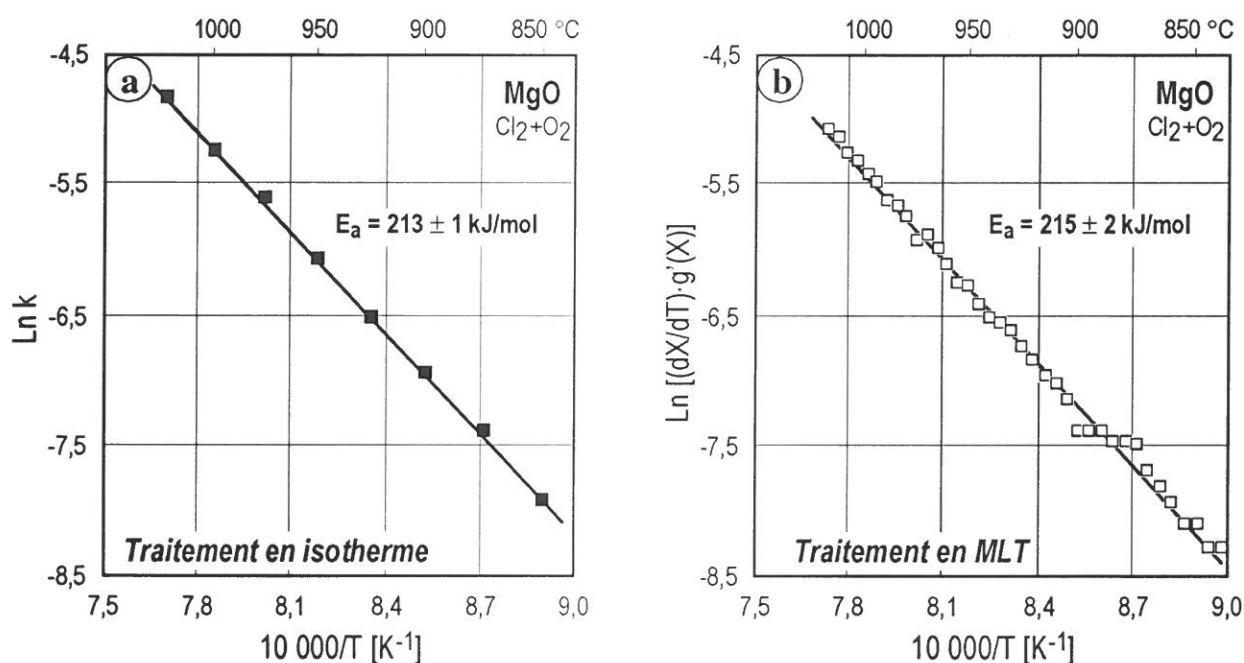


Figure II. 19 : Diagramme d'Arrhenius d'oxychloruration de MgO pour le traitement (a) en isotherme et (b) en montée linéaire de température (MLT).

D'après l'équation II. 26, il est clair que la valeur de E_a à partir d'une ATG en MLT sera déterminée après avoir déterminé la forme appropriée de $g(X)$. Tout comme dans le cas du traitement en isotherme, l'équation II. 15 semble être la plus adéquate pour représenter l'avancement de la réaction de l'oxychloruration de MgO en MLT. La figure II. 19-b décrit le tracé des données résultant de l'équation II. 26 pour $X \leq 0,70$. Une valeur de E_a d'environ 215 kJ/mol est déduite pour l'oxychloruration de MgO entre 850 °C et 1025 °C. Comme le montre la figure II. 19, les valeurs de E_a obtenues au cours du traitement en isotherme et en MLT sont quasi identiques (213 et 215 kJ/mol). Ces résultats indiquent la validité de la méthode de l'évaluation de E_a d'une réaction solide - gaz par une seule ATG en MLT.

II. 4. Conclusions :

Les différents exemples présentés ci-dessus montrent l'intérêt de la démarche suivie pour l'étude cinétique de réactions solides-chlore. Les résultats obtenus ont fait objets de nos dernières publications^[2-16]. Les principales étapes de l'étude cinétique sont :

1. l'évaluation de la réactivité du solide vis-à-vis des gaz réactifs,
 2. la recherche de la vitesse nominale d'écoulement des mélanges gazeux,
 3. la détermination des ordres apparents de réaction,
 4. l'évaluation de l'influence de la température sur la réaction.
1. La réactivité d'un solide quelconque vis-à-vis des mélanges gazeux chlorurants (Cl_2 , Cl_2+O_2 , Cl_2+CO) est suivie par analyse thermogravimétrique en montée continue de température. Ceci permet d'observer que la réaction chalcopirite - chlore débute dès la température ambiante (figure II. 2) tandis que des températures plus élevées, d'environ $500\text{ }^\circ\text{C}$, sont requises pour que Cr_2O_3 et Cl_2+CO réagissent (figure II. 4).
 2. L'étude des paramètres intrinsèques de la cinétique d'une réaction solide-chlore est réalisée après avoir atténué les effets de transfert de masse externes sur la vitesse de réaction. Pour ce faire, des vitesses nominales d'écoulement du mélange gazeux ont été déterminées (figures II. 6 et II. 7).
 3. Les ordres apparents de réactions par rapport aux réactifs gazeux (Cl_2 , O_2 , CO), déduits expérimentalement, sont fractionnaires, positifs et/ou négatifs. Bien qu'ils diffèrent souvent de la molécularité de la réaction, leur valeur positive ou négative dépendra de la réaction considérée. La valeur de l'ordre apparent de réaction par rapport à O_2 est de 0,23 pour l'oxychloruration de Cr_2O_3 (figure II. 9). Une valeur de $n_{\text{O}_2} \approx -0,37$ caractérise l'oxychloruration de MgO (figure II. 10). La particularité des réactions d'oxychloruration de MgO (équation II. 4) et de Cr_2O_3 (équation II. 5) explique cette différence de l'impact de l'oxygène sur la réaction.
 4. Les analyses thermogravimétriques en isotherme et en montée continue de température ont été utilisées pour définir l'effet de la température sur une réaction solide-chlore. Les résultats des deux approches s'accordent. L'évaluation de l'énergie d'activation apparente (E_a) et la détermination de la géométrie d'interface ont permis de définir l'étape limitante de la réaction globale de chloruration.

Les valeurs de E_a obtenues dépendent du type de solide, du mélange chlorurant (Cl_2 , Cl_2+O_2 , Cl_2+CO), de la plage de températures étudiée, de l'état physique des produits de réaction, etc... À titre d'exemple, la carbochloruration de MgO par Cl_2+CO entre 425 et $600\text{ }^\circ\text{C}$ est caractérisée par une valeur de $E_a \approx 49\text{ kJ/mol}$ (figure II. 13-b). L'oxychloruration du même solide par Cl_2+O_2 entre 850 et $1025\text{ }^\circ\text{C}$ correspond à une valeur de $E_a \approx 213\text{ kJ/mol}$ (figure II. 19-a).

L'étude cinétique des réactions de corps simples avec ces mélange chlorurants a été exploitée pour expliquer les phénomènes observés au cours de la chloruration des matières premières complexes comme les concentrés de cuivre et de chromite. Les études cinétique et thermodynamique se complètent pour réaliser une séparation sélective des métaux de valeur (Cu , Pb , Zn , Cr , Mg) contenus dans ces matières premières.

PERSPECTIVES

L'examen des résultats expérimentaux présentés dans la première partie de ce mémoire montre que le chlore est un oxydant de choix pour la synthèse des ferrates de métaux alcalins. Le coût modéré du chlore, la cinétique rapide des réactions de synthèse, le rendement satisfaisant du procédé et les nombreuses applications des ferrates sont autant de facteurs qui assureront au procédé proposé des perspectives de développement industriel.

Cependant, un approfondissement de cette recherche doit être effectué. Il portera sur les points suivants :

1. Étude plus poussée des réactions $\text{FeSO}_4\text{—Cl}_2\text{—KOH}$ (NaOH) pour déterminer les réactions intermédiaires et définir ainsi le mécanisme réactionnel de la synthèse des ferrates,
2. Tests de synthèse des ferrates en lit fluidisé. La réalisation du montage expérimental du lit fluidisé et la synthèse des ferrates qui s'ensuit se feront en collaboration avec SOLVAY,
3. Expérimentation à plus grande échelle de la synthèse des ferrates. Cette étape permettra de vérifier l'impact des réactions secondaires, telle que $\text{Cl}_2\text{—NaOH}$, sur les résultats du laboratoire,
4. Établissement des bilans matière et énergie du procédé proposé.

La chloruration d'un bon nombre de matières premières et des corps purs (sulfures et oxydes) témoigne d'une haute réactivité de chlore vis-à-vis de ces solides. Les approches thermodynamique et cinétique sont à la base de l'extraction et/ou de la concentration sélective des métaux de valeur contenus dans les concentré de sulfures et de chromite.

