



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

THÈSE

[M] 1995 KANARI, N.

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

par

Ndue KANARI

Ingénieur diplômé en Métallurgie Extractive

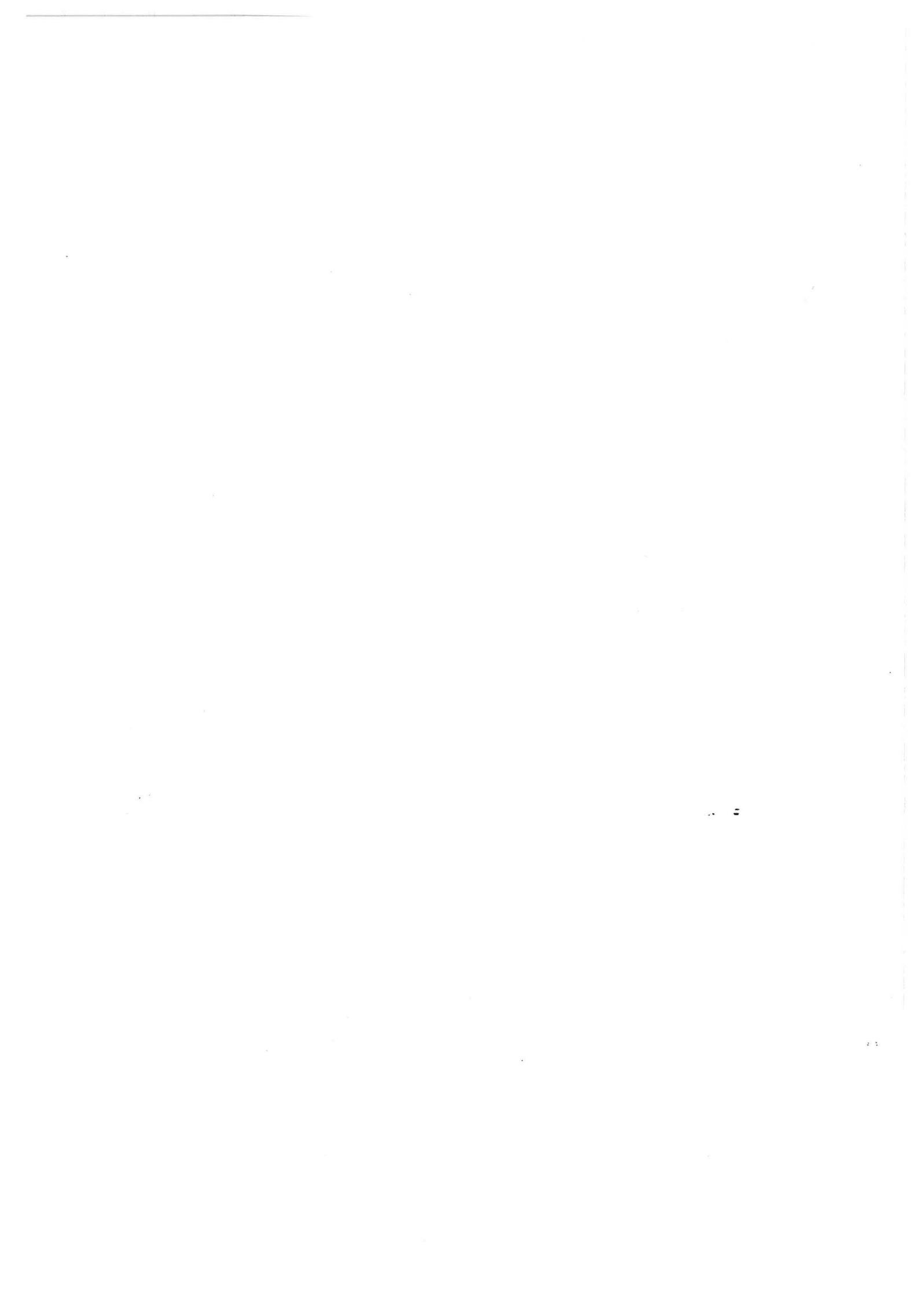
**Extraction des Métaux de Valeur des Concentrés de
Chalcopirite et de Chromite par Chloruration**

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Soutenue publiquement le 7 NOVEMBRE 1995, devant la Commission d'Examen

Président	M. Colson	J.C.	Prof.	Université Dijon
Directeur	M. Gaballah	I.	C.R.	C.N.R.S.
Rapporteurs	M. Coelho	C.M.	Cher.	INETI
	M. Dufour	L.C.	D.R.	C.N.R.S.
	M. Habashi	F.	Prof.	Université Laval
	M. Nika	V.	Prof.	Université de Tirana
Examineur	M. Mugica	J.C.	Dir.	INASMET

A ma petite Christiane que j'aime



AVANT PROPOS

J'ai eu le bonheur d'être ingénieur de l'Université Polytechnique de TIRANA d'Albanie. Ma formation doit beaucoup aux professeurs albanais qui ont su m'intéresser à la métallurgie extractive dans un pays riche en ressources de sous-sol. J'adresse mes remerciements surtout aux Professeurs KUNESHKA K., LOHJA N. et NIKA V.

Je suis venu en France en 1988 pour effectuer un stage d'une année supporté financièrement par le gouvernement albanais. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur BLAZY P. (ancien directeur du CRVM) pour son accueil chaleureux au CRVM.

J'ai pu faire cette thèse grâce aux nombreuses démarches auprès des représentants albanais, effectuées par Monsieur GABALLAH I., responsable de l'équipe de Génie de Procédés pour l'Environnement 'GPE' et directeur de thèse. Cette thèse a été prise en charge à tous égards par M. GABALLAH I. Il a pu me transmettre une partie de ses connaissances. Que mon responsable scientifique reçoive les remerciements les plus sincères.

Le présent travail a été réalisé au sein de l'équipe de 'GPE' du Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) associé au CNRS (URA 235) 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 Cases J. M., Directeur du LEM, mes remerciements sincères.

Que Monsieur le Professeur COLSON J. C., Directeur du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des solides (LRS, UA 23, Université de Dijon), reçoive l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Je remercie particulièrement Monsieur COELHO C. M. de INETI (Lisbonne, Portugal) pour sa collaboration efficace tout au long de cette étude et pour avoir accepté de l'évaluer.

Je remercie beaucoup M. DUFOUR L. C., Directeur de Recherche au LRS, UA 23, Université de Dijon, pour l'honneur qu'il me fait en évaluant ce travail.

J'exprime également à Monsieur HABASHI F., Professeur à l'Université Laval (Quebec, Canada), tous mes remerciements pour l'honneur qu'il me fait pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je tiens à remercier M. NIKA V., Responsable du Département de Métallurgie de l'Université Polytechnique de Tirana pour avoir bien voulu être rapporteur de ce mémoire.

Je remercie vivement Dr. MUGICA J. C. de INASMET (San Sébastien, Espagne) pour ces conseils pertinents, pour les analyses chimiques et pour avoir participé au jury de thèse.

Mes vifs remerciements vont également à la DG-XII et surtout à Monsieur Dr. SCHMIDT H. L., Officier Scientifique à l'UE (DG-XII) pour ses conseils et pour son 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 :

Mes compatriotes et plus particulièrement M. & Mme IVANAJ, M. SULÇE S. et M. & Mme PLASARI pour leur aide, leur soutien et leur encouragement tout au long de ce travail.

Mes collègues et amis : ALLAIN E., BONAZEBI A., DJONA M., GOY D., IVANAJ S., MENAD N., MEYER-JOLY M. - Ch., MIRGHAFARI N., WAESBERGHE VAN W., CUGURNO J., GROSS K., IVANAJ V. et TANCHEL C.

Messieurs DELON J. F., FOUGNOT J., GILLET G., HOUOT R., JOUSSEMET R., PINEAU J. L. et YANG S. pour leurs aides et bons conseils.

Messieurs KOHLER A., CLAUDE J. M. 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 JEANNOT F. (Laboratoire de Chimie du Solide de Nancy I) pour différentes contributions et l'accueil toujours chaleureux.

Monsieur DOMINIAK 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.

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

Messieurs COINE M., JARDIN J. M., LEMARQUIS P., MARQUEZ J., PAQUIN S., Madame COINE Y. et tout le personnel administratif et technique du LEM pour les nombreux services rendus.

RÉSUMÉ

La métallurgie extractive de métaux non ferreux tels que le cuivre, le plomb et le zinc génère des effluents gazeux et liquides ainsi que des déchets solides. Malgré les efforts faits par ce secteur d'activité, ces rejets, même partiels, posent des problèmes pour l'environnement.

La chromite est employée par différents secteurs industriels tels que la métallurgie, la chimie, la production des matériaux réfractaires, etc. L'utilisation de la chromite dans ces domaines dépend fortement de sa teneur en Cr_2O_3 et de son rapport Cr/Fe. Environ 75 % de la chromite sont destinés à la fabrication des ferro-alliages avec une importante consommation énergétique.

Ce travail est focalisé sur la possibilité de la chloruration sélective des concentrés de chalcoppyrite et de chromite dans le but de récupérer ou de concentrer les métaux de valeur. Deux concentrés de chalcoppyrite et un concentré de chromite ont été utilisés. Les concentrés pauvre et riche de sulfures contiennent environ 12 et 37 % de métaux de valeur, respectivement. Le concentré de chromite comprend environ 48 % de Cr_2O_3 et il est caractérisé par un rapport Cr/Fe $\approx 3,2$. La chloruration de ces solides est réalisée en montage horizontal et par analyse thermogravimétrique 'ATG'. La caractérisation physico-chimique des échantillons de départ et des produits de réaction est réalisée par microscopie électronique à balayage 'MEB', diffraction des rayons X 'DRX', microsonde électronique 'MSE' et analyse chimique.

La chloruration des concentrés de chalcoppyrite par le mélange Cl_2+N_2 est étudiée entre 25 et 750 °C. L'optimisation des paramètres de traitement de ces concentrés aboutit à la chloruration quasi totale de sulfures et à la volatilisation complète des chlorures de fer et de soufre à environ 300 °C. Les métaux de valeur se concentrent dans les résidus de chloruration sous forme de chlorures. Plus de 95 % du cuivre de la chalcoppyrite se trouvent dans le résidu. Un schéma de procédé est proposé pour le traitement du concentré de chalcoppyrite. Ce schéma permet la récupération de chlorure de cuivre et de soufre élémentaire ainsi que le recyclage du chlore.

Seule la carbochloruration par Cl_2+CO à environ 900 °C peut aboutir à une chloruration quasi complète des constituants du concentré de chromite générant CrCl_3 , FeCl_3 , MgCl_2 et AlCl_3 . La chloruration du concentré de chromite par le chlorure d'aluminium à environ 800 °C permet d'éliminer la quasi - totalité du fer contenu dans ce solide. Les résultats de l'étude cinétique sur la chloruration de Cr_2O_3 et de $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ par différents mélanges gazeux montrent que l'oxychloruration du fer et du chrome constituant FeCr_2O_4 par Cl_2+O_2 est possible à des températures inférieures à 900 °C. Ceci aboutit à la formation de CrO_2Cl_2 et FeCl_3 . Dans ce cas, l'extraction du chrome est incomplète même à 1000 °C. Ces résultats peuvent être utilisés soit pour l'amélioration de la qualité du concentré de chromite soit pour l'extraction totale des composés de chrome. Des schémas de procédés pour la chloruration sélective des concentrés de chromite par différents mélanges gazeux ont été proposés. Ces schémas peuvent être appliqués pour le traitement de déchets contenant du chrome comme les réfracteurs usés ou les sables de fonderies. Ainsi, le recyclage de ces matériaux est possible évitant leur mise en décharge.

INTRODUCTION

Les métaux tels que le cuivre, le chrome, le plomb et le zinc font partie des éléments importants utilisés pour la fabrication de centaines des produits employés par les hommes depuis des siècles. La production de ces métaux passe par l'exploitation minière, la valorisation de minerais et l'extraction par des procédés hydro- et/ou pyrométallurgiques. Ces étapes produisent des effluents gazeux et liquides ainsi que des déchets solides. La majorité des procédés employés sont conçus depuis quelques dizaines voire centaines d'années. Leurs conceptions ne tenaient pas compte des soucis actuels de la protection de l'environnement.

Néanmoins, de nouveaux procédés permettant l'abaissement des émissions des oxydes de soufre sont de plus en plus employés. On peut citer les procédés développés par Outokumpu, Noranda et Mitsubishi. Ces procédés permettent la concentration des oxydes de soufre dans les gaz et par conséquent baissent le coût de fabrication de H_2SO_4 . L'utilisation sur place de cet acide par les unités métallurgiques est un avantage économique. Cependant, il est rare que les centres de production et de consommation de H_2SO_4 soient proches géographiquement. Par ailleurs, le stockage et le transport de cet acide sont coûteux et dangereux.

Comme mentionné par Ferquel S. (1994), l'industrie des métaux non ferreux rencontre des difficultés pour faire face aux réglementations concernant l'environnement. En effet, le respect de ces réglementations nécessite soit la conception de nouveaux procédés ou la modification des schémas de procédés existants soit le traitement des différentes sources de pollution. Dans les deux cas, ceci se traduit par une augmentation de coût de production et par la baisse de la compétitivité de cette industrie. Pour ces raisons, certaines entreprises des pays développés transfèrent leurs unités industrielles dans les pays dont le niveau de la protection de l'environnement est inférieur voire inexistant. Cependant, ceci ne constitue qu'un transfert de la pollution d'une région du globe vers une autre région et ne diminuera pas les problèmes de l'environnement à l'échelle globale.

Les oxydes de soufre et de carbone sont parmi les contaminants majeurs de l'atmosphère. D'après les données de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE), 1993, la concentration de SO_2 dans l'atmosphère, de ses pays membres, varie de quelques μg à quelques centaines de μg par mètre cube d'air. Une partie importante, environ 40 %, de ce gaz provient essentiellement de l'industrie des métaux non ferreux. D'autre part les secteurs de l'énergie et de l'industrie génèrent environ 63 % de la production mondiale de CO_2 . De telles concentrations affectent directement ou indirectement l'air, le sol et l'eau, et par conséquent la santé de la population. Par ailleurs, les minerais riches de cuivre, Cu_2S et CuS , sont en cours d'épuisement. Le remplacement de ces minerais par la chalcopirite, $CuFeS_2$, contribuera à l'augmentation de la concentration des oxydes de soufre à l'échelle planétaire.

Afin de diminuer les émissions des oxydes de soufre, au cours de l'extraction de Cu, Pb et Zn à partir des minerais sulfurés, notre équipe a proposé deux schémas de procédé soit par traitement

thermique (Gaballah I. et coll., 1994-a) soit par hydrométallurgie (Ivanaj S. et Gaballah I., 1994) aboutissant à la récupération de soufre sous forme élémentaire. Dans ce cadre, la première partie de ce travail explorera la possibilité de la chloruration sélective des concentrés de chalcoppyrite. Ceci doit, en principe, aboutir à l'enrichissement des résidus du traitement en cuivre et à l'extraction du fer et du soufre sous forme des chlorures volatiles. Une condensation sélective permet de séparer les composés de ces deux éléments. Le chlorure ferrique peut être transformé en oxydes de fer. Les chlorures de soufre peuvent être employés pour la chloruration partielle de concentré de chalcoppyrite ainsi générant le soufre élémentaire.