Une extension des travaux développés dans la deuxième partie du mémoire sera focalisée sur :

1. Des études expérimentale et théorique de réactions solides-chlore plus approfondies afin d'en élucider le mécanisme réactionnel,
2. La chloruration des matières contenant des métaux réfractaires comme Ti, Hf, Zr, W, etc.,
3. L'application de la technologie du chlore pour l'extraction et/ou la concentration des composés de terres rares (Ce, La, Nd, etc).

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS

ATG	: Analyse ThermoGravimétrique,
ΔH°	: Enthalpie standard de la réaction,
D_g	: Débit du mélange gazeux,
DRX	: Diffraction des rayons X,
dT/dt	: Degré de chauffage de l'échantillon,
E_a	: Énergie d'activation apparente,
E₀ ... E₆	: Échantillons de sulfate ferreux heptahydraté,
F_p	: Facteur de forme d'une particule,
g(X)	: Fonction de conversion du solide,
L^{Ch}	: Limite calculée de la chloruration de (FeCr ₂ O ₄ +Fe ₃ O ₄) de la chromite,
MCT	: Montée continue de température,
MEB	: Microscope électronique à balayage,
MLT	: Montée linéaire de température,
MSE	: Microsonde électronique,
n_A	: Ordre apparent de réaction par rapport au réactif gazeux 'A',
P_A	: Pression partielle du réactif gazeux 'A',
ppm	: Partie par million,
R	: Constante des gaz parfaits,
SM	: Spectroscopie Mössbauer
T	: Température, en K ou en °C selon indication,
t	: Temps de réaction, en secondes, minutes ou en heures selon indication,
tpm	: Tours par minute,
V	: Vitesse de réaction, en % de perte de poids par unité du temps,
V_g	: Vitesse linéaire du mélange gazeux,
X	: Taux de réaction (rapport du poids de la fraction ayant réagi sur le poids initial),
% PP	: Pourcentage de perte de poids.

Carbochloruration : Chloruration par Cl₂+CO,

Chloruration : Chloruration par Cl₂ (Cl₂+N₂),

Oxychloruration : Chloruration par Cl₂+O₂.

RÉFÉRENCES

Allain E., 1993,

Recyclage des pentoxydes de tantale et niobium contenus dans les scories de four à étain par un traitement hydro-pyrométallurgique,
Thèse, Université de Nancy I, France, Juin 1993, 136 pages.

Anonymes, 1986,

Physical constants of inorganic compounds,
Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition, CRC Press, Florida, USA, pp. B67-B161, 1986.

Blondel J.-M., 1997,

Recycling of ferrous sulfate by the synthesis of a new super oxidant material, Rapport N° 1 du contrat de l'UE N° BRPR-CT97-0392, SOLVAY SA, 10/1997.

Bonazébi A., 1998,

Extraction des composés de métaux lourds contenus dans la jarosite décomposée par des déchets organiques,
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, Juillet 1998.

Carlé A., 1998,

Valorisation du sulfate ferreux dans la synthèse de ferrates (VI) alcalins et leurs applications dans le traitement des eaux,
Thèse, Université de Nancy I, France, Décembre 1998, 209 pages.

Chaubal P.C. and Sohn H.Y., 1986,

Intrinsic kinetics of the oxidation of chalcopyrite particles under isothermal and nonisothermal conditions,
Met. Trans. B, 17B, pp. 51-60, 1986.

Déchaux J.-C., Delfosse L., Perche A. et Sawerysyn J.-P., 1980,

Problèmes de cinétique chimique,
(Masson, Paris), 1980, 191 pages.

Djona M., 1994,

Nouveau procédé pour la récupération de Co, Ni, Mo et V à partir des catalyseur usés,
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, Janvier 1994, 182 pages.

Evrard O., Gerardin R., Schmitt N. and Evrard J.L., 1991,

Ferrates of alkaline or alkaline earth metals, their preparation and their industrial applications,
International Patent WO 91/07352, 1991

Evrard O., 1997,

Recycling of ferrous sulfate by the synthesis of a new super oxidant material, Rapport N° 1 du contrat de l'UE N° BRPR-CT97-0392, UHP, Nancy I, 10/1997.

Fremy E., 1841,

Recherches sur l'action des peroxides alcalins sur les oxides métalliques : Lettre de M. Ed. Fremy à M. Pelouze,
C.R. Acad. Sci. Paris, 12, pp. 23-24, 1841.

Fremy E., 1842,

Recherches sur les acides métalliques
C.R. Acad. Sci. Paris, 14, pp. 442-446, 1842.

Fremy E., 1844,

Recherches sur les acides métalliques,
Ann. Chim. Phys., pp. 361-382, 1844.

- Delaude L. and Laszo P., 1996,**
A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI),
J. Org. Chem., 61, pp. 6360-6370, 1996.
- Harben P.W., 1995,**
The Industrial Minerals Handybook, (CRC Press, Published by Industrial Minerals Divisions,
Metal Bulletin PLC, London, United Kingdom), 2nd edition, pp. 187-189, 1995.
- Kanari N., 1995,**
Extraction des métaux de valeur des concentrés de chalcopirite et de chromite par chloruration,
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, Novembre 1995, 209 pages.
- Licht S., Wang B. and Ghosh S., 1999,**
Energetic iron(VI) chemistry : The super-iron battery,
Science, 285, pp. 1039-1042, 1999.
- Menad N., 1995,**
Traitements thermiques des déchets industriels dans différentes atmosphères contrôlées en vue de
leur dépollution et/ou de leur recyclage,
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, Juillet 1995, 161 pages.
- Meyer-Joly M.-Ch., 1988,**
Valorisation du concentré mixte d'Echassières,
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, Septembre 1988, 154 pages.
- Neveux N., 1993,**
Voie de synthèse originale de ferrates (VI) alcalins stabilisés et leurs applications potentielles dans
le traitement des eaux,
Thèse, Université de Nancy I, France, Avril 1993.
- Pascal P. et coll., 1963,**
Nouveau traité de chimie minérale,
Tome II(2), p. 51, 1963.
- Pascal P. et coll., 1966,**
Nouveau traité de chimie minérale,
Tome II(1), p. 255, 1966.
- Pelovski Y., Petkova V. and Nikolov S., 1996**
Study of the mechanism of the thermochemical decomposition of ferrous sulphate monohydrate,
Thermochim. Acta, 274, pp. 273-280, 1996.
- Perrin R. et Scharff J.P., 1993,**
Chimie industrielle,
(Masson, Paris), Tome 1, 1993.
- Neto K.S. and Garg V.K., 1975,**
Mössbauer thermal decomposition studies of Fe(II) sulphate,
J. inorg. nucl. Chem., 37, pp. 2287-2290, 1975.
- Szekely J., Evans J.W. and Sohn H.Y., 1976,**
Gas-solid reactions,
Academic Press, Inc. New York, 1976, 400 pages.
- Vogels C.M. and Johnson M.D., 1998,**
Arsenic remediation in drinking waters using ferrate and ferrous ions,
Technical completion report, Account number 01-4-23922, New Mexico, 19 pages.
- Wood R.H., 1957,**
The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) ion,
J. Am. Chem. Soc. 80, pp. 2038-12041, 1951.

NOTICE DES TITRES ET TRAVAUX

RÉSUMÉ

Docteur Institut National Polytechnique de Lorraine (1995, Nancy, France)

Ingénieur en métallurgie extractive (1984, Université de Tirana, Albanie)

Inscrit sur la liste de qualification de Maître de Conférence
des sections 33, 35 et 62

Langues : Albanais, Français, Anglais, Russe

ADRESSE PROFESSIONNELLE

École National Supérieure de Géologie (ENSG)
Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM)
rue du Doyen Marcel Roubault, BP 40, 54501, Vandœuvre-Cedex
Courrier électronique : Ndue.Kanari@ensg.inpl-nancy.fr

THÉMATIQUE SCIENTIFIQUE

Utilisation de la technologie du chlore dans le domaine de la récupération
des métaux de valeur et/ou pour la synthèse des nouveaux composés
(Thermodynamique et cinétique des réactions solides - gaz)

SITUATION DANS LE LABORATOIRE

Chercheur contractuel

Responsable du Contrat de l'Union Européenne BRPR-CT97-0392 intitulé :
"Recyclage du Sulfate Ferreux par la Synthèse d'un Nouveau Matériau Super
Oxydant" effectif de 04/97 à 04/2000

Membre du conseil de laboratoire du LEM (UMR 7569 CNRS)

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

- 13 (+2 soumises) Publications dans
des revues à comité de lecture
- 1 Brevet français
- 19 Actes de congrès
- 35 Exposés, conférences et communications orales
- 6 Rapports de fin de contrat
- 19 Rapports de contrats avec l'Union Européenne
- 7 Rapports importants non publiés

ACTIVITÉS D'ENSEIGNEMENT ET D'ENCADREMENT

ATER à l'ENSG durant l'année scolaire 1991/92
Suivi des travaux de deux thésards et de trois stagiaires

PARTICIPATION DANS LES CONTRATS DE RECHERCHE

- 6 (CR) Union Européenne
- 1 (CR) Industriel

Liste des Publications, Communications et Rapports

1. Kanari N.,
Extraction des métaux de valeur des concentrés de chalcopirite et de chromite par chloruration, Thèse, INPL, ENSG-LEM, France, Novembre 1995, 209 pages.

A. Revues à comité de lecture :

2. Menad N., Kanari N. and Gaballah I.,
Kinetics of chlorination and carbochlorination of lead sulfate, *Thermochimica Acta*, 1997, 306, pp. 61-67.
3. Gaballah I., Ivanaj S. and Kanari N.,
Kinetics of chlorination and oxychlorination of chromium (III) oxide, *Metall. and Mater. Trans. A*, 1998, 29A, pp. 1299-1308.
4. Kanari N., Reddy B. R. and Gaballah I.,
Kinetics of carbochlorination of chromium (III) oxide, *Metall. and Mater. Trans. B*, 1998, 29B, pp. 729-737.
5. Kanari N., Menad N. and Gaballah I.,
Some aspects of the reactivity of olivine and serpentine towards different chlorinating gas mixtures, *Thermochimica Acta*, 1998, N° 319, pp. 97-104.
6. Menad N., Kanari N., Allain E. and Gaballah I.,
Thermal treatments of industrial wastes in controlled atmospheres for the elimination of As, Hg, Cd, Se and concentration of Pb, Cu, Zn, *Res., Conser. and Rec.*, 1999, 25, pp. 233-254.
7. Kanari N., Allain E., Gaballah I., Hernández A. y García F.,
Caracterización de elementos contaminantes en escorias procedentes de la incineración de residuos de la industria química y metalúrgica, *Rev. Metal. Madrid*, 1999, 35(1), pp. 3-10.
8. Kanari N. and Gaballah I.,
Chlorination and carbochlorination of magnesium oxide, *Metall. and Mater. Trans. B*, 1999, 30B, pp. 383-391.
9. Kanari N., Gaballah I., Allain E. and Menad N.,
Chlorination of chalcopirite concentrates, *Metall. and Mater. Trans. B*, 1999, 30B, pp. 567-576.
10. Kanari N., Gaballah I. and Allain E.,
A study of the chromite carbochlorination kinetics, *Metall. and Mater. Trans. B*, 1999, 30B, pp. 577-587.
11. Kanari N., Allain E. and Gaballah I.,
Reactions of wüstite and hematite with different chlorinating agents, *Thermochimica Acta*, 1999, 335, pp. 79-86.
12. Kanari N., Gaballah I. and Allain E.,
Kinetics of oxychlorination of magnesium oxide, *Metall. and Mater. Trans. B*, 1999, 30B, pp. 1009-1015.
13. Kanari N., Allain E. and Gaballah I.,
Use of chlorination for the chromite upgrading, *Thermochimica Acta*, 2000, 351, pp. 109-117.

14. Kanari N., Allain E. and Gaballah I.,
Determination of the temperature effect on the oxychlorination of Cr_2O_3 and MgO using non-isothermal conditions, *Thermochimica Acta*, 2000, 351, pp. 131-137.
15. Kanari N., Gaballah I. and Allain E.,
Kinetics of oxychlorination of chromite : Part I. Effect of temperature, *Thermochimica Acta* soumise : Août 2000.
16. Kanari N., Gaballah I. and Allain E.,
Kinetics of oxychlorination of chromite : Part II. Effect of reactive gases, *Thermochimica Acta* soumise : Août 2000.

B. Brevet :

17. Kanari N., Gaballah I., Evrard O. et Neveux N.,
Procédé de synthèse par voie solide de ferrates de métaux alcalins ou alcalino-terreux et ferrates ainsi obtenus, *Brevet français*, Date de dépôt 22 octobre 1999, Numéro d'enregistrement national: 99 13389.

C. Actes des congrès :

18. Gaballah I. and Kanari N.,
A survey of binary chloride compounds $\text{M}_x\text{N}_y\text{Cl}_z$ ($\text{M} = \text{R.E.}, \text{R.M.}, \text{P.M.}, \text{T.M.}^*, \text{etc}$),
Proceeding of the '7th National conference on metallurgical science and technology', Madrid, Spain, vol. I. pp. 377-386, October 1990.
19. Kanari N., Bonazébi A. and Gaballah I.,
Reactivity of Cr_2O_3 , $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$, Fe_2O_3 , MgO , Mg_2SiO_4 and $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ under different chlorinating atmospheres, *Light Metals : Edited by J. Evans. Proc. of the TMS* Annual Meeting 1995*, pp. 1345-1355.
20. Kanari N. and Gaballah I.,
Chlorination : A potential approach for the beneficiation of chromite, *Proc. of the TMS Annual Meeting 'EPD Congress 1997'*, Edited by Mishra B., Published by TMS, pp. 57-71.
21. Kanari N. and Gaballah I.,
Kinetics of oxychlorination of chromium (III) oxide, *Proc. of the TMS Annual Meeting 'EPD Congress 1997'*, Edited by Mishra B., Published by TMS, pp. 35-46.
22. Allain E., Gaballah I., Ivanaj S., Kanari N. and Menad N.,
Characterization of residues obtained by the incineration of industrial wastes, *Proc. of Int. Congress 'Waste Solidification and Stabilization Processes'*, 11/ 1995, Nancy, Edited by J. M. Cases and F. Thomas, Published by the Société Alpine de Publications, Chemin de Gordes, 38100 Grenoble, France, pp. 58-63.
23. Kanari N. and Gaballah I.,
Kinetics of chlorination of chromite, 'Light Metals 1998', *Proc. of the 127th TMS Annual Meeting, TX, 2/98*, Edited by Barry J. Welch, Published by TMS, pp. 1333-1341.
24. Kanari N. and Gaballah I.,
Reactivity of MgO in different chlorinating gas mixtures, *Proc. of the TMS Annual Meeting 'EPD Congress 1998'*, Edited by Mishra B., Published by TMS, pp. 595-609.

* TMS : Minerals, Metals & Materials Society.

25. **Kanari N.** and Gaballah I.,
Kinetics of carbochlorination of chromium (III) oxide, Proc. of the TMS Annual Meeting 'EPD Congress 1998', *Edited by Mishra B., Published by TMS*, pp. 583 - 594.
26. Allain E., Gaballah I., **Kanari N.** and Mugica J.C.,
Recovery of elemental sulfur from sulfur chlorides, 'Sulfide Smelting'98, San Antonio, 2/98, *Edited by Stephens R. L., Published by TMS*, pp. 187-196.
27. **Kanari N.**, Allain E. and Gaballah I.,
Low temperature chlorination of chalcopyrite concentrates, 'Sulfide Smelting'98, San Antonio, 2/98, *Edited by Stephens R. L., Published by TMS*, pp. 177-186.
28. Gaballah I., Bonazébi A. and **Kanari N.**,
Thermal treatment of jarosite, TMS Annual Meeting, San Diego, 2/28-3/4, 1999, 'EPD Congress 1999', *Edited by Mishra B., Published by TMS*, pp. 893-904.
29. Gaballah I., Allain E., **Kanari N.** and Malau K.,
Abatement of SO_x emissions in relation with basic metal sulfides processing, TMS Annual Meeting, San Diego, 2/28-3/4, 1999, 'EPD Congress 1999', *Edited by Mishra B., Published by TMS*, pp. 743-762.
30. **Kanari N.**, Allain E. and Gaballah I.,
Kinetics of oxychlorination of magnesium oxide, TMS Annual Meeting, San Diego, 2/28-3/4, 1999, 'EPD Congress 1999', *Edited by Mishra B., Published by TMS*, pp. 29-37.
31. **Kanari N.**, Gaballah I., Mathieu C., Neveux N. and Evrard O.,
Kinetics of dehydration of FeSO₄·7H₂O under different atmospheres, TMS Annual Meeting, San Diego, 2/28-3/4, 1999, 'EPD Congress 1999', *Edited by Mishra B., Published by TMS*, pp. 17-28.
32. Neveux N., **Kanari N.**, Aubertin N. and Evrard O.,
Synthesis of stabilized potassium ferrate and its applications in water treatment, TMS Annual Meeting, San Diego, 2/28-3/4, 1999, 'EPD Congress 1999', *Edited by Mishra B., Published by TMS*, pp. 215-224.
33. Bonazébi A., Gaballah I., **Kanari N.**, Hage J. L.T., Schuiling R. D., van Enk R. & Viñals J.,
Decomposition of jarosite by liquid manure using the VerTech[®] reactor and recovery of heavy metals, Proceedings of Global Conference on Metals Environment'99 (GME'99), Beijing, Chine, Mai, 1999, *Edited by Qiu Dingfan and Chu Youyi, Published by International Academic Publishers*, pp. 347-354.
34. Allain E., Gaballah I., **Kanari N.**, Malau K., Mugica J.-C. and Solozabal R.,
Alternatives for processing metal sulfides without SO_x emissions, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology (REWAS'99), 9/99, San Sébastian, Espagne, *Edited by I. Gaballah, J. Hager and R. Solozabal, Published by TMS and INASMET*, Vol. III, pp. 1855-1864.
35. Gaballah I., Hage J.L.T., **Kanari N.**, Schuiling R.D., van Enk R. and Viñals J.,
Coproprocessing of industrial wastes and rural organic residues by hydrothermal treatment, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology (REWAS'99), 9/99, San Sébastian, Espagne, *Edited by I. Gaballah, J. Hager and R. Solozabal, Published by TMS and INASMET*, Vol. III, pp. 1827-1836.
36. Neveux N., **Kanari N.**, Gerardin R. and Evrard O.,
Synthesis of stabilized potassium ferrate, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology (REWAS'99), 9/99, San Sébastian, Espagne, *Edited by I. Gaballah, J. Hager and R. Solozabal, Published by TMS and INASMET*, Vol. III, pp. 2417-2428.