La deuxième partie de ce mémoire concerne la chloruration du concentré de chromite afin de changer son rapport Cr/Fe et/ou d'extraire le chrome sous forme de chlorure ou oxychlorure. Le tableau suivant résume la composition du concentré de chromite requise pour les différents secteurs industriels (Harben P.W., 1995).

	Métallurgie	Chimie	Réfractaires	Fonderie
Cr ₂ O ₃	> 46*	> 44	30 - 40	> 44
Cr/Fe	> 2	>1,5	2 - 2,5	2
SiO ₂	< 10	< 3,5	6	< 4
Al ₂ O ₃			25 - 30	
CaO				< 0,5

* % poids.

Plus de 75 % de la production de la chromite sont destinés à des applications métallurgiques. Le reste est consommé en chimie, en matériaux réfractaires, en fonderie, etc. Le recyclage des alliages contenant du chrome ne pose pas de problème. Par contre, les produits usés contenant du chrome comme les catalyseurs, les briques réfractaires, les sables de fonderies, etc., peuvent contenir des éléments comme Ni, Co, Mo, Nb, Mn, Ca, Pb, ... Ils sont néfastes pour l'environnement et le coût de leur stockage ne cesse pas d'augmenter.

L'objectif de ce travail est de récupérer et/ou de concentrer les métaux de valeur des concentrés contenant essentiellement soit le cuivre soit le chrome par la chloruration sélective avec différents mélanges gazeux. En effet, les résultats des travaux récents de notre équipe, dans le domaine de la récupération de certains métaux de valeur contenus dans les déchets par chloruration sélective, sont positifs et nous ont encouragés à entreprendre ce travail (Gaballah I. et coll., 1992 & 1994-b à d & 1995-a & b; Gaballah I. et Allain E., 1994; Gaballah I. et Djona M., 1994 & 1995; Menad N. et coll. 1995).

Ce travail a été réalisé dans le cadre du contrat de l'Union Européenne type Brite EuRam (N° BRE2-CT92-0173) en collaboration avec deux autres centres de recherches : INASMET (San Sébastien, Espagne) et INETI (Lisbonne, Portugal). Le rôle de ces centres est de tester nos résultats à plus grande échelle.

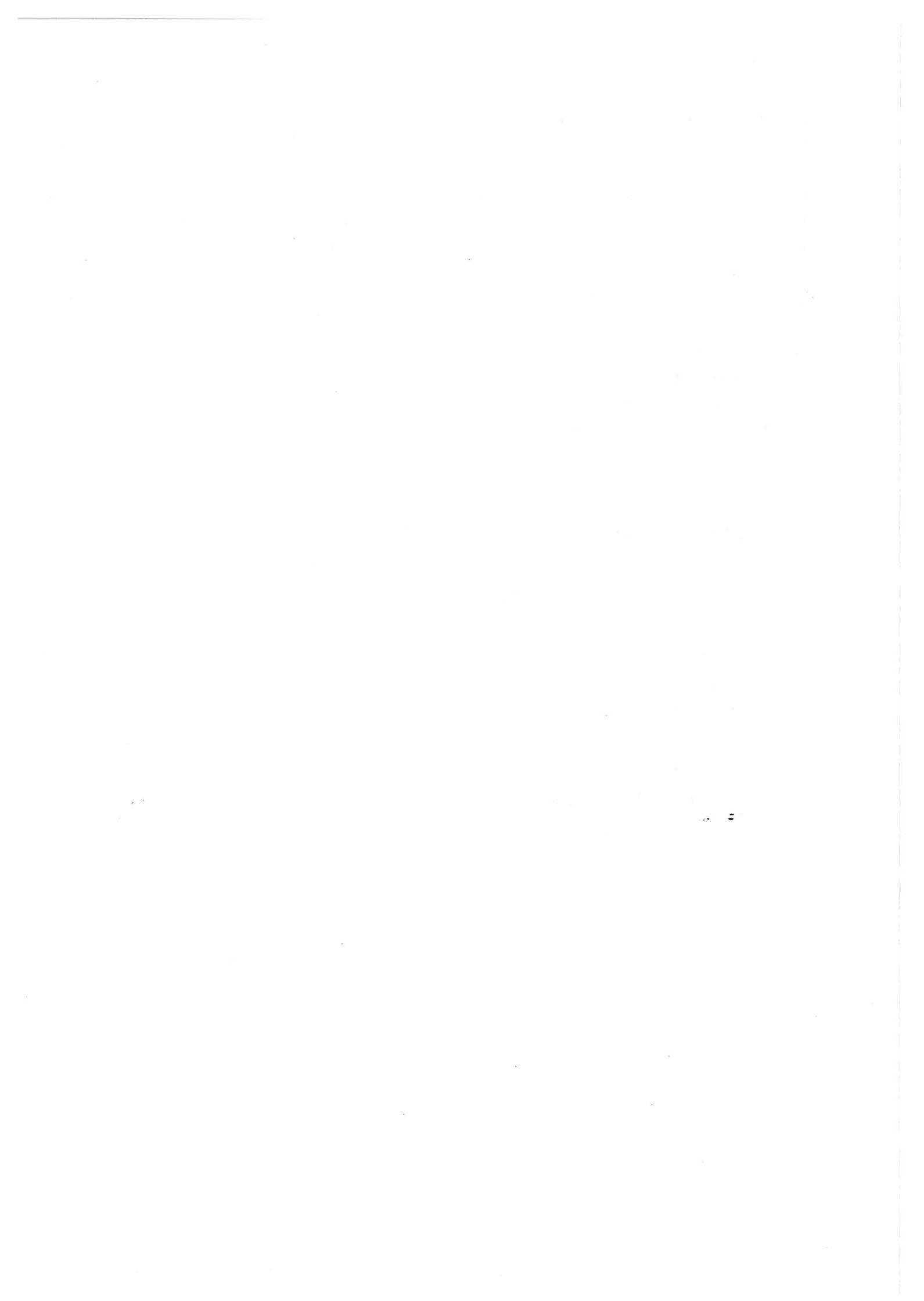
Ce mémoire comporte dix chapitres. Le premier donne des généralités sur le cuivre et le chrome. Le deuxième chapitre fournit une étude bibliographique de la chloruration des composés de cuivre et de chrome. Il donne également un bref aperçu sur la formation des Composées Gazeux

Chlorurés de Métaux (CGCM) et de leur rôle accélérateur du phénomène de transport chimique en phase gazeuse des composés chlorurés. Les appareillages, le protocole expérimental et les méthodes d'investigation employés dans ce travail sont décrits dans le troisième chapitre. Les caractéristiques physico-chimiques des échantillons sont groupées dans le quatrième chapitre. Une étude thermodynamique et quelques considérations théoriques sur la chloruration des sulfures et des oxydes contenus dans ces concentrés sont données dans le chapitre cinq.

Le sixième chapitre est consacré à la chloruration des concentrés de sulfures et de leurs constituants. La chloruration du concentré de chromite par différents mélanges gazeux est décrite dans le septième chapitre. Une étude cinétique de la chloruration de Cr_2O_3 par différents mélanges gazeux est donnée dans le chapitre huit. La cinétique de chloruration de la chromite par différents réactifs gazeux est donnée dans le chapitre neuf. Les conclusions et les perspectives futures de ce travail sont exposées dans le chapitre dix.

L'étude de la chloruration du concentré de chalcopryrite et celle du concentré de chromite ont en commun les points suivants :

1. elles rentrent dans le cadre de la cinétique hétérogène concernant la réaction $S_1 + G_1 = S_2 + G_2$,
2. la concentration des métaux de valeur à partir des concentrés de sulfures ou d'oxydes,
3. la possibilité d'employer des minerais pauvres,
4. les produits de réaction contiennent FeCl_3 et/ou AlCl_3 . Ces chlorures réagissent avec les chlorures de métaux de valeur pour former des chlorures binaires gazeux. Pour une température donnée, ceci permet d'augmenter la tension de vapeur des chlorures des métaux de valeur et par conséquent de diminuer la consommation énergétique,
5. la majorité du chlore des gaz usés peut être recyclée soit directement soit indirectement après l'oxydation de chlorure de fer,
6. les résidus solides sont inertes et inoffensifs pour l'environnement,
7. la diminution directe ou indirecte des émissions des gaz.



CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

I. 1. Historique du cuivre et du chrome :

Le cuivre est connu depuis des millénaires. La Bible, l'Iliade, les anciens livres persans ou chinois le mentionnent. Et nul ne saurait s'en étonner car la métallurgie du cuivre natif est fort simple. On voit, dans les musées consacrés à la préhistoire, quantité d'objets en cuivre ou en bronze. On en a découvert en Égypte, en Chaldée, en Assyrie, en Phénicie et aussi en Amérique; certains remontent à plus de six mille ans (Pascal P., 1957).

Le chrome était inconnu dans l'antiquité et il le reste jusqu'à la fin de XVIII^e siècle. Il est découvert en 1797 par Vauquelin (Pascal P., 1959).

I. 2. Abondance du cuivre et du chrome dans la croûte terrestre. Sources et réserves :

I. 2. 1. Abondance dans la croûte terrestre :

Le tableau I. 1 (mentionné par Perrin R. et Scharff J.P., 1993) rassemble l'abondance dans la croûte terrestre, des éléments, dont la teneur est supérieure à 10 g/t. Comme le montre ce tableau, l'oxygène et le silicium sont de loin les éléments les plus répandus. Le chrome, le cuivre sont caractérisés par des teneurs de 122 et 68 g/t, respectivement. La notion d'abondance des éléments dans la croûte terrestre n'est pas directement liée à la disponibilité des matières premières car celle-ci fait intervenir le facteur de concentration en un lieu donné de l'élément recherché rendant son extraction possible.

I. 2. 2. Sources :

Les principaux minéraux de cuivre et de chrome sont groupés dans le tableau I. 2. D'après Thiriart J., Guébels A. et Troch P. (1981), les minerais essentiels de la production de cuivre sont les minerais sulfurés. Leur minéralisation est constituée principalement de chalcopryrite et de bornite accompagnée, en quantité plus faible de chalcosite, de covellite et parfois de minéraux complexes de cuivre et de fer associés à l'arsenic et à l'antimoine tels que la tétrahédrite et l'énargite. Les minerais oxydés et mixtes de cuivre constituent les plus souvent les étages supérieurs des gîtes qui, en profondeur, sont entièrement sulfurés avec une minéralisation de chalcopryrite. Les minerais oxydés et mixtes de cuivre sont constitués de malachite, pseudo-malachite, azurite, cuprite, chrysocolle (tableau I. 2) et d'autres minéraux de moindre importance.

Le seul minerai commercial de chrome est la chromite FeCr_2O_4 (67,9 % Cr_2O_3) faisant partie du groupe des spinelles. La composition de la chromite varie beaucoup. Une partie de Fe^{2+} pourra être remplacée par Mg^{2+} , tandis que Al^{3+} et/ou Fe^{3+} peuvent substituer Cr^{3+} . Ainsi, la formule de la chromite devient $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$.

I. 2. 3. Réserves :

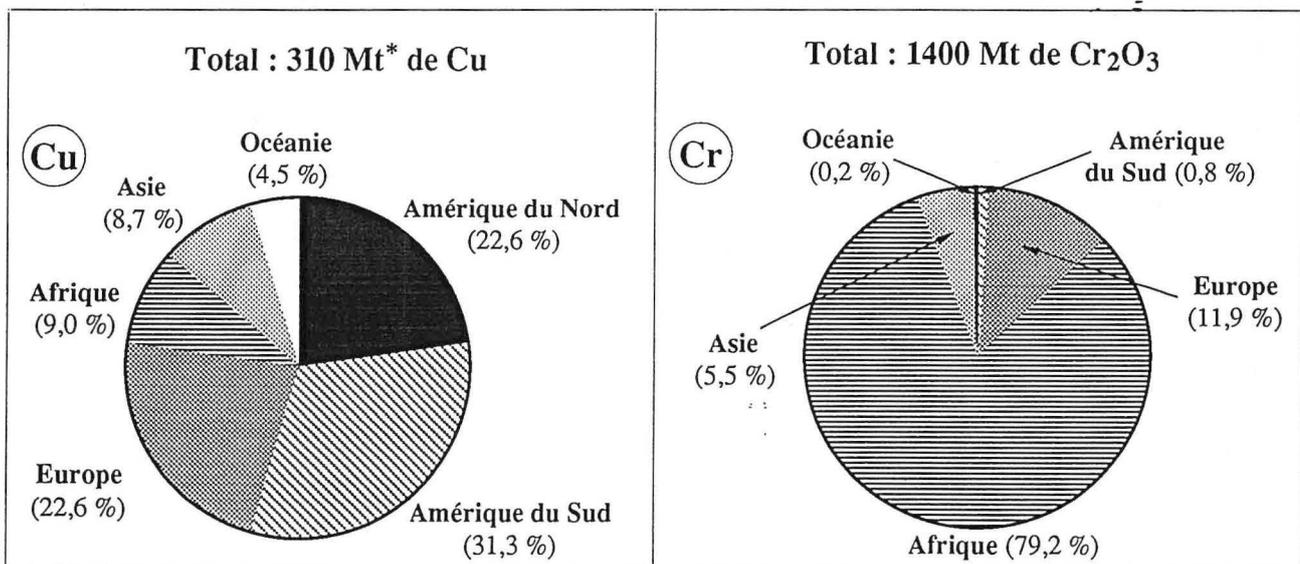
La figure I. 1 montre la répartition, par continent, des réserves en cuivre métal continu et en chrome (Cr_2O_3). On observe dans cette figure que les plus grandes réserves des minerais de cuivre se trouvent en Amérique du Sud, Amérique du Nord et en Europe. Cela est lié aux gisements de cuivre du Chili (88 Mt), des États-Unis (45 Mt) et d'U.R.S.S. (ex.) (37 Mt). La plupart des réserves de chromite se trouvent en Afrique et notamment en Afrique du Sud (959 Mt) et au Zimbabwe (141 Mt) (Matières premières Minérales, 1994).

Tableau I. 1 : Ordre d'abondance des éléments dont la teneur est supérieure à 10 grammes/tonne dans la croûte terrestre (mentionné par Perrin R. et Scharff J.P., 1993).

Élément	Teneur, g/t	Élément	Teneur, g/t	Élément	Teneur, g/t
Oxygène	455 000	Fluor	544	Cuivre	68
Silicium	272 000	Baryum	390	Cérium	66
Aluminium	83 000	Strontium	384	Néodyme	40
Fer	62 000	Soufre	340	Lanthane	35
Calcium	46 600	Carbone	180	Yttrium	31
Magnésium	27 640	Zirconium	162	Cobalt	29
Sodium	22 700	Vanadium	136	Scandium	25
Potassium	18 400	Chlore	126	Niobium	20
Titane	6 320	Chrome	122	Azote	19
Hydrogène	1 520	Nickel	99	Gallium	19
Phosphore	1 120	Rubidium	78	Lithium	18
Manganèse	1 060	Zinc	76	Plomb	13

Tableau I. 2 : Principaux minéraux de cuivre (d'après Thiriart J., Guébels A. et Troch P., 1981).