D. Rapports de fin de contrats :

37. Gaballah I., Djona M., **Kanari N.** and Múgica J. C.,
Recovery of cobalt, molybdenum and nickel contained in spent catalysts, Contrat de l'Union Européenne N° MA1R - 0014 - C (A), INPL, ENSG, CRVM, 1990, 77 pages.
38. Gaballah I., Allain E. Djona M., Meyer - Joly M. - Ch., **Kanari N.**, Van Waesberghe W., Ruiz J. - C., Garcia F., Fernandez M., Vazquez A., Chejne F., Ayala N. and Badie J. - M.,
Recovery of tantalum and niobium from concentrates and by - products of european ores type Echassières (France) and Golpejas & Penouta (Spain), Contrat de l'Union Européenne N° MA1R - 0071 - C (CD), INPL, ENSG, CRVM, 1991, 80 pages.
39. Gaballah I., Allain E., Ivanaj S., **Kanari N.** et Menad N.,
Caractéristiques physico-chimiques des résidus d'incinération des déchets industriels, Contrat de la société EMC Service - TREDI, INPL, ENSG, LEM - GPE, 1991, 72 pages.
40. Gaballah I., **Kanari N.**, Menad N., Múgica J. C. and Coelho M.,
New approach for valuable elements recovery from concentrates & wastes by selective chlorination through binary chlorides, Contrat de l'Union Européenne N° BRE2 - CT92 - 0173, INPL, ENSG, LEM - GPE, 1996, 104 pages.
41. Gaballah I., Bonazébi A., **Kanari N.** and Gillet G.,
New process for recycling and immobilization of metals in jarosite (JARMEST), Contrat de l'Union Européenne N° BRE2 - CT92 - 0975, INPL, ENSG, LEM - GPE, 9/ 1998, 36 pages.
42. **Kanari N.** and Gaballah I.,
Recycling of ferrous sulfate by the synthesis of a new super oxidant material, Contrat de l'UN N° BRPR-CT97-0392, INPL, ENSG, LEM - GPE, 5/2000, 52 pages

E. Rapports des contrats pour l'Union Européenne :

43. Gaballah I., Meyer - Joly M. - Ch., Allain E. Djona M., **Kanari N.**, Ruiz J. - C., Chejne F., Badie J. M., Fernandez M., Ayala N. and Garcia F.,
Recovery of tantalum and niobium from concentrates and by - products of european ores type Echassières (France) and Golpejas & Penouta (Spain), Rapport N° 4 pour le Contrat de l'UN* N° MA1R - 0071 - C (CD), INPL, CRVM, 08/1990, 50 pages.
44. Gaballah I., Meyer - Joly M. - Ch., Allain E. Djona M., **Kanari N.**, Ruiz J. - C., Chejne F., Badie J. M., Fernandez M., Ayala N. and Garcia F.,
Recovery of tantalum and niobium from concentrates and by - products of european ores type Echassières (France) and Golpejas & Penouta (Spain), Rapport N° 5 pour le Contrat de l'UE N° MA1R - 0071 - C (CD), INPL, CRVM, 12/1990, 42 pages.
45. Gaballah I., Ivanaj S. and **Kanari N.**,
New approach for the selective concentration of valuable elements from concentrates and industrial wastes, Rapport N° 1 pour le contrat de l'UE N° MA2M - CT90 - 0008, INPL, ENSG, LEM - GPE, 10/1991, 56 pages.
46. Gaballah I., **Kanari N.**, Menad N., Bonazébi A., Múgica J.C. and Coelho M.,
New approach for valuable elements recovery from concentrates & wastes by selective chlorination through binary chlorides, Rapport N° 1 du contrat de l'UE N° BRE2-CT92-0173, INPL, ENSG, LEM- GPE, 06/1993, 37 pages.
47. Gaballah I., **Kanari N.**, Menad N., Bonazébi A., Múgica J.C. and Coelho M.,
New approach for valuable elements recovery from concentrates & wastes by selective chlorination through binary chlorides, Rapport N° 2 du contrat de l'UE N° BRE2-CT92-0173, INPL, ENSG, LEM- GPE, 11/1993, 97 pages.

* Union Européenne

48. Gaballah I., **Kanari N.**, Menad N., Bonazébi A., Múgica J.C. and Coelho M.,
New approach for valuable elements recovery from concentrates & wastes by selective chlorination through binary chlorides, Rapport N° 3 du contrat de l'UE N° BRE2-CT92-0173, INPL, ENSG, LEM- GPE, 05/1994, 106 pages.
49. Gaballah I., **Kanari N.**, Menad N., Bonazébi A., Múgica J.C. and Coelho M.,
New approach for valuable elements recovery from concentrates & wastes by selective chlorination through binary chlorides, Rapport N° 4 du contrat de l'UE N° BRE2-CT92-0173, INPL, ENSG, LEM- GPE, 11/1994, 97 pages.
50. Gaballah I., **Kanari N.**, Menad N., Bonazébi A., Múgica J.C. and Coelho M.,
New approach for valuable elements recovery from concentrates & wastes by selective chlorination through binary chlorides, Rapport N° 5 du contrat de l'UE N° BRE2-CT92-0173, INPL, ENSG, LEM- GPE, 06/1995, 79 pages.
51. Gaballah I., Bonazébi A., **Kanari N.** et Gillet G.,
New process for the recycling and immobilization of metals in jarosite (JARMEST), Rapport N° 3 du contrat de l'UE N° BRE2-CT94-0975, INPL, ENSG, LEM- GPE, 11/1995, 36 pages.
52. Gaballah I., **Kanari N.**, Menad N., Bonazébi A.,
New approach for valuable elements recovery from concentrates & wastes by selective chlorination through binary chlorides, Rapport N° 6 du contrat de l'UE N° BRE2-CT92-0173, INPL, ENSG, LEM- GPE, 02/1996, 70 pages.
53. Gaballah I., Bonazébi A., **Kanari N.** et Gillet G.,
New process for the recycling and immobilization of metals in jarosite (JARMEST), Rapport N° 4 du contrat de l'UE N° BRE2-CT94-0975, INPL, ENSG, LEM- GPE, 6/1996, 20 pages.
54. Gaballah I., Bonazébi A., **Kanari N.** et Gillet G.,
New process for the recycling and immobilization of metals in jarosite (JARMEST), Rapport N° 5 du contrat de l'UE N° BRE2-CT94-0975, INPL, ENSG, LEM- GPE, 12/1996, 14 pages.
55. Gaballah I., Bonazébi A. et **Kanari N.**,
New process for the recycling and immobilization of metals in jarosite (JARMEST), Rapport N° 6 du contrat de l'UE N° BRE2-CT94-0975, INPL, ENSG, LEM- GPE, 6/1997, 15 pages.
56. **Kanari N.** et Gaballah I.,
Recycling of ferrous sulfate by the synthesis of a new super oxidant material, Rapport N° 1 du contrat de l'UE N° BRPR-CT97-0392, INPL, ENSG, LEM-GPE, 10/1997, 20 pages.
57. Gaballah I., Bonazébi A. et **Kanari N.** and Gillet G.,
New process for the recycling and immobilization of metals in jarosite (JARMEST), Rapport N° 7 du contrat de l'UN N° BRE2-CT92-0975, INPL, ENSG, LEM - GPE, 1/1998, 52 pages.
58. **Kanari N.** et Gaballah I.,
Recycling of ferrous sulfate by the synthesis of a new super oxidant material, Rapport N° 2 du contrat de l'UN N° BRPR-CT97-0392, INPL, ENSG, LEM - GPE, 4/1998, 27 pages.
59. **Kanari N.** et Gaballah I.,
Recycling of ferrous sulfate by the synthesis of a new super oxidant material, Rapport à mi-échéance du contrat de l'UN N° BRPR-CT97-0392, INPL, ENSG, LEM, 10/1998, 19 pages.
60. **Kanari N.** et Gaballah I.,
Recycling of ferrous sulfate by the synthesis of a new super oxidant material, Rapport N° 4 du contrat de l'UN N° BRPR-CT97-0392, INPL, ENSG, LEM - GPE, 4/1999, 9 pages.
61. **Kanari N.** et Gaballah I.,
Recycling of ferrous sulfate by the synthesis of a new super oxidant material, Rapport N° 5 du contrat de l'UN N° BRPR-CT97-0392, INPL, ENSG, LEM - GPE, 10/1999, 8 pages.