Nom du minéral	Formule	Cu, % poids
Chalcopyrite	CuFeS_2	34,5
Bornite	Cu_5FeS_4	63,3
Chalcosite	Cu_2S	79,8
Covellite	CuS	66,4
Tétrahédrite	$3 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	46,7
Enargite	$3 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$	48,3
Malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	57,4
Pseudo-malachite	$\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$	56,6
Azurite	$2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	55,3
Cuprite	Cu_2O	88,8
Chrysocolle	$\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	36,1



* Million tonnes métriques

Figure I. 1 : Répartition des réserves mondiales de cuivre et de chrome par continent (Source : Matières premières Minérales, 1994).

I. 3. Production de cuivre et de chrome :

La production minière et la consommation de cuivre métal entre 1960 et 1992 sont données dans la figure I. 2. Cette figure montre que la consommation de cuivre raffiné est supérieure à celle de la production minière. Cela est dû au recyclage du cuivre contenu dans les déchets. La production mondiale de chrome (Cr_2O_3) entre 1960 et 1992 est donnée dans la figure I. 3.

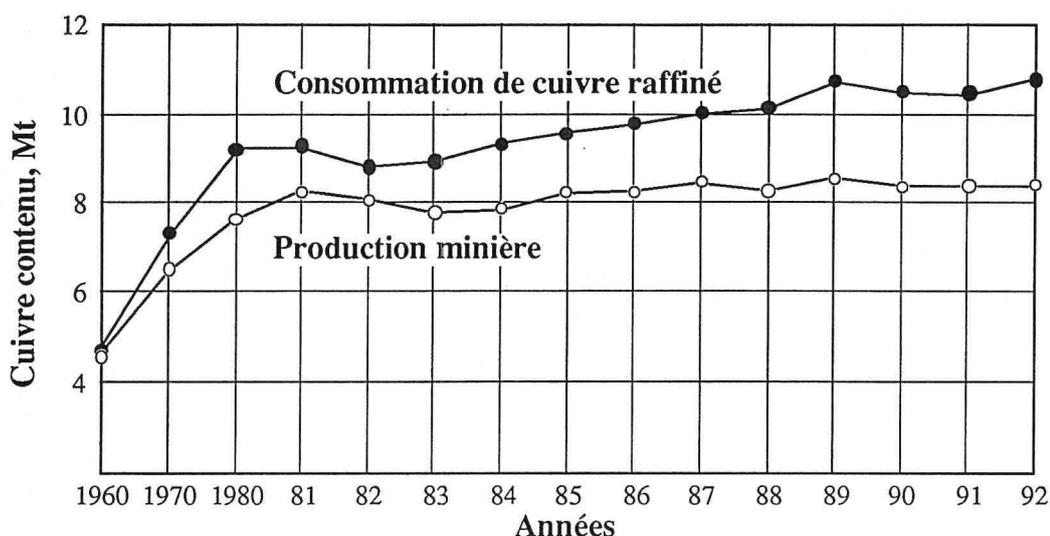


Figure I. 2 : Production minière et consommation de cuivre à l'échelle mondiale (Source: Matières Premières Minérales, 1994).

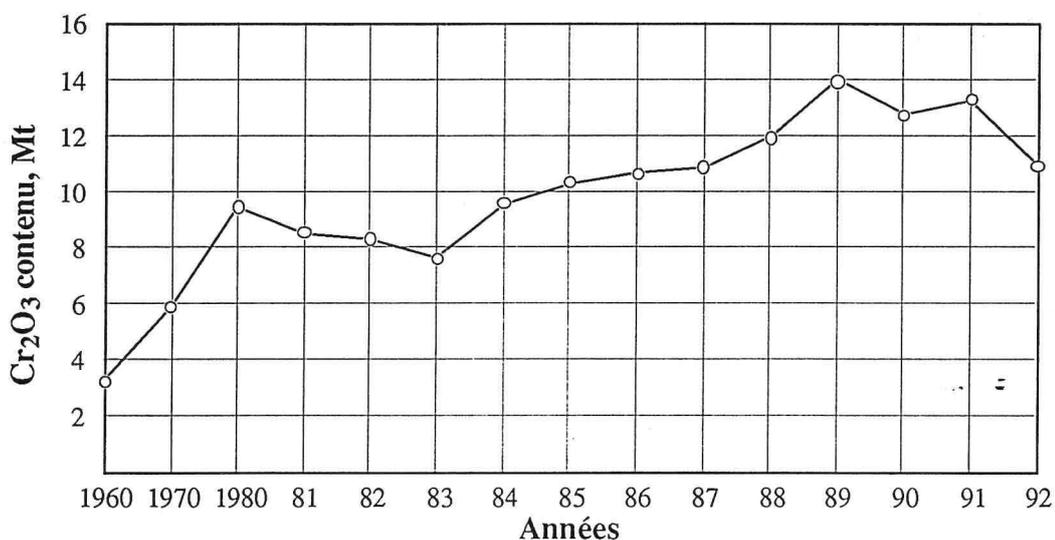


Figure I. 3 : Production minière de chrome (Cr_2O_3) à l'échelle mondiale (Source: Matières Premières Minérales, 1994).

Le bilan mondial des réserves, de la production minière et de la fabrication de cuivre et de chrome (ferrochrome) en 1992, par zone géopolitique, est donné dans la figure I. 4. Ces indices ont été groupés pour les Pays Industriels à Économie de Marché (PIEM), les Pays en Voie de Développement (PVD) et les Pays à Économie Planifiée. (PEP). Comme le montre cette figure, les réserves et la production minière de cuivre se sont concentrées dans les PVD, tandis que plus de 53 % de cuivre raffiné sont réalisés en PIEM. Les réserves et la production minière de chromite aussi bien que la production de ferrochrome se situent essentiellement dans les PIEM.

La production des minerais de ces éléments et celle des métaux respectifs par zone géopolitique et par pays en 1991 et 1992 sont groupées dans l'annexe 1 (tableaux A 1. 1 et A 1. 2).

Ces tableaux montrent qu'environ 49 % de la production minière de cuivre en 1992 se situe dans trois pays : Chili (21 %), États-Unis (19 %) et U.R.S.S. (ex-) (9 %). Environ 71 % de la production minière de chrome en 1992 provenait de trois pays et notamment d'U.R.S.S. (ex-) (32 %), d'Afrique du Sud (30 %) et de Turquie (9 %).

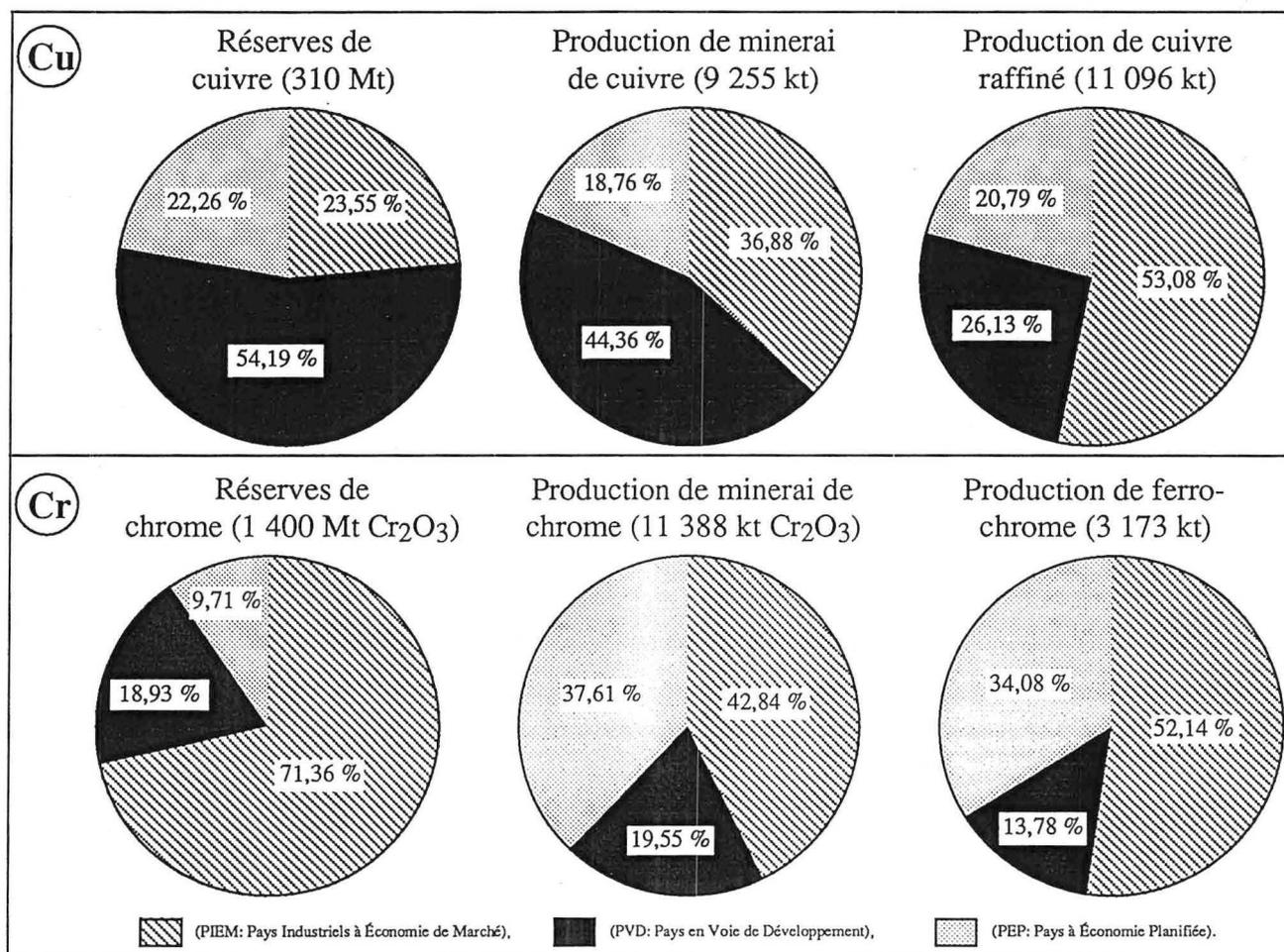


Figure I. 4 : Bilan mondial par zone géopolitique des réserves, de la production minière et des métaux (Cu, Fe-Cr) en 1992. (Source : Matières premières Minérales, 1994).

I. 4. Marché du cuivre et du chrome :

L'évolution des prix moyens de cuivre HG (high grade = 99,9935 % Cu) sur le marché de LME (London Metal Exchange) pour la période 1980-1992 est tracée dans la figure I. 5. Les prix moyens de cuivre ont été assez bas à partir de 1980 et jusqu'à 1986. Les troubles politiques et la prise de contrôle par les gouvernements, d'une importante partie de la production de cuivre (Chili, Pérou, Zaïre, Zambie) peuvent être à l'origine de ce phénomène. L'arrivée massive des métaux non ferreux (y compris le cuivre) de l'ex-U.R.S.S. peut expliquer la baisse des prix du cuivre après 1989. D'après Prades F. (1994), le monde des métaux non ferreux est en pleine effervescence. Traditionnellement importateurs, les pays de l'Est sont devenus exportateurs. Cet auteur mentionne des prix très bas, des stocks accrus et des cours à la baisse. La conséquence de cette baisse des prix du cuivre est une forte augmentation des stocks de ce métal au LME.

Le prix de la chromite dépend de la destination de cette matière première (métallurgie, chimie, réfractaire ou fonderie). La teneur en Cr₂O₃ et le rapport Cr/Fe sont les paramètres les plus importants définissant les prix de la chromite destinée à la métallurgie du ferrochrome. La figure I. 6 montre l'évolution du prix de la chromite de Turquie contenant au moins 48 % Cr₂O₃ et caractérisée par un rapport Cr/Fe = 3.

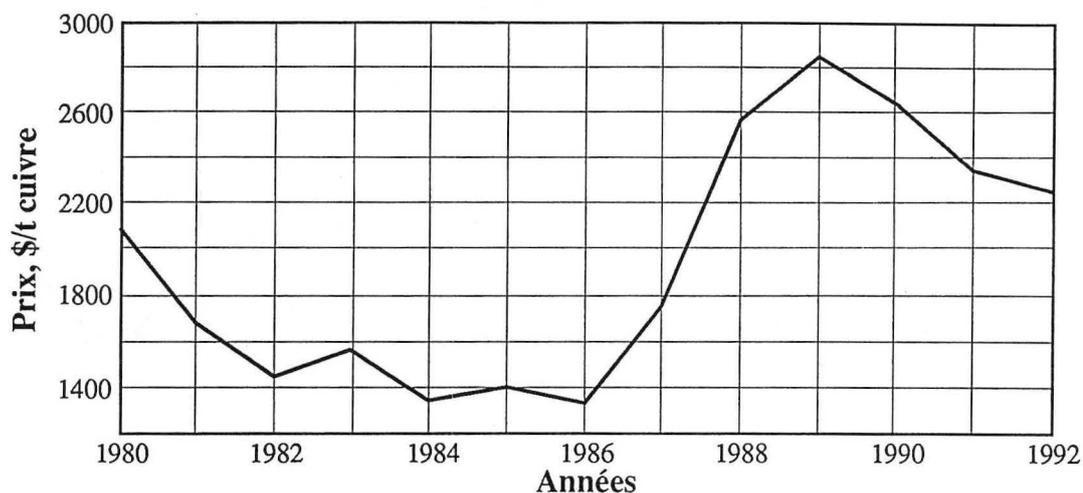


Figure I. 5 : Évolution du prix du cuivre entre 1980 et 1992
(Source: Matières Premières Minérales, 1994).

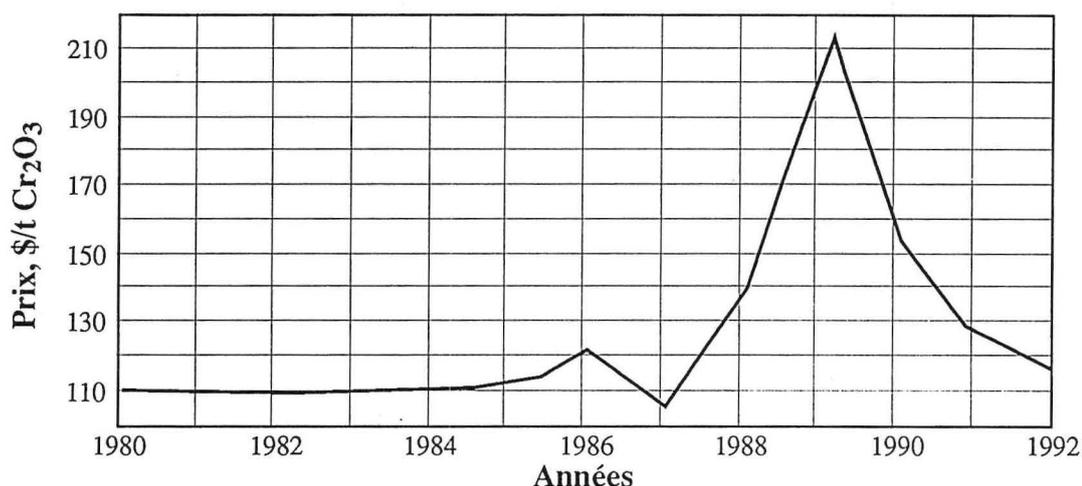


Figure I. 6 : Évolution du prix d'un minerai de chromite pour la métallurgie entre 1980 et 1992 (Source: Matières Premières Minérales, 1994).

I. 5. Utilisation du cuivre et du chrome :

La figure I. 7 montre les secteurs de l'utilisation de ces éléments. De nombreuses industries utilisent le cuivre en raison de ses propriétés appréciées comme la conductivité électrique et thermique, la ductilité, la résistance à la corrosion, l'aptitude à recevoir des revêtements divers. Environ 42 % de cuivre sont utilisés dans les constructions électriques. Le deuxième secteur de consommation de cuivre est le bâtiment, où des usages en toitures lui offrent de nouvelles opportunités.

Le plus grand secteur de la consommation de chrome est la métallurgie de fabrication des aciers inoxydables. Elle utilise le chrome sous forme d'alliages de ferrochrome. Les usages chimiques du chrome ont des applications très variées, surtout comme pigments, mordants et teintures des textiles, tannage des cuirs, oxydants et catalyseurs des huiles, des graisses etc.

I. 6. Métallurgie extractive du cuivre et du ferrochrome :

I. 6. 1. Cuivre :

Deux méthodes métallurgiques sont utilisées pour la fabrication de cuivre. La pyrométallurgie qui met en œuvre l'action des hautes températures et l'hydrométallurgie, qui combine l'attaque par l'acide sulfurique pour dissoudre le cuivre et l'électrolyse pour précipiter celui-ci à l'état métallique très pur (Thiriart J., et coll. 1981).

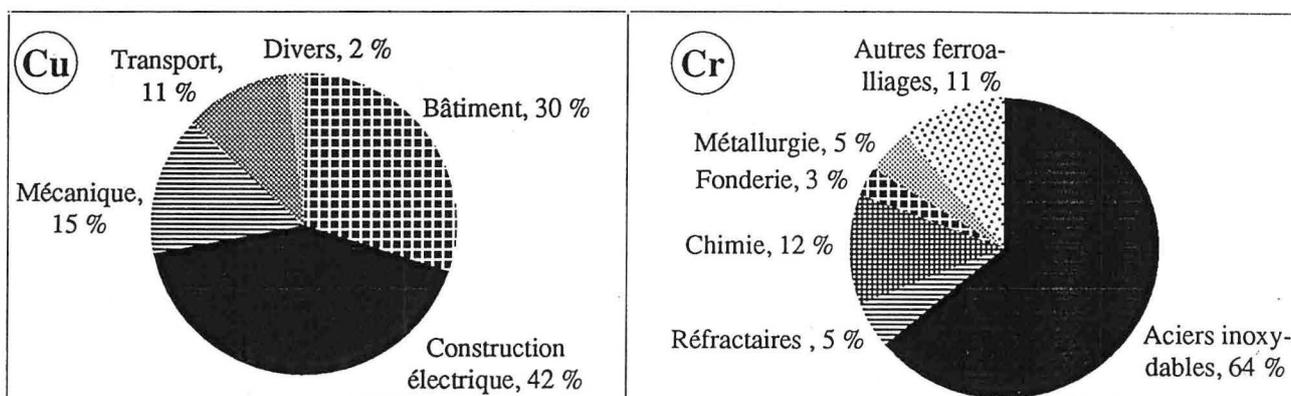


Figure I. 7 : Secteurs d'utilisation du cuivre et du chrome
(Source: Matières Premières Minérales, 1994).

Trois étapes fondamentales peuvent se rencontrer au cours des opérations de la métallurgie extractive du cuivre par voie thermique :

1. le grillage, au cours duquel la matière est tantôt laissée entièrement à l'état solide, tantôt fondue, mais seulement aux limites des grains pour en obtenir leur agglomération. La fabrication de SO_2 est un des inconvénients de cette étape des traitements de sulfures de cuivre. Différents types de grillages sont connus tels que la désulfuration, le grillage épurant et agglomérant,
2. la fusion, au cours de laquelle tous les composants de la charge sont portés à une température suffisante pour passer à l'état liquide (1100 à 1200 °C). Au cours de la fusion, deux phases liquides se séparent généralement. L'une, la scorie contenant les éléments de la gangue et les oxydes à rejeter, et l'autre, la matte composée de Cu_2S et accompagnée d'une quantité plus ou moins importante de FeS , ainsi que des sulfures de métaux secondaires tels que le nickel, le cobalt, le plomb ou le zinc. L'oxydation des sulfures est accompagnée d'un dégagement de gaz de combustion et/ou de gaz de réaction (SO_2) dont le traitement constituera un problème essentiel.
3. la purification de la matte suivie de sa conversion qui sont nécessaires pour obtenir le cuivre métal sous forme non raffinée, ou cuivre blister contenant 98 à 99 % Cu . D'autres opérations sont nécessaires pour obtenir du cuivre de haute pureté comme l'affinage au feu et le raffinage électrolytique. Tout comme dans les étapes précédentes, la formation de SO_2 accompagne l'obtention du cuivre blister.

Ces étapes de traitement pyrométallurgique des sulfures de cuivre ont été réalisées dans des fours séparés. La pyrométallurgie moderne de cuivre diminue le nombre de fours des opérations citées plus haut. On peut citer les procédés Flash-Smelting Outokumpu, Flash-Smelting INCO, Mitsubishi et Noranda.

L'hydrométallurgie est généralement utilisée pour le traitement des minerais oxydés de cuivre. En effet, environ 10 à 12 % de la production totale de cuivre sont assurés par la voie humide. Cette méthode a aussi été utilisée pour les traitements des sulfures qui ont subi un grillage sulfatant. Le cuivre mis en solution est ensuite récupéré par cémentation, électrolyse etc.

De nombreux procédés hydrométallurgiques ont été développés concernant la lixiviation des minerais et/ou des concentrés de sulfures par différentes méthodes (oxydation sous pression d'oxygène, électrochimique, par chlorure ferrique et/ou cuivrique etc. Ivanaj S., 1995). Cependant, malgré les études intensives, aucun de ces procédés n'a franchi le stade de l'échelle pilote.

I. 6. 2. Ferrochrome :

Les ferro-alliages, y compris le ferrochrome, peuvent être produits par différentes méthodes. Comme mentionné par Chenevier H. (1988), la carbothermie est la méthode la plus ancienne. Elle reste la plus utilisée.

La carbothermie consiste en la réduction de la chromite par le carbone dans un four électrique. La réduction de l'oxyde de chrome ne conduit pas au chrome mais à un carbure dont la nature dépend essentiellement de la température de réduction et de la proportion du carbone par rapport à l'oxyde. L'oxyde de fer est plus facilement réductible que l'oxyde de chrome. Cependant, du fait de l'étroite liaison entre l'oxyde de fer et l'oxyde de chrome dans le composé de chromite $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, il semble que les oxydes soient réduits simultanément dans le four pour conduire à un carbure mixte du type $(\text{Fe-Cr})_7\text{C}_3$. Le fait que l'oxyde de fer se réduise montre bien que la teneur de chrome dans le ferrochrome dépend du rapport Cr/Fe du minerai et/ou du concentré initial. C'est pour cette raison que le rapport Cr/Fe, à côté de la teneur en Cr_2O_3 , est un indice très important dans le marché de la chromite métallurgique.

La conduite de l'opération de fabrication de ferrochrome dépend de la composition du laitier constitué essentiellement de CaO , MgO , SiO_2 et d' Al_2O_3 . Ainsi, une basicité voisine de l'unité permet d'obtenir un bon rendement en chrome. La température de fusion des laitiers est en moyenne de $1650\text{ }^\circ\text{C}$. La consommation d'énergie varie en fonction de la qualité du minerai et elle est comprise entre 3200 et 4000 kWh par tonne de ferrochrome.

I. 7. Conclusions :

Cette brève étude concernant les généralités sur le cuivre et le chrome révèle les points suivants :

1. actuellement, les sources principales de cuivre sont les sulfures. La chromite est le seul minéral commercial du chrome,
2. les réserves de cuivre et chrome (Cr_2O_3) ont été estimées respectivement à 310 et 1400 millions de tonnes métriques en 1992,
3. la production minière de ces éléments est concentrée dans un nombre limité de pays. Ainsi, environ 71 % de la production mondiale de chromite sont assurés par trois pays,
4. les prix du cuivre ont baissé à partir de 1989, probablement à cause de l'exportation de cet élément par l'ex.-URSS,
5. les constructions électriques représentent le plus grand secteur de la consommation de cuivre. Le principal secteur d'utilisation du chrome est celui des aciers inoxydables,
6. le cuivre est essentiellement produit par les procédés pyrométallurgiques. Le grillage, la fusion et des opérations d'affinage et de raffinage sont inclus dans le schéma d'obtention de cuivre de haute pureté. Le grillage et la fusion de matte sont réalisés à des températures assez élevées. Ces opérations sont accompagnées du dégagement de SO_2 qui pourra se transformer en H_2SO_4 ,
7. la fabrication de ferrochrome est réalisée par la réduction de la chromite à hautes températures. La teneur en chrome du ferrochrome dépend fortement du rapport Cr/Fe de la charge.

CHAPITRE II

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II. 1. Généralités :

L'étude bibliographique concernant ce travail est focalisée surtout sur :

1. la chloruration des sulfures, essentiellement de CuFeS_2 , Cu_2S , CuS , PbS , ZnS et FeS_2 ,
2. la chloruration des constituants et des concentrés de chromite par différents donneurs de chlore,
3. l'utilité des chlorures de fer et de soufre,
4. la formation des composés chlorurés gazeux de métaux 'CCGM'.

II. 2. Chloruration des sulfures :

II. 2. 1. Chalcopyrite :

La chloruration de la chalcopyrite par différents réactifs a fait l'objet de plusieurs études. Ainsi, Donaldson J.G. et Kershner K.K. (1962) explorent la chloruration de CuFeS_2 de différentes tranches granulométriques par Cl_2 entre 25 et 300 °C dans un montage horizontal en fonction du temps de réaction. Ils observent que la chloruration intensive de CuFeS_2 , en formant les chlorures de cuivre et de fer, commence à 150 °C. Le temps nécessaire pour atteindre la chloruration maximale, à chaque température étudiée par ces auteurs, est de 45 minutes et la chloruration de cuivre et de fer est plus élevée dans les tranches fines. La chloruration est quasi complète à des températures voisines de 250 °C.

Landsberg A. et coll. (1975) étudient au moyen de l'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) la chloruration de CuFeS_2 dans $\text{Cl}_2 + \text{Ar}$ entre 25 et 300 °C. Ils observent qu'entre 25 et 100 °C, le poids d'échantillon augmente et la courbe des pertes de poids 'P.P.' obéit à la cinétique parabolique. L'énergie d'activation apparente ' E_a ' trouvée par ces auteurs est d'environ 35,6 kJ/mol entre 25 et 100 °C. Ils signalent la formation à 200 °C d'une couche de produits de réaction. C'est à 300 °C que la réaction devient exothermique aboutissant à une perte de poids immédiate. Ces auteurs concluent que le soufre, le fer et le cuivre se chlorurent facilement, mais le taux de chloruration dépend de l'élimination des produits par la vaporisation. Ils suggèrent que la diffusion à travers les couches de produits est l'étape limitante du processus.

Ces mêmes auteurs traitent la chalcopyrite par le mélange $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Ar}$ contenant 2,5 à 5,7 % de S_2Cl_2 . Ils constatent que l'échantillon de CuFeS_2 prend du poids entre 100 et 400 °C avec une vitesse maximale de 0,05 g/h·cm² à 375 °C. A 400 °C et au-dessus, les pertes de poids se produisent et le taux de réaction croît rapidement avec la température.

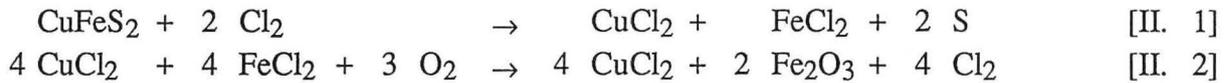
La chloruration de CuFeS_2 par Cl_2 , S_2Cl_2 et Fe_2Cl_6 en montée continue de température jusqu'à 1000 °C est étudiée par Titi-Manyaka R. et Iwasaki I. (1976). Ils mentionnent que l'allure de la courbe d'ATG de CuFeS_2 ressemble à celle des sulfures de fer avec Cl_2 jusqu'à 300 °C, à celle de Cu_2S avec Fe_2Cl_6 jusqu'à 370 °C et à celle du mélange de Cu_2S et de la pyrite dans Cl_2 pour des températures supérieures à 370 °C (voir le travail de ces auteurs pour les composés respectifs).

Le comportement de CuFeS_2 avec S_2Cl_2 est similaire à celui de CuFeS_2 dans Cl_2 à l'exception que la vapeur du soufre peut maintenir FeCl_2 relativement stable entre 250 et 420 °C.

La courbe d'ATG de CuFeS_2 avec Fe_2Cl_6 est parallèle à celles de la chloruration de sulfures de fer par Fe_2Cl_6 avec les modifications dues probablement à la décomposition de la chalcopyrite en bornite et pyrrhotite à 750 °C et à l'interaction entre CuCl et Fe_2Cl_6 , comme suggèrent ces auteurs.

Olsen R.S. et coll. (1973) font réagir des boulettes de chalcopryrite avec le chlore dans un réacteur vertical entre 550 et 650 °C. Ils suggèrent qu'en absence d'excès de chlore, la chalcopryrite réagit avec le chlore pour former CuCl₂, FeCl₂, et du soufre (réaction II. 1).

Environ 99 % du soufre de la chalcopryrite sont distillés en haut du réacteur. Les chlorures de cuivre et de fer (réaction II. 1) sont traités avec de l'oxygène entre 800 et 900 °C. Plus de 80 % des chlorures de fer sont convertis en oxydes, tandis que les chlorures de cuivre restent intacts vis-à-vis de l'oxygène (réaction II. 2). Ce travail consiste aussi à récupérer le cuivre par électrolyse en employant une cellule à diaphragme.

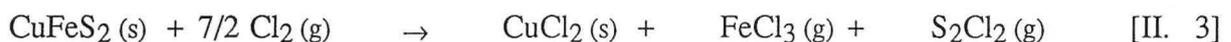


Habashi F. (1974) réalise la chloruration d'un concentré de chalcopryrite par Cl₂ dans un réacteur horizontal entre 100 et 500 °C. Il récupère trois produits essentiels de réaction et il les identifie par l'analyse chimique comme S₂Cl₂, FeCl₃ et CuCl₂. Les résultats concernant la chloruration de 2 grammes de chalcopryrite pendant une heure sont les suivants :

1. à 100 °C, 56,9 % de soufre de la charge sont volatilisés, tandis que le cuivre et le fer se trouvent dans le résidu de chloruration. Environ, 60 % de cuivre et 51,2 % de fer du résidu sont convertis en chlorures solubles dans l'eau,
2. à 200 °C, 96,7 et 4,5 % respectivement du soufre et du fer de la charge ont été volatilisés. Le cuivre n'est pas volatilisé et le résidu contient 88,0 % du cuivre et 88,5 % du fer sous forme de chlorures solubles dans l'eau,
3. à 300 °C, 97,1 % de soufre et 95,4 % de fer de l'échantillon ont été volatilisés avec des traces de cuivre. Environ, 99,8 % de cuivre du résidu sont solubles dans l'eau,
4. à 400 °C, le cuivre commence à se volatiliser et une quantité de cuivre du résidu devient insoluble dans l'eau. Ceci est probablement dû à la décomposition de CuCl₂ en CuCl. La chloruration à 500 °C conduit à une vaporisation plus importante de cuivre et à une quantité de cuivre du résidu insoluble dans l'eau plus élevée.