F. Rapports importants non publiés :

62. **Kanari N.** et Gaballah I.,
Étude bibliographique des diagrammes binaires de chlorures, CRVM - PRD, 11/1988, 232 pages.
63. **Kanari N.** et Gaballah I.,
Étude bibliographique des diagrammes ternaires de chlorures, CRVM - PRD, 02/1989, 187 pages.
64. Gaballah I., **Kanari N.** et Allain E.,
Caractéristiques physico - chimiques des résidus d'incinération des déchets industriels, Partie I, Rapport du contrat de la société EMC Service-TREDI, CRVM-LEM, 03/ 1990.
65. Gaballah I., Ivanaj S. et **Kanari N.**,
Caractéristiques physico-chimiques des résidus d'incinération des déchets industriels, Partie II, Rapport du contrat de la société EMC Service-TREDI, CRVM-LEM, 03/ 1991.
66. Gaballah I., Ivanaj S. et **Kanari N.**,
Étude bibliographique sur l'électrodissolution des concentrés de minerais sulfurés, CRVM-LEM, 03/91, 72 pages.
67. Gaballah I., Menad N., Allain E., Ivanaj S., **Kanari N.** et Meyer M.-Ch.,
Recherche de nouvelles voies pour la dépollution par traitements thermiques de résidus métallifères, Rapport N° 1 de la convention N° 90/7 avec la Société SIMO, CRVM-LEM, 11/ 1991, 152 pages.
68. **Kanari N.** et Gaballah I.
Définition d'une nuance d'acier et mesure granulométrique, LEM-GPE, 03/98, 4 pages.

G. Exposés, Conférences et Communications Orales (C) :

- C1. Gaballah I. et **Kanari N.**,
A survey of binary chloride compounds $M_XN_YCL_Z$ (M = R. E., R. M., P. M., T. M., etc), 7 Congreso Nacional de Ciencia y Tecnologia Metalurgicas, 10/ 1990, Madrid, Espagne.
- C2. Gaballah I. et **Kanari N.**,
Nouvelle méthode pour l'extraction de Cu à partir du concentré de $CuFeS_2$ basée sur la formation des composés chlorurés, Albanie, Mai 1991.
- C3. Gaballah I., Allain E. et **Kanari N.**,
Caractérisation des résidus d'incinération des déchets industriels, 2^{ème} Séminaire Annuel du LEM*, Nancy, Décembre 1991.
- C4. Gaballah I., **Kanari N.**, Múgica J. C. and Coelho M.,
New approach for valuable elements recovery from concentrates & wastes by selective chlorination through binary chlorides, EU Seminar on Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Dresden, GFR, 5/ 1994.
- C5. Gaballah I., **Kanari N.** et Bonazébi A.,
Chloruration sélective des concentrés de sulfures à basses températures, 3^{ème} Séminaire Annuel du LEM, Nancy, 2 - 4 Février 1994.
- C6. **Kanari N.**, Gaballah I. et Bonazébi A.,
Chloruration sélective des concentrés de sulfures à basses températures, 5^{ème} Réunion de Science de la Terre, Nancy, 26 - 28 Avril, 1994.

* LEM : Laboratoire Environnement et Minéralurgie.

- C7.** Allain E., Gaballah I., Ivanaj S., **Kanari N.** and Menad N.,
Characterization of residues obtained by the incineration of industrial wastes, Congrès International 'Waste Solidification and Stabilization Processes', 11/ 1995, Nancy.
- C8.** **Kanari N.**, Bonazébi A. et Gaballah I.,
Chloruration sélective de la chromite. Récupération du chrome, 4^{ème} Séminaire Annuel du LEM, Nancy, 2 - 4 Février 1995.
- C9.** Bonazébi A., **Kanari N.** et Gaballah I.,
Réactivité de Cr₂O₃ vis-à-vis de l'oxychloruration par Cl₂+O₂, 4^{ème} Séminaire Annuel du LEM, Nancy, 2 - 4 Février 1995.
- C10.** **Kanari N.**, Bonazébi A. et Gaballah I.,
Réactivité de Cr₂O₃ vis-à-vis de chloruration par Cl₂+N₂ et Cl₂+CO, 4^{ème} Séminaire Annuel du LEM, Nancy, 2 - 4 Février 1995.
- C11.** **Kanari N.**, Bonazébi A. and Gaballah I.,
Reactivity of Cr₂O₃, Fe_(1-x)O, Fe₂O₃, MgO, Mg₂SiO₄ and Mg₃Si₂O₅(OH)₄ under different chlorinating atmospheres, TMS Annual Meeting, 2/ 1995, Las Vegas, USA.
- C12.** **Kanari N.** et Gaballah I.,
Réactivité de certains composés de magnésium vis-à-vis de différentes atmosphères chlorurantes, 5^{ème} Séminaire Annuel du LEM, Nancy, 25 - 26 Mars 1996.
- C13.** Allain E., **Kanari N.**, Gaballah I. et Múgica J. C.,
Étude de la décomposition des chlorures de soufre (S₂Cl₂ et SCl₂) par hydrolyse, 5^{ème} Séminaire Annuel du LEM, Nancy, 25 - 26 Mars 1996.
- C14.** Bonazébi A., **Kanari N.** et Gaballah I.,
Utilisation des déchets de PVC pour l'extraction des métaux lourds contenus dans la jarosite, 6^{ème} Séminaire Annuel du LEM, Nancy, 7 - 8 Avril 1997.
- C15.** Allain E., Gaballah I., **Kanari N.** et Mugica J.C.,
Étude de la décomposition des chlorures de soufre (S₂Cl₂ et SCl₂) par réduction sous atmosphère d'hydrogène, 6^{ème} Séminaire Annuel du LEM, Nancy, 7 - 8 Avril 1997.
- C16.** **Kanari N.**, Allain E. et Gaballah I.,
Étude thermogravimétrique de chloruration des concentrés de cuivre, 6^{ème} Séminaire Annuel du LEM, Nancy, 7 - 8 Avril 1997.
- C17.** **Kanari N.** and Gaballah I.,
Chlorination : A potential approach for the beneficiation of chromite, 126th TMS Annual Meeting, Orlando, FL, USA, 2/ 1997.
- C18.** Gaballah I. and **Kanari N.**,
Kinetics of oxychlorination of chromium (III) oxide, 126th TMS Annual Meeting, Orlando, FL, USA, 2/ 1997.
- C19.** **Kanari N.**, Allain E. et Gaballah I.,
Aspects cinétiques d'oxychloruration de l'oxyde de magnésium, 7^{ème} Séminaire Annuel du LEM, Nancy, 10 - 11 Mars 1998.
- C20.** **Kanari N.**, Allain E. et Gaballah I.,
Cinétique de chloruration et d'oxychloruration de l'hématite, 7^{ème} Séminaire Annuel du LEM, Nancy, 10 - 11 Mars 1998.
- C21.** **Kanari N.** and Gaballah I.,
Kinetics of chlorination of chromite, Symposium of Reactive Metals, San Antonio, TX, USA, 2/98.

- C22.** Kanari N. and Gaballah I.,
Reactivity of magnesium oxide in different chlorinating gas mixtures, Symposium of Material Processing Fundamentals, San Antonio, TX, USA, 2/98.
- C23.** Gaballah I. and Kanari N.,
Kinetics of carbochlorination of chromium (III) oxide, Symposium of Material Processing Fundamentals, San Antonio, TX, USA, 2/98.
- C24.** Allain E., Gaballah I., Kanari N. and Mugica J. C.,
Recovery of elemental sulfur from sulfur chlorides, International Symposium on Sulfide Smelting' 98, San Antonio, TX, USA, 2/98.
- C25.** Kanari N., Allain E. and Gaballah I.,
Low temperature chlorination of chalcopyrite concentrates, International Symposium on Sulfide Smelting' 98, San Antonio, TX, USA, 2/98.
- C26.** Gaballah I., Bonazébi A. and Kanari N.,
Thermal treatment of jarosite, Symposium on the Recovery of Pb and Zn from By-Products, San Diego, 2/28-3/4, 1999.
- C27.** Gaballah I., Allain E., Kanari N. and Malau K.,
Abatement of SO_x emissions in relation with basic metal sulfides processing, International Symposium on Abatement of Greenhouse Gas Emissions in the Metallurgical and Materials Process Industry, San Diego, 2/28-3/4, 1999.
- C28.** Kanari N., Allain E. and Gaballah I.,
Kinetics of oxychlorination of magnesium oxide, Symposium of Material Processing Fundamentals, San Diego, 2/28-3/4, 1999.
- C29.** Kanari N., Gaballah I., Mathieu C., Neveux N. and Evrard O.,
Kinetics of dehydration of FeSO₄·7H₂O under different atmospheres, Symposium of Material Processing Fundamentals, San Diego, 2/28-3/4, 1999.
- C30.** Neveux N., Kanari N., Aubertin N. and Evrard O.,
Synthesis of stabilized potassium ferrate and its applications in water treatment, Symposium of Synthesis and Processing, San Diego, 2/28-3/4, 1999.
- C31.** Bonazébi A., Gaballah I., Kanari N., Hage J. L.T., Schuiling R. D., van Enk R. & Viñals J.,
Decomposition of jarosite by liquid manure using the VerTech[®] reactor and recovery of heavy metals, Global Conference on Metals Environment'99 (GME'99), Beijing, Chine, Mai, 1999.
- C32.** Kanari N., Gaballah I., Mathieu C., Neveux N. and Evrard O.,
Cinétique de la déshydratation de FeSO₄·7H₂O sous différentes atmosphères, 8^{ème} Séminaire Annuel du LEM, Nancy, Mai 1999.
- C33.** Allain E., Gaballah I., Kanari N., Malau K., Mugica J.-C. and Solozabal R.,
Alternatives for processing metal sulfides without SO_x emissions, Symposium on Clean Technology (REWAS'99), 9/99, San Sébastian, Espagne.
- C34.** Gaballah I., Hage J.L.T., Kanari N., Schuiling R.D., van Enk R. and Viñals J.,
Coproprocessing of industrial wastes and rural organic residues by hydrothermal treatment, Symposium on Clean Technology (REWAS'99), 9/99, San Sébastian, Espagne.
- C35.** Neveux N., Kanari N., Gerardin R. and Evrard O.,
Synthesis of stabilized potassium ferrate, Symposium on Aqueous Effluent Treatment (REWAS'99), 9/99, San Sébastian, Espagne.