Cet auteur confirme que la quantité de soufre converti en sulfate est négligeable, et que le rapport Cu/Fe, de la solution de lixivation du résidu de chloruration à 300 °C, est de 56. Cette solution est convenable à électrolyser afin de récupérer le cuivre et de recycler une partie du chlore.

Le même auteur teste la chloruration de 100 grammes de boulettes de ce concentré à 300 °C pendant 1,5 heures. Il observe que la réaction est exothermique et il trouve que 1,35 % de cuivre est volatilisé avec FeCl₃. L'action du chlore sur la chalcopryrite est décrite comme la suivante :



La solution de la lixivation du résidu de la chalcopryrite, traité à 900 °C par HCl pendant une heure, ne contient que des traces de Cu et de Fe. L'analyse par DRX du résidu traité révèle la présence d'une chalcopryrite de transition, conclut cet auteur.

Yee D.H. et coll. (1977) ont étudié la chloruration des boulettes du concentré de chalcopryrite par Cl₂+N₂ entre 550 et 750 °C dans des réacteurs verticaux constitués de verre et/ou de matériaux réfractaires. Leurs résultats montrent que plus de 96 % de CuFeS₂ sont convertis en chlorures de cuivre et de fer et en soufre élémentaire. Ce dernier est filtré et la pureté du soufre obtenu est supérieure à 99 %. Ces auteurs remarquent que les valences des chlorures dépendent de la température et de la vitesse des gaz. De plus, la chloruration à des hautes températures combinée avec l'augmentation de débit des gaz provoquent la volatilisation des métaux avec le soufre élémentaire. Ils concluent que le réacteur en alumine réfractaire possède la meilleure résistance vis-à-vis des chlorures fondus et du soufre élémentaire dans une atmosphère de chlore.

Ces auteurs citent aussi le procédé proposé par le 'U.S. Bureau of Mines' concernant l'extraction de cuivre à partir de la chalcopirite. Ce procédé, schématisé dans la figure II. 1, est constitué essentiellement de trois étapes :

1. CuFeS_2 réagit avec Cl_2 à des températures supérieures au point d'ébullition du soufre, dans un réacteur vertical, pour former les chlorures de métaux et le soufre élémentaire (réaction II. 4). Le soufre est distillé, alors que les chlorures fondus coulent du fond du réacteur,
2. les chlorures mélangés sont pulvérisés et traités avec l'oxygène. Les chlorures de fer sont oxydés (réactions II. 5 et II. 6), tandis que les chlorures de cuivre ne sont pas affectés par l'oxygène. Le chlore résultant de ces réactions est récupéré et recyclé dans la première étape,
3. La solution de chlorures de cuivre est électrolysée en produisant le cuivre élémentaire et le chlore (réactions II. 7 et II. 8). De nouveau, le chlore obtenu est recyclé dans l'étape de chloruration de la chalcopirite.

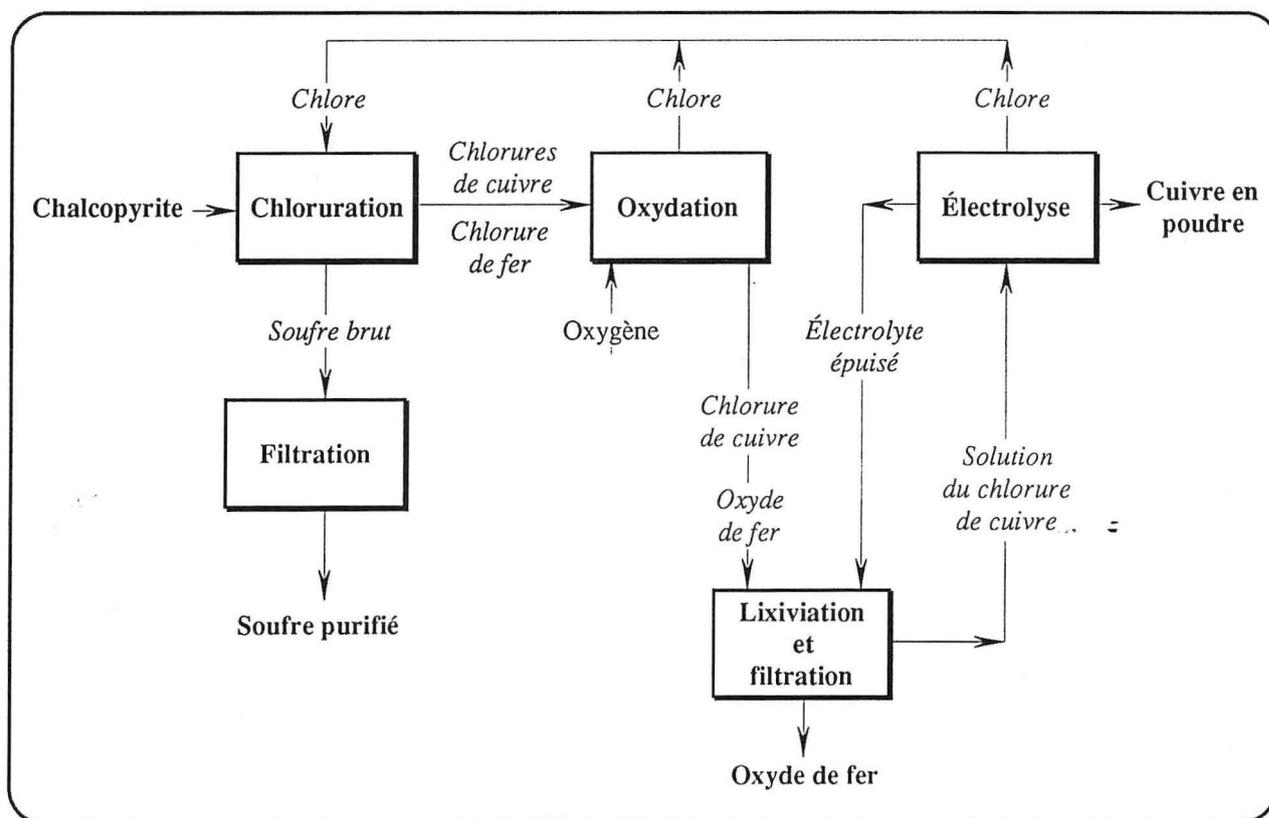
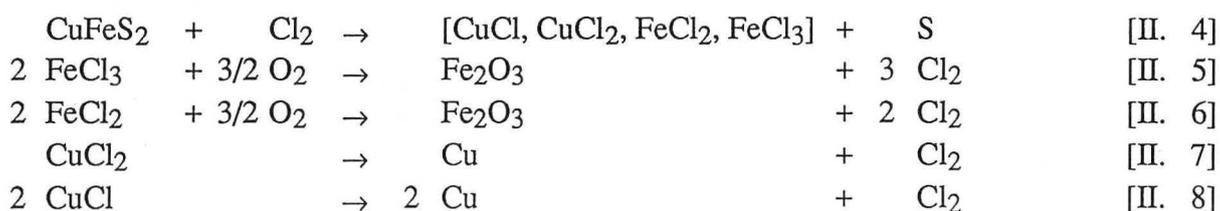
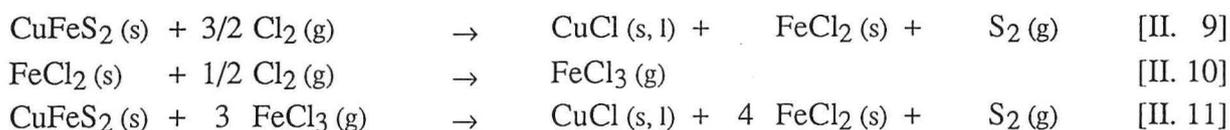


Figure II. 1 : Procédé de chloruration pour l'extraction de cuivre à partir de la chalcopirite (mentionné par Yee D.H. et coll., 1977).

Kumar M.L. et coll. (1985) ont réalisé la chloruration d'un concentré de CuFeS_2 en poudre par $\text{Cl}_2 + \text{N}_2$, entre 400 et 500 °C, en employant l'analyse thermogravimétrique. D'après ces auteurs, les étapes de la chloruration de la chalcopirite sont décrites selon les réactions suivantes :



Pour atteindre la chloruration complète de la chalcopirite et la volatilisation entière de FeCl_3 et du soufre à $500\text{ }^\circ\text{C}$, des temps de 40 et 60 secondes sont nécessaires en utilisant un mélange réactif contenant respectivement 100 et 33 % de Cl_2 dans les conditions de cette étude.

Ces auteurs étudient aussi la chloruration des boulettes du même concentré par Cl_2+N_2 entre 400 et $550\text{ }^\circ\text{C}$. Ils observent que le temps nécessaire à la chloruration complète des boulettes est largement supérieur à celui pour le concentré en poudre. Ils suggèrent que la chloruration des boulettes de chalcopirite par le chlore fait partie des réactions topochimiques.

La figure II. 2 décrit le schéma d'extraction du cuivre et du fer de la chalcopirite par la chloruration, proposé par ces chercheurs. Ils calculent une énergie d'environ 1780 kWh/tonne de cuivre cathodique, ce qui représente la moitié de la consommation énergétique des procédés conventionnels hydrométallurgiques.

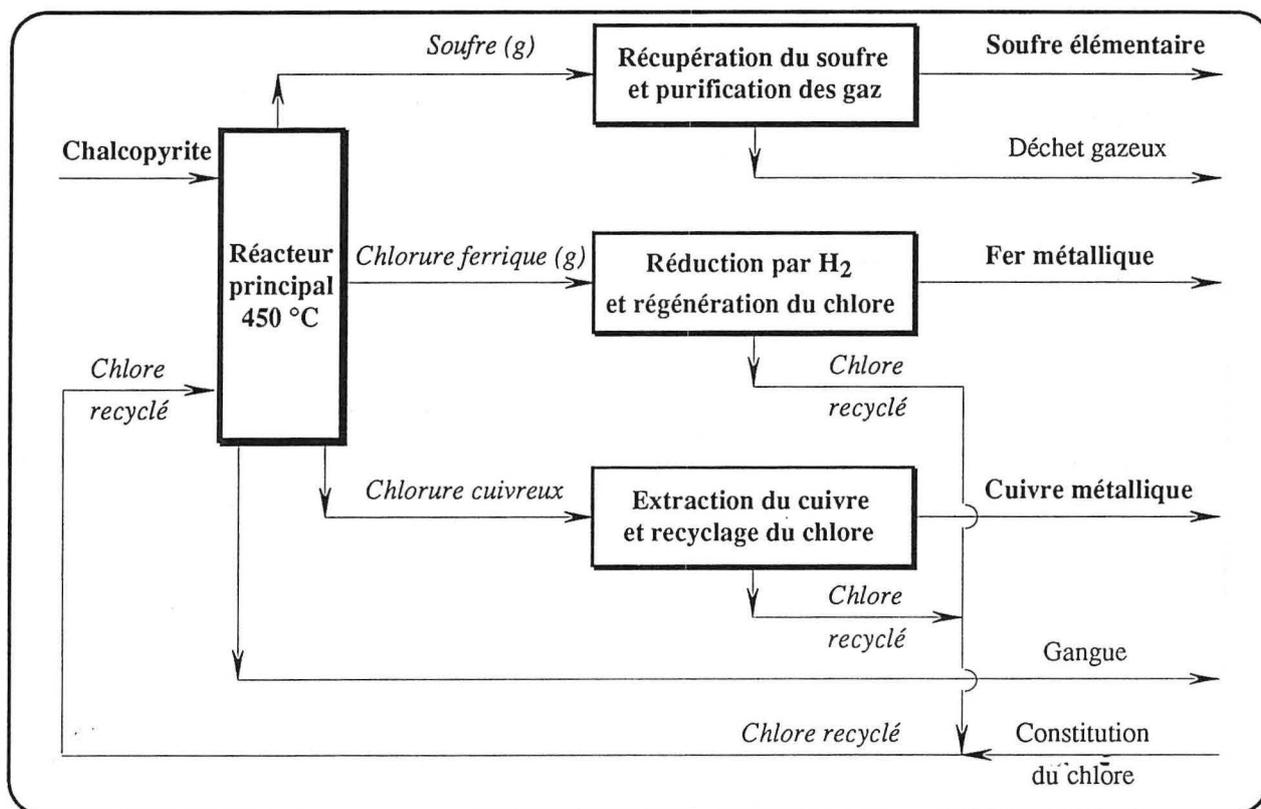


Figure II. 2 : Schéma pour l'extraction du cuivre et du fer de la chalcopirite par la chloruration (Kumar M.L. et coll. 1985).

Dans un autre article, Kumar M.L. et coll. (1987), étudient la cinétique de la chloruration de la chalcopirite en poudre entre 400 et $500\text{ }^\circ\text{C}$. Ils fournissent un modèle mathématique de la chloruration consistant en l'étude de l'influence de la température et de la pression du chlore sur la vitesse de chloruration. La chloruration de CuFeS_2 est représentée en trois étapes décrites par les réactions II. 9 à II. 11. La constante de vitesse de la réaction II. 9 est d'ordre 1 par rapport à Cl_2 à $500\text{ }^\circ\text{C}$, tandis que celle de la réaction II. 10 est d'ordre 0,5 par rapport à Cl_2 à la même température. La constante de vitesse de la chloruration de CuFeS_2 par le chlorure ferrique (réaction II. 11) ne dépend pas de la concentration du chlore. L'énergie d'activation pour la réaction II. 9 est d'environ $2,1\text{ kJ/mol}$, alors que les réactions II. 10 et II. 11 sont caractérisées par une énergie d'activation de $10,5\text{ kJ/mol}$. Ces auteurs suggèrent que la faible valeur de E_a peut être due à la nature exothermique des réactions de la chloruration de CuFeS_2 . Cela affecte le taux de réaction et la structure des produits. En outre, ils mentionnent que l'adsorption du chlore sur la chalcopirite pourrait être le processus régulateur.

Le brevet américain N° 4 576 812 (von Hahn Hardwin E.A., 1986) vise la chloruration de la chalcoppyrite par FeCl₃. Ainsi, 10 grammes du concentré de chalcoppyrite sont mélangés avec 37,55 grammes de FeCl₃. Le mélange est chauffé en absence d'air depuis la température ambiante jusqu'à 240 °C pendant 10 minutes. L'auteur confirme que 90,6 % de cuivre et 84,7 % de fer sont solubles dans l'eau acidifiée. De plus, il observe la présence de soufre dans le solide traité. La réaction de la chalcoppyrite avec FeCl₃ est décrite par l'équation suivante :



Jena P.K et Brocchi E.A. (1992) réalisent la chloruration d'un concentré de chalcoppyrite par Cl₂ entre 350 et 450 °C. Ils observent que le taux de chloruration de cuivre à partir de CuFeS₂, pour un temps de réaction de 20 minutes, est de 69 et 100 % respectivement à 350 et 400 °C, alors qu'à 450 °C, tout le cuivre est chloruré en 8 minutes. Une énergie d'activation d'environ 25,5 kJ/mol, entre 350 et 450 °C, est calculée par ces auteurs, tandis que le taux de chloruration de cuivre à 400 °C est presque indépendant de la pression de chlore pour PCl₂ > 0,41 bar. Ils supposent qu'un complexe adsorbé CuS-Cl₂ se forme et que la décomposition de ce complexe en CuCl₂ et S est l'étape limitante de la chloruration.