Activités d'enseignement et d'encadrement

Mon activité d'enseignement a consisté en un poste d'ATER à l'ENSG (École Nationale Supérieure de Géologie) de Nancy pendant l'année scolaire 1991/92. C'est en collaboration avec M. GILLET G. (LEM, ENSG-INPL) que j'ai assuré l'encadrement aux travaux dirigés (TD) de minéralurgie des étudiants de 3^{ème} année. Il s'agissait de travaux sur la valorisation des matières premières en laboratoire et en usine pilote. J'ai dispensé à ces mêmes élèves des cours magistraux concernant le traitement des déchets. Les paragraphes suivants résument les types des travaux réalisés :

- Étude de la maille de libération des minéraux (TD - 4 heures).
 - Étude de broyage (TD - 3 heures)
- Étude en flottation et définition d'un schéma de traitement (TD - 4 heures).
 - Bilan de matière (TD - 3 heures)
- Étude du traitement gravité et magnétisme (TD - 8 heures).
- Schéma industriel d'enrichissement - Flottation d'un minerai sulfuré Pb-Zn (TD - 10 heures).
- Dimensionnement et calcul d'appareillage (TD - 8 heures).
- ◆ Cours (12 heures) "Les filières pyrométallurgique et hydrométallurgique du traitement des déchets industriels".

De plus, le suivi des travaux de deux thésards et de trois stagiaires m'a été confié par M. GABALLAH I. (LEM, ENSG-INPL). L'encadrement a porté sur le thème du traitement de différents solides sous atmosphères contrôlées (CO, H₂, Cl₂), et plus précisément :

- Traitement de la jarosite afin d'extraire les métaux de valeurs (A. Bonazébi, Thésard, INPL, 1992/98).
- Traitement thermique des déchets contenant des métaux lourds (N. Mirghaffari, Thésard, INPL, 1994/98).
- Cinétique de carbochloruration des métaux réfractaires (B.R. Reddy, Council of Scientific and Industrial Research, Stage, Inde, 1996/97),
- Utilisation de la technique de l'ATG (Armel Portmann, Stage de 2^{ème} année de l'école FIRST de Dijon, 1996).
- Possibilité de récupération de Ni et Co contenus dans les latérites (Teuta Dilo, Univ. d'Elbasan, Albanie, Stage, programme TEMPUS de l'UE, 1995),

Divers

- Membre du conseil de laboratoire du LEM (UMR 7569 CNRS) depuis 1995.
- Responsable du Contrat de l'UE BRPR-CT97-0392 intitulé : "Recyclage du Sulfate Ferreux par la Synthèse d'un Nouveau Matériau Super Oxydant" effectif jusqu'à 04/2000.
- Participation dans les séminaires annuels du LEM (Laboratoire Environnement et Minéralurgie) en développant les thèmes de chloruration.
- Contribution à la préparation des projets pour l'Union Européenne et présentation des travaux réalisés dans le cadre des contrats de l'UE.

Participations dans les Contrats de Recherche (CR)

CR1 — 1988

Titre du contrat	:	'Recovery of Mo and Co from spent catalysts by a hydro-pyrometallurgical process',
Coordinateur	:	INASMET (Espagne),
Partenaire (1)	:	Laboratoire Environnement et Minéralurgie 'LEM', URA 235 du CNRS, Vandœuvre, France,
Partenaire (2)	:	Nuova SAMIM Centro Ricerche VENEZIA, ITALIE.
Sous - contractant	:	Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des solides 'LRS', URA 23, Université de BOURGOGNE,
Organisme	:	Commission des Communautés Européennes 'DG - XII',
Programme	:	MATÉRIAUX,
Date et N° du contrat	:	2/ 1988, MA1R- 0014 -C(A), 24 mois,
Montant d'aide	:	2,28 MF,
Part du CRVM	:	758 KF.

CR2 — 1988

Titre du contrat	:	'Mineral processing and recovery of tantalum and niobium of concentrates and by products of European ores type Echassières (France) and Golpejas & Penouta (Spain)',
Coordinateur	:	Laboratoire Environnement et Minéralurgie 'LEM', URA 235, Vandœuvre, France,
Partenaire	:	Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas 'CENIM', Madrid,
Organisme	:	Commission des Communautés Européennes 'DG - XII',
Programme	:	MATÉRIAUX,
Date et N° du contrat	:	8/ 1988, MA1M - 0071 - C (CD), 36 mois,
Montant d'aide	:	1,75 MF,
Part du CRVM	:	1,16 MF.

CR3 — 1990

Titre du contrat	:	'Caractérisation des résidus solides d'incinération de déchets industriels',
Responsable	:	Laboratoire Environnement et Minéralurgie 'LEM', URA 235 du CNRS, Vandœuvre, France,
Organisme	:	PEC TREDI, groupe EMC,
Date et N° du contrat	:	10/ 1989, 12 mois,
Montant	:	120 KF.

CR4 — 1992

Titre du contrat	:	'New approach for valuable elements recovery from concentrates and wastes by selective chlorination through binary chlorides',
Coordinateur	:	Laboratoire Environnement et Minéralurgie 'LEM', URA 235 du CNRS, Vandœuvre, France,
Partenaire (1)	:	Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial 'INETT', LISBONE, Portugal,
Partenaire (2)	:	Laboratorios de INvestigacion y ASesoramiento METalurgico 'INASMET', Saint Sébastien, Espagne,
Sous - contractant	:	Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des solides 'LRS', URA 23, Université de BOURGOGNE,
Organisme	:	Commission des Communautés Européennes 'DG - XII',
Programme	:	Brite - EuRam II,
Date et N° du contrat	:	11/ 1992, BE - 5190, 48 mois,
Montant de l'aide	:	≈ 3,97 MF
Part du LEM	:	≈ 2 MF.

CR5 — 1994

Titre du contrat	:	'New method for the recycling and immobilization of metals in Jarosite (JARMEST)',
Coordinateur	:	GEOCHEM Research B. V., Utrecht, Hollande,
Partenaire (1)	:	VERTECH B.V., Baarn, Hollande,
Partenaire (2)	:	Laboratoire Environnement et Minéralurgie 'LEM', URA 235 du CNRS, Vandœuvre, France,
Partenaire (3)	:	Université de Barcelona, Barcelone, Espagne,
Partenaire (4)	:	ASTURIANA DE ZINC, San Juan de Nieva, Espagne,
Programme	:	Brite - EuRam II,
Date et N° du contrat	:	5/ 1994, 48 mois, N° BRE2-CT94-0975,
Montant	:	6,18 MF,
Part du LEM	:	1,3 MF.

CR6 — 1997

Titre du contrat	:	'Recycling of Ferrous Sulfate by the Synthesis of a New Super Oxidant Material (REFEROX)
Coordinateur	:	Université Henri Poincaré, Nancy I, Laboratoire de Chimie du Solide Minéral 'LCSM', Villers Les Nancy, France,
Partenaire (1)	:	Laboratoire Environnement et Minéralurgie 'LEM', URA 7569 du CNRS, Vandœuvre, France,
Partenaire (2)	:	SOLVAY S.A., Bruxelles, Belgique,
Partenaire (3)	:	University of Gent, Department of Biochemical and Microbiological Ecology, Belgique,
Partenaire (4)	:	LAVAUX Assainissement S. A., Rodange, Luxembourg,
Partenaire (5)	:	Laboratorios de INvestigacion y ASesoramiento METalurgico 'INASMET', Saint Sébastien, Espagne,
Programme	:	Brite - EuRam III,
Date et N° du contrat	:	3/ 1997, 36 mois, N° BRPR-CT97-0392,
Montant	:	5,7 MF,
Part du LEM	:	1 MF.