Le tableau II. 1 résume les résultats les plus intéressants de l'étude bibliographique concernant la chloruration de la chalcoppyrite.

Tableau II. 1 : Résumé des travaux sur la chloruration de CuFeS₂.

Réactif	Montage	T, °C	Observations	R*
Cl ₂	Horizontal	25-300	Chloruration intensive à partir de 150 °C. Chloruration complète à environ 250 °C pendant 45 minutes.	1
Cl ₂	ATG**	25-300	E _a ≈ 35,6 kJ/mol entre 25 et 100 °C. Couche de produits à 200 °C. Réaction exothermique à 300 °C.	2
Cl ₂	ATG	25-1000	Gains de poids à T < 500 °C. Réaction complète à T < 800 °C	3
Cl ₂	Vertical	550-650	99 % de S récupérés. FeCl ₃ oxydé par O ₂ . Cuivre obtenu par l'électrolyse de la solution de CuCl ₂ .	4
Cl ₂	Horizontal	100-500	A 300 °C: 97,1 % de S et 95,4 % de Fe volatilisés, 99,8 % de Cu du résidu solubles dans l'eau. Réaction exothermique.	5
Cl ₂	Vertical	550-750	96 % de CuFeS ₂ convertis en chlorures de cuivre et de fer et en soufre élémentaire. Pureté de soufre d'environ 99 %.	6
Cl ₂	ATG	400-550	Réaction rapide, produits de réaction : CuCl, FeCl ₃ et soufre. Réaction topochemique entre les boulettes et le Cl ₂ . Environ 1780 kWh/tonne cuivre cathodique.	7
Cl ₂	ATG	400-500	E _a = 2,1 kJ/mol. Réaction d'ordre 1 par rapport à Cl ₂	8
Cl ₂	Horizontal	350-450	E _a = 25,5 kJ/mol. Formation d'un complexe adsorbé CuS-Cl ₂ .	9
S ₂ Cl ₂	Horizontal	110 à > 400	Gains de poids jusqu'à 400 °C. Pertes de poids à T ≥ 400 et le taux de réaction croît avec la température.	2
S ₂ Cl ₂	ATG	25-1000	Comportement similaire à celui observé dans Cl ₂ .	3
HCl	Horizontal	900	Résidu constitué d'une chalcoppyrite de transition	5
FeCl ₃	ATG	25-1000	Début de réaction ≈ 300 °C. Décomposition de CuFeS ₂ à ≈ 750 °C et interaction de CuCl avec Fe ₂ Cl ₆ .	3
FeCl ₃		25-240	90,6 % de Cu et 84,7 % de Fe soluble dans l'eau. Récupération de soufre élémentaire.	10

* Références : 1. Donaldson J.G. et Kershner K.K. (1962), 2. Landsberg A. et coll. (1975), 3. Titi-Manyaka R. et Iwasaki I. (1976), 4. Olsen R.S. et coll. (1973), 5. Habashi F. (1974), 6. Yee D.H. et coll. (1977), 7. Kumar M.L. et coll. (1985), 8. Kumar M.L. et coll. (1987), 9. Jena P.K. et Brocchi E.A. (1992), 10. von Hahn Hardwin E.A. (1986).

** Analyse ThermoGravimétrique,

• Énergie d'activation apparente.

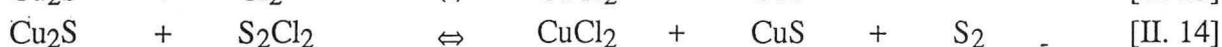
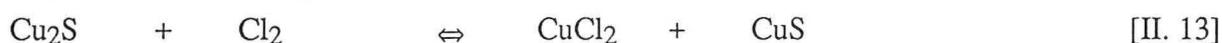
II. 2. 2. Chalcosite et covellite :

Kershner K.K. et Donaldson J.G. (1961) font la chloruration des différentes tranches granulométriques de la chalcosite dans un montage horizontal entre 25 et 250 °C. Ils mentionnent qu'un temps de 45 minutes est suffisant pour atteindre le taux maximal de chloruration de Cu₂S aux températures étudiées. D'autre part, ils soulignent que la conversion complète du sulfure de cuivre en chlorure de cuivre s'effectue entre 200 et 250 °C et dépend de la taille des tranches utilisées. Ils confirment qu'une couche de chlorure de cuivre se forme empêchant la suite de la réaction au-dessous de 150 °C. La chloruration de Cu₂S synthétisée est presque similaire à celle de la chalcosite.

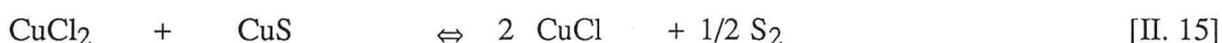
Ces mêmes auteurs (Donaldson J.G. et Kershner K.K., 1962) étudient la chloruration par Cl₂ de la covellite et de CuS synthétique, de différentes tranches granulométriques, entre 25 et 250 °C, dans un montage horizontal. Ils observent qu'un temps de 2 heures est nécessaire pour atteindre la chloruration maximale à chaque température étudiée. La quasi totalité des échantillons a réagi aux températures voisines de 200 °C.

La cinétique de chloruration des boulettes de Cu₂S synthétique par Cl₂+N₂ entre 100 et 325 °C est étudiée par Ingraham T.R. et Parsons H.W. (1967) en employant l'ATG. Ils observent que le taux de chloruration des boulettes de Cu₂S est rapide au début des expériences et qu'il décroît avec le temps pour des températures inférieures à 250 °C. Ainsi, la chloruration n'est pas complète au bout de 200 heures à 250 °C. D'après ces auteurs, la réaction des boulettes de Cu₂S avec le chlore au-dessus de 250 °C est tellement exothermique que la température des boulettes reste inconnue. Ils calculent une énergie d'activation de 40 ± 2 kJ/mol entre 100 et 220 °C. De plus, ils observent que le taux de chloruration est presque indépendant de PCl₂ pour des teneurs de Cl₂ de 2,5 à 15 % dans le mélange chlorurant. De même, le taux de chloruration est indépendant de la taille des grains dans les boulettes. Ces auteurs soulignent que le taux de chloruration serait contrôlé par le processus qui se déroule dans la couche des produits. Ils suggèrent un mécanisme de réaction constitué de quatre étapes :

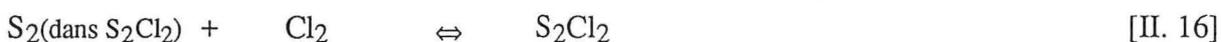
1. la chloruration de Cu₂S, décrite par les réactions II. 13 et II. 14. La réaction la plus probable est II. 14, puisque la chloruration ne dépend pas de la pression de Cl₂,



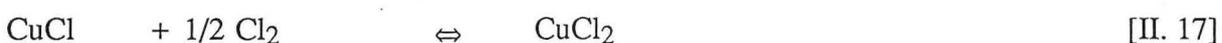
2. la réaction de CuCl₂ avec CuS en formant du soufre (réaction II. 15),



3. la formation du monochlorure de soufre d'après la réaction II. 16. Ces auteurs confirment que le monochlorure de soufre est un bon solvant pour le soufre. Ainsi, S₂Cl₂ peut dissoudre le soufre et par conséquent l'activité de S₂Cl₂ baisse notablement. Bien que la température d'ébullition de S₂Cl₂ soit de 135 °C, ces auteurs confirment que S et S₂Cl₂ coexistent à l'état liquide même à 250 °C. Ainsi, la faible valeur d'énergie d'activation est due à la présence de cette phase liquide,

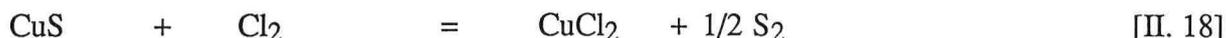


4. la chloruration directe de CuCl selon la réaction II. 17. Cette réaction se produit dès que la couche interne de Cu₂S est épuisée.



Titi-Manyaka R. et Iwasaki I. (1973) suivent la chloruration par le chlore de la chalcosite et de la covellite en montée continue de température entre 25 et 1000 °C. La chloruration de Cu₂S aboutit à la formation de CuCl jusqu'à 400 °C. La formation de S₂Cl₂ & S₂ et leur volatilisation se

superposent à la chloruration de ce solide. Le comportement de Cu_2S dans le chlore, au-dessus de $400\text{ }^\circ\text{C}$, se traduit par la formation de CuCl_2 , par sa décomposition en CuCl à $537\text{ }^\circ\text{C}$ suivie de la volatilisation de chlorure cuivreux. La chloruration de CuS par Cl_2 aboutit à la formation de CuCl_2 (réaction II. 18) qui se décompose au-dessus de $520\text{ }^\circ\text{C}$ en CuCl .

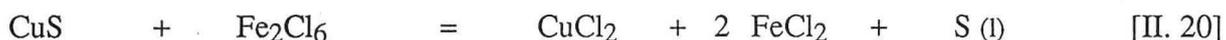


Ces mêmes auteurs font la chloruration de ces solides par HCl en ATG. Ils confirment que HCl semble être presque inerte vis-à-vis de Cu_2S et CuS . Ils mentionnent que CuS se décompose en digénite ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) et en S .

Dans un autre article, Titi-Manyaka R. et Iwasaki I. (1976), étudient la chloruration de Cu_2S et CuS par Cl_2 , S_2Cl_2 et FeCl_3 en montée continue de température. La chloruration de Cu_2S par Cl_2 est caractérisée par la formation de CuCl , de CuCl_2 et de soufre qui se volatilise avec l'accroissement de la température. Le comportement de Cu_2S vis-à-vis de S_2Cl_2 est similaire à celui dans Cl_2 , sauf que la formation de CuCl n'est pas observée. Cu_2S réagit aisément avec Fe_2Cl_6 pour donner CuCl , FeCl_2 et S (réaction II. 19).



D'après ces auteurs, la chloruration de CuS par Cl_2 conduit à la formation de CuCl_2 et de S . La suite de la réaction se distingue par la décomposition de CuCl_2 en CuCl et la volatilisation de ce dernier comme Cu_3Cl_3 . Le soufre est volatilisé sous forme S_2Cl_2 . La réaction de CuS avec S_2Cl_2 est thermodynamiquement défavorable. Seul $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, produit de la décomposition de CuS , réagit avec S_2Cl_2 de la même manière que Cu_2S . La réaction de CuS avec Fe_2Cl_6 génère CuCl_2 , FeCl_2 et S (équation II. 20). Ces auteurs observent un ralentissement de la réaction à $400\text{ }^\circ\text{C}$ en raison de la formation d'une couche de CuCl_2 .

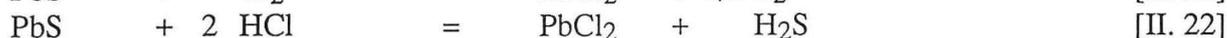
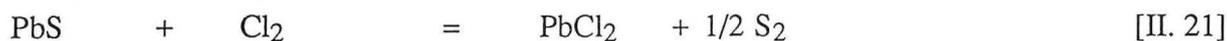


II. 2. 3. Sulfures de plomb et de zinc :

Kershner K.K. et Donaldson J.G. (1961) réalisent la chloruration de la galène et de PbS synthétique par Cl_2 entre 25 et $500\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant un montage horizontal. Ils observent que la chloruration de la galène n'est pas complète à des températures inférieures à $500\text{ }^\circ\text{C}$. Ils expliquent cela par la formation d'une couche de PbCl_2 à la surface de PbS qui isole le sulfure de plomb du contact du chlore. Ils attribuent la baisse du taux de chloruration entre 300 et $400\text{ }^\circ\text{C}$ à la structure cristalline de PbS . Cette anomalie n'est pas observée au cours de la chloruration de PbS synthétique. La chloruration complète est atteinte à $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Ces mêmes auteurs étudient la chloruration de la sphalérite et de ZnS synthétisé, entre 25 et $600\text{ }^\circ\text{C}$. Ils observent qu'un temps de 45 minutes est suffisant pour atteindre le taux maximal de chloruration entre 100 et $600\text{ }^\circ\text{C}$ dans leurs conditions expérimentales. Ils expliquent la diminution du taux de chloruration avec le temps par la formation d'une couche de ZnCl_2 couvrant les particules de ZnS . La chloruration complète de ces solides est atteinte à $600\text{ }^\circ\text{C}$.

La chloruration de PbS et ZnS par Cl_2 et HCl en montée continue de température est étudiée par Titi-Manyaka R. et Iwasaki I. (1973). Ils mentionnent que PbS commence à réagir avec Cl_2 à environ $200\text{ }^\circ\text{C}$. La chloruration de ce solide par HCl est identique à celle par Cl_2 , mais la réaction est plus lente car la chaleur dégagée est moins importante que dans le cas de la chloruration par Cl_2 . Ces auteurs proposent les réactions suivantes (réactions II. 21 et II. 22) pour la chloruration de PbS par Cl_2 et par HCl , respectivement.

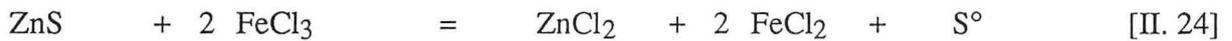
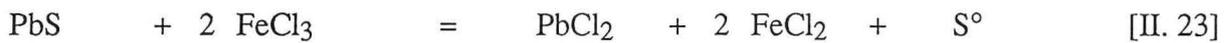


Ces mêmes chercheurs mentionnent que la chloruration de ZnS par Cl₂ débute à 250 °C mais la vitesse de réaction baisse en raison de la fusion de ZnCl₂ (P.f. = 283 °C). La perte de poids au-dessus de 500 °C est due à la volatilisation de ZnCl₂. La réaction de ZnS avec HCl commence à partir de 500 °C. La perte de poids obtenue est attribuée à la formation et à la volatilisation de ZnCl₂, concluent ces auteurs.

Landsberg A. et coll. (1975) ont utilisé l'ATG pour étudier la chloruration de PbS naturel par Cl₂+Ar entre 215 et 550 °C. Ils suggèrent que la chloruration de PbS est compliquée à cause de la fusion de PbCl₂ (P.f. = 501 °C) et à la présence de l'eutectique PbS-PbCl₂ à 453 °C. Ainsi, la chloruration de PbS est contrôlée par la diffusion jusqu'au moins 550 °C. Les résultats de la chloruration de boulettes de PbS synthétique avec S₂Cl₂ montrent des gains de poids de 0,034, 0,033 et 0,096 g/cm².h à 25, 90 et à 120 °C, respectivement. La galène naturelle est dix fois moins réactive que la synthétique vis-à-vis de S₂Cl₂.

La chloruration de ZnS par Cl₂+Ar est étudiée entre 100 et 300 °C par ces mêmes auteurs. Leurs résultats suggèrent que la chloruration de ZnS est rapide en début de réaction et est suivie par un ralentissement. Ceci est expliqué par la formation d'une couche de ZnCl₂ représentant une barrière pour l'avancement de la réaction. La chloruration de ZnS est très sensible à la pression du chlore. Ils mentionnent que, comme dans le cas de PbS, la réactivité de ZnS synthétique vis-à-vis de S₂Cl₂ à 67 et à 136 °C est dix fois supérieure à celle de la blende naturelle.

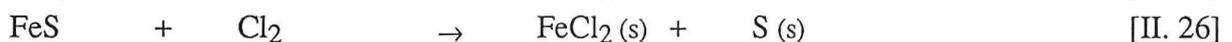
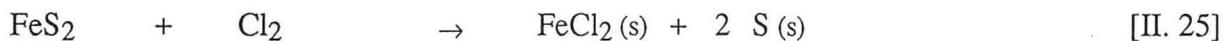
La chloruration d'un concentré de galène (60,6 % Pb et 4,46 Zn comme ZnS et 9,95 % Fe comme pyrrhotite) par FeCl₃ est décrite par le brevet américain N° 4 576 812 (von Hahn Hardwin E.A., 1986). Cet inventeur montre que 99,5 % de Pb et 29 % de Zn sont chlorurés et il trouve le soufre dans le résidu de chloruration. Les réactions de chloruration de la galène et de la blende par FeCl₃ sont les suivantes:



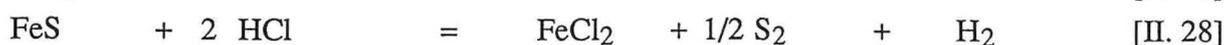
II. 2. 4. Sulfures de fer :

L'action du chlore sur la pyrite et la marcassite est rapportée par Donaldson J.G. et Kershner K.K. (1962). Ils explorent la chloruration de ces solides entre 25 et 300 °C dans un montage horizontal. Leurs résultats montrent qu'un temps de 30 minutes est suffisant pour atteindre la chloruration maximale aux températures étudiées. La quasi totalité de ces solides a été chlorurée entre 200 et 300 °C en fonction de la tranche granulométrique utilisée.

Titi-Manyaka R. et Iwasaki I. (1973) suivent la chloruration de la pyrite, marcassite et de la pyrrhotite par ATG en montée continue de température jusqu'à 1000 °C. Ils utilisent Cl₂ et HCl comme agent chlorurant. Leurs résultats indiquent que ces solides commencent à réagir avec le chlore dès la température ambiante et que l'action du chlore sur ces sulfures est décrite par les réactions II. 25 et II. 26. Ils suggèrent que la formation de FeCl₂ (s) et/ou de FeCl₃ (s) provoque des gains de poids de l'échantillon. Les pertes de poids obtenues au-dessus de 250 °C sont attribuées à la volatilisation du chlorure ferrique.

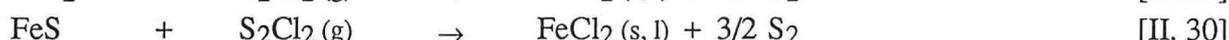
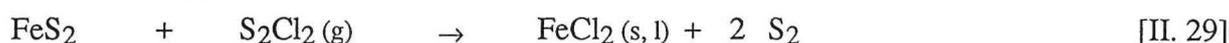


La pyrite et la marcassite se décomposent (réaction II. 27) en pyrrhotite et en soufre avant de commencer à réagir avec HCl à 700 °C. La réaction de la pyrrhotite avec HCl est représentée par l'équation II. 28.

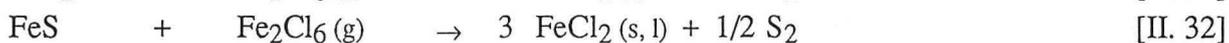
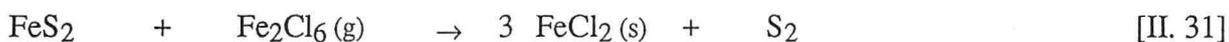


Dans une autre étude, Titi-Manyaka R. et Iwasaki I. (1976) observent la chloruration de la pyrrhotite et de la pyrite par Cl_2 , S_2Cl_2 et Fe_2Cl_6 en employant la même technique expérimentale. Ils suggèrent que S et FeCl_2 , obtenus au cours de la réaction de FeS et de FeS_2 avec Cl_2 , sont volatilisés sous forme S_2Cl_2 et FeCl_3 en raison de la propriété oxydante du chlore.

Les réactions principales de la chloruration des sulfures de fer par S_2Cl_2 sont décrites par les équations II. 29 et II. 30. La chloruration de FeS_2 par S_2Cl_2 n'est pas favorable aux basses températures. Ainsi, la chloruration à des températures supérieures à 300 °C s'effectue par le chlore provenant de la décomposition de S_2Cl_2 . De plus, la vapeur de soufre peut empêcher l'oxydation de FeCl_2 en FeCl_3 , suggèrent ces auteurs.



Les sulfures de fer réagissent avec le chlorure ferrique pour donner du chlorure ferreux et du soufre (réactions II. 31 et II. 32). La formation d'une couche solide de FeCl_2 empêche la suite de la chloruration. Les auteurs mentionnent, qu'aux températures supérieures à la température de fusion de FeCl_2 (P.f. = 678 °C), le chlorure ferrique est soluble dans FeCl_2 aboutissant à une diffusion de chlorure ferrique vers la surface des sulfures. Enfin, les auteurs indiquent qu'une décomposition de FeS_2 en FeS et S est possible à environ 700 °C.



La chloruration de la pyrite par $\text{Cl}_2 + \text{Ar}$ est aussi suivie par Landsberg A. et coll. (1975) à des températures inférieures à 270 °C. Ces auteurs proposent la formation d'une couche de FeCl_3 durant la chloruration de FeS_2 à des températures inférieures à 210 °C. Une énergie d'activation d'environ 66,9 kJ/mol est calculée pour des températures supérieures à 210 °C. Le soufre n'est pas observé comme produit de la réaction. A 235 °C, le taux de chloruration est proportionnel à $(P_{\text{Cl}_2})^2$.

D'après ces auteurs, la réaction de FeS_2 avec S_2Cl_2 est lente au-dessous de 100 °C (< à 0,005 g/h·cm²). Mais à 136 °C, la réaction devient plus importante (0,015 g/h·cm²).

II. 2. 5. Conclusions :

L'étude bibliographique sur la chloruration des sulfures de Cu, Pb, Zn et Fe révèle les points suivants :

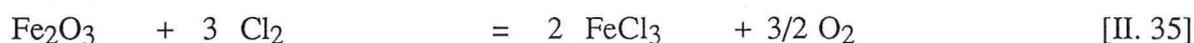
1. la chloruration de la chalcopyrite par Cl_2 est probable à des températures proches de 300 °C générant les chlorures de cuivre, de fer et de soufre et/ou du soufre élémentaire. La chloruration est peu dépendante de la température et elle est exothermique. FeCl_3 et S_2Cl_2 peuvent chlorurer la chalcopyrite. La chloruration de CuFeS_2 par FeCl_3 aboutit à la formation du soufre élémentaire,
2. la chalcosite et la covellite se chlorurent à des températures supérieures à 200 °C en formant des chlorures de cuivre, de soufre et/ou du soufre élémentaire. Le chlorure ferrique et le monochlorure de soufre réagissent avec ces solides,
3. la galène et la blende réagissent avec le chlore pour former PbCl_2 et ZnCl_2 , respectivement. La chloruration complète de ces solides n'est atteinte qu'aux températures où la pression de vapeur de PbCl_2 et ZnCl_2 est importante. HCl et FeCl_3 peuvent chlorurer ces solides,
4. la pyrite, la marcassite et la pyrrhotite se chlorurent facilement par Cl_2 à des températures proches de 300 °C.

II. 3. Chloruration de la chromite :

II. 3. 1. Oxydes de fer :

La recherche bibliographique montre que l'ensemble des publications sur la chloruration des oxydes de fer (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) est important. Ceci est probablement dû à l'abondance de ces oxydes dans un bon nombre de minerais contenant des métaux de valeur.

Okahara Y. et Iwasaki I. (1970) ont réalisé la chloruration de FeO , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 par le chlore en montée continue de température en utilisant l'ATG. Ils observent que la chloruration de la wüstite par Cl_2 débute à basse température et que la réaction est décrite par l'équation II. 33. La magnétite réagit avec le chlore (réaction II. 34) pour donner FeCl_3 et Fe_2O_3 . Ils montrent que Fe_2O_3 est inerte vis-à-vis du chlore au-dessous de 700°C . Au-dessus de cette température, les produits de la réaction de Fe_2O_3 avec Cl_2 (réaction II. 35) sont FeCl_3 et O_2 . La similitude des courbes d'ATG de la wüstite et de la magnétite au-dessus de 270°C , de la magnétite et de l'hématite au-dessus de 450°C , confirment ces réactions.



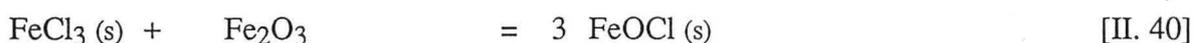
Ces auteurs font aussi réagir Fe_2O_3 avec Cl_2 en présence de charbon. Ils observent que la réaction commence par l'adsorption du chlore sur la surface du charbon, suivie par la formation de chlorures solides de fer qui se volatilisent sous forme FeCl_3 . La chloruration de Fe_2O_3 en isotherme montre que la température affecte peu le taux de la chloruration de Fe_2O_3 , mais elle ne contrôle pas le degré de conversion de FeCl_2 en FeCl_3 . La pression de chlore a une faible influence sur le taux de chloruration, alors que le débit de chlore l'influence fortement. Ces auteurs proposent des réactions intermédiaires de chloruration de Fe_2O_3 par Cl_2+C (réactions II. 36 à II. 38) aboutissant à la réaction totale (II. 39).



Daradimos G. et Kuxmann U. (1971) expérimentent la chloruration de Fe_2O_3 par Cl_2+N_2 et Cl_2+O_2 entre 700 et 900°C dans un montage horizontal. Ils indiquent que la constante d'équilibre de réaction de Fe_2O_3 avec Cl_2 (même réaction que II. 35) s'exprime en fonction de la température selon la relation II. A. Ils trouvent une énergie d'activation d'environ $136,8 \text{ kJ/mol}$ entre 700 et 900°C . Les ordres de réactions par rapport à Cl_2 pour les mélanges Cl_2+N_2 et Cl_2+O_2 à 900°C sont $0,85$ et $2,75$, respectivement.

$$K_p = -14290/T + 9,381 \quad [\text{II. A}]$$

Titi-Manyaka R. et Iwasaki I. (1972) analysent la chloruration des oxydes de fer par Cl_2 , Cl_2+O_2 et HCl à l'aide de l'ATG jusqu'à environ 800°C . Ils constatent que FeO est chloruré rapidement par le chlore en chlorure ferrique, tandis que Fe_3O_4 et Fe_2O_3 sont plus difficiles à être chlorurés. Les réactions de la chloruration des oxydes de fer par Cl_2 sont celles décrites par les équations II. 33 à II. 35. De plus, ces auteurs mentionnent que $\text{FeCl}_3 (\text{s})$ réagit avec Fe_2O_3 (réaction II. 40) pour donner FeOCl qui se décompose à environ 400°C (réaction II. 41).



Ils ont également étudié la chloruration de Fe₂O₃ par Cl₂ en isotherme entre 700 et 900 °C. Ils obtiennent une énergie d'activation apparente d'environ 96,2 kJ/mol.

La chloruration de ces oxydes par Cl₂+O₂, montre que l'influence de la pression d'oxygène est faible pour des teneurs d'oxygène dans le mélange gazeux variant de 0 à 40 %.

L'action d'HCl sur FeO (réaction II. 42) conduit à la formation de FeCl₂. La magnétite et l'hématite sont chlorurées moins facilement que FeO. L'oxychlorure de fer (FeOCl) est formé par la réaction de FeCl₃ avec Fe₂O₃.



La formation de FeOCl, au cours de l'interaction de α-Fe₂O₃ avec FeCl₃, est aussi observée par Latina Z.I. et Furman A.A. (1970). Ces auteurs étudient la réaction de ces composés par l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) pour des températures variant de 25 à > 500 °C. Ils observent trois pics endothermiques à 225, 307 et 430 °C dans le thermogramme d'interaction de FeCl₃ avec Fe₂O₃. Ils les expliquent par la formation de FeOCl (225 °C), la volatilisation de FeCl₃ (307 °C) et par la décomposition de FeOCl (430 °C). Ainsi, ces auteurs suggèrent que FeCl₃ pourra être utilisé comme agent chlorurant à des températures supérieures à 500 °C.

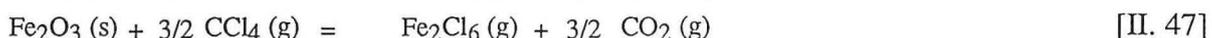
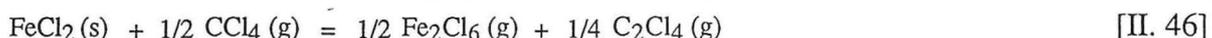
Evdokimov V.I. et coll. (1985) étudient le système Fe-O-Cl entre 127 à 1427 °C. Ils avancent que les réactions des oxydes de fer avec le chlore, pour des pressions totales variant de 0,001 à 1,013 bar, génèrent FeCl₂, FeCl₃, Fe₂Cl₄, Fe₂Cl₆ et FeOCl.

Ces auteurs étudient aussi la cinétique de la chloruration des oxydes de fer par Cl₂ entre 600 et 900 °C en employant l'ATG. Ils confirment que la chloruration de FeO et de Fe₃O₄ est caractérisée par des inflexions indiquant que leur chloruration passe par la formation de FeCl₃, Fe₂O₃ et de FeOCl. Les résultats concernant l'effet de la température sur la chloruration de ces oxydes sont les suivants :

1. l'énergie d'activation de la chloruration de FeO entre 690 et 780 °C est de 140 kJ/mol,
2. l'énergie d'activation de la chloruration de Fe₃O₄ est de 160 kJ/mol entre 597 et 807 °C. La chloruration de Fe₃O₄ (chauffé sous vide) et pour une pression réduite de chlore est caractérisée par une énergie d'activation de 280 kJ/mol entre 747 et 847 °C. Elle baisse à 96 kJ/mol au-dessus de 847 °C,
3. l'énergie d'activation de la chloruration de Fe₂O₃ est d'environ 188 à 191 kJ/mol entre 597 et 777 °C et elle baisse à 100 kJ/mol pour des températures supérieures à 777 °C.

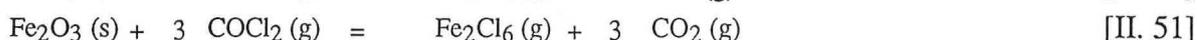
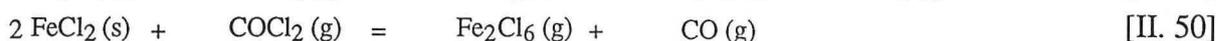
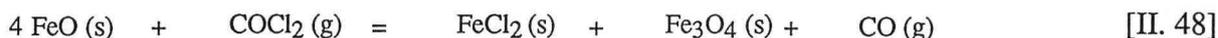
Le système FeO-CCl₄ fait l'objet du travail de Bertoti I. et coll. (1985). Ils indiquent que la composition d'équilibre de ce système dépend du rapport FeO/CCl₄. Ces auteurs suivent en ATG la chloruration de FeO, Fe₃O₄ et Fe₂O₃ par CCl₄ en montée continue de température. La wüstite réagit avec CCl₄ en formant FeCl₂ et avec la transformation simultanée de FeO en Fe₃O₄ et en Fe₂O₃ à hautes températures. Au-dessus de 477 °C, FeCl₂ est volatilisé sous forme de Fe₂Cl₆. La chloruration lente de FeO, à plus hautes températures, est due à la réaction de Fe₂O₃ avec CCl₄.