CR7 — 2000

Titre du contrat	:	'Integrated, Cost Effective and Clean Treatment of EAF Dust (INTECT)
Coordinateur	:	Oñeder (ONED.DT), 24, Eguino Berri, s/n, 20720 Azcoita, Espagne,
Partenaire (1)	:	Acierie de l'Atlantique (ACDA.DI)', 1, Round point Claudius Magnim, 64340, Boucau, France,
Partenaire (2)	:	EA Technology Ltd. (EATL.PINOD), Capenhurst, CH1 6ES, Chester, United Kingdom
Partenaire (3)	:	Laboratorios de INvestigacion y ASesoramiento METalurgico (NASMET.MPD) Camino de Potuetxe 12, 20009, Sébastien, Espagne,
Partenaire (4)	:	Lulea University of Technology (TULUL.DCM) Skeria 3, 971 87, Lulea, Sweden
Partenaire (5)	:	Laboratoire Environnement et Minéralurgie 'LEM', URA 7569 du CNRS, Vandœuvre, France,
Programme	:	Competitive and Sustainable Growth,
Date et N° du contrat	:	2/ 2000, 36 mois, N° GIRD-CT-1999-00166,
Montant	:	16,3 MF,
Part du LEM	:	2 MF.

Annexe 1

Appareillages et protocole expérimental d'Analyse ThermoGravimétrique

A. 1. Appareillages d'analyse thermogravimétrique :

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'une microbalance électronique CAHN de type C 1000. La précision de ce type d'appareillage est d'environ 0,1 % pour une sensibilité de 0,5 µg. L'ensemble des appareillages de l'ATG est schématisé dans la figure A. 1. Les débits des gaz (N_2 , O_2 , Cl_2) sont mesurés initialement. Ces gaz peuvent être mélangés et homogénéisés. L'humidité résiduelle des gaz est quasi totalement éliminée par passage sur des colonnes contenant $CaCl_2$. Le système d'introduction des gaz est construit de façon à ce que les gaz soient préchauffés avant de réagir avec l'échantillon. La température et le poids de l'échantillon sont enregistrés en continu par un système d'acquisition des données. L'ATG permet de suivre l'évolution du comportement des échantillons de sulfate ferreux sous différents traitements.

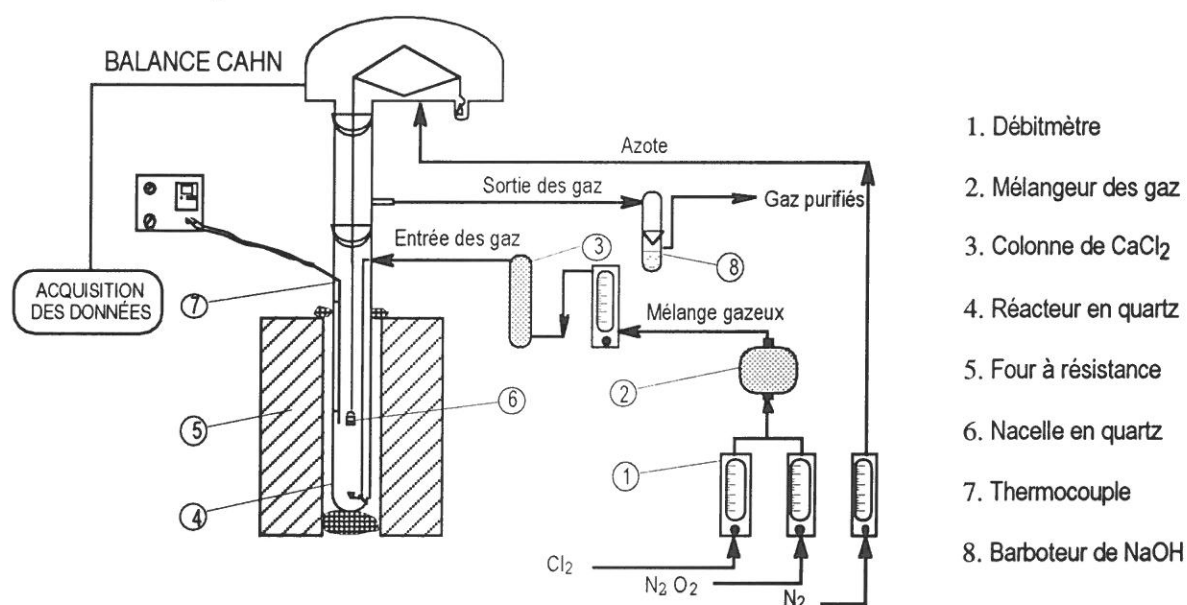


Figure A. 1 : Schéma des appareillages d'analyse thermogravimétrique (ATG).

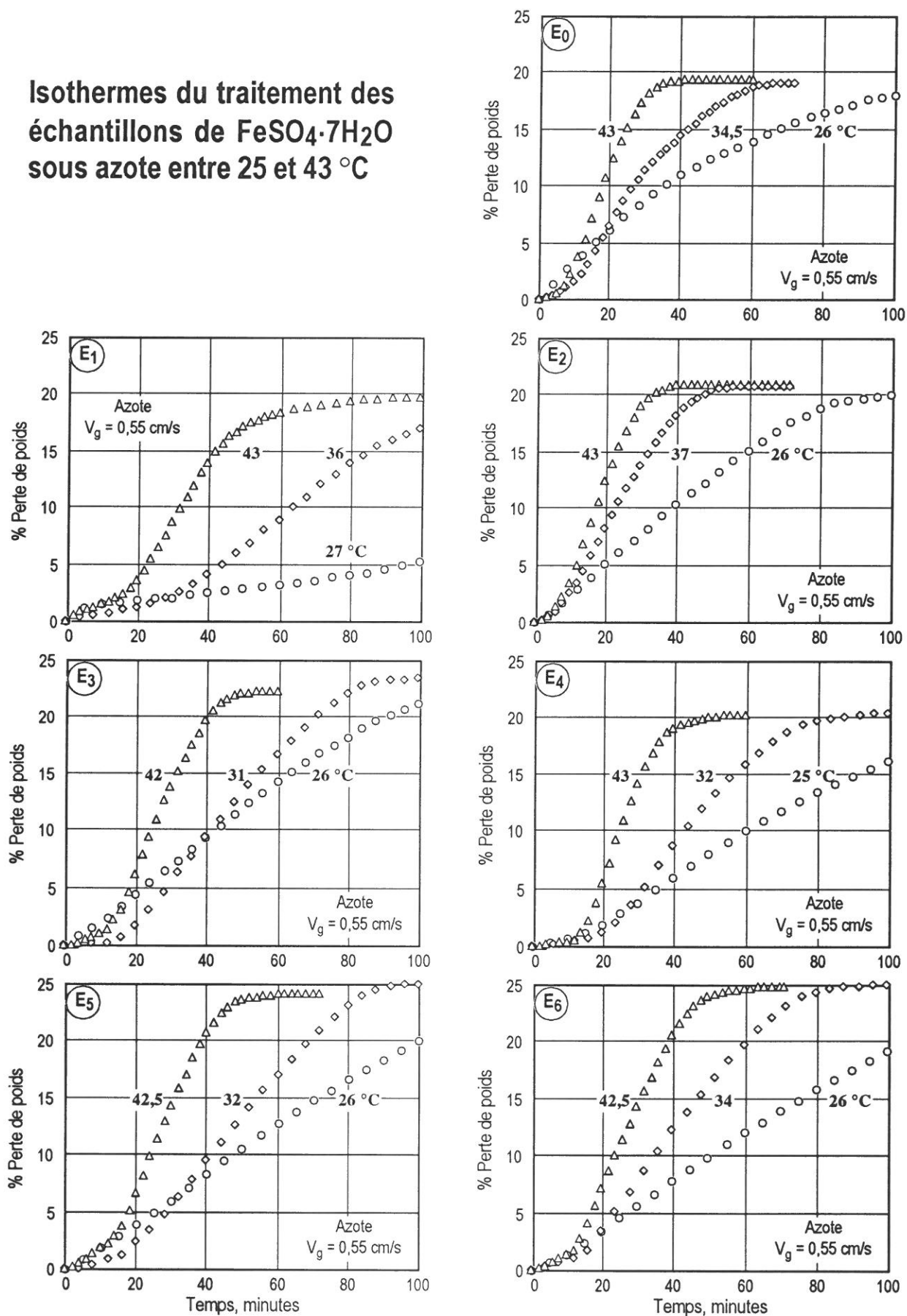
A. 2. Protocole expérimental d'analyse thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique est effectuée en montée continue de température ou en isotherme. Le protocole expérimental suivi est :

1. une quantité d'échantillon d'environ 50 mg est placée et distribuée uniformément dans une nacelle en quartz,
2. en montée continue de température, les gaz ou les mélanges gazeux (N_2 , O_2 , Cl_2 , Cl_2+O_2) sont introduits dans le réacteur et le four est mis en marche. Dans la plupart des expériences, la vitesse moyenne d'augmentation de température est $\leq 3,5$ °C/min. La variation du poids de l'échantillon et l'accroissement de la température sont enregistrés en fonction du temps,
3. en isotherme, avant d'introduire les gaz (N_2 , O_2 , Cl_2 , Cl_2+O_2), l'échantillon est préchauffé dans un courant d'azote de faible débit (≈ 1 l/h), à la température désirée, afin de minimiser la déshydratation en montée continue de température,
4. à la fin du temps de traitement prédéterminé, le mélange gazeux est remplacé par l'azote; le four est descendu, le réacteur est refroidi sous ce courant d'azote,
5. la nacelle est retirée du réacteur puis est pesée. Le produit de traitement est conservé pour les différentes analyses.

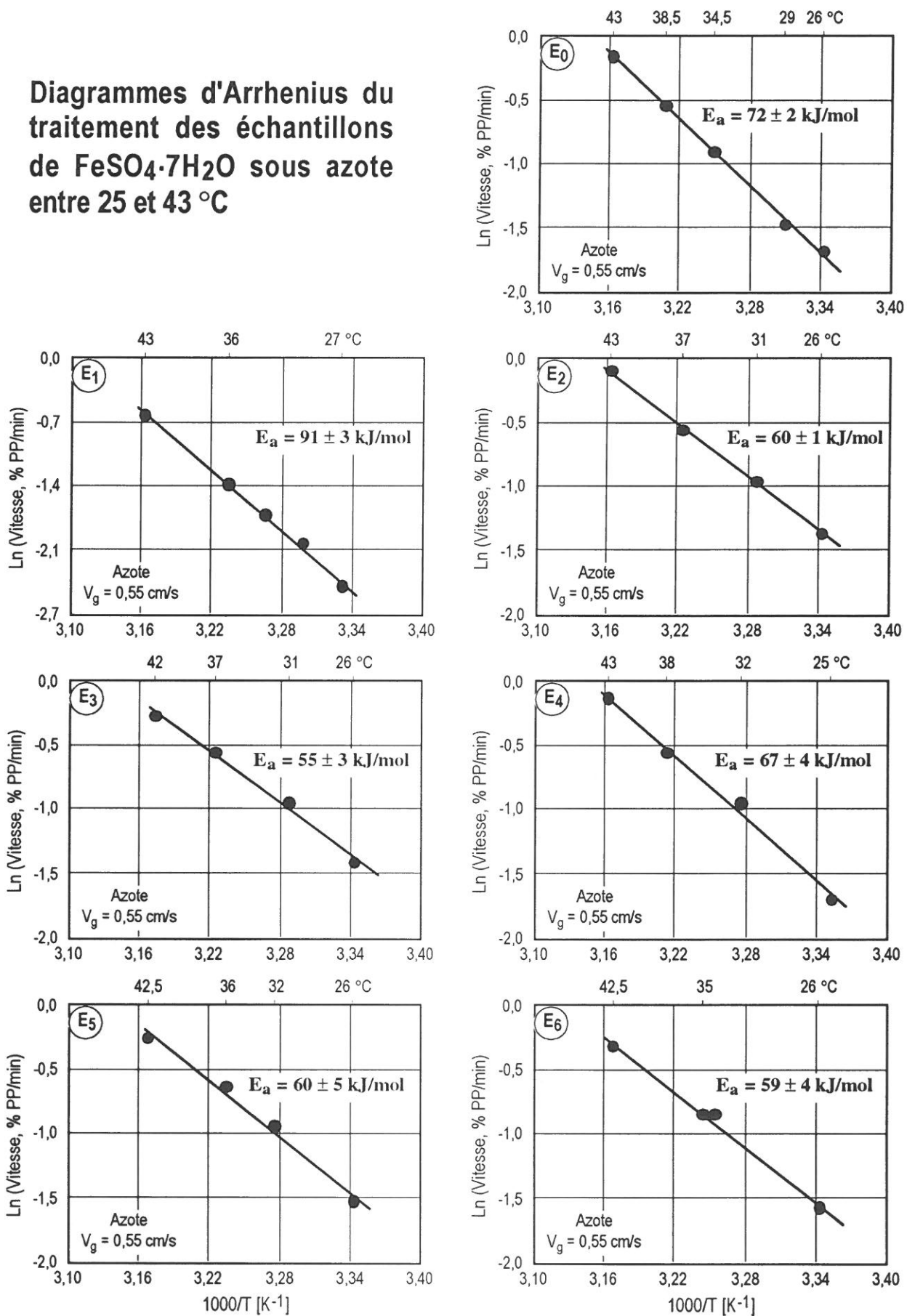
Annexe 2

Isothermes du traitement des échantillons de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous azote entre 25 et 43 °C



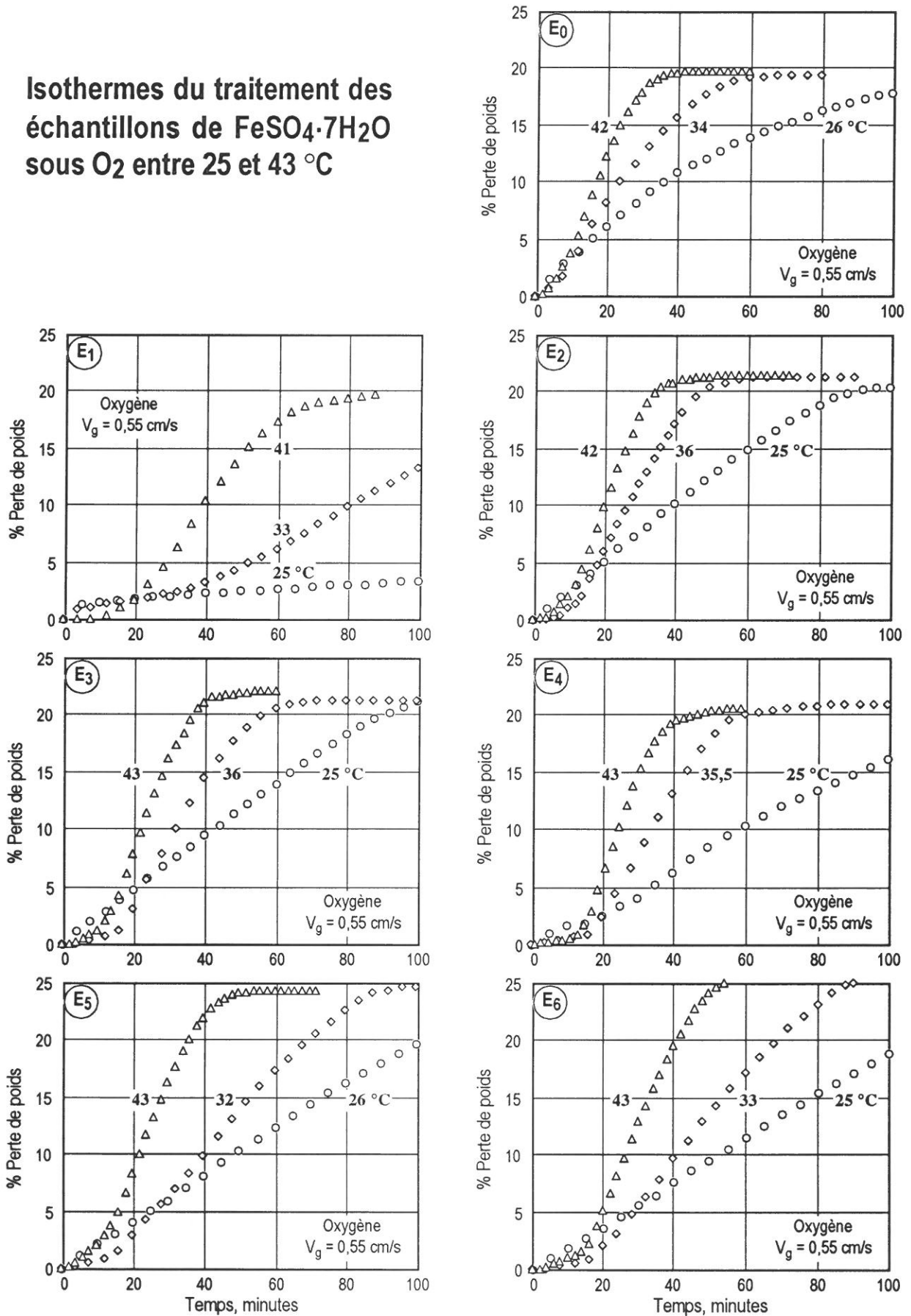
Annexe 3

Diagrammes d'Arrhenius du traitement des échantillons de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous azote entre 25 et 43 °C



Annexe 4

Isothermes du traitement des échantillons de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous O_2 entre 25 et 43 °C



Annexe 5

Diagrammes d'Arrhenius du traitement des échantillons de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous oxygène entre 25 et 43 °C