De même, FeCl₂ et Fe₂O₃ sont formés au cours de la chloruration de Fe₃O₄. Ces chercheurs n'observent pas de phases intermédiaires pendant la chloruration de Fe₂O₃. Les principales réactions des oxydes de fer avec CCl₄ sont décrites par les équations II. 43 à II. 47.



Ces auteurs trouvent une énergie d'activation apparente de 125 kJ/mol pour la chloruration de Fe₂O₃ par CCl₄, en isotherme entre 397 et 597 °C. L'ordre apparent de réaction par rapport à CCl₄ est de 0,5 pour la chloruration de Fe₂O₃ à 527 °C.

Pap I.S. et coll. (1985) utilisent l'ATG pour étudier la chloruration de FeO, Fe₃O₄ et de Fe₂O₃ par COCl₂ et CO+Cl₂ en montée continue de température. La wüstite réagit avec COCl₂ et des stades de prises de poids ont été observés. Le premier correspond à la formation de FeCl₂ et à la transformation simultanée de FeO en Fe₃O₄. Le deuxième peut être expliqué par la formation de Fe₂O₃ et de FeCl₂. La chloruration de magnétite se déroule avec formation de FeCl₂ et Fe₂O₃. Les réactions suivantes (réactions II. 48 à II. 51) sont mentionnées par ces auteurs pour l'action de COCl₂ sur les oxydes de fer. L'analyse par DRX des résidus de la chloruration de FeO en montée continue de température et les isothermes de chloruration de FeO entre 267 et 537 °C et de Fe₃O₄ entre 327 et 527 °C confirment ces réactions de COCl₂ avec les oxydes de fer.



D'après ces auteurs, la chloruration des oxydes de fer en montée continue de température par Cl₂+CO, n'est pas influencée par la présence de CO à des températures inférieures à 577 °C. Le rôle du monoxyde de carbone devient important au-dessus de 577 °C. C'est à cette température que l'hématite commence à se chlorurer par Cl₂ en présence de CO.

Dans une autre publication, Bertoti I. et coll. (1987) comparent la réactivité de la wüstite et de l'hématite vis-à-vis de Cl₂, CO+Cl₂, COCl₂ et de CCl₄. Les calculs thermodynamiques, les ATG en montée continue de température et en isotherme, aussi bien que l'analyse par DRX des résidus de chloruration ont été utilisés pour cette étude. Leurs résultats sont les suivants :

1. les réactions de FeO par Cl₂ et CO+Cl₂ débutent à environ 127 °C générant FeCl₂, FeCl₃, FeOCl et des oxydes supérieurs de fer. La suite de la réaction est caractérisée par la volatilisation de FeCl₃ et la décomposition de FeOCl,
2. FeO commence à réagir avec CCl₄ et COCl₂ à environ 197 et 247 °C, respectivement. CCl₄ est plus réactif que COCl₂ aux basses températures. FeCl₂, Fe₃O₄ et Fe₂O₃ sont les produits intermédiaires des réactions,
3. Fe₂O₃ commence à réagir avec Cl₂, CO+Cl₂, COCl₂ et CCl₄ à environ 527, 407, 277 et 327 °C, respectivement. Dans l'intervalle des températures de stabilité du phosgène, le taux de réaction de Fe₂O₃ avec COCl₂ est supérieur à celui obtenu avec CO+Cl₂. Au-dessus de 627 °C, les courbes d'ATG de chloruration de Fe₂O₃ par COCl₂ et CO+Cl₂ se superposent indiquant la décomposition de COCl₂ en CO et Cl₂,
4. les énergies d'activation de la chloruration de Fe₂O₃ par Cl₂ sont 188 et 100 kJ/mol pour des températures de 597 à 777 et de 777 à 807 °C, respectivement,
5. la chloruration de Fe₂O₃ par CO+Cl₂ est caractérisée par une énergie d'activation de 84 kJ/mol entre 327 et 527 °C,
6. des énergies d'activation de 88 et 60 kJ/mol ont été calculées pour la réaction de Fe₂O₃ avec COCl₂ dans la gamme de températures de 237 à 297 et de 297 à 447 °C, respectivement,
7. la chloruration de Fe₂O₃ par CCl₄ entre 452 et 552 °C a lieu avec une énergie d'activation de 130 kJ/mol.

Fruehan R.J. et Martonik L.J. (1973) étudient en ATG la chloruration de Fe₂O₃ par Cl₂ entre 800 et 1200 °C. Ils observent que le taux de réaction est proportionnel à la surface externe des grains pour des températures inférieures à 1000 °C. La chloruration de ce solide est d'ordre 1 par

rapport à Cl_2 . Le coefficient de température est de 167 kJ/mol. Il a été proposé que le processus soit contrôlé par la diffusion de Cl_2 à travers les pores. A des températures supérieures à 1000 °C, la vitesse globale de réaction est contrôlée par celle de la diffusion de Cl_2 à travers la couche limite entourant les particules.

Ces auteurs analysent aussi la chloruration de Fe_2O_3 par HCl entre 800 et 1000 °C. Ils observent que le taux de chloruration est proportionnel à PHCl . Une énergie d'activation d'environ 34 kJ/mol est calculée et ces chercheurs suggèrent que le processus est gouverné par la diffusion à travers la couche limite des gaz.

La chloruration de FeO et de Fe_2O_3 par HCl et $\text{HCl}+\text{C}$ est réalisée par Vil'nyanskii Ya.E. et Martirosyan V.A. (1973-a) entre 1000 et 1200 °C dans un montage horizontal. Ces auteurs observent que l'ordre de réaction par rapport à HCl , pour des teneurs d' HCl comprises entre 50 et 100 %, est proche de l'unité. L'ajout du réducteur influe peu sur le taux de réaction. Les produits de réactions des oxydes de fer avec HCl et $\text{HCl}+\text{C}$ sont FeCl_3 et FeCl_2 , respectivement. La chloruration de FeO est contrôlée par la réaction chimique. Le début de la chloruration de Fe_2O_3 est contrôlée par la réaction chimique, alors que des phénomènes de diffusion affectent la fin de réaction.

L'ATD et l'ATG ont été utilisées pour étudier la chloruration de FeO et de Fe_2O_3 par HCl entre 20 et 850 °C (Ivashentsev Ya.I. et coll., 1977). Ces auteurs indiquent que la chloruration de FeO par HCl débute à la température ambiante en générant FeCl_2 (réaction II. 42). Ils trouvent une énergie d'activation de 110,9 kJ/mol, entre 700 et 800 °C, indiquant que le processus est contrôlé par la réaction chimique. La chloruration de Fe_2O_3 aux basses températures s'effectue par HCl gazeux et par l'acide chlorhydrique. Ces auteurs mentionnent la formation de FeOCl résultant de l'hydrolyse de FeCl_3 par la vapeur d'eau. D'après ces mêmes auteurs, l'énergie d'activation de 5,9 kJ/mol, entre 350 et 750 °C, suggère que des phénomènes de diffusion contrôlent le processus.

Le tableau II. 2 résume les résultats des travaux concernant la chloruration de la wüstite et par différents réactifs. Les résultats de la chloruration de la magnétite et de l'hématite sont groupés dans le tableau II. 3.

Tableau II. 2 : Résumé des travaux sur la chloruration de la wüstite.

Réactif	Montage	T, °C	Observations	R*
$\text{CO}+\text{Cl}_2$	ATG**	27-727	Effet de CO au-dessus de 577 °C.	1
$\text{CO}+\text{Cl}_2$	ATG	27-927	Formation de FeCl_2 , FeCl_3 , FeOCl , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 . L'effet de CO se manifeste au-dessus de 577 °C.	2
COCl_2	ATG	27-727	Formation des phases intermédiaires FeCl_2 , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .	1
COCl_2	ATG	27-927	Formation de FeCl_2 , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .	2
CCl_4	ATG	27-927	Formation de FeCl_2 , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .	2
CCl_4	ATG	27-927	Formation de FeCl_2 , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .	3
Cl_2	ATG	25-800	Réaction aux basses températures. Formation de FeCl_3 et Fe_3O_4 .	4
Cl_2	ATG	25-800	Chloruration rapide pour donner FeCl_3 et Fe_3O_4 .	5
Cl_2	ATG	690-780	$E_a^* = 140$ kJ/mol.	6
Cl_2	ATG	27-927	Formation de FeCl_2 , FeCl_3 , FeOCl , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .	2
Cl_2+O_2	ATG	25-800	Peu d'influence d' O_2 pour des teneurs d' O_2 de 0 à 40 %.	5
HCl	ATG	25-800	Formation de FeCl_2 .	5
HCl	ATG, ATD+	25-850	Formation de FeCl_2 , $E_a = 110,9$ kJ/mol entre 700 et 800 °C.	7

* Références : 1. Pap I.S. et coll. (1985), 2. Bertoti I. et coll. (1987), 3. Bertoti I. et coll. (1985), 4. Okahara Y. et Iwasaki. I. (1970), 5. Titi-Manyaka R. et Iwasaki I. (1972), 6. Evdokimov V.I. et coll. (1985), 7. Ivashentsev Ya.I. et coll. (1977).

** Analyse ThermoGravimétrique, * Énergie d'activation apparente, + Analyse Thermique Différentielle.

Tableau II. 3 : Résumé des travaux sur la chloruration de la magnétite et de l'hématite.

Fe₃O₄

Réactif	Montage	T, °C	Observations	R*
CO+Cl ₂	ATG**	27-727	Effet de CO au-dessus de 577 °C.	1
COCl ₂	ATG	27-727	Formation de FeCl ₂ et Fe ₂ O ₃ .	1
CCl ₄	ATG	27-927	Formation de FeCl ₂ et Fe ₂ O ₃ .	2
Cl ₂	ATG	25-800	Produits initiaux de réaction : FeCl ₃ et Fe ₂ O ₃ .	3
Cl ₂	ATG	25-800	Produits initiaux de réaction : FeCl ₃ et Fe ₂ O ₃ .	4
Cl ₂	ATG	597-807	E _a * = 160 kJ/mol.	5
Cl ₂ +O ₂	ATG	25-800	Peu d'influence d'O ₂ pour des teneurs d'O ₂ de 0 à 40 %.	4
HCl	ATG	25-800	Formation de FeOCl qui se décompose entre 300 et 400 °C.	4

Fe₂O₃

Réactif	Montage	T, °C	Observations	R
C+Cl ₂	ATG	25-800	Formation de FeCl ₂ qui se volatilise sous forme FeCl ₃ .	3
CO+Cl ₂	ATG	27-727	Réaction au-dessus de 577 °C avec la formation de Fe ₂ Cl ₆ .	1
CO+Cl ₂	ATG	27-927	E _a = 84 kJ/mol entre 327 à 527 °C.	6
COCl ₂	ATG	27-727	Réaction au-dessus de 427 °C avec la formation de Fe ₂ Cl ₆ .	1
COCl ₂	ATG	27-927	E _a = 88 kJ/mol entre 237 à 297 °C, E _a = 60 kJ/mol entre 297 à 447 °C.	6
CCl ₄	ATG	27-927	E _a = 125 kJ/mol entre 397 et 597 °C. n ⁺⁺ CCl ₄ = 0,5 à 527 °C.	2
CCl ₄	ATG	27-927	E _a = 130 kJ/mol entre 452 à 552 °C.	6
Cl ₂	ATG	25-800	La réaction commence à 700 °C en générant FeCl ₃ et O ₂ .	3
Cl ₂	Horizontal	700-900	E _a = 136,8 kJ/mol, n _{Cl₂} = 0,85 pour le mélange Cl ₂ +N ₂ .	7
Cl ₂	ATG	25-900	E _a ≈ 96,2 kJ/mol entre 700 et 900 °C.	4
Cl ₂	ATG	597 à > 777	E _a = 188 à 191 kJ/mol entre 597 et 777 °C, E _a = 100 kJ/mol au-dessus de 777 °C.	5
Cl ₂	ATG	27-927	E _a = 188 kJ/mol entre 597 et 777 °C, E _a = 100 kJ/mol entre 777 et 807 °C.	6
Cl ₂	ATG	800-1200	E _a = 167 kJ/mol, n _{Cl₂} = 1.	8
Cl ₂ +O ₂	Horizontal	700-900	n _{Cl₂} = 2,75.	7
Cl ₂ +O ₂	ATG	25-900	Influence d'O ₂ faible pour des teneurs d'O ₂ de 0 à 40 %.	4
HCl	ATG	25-900	Formation de FeOCl qui se décompose entre 300 et 400 °C.	4
HCl	ATG	800-100	E _a = 34 kJ/mol, n _{HCl} = 1.	8
HCl	ATG, ATD ⁺	25-750	Formation de FeOCl, E _a = 5,9 kJ/mol.	9
FeCl ₃	ATD	25 à >500	Formation de FeOCl à 225 °C, volatilisation de FeCl ₃ à 307 °C, décomposition de FeOCl à 430 °C.	10

* Références : 1. Pap I.S. et coll. (1985), 2. Bertoti I. et coll. (1985), 3. Okahara Y. et Iwasaki. I. (1970), 4. Titi-Manyaka R. et Iwasaki I. (1972), 5. Evdokimov V.I. et coll. (1985), 6. Bertoti I. et coll. (1987), 7. Daradimos G. et Kuxmann U. (1971), 8. Fruehan R.J. et Martonik L.J. (1973), 9. Ivashentsev Ya.I. et coll. (1977), 10. Latina Z.I. et Furman A.A. (1970).

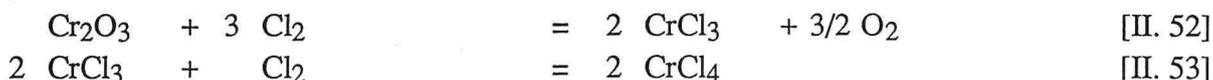
** Analyse ThermoGravimétrique, * Énergie d'activation apparente, + Analyse Thermique Différentielle,

++ Ordre apparent de réaction.

II. 3. 2. Oxyde de chrome :

Relativement peu d'articles sont publiés concernant le système Cr-O-Cl. Les produits de la chloruration de Cr₂O₃ sont en général les chlorures et les oxychlorures selon la pression d'oxygène du système.

Morozov I.S. et Fefelova G.F. (1971) étudient l'équilibre de la chloruration de Cr₂O₃ par Cl₂ entre 700 et 1000 °C. Ils mentionnent que la chloruration de Cr₂O₃ par Cl₂ à hautes températures pourra conduire à la formation de CrCl₂, CrCl₃ et CrCl₄. D'après ces auteurs, la formation des oxychlorures de chrome entre 700 et 1000 °C est peu probable, car ils sont instables à des températures supérieures à 450-500 °C. Ils proposent les réactions II. 52 et II. 53 pour la chloruration de Cr₂O₃ et ils calculent la concentration des gaz en équilibre d'après la relation II. B.



$$K_p = \frac{P_{\text{CrCl}_4}^2}{P_{\text{CrCl}_3}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}} \quad [\text{II. B}]$$

Les taux de conversion de CrCl₃ (g) en CrCl₄ (g) sont d'environ 88 et 55 % à 700 et à 1000 °C, respectivement. D'après ces auteurs, la réaction totale de chloruration de Cr₂O₃ par Cl₂ est décrite par l'équation II. 54.



Saeki Y., Matsuzaki R. et Morita H. (1971) ont étudié la chloruration de Cr₂O₃ par Cl₂ et Cl₂+C. L'oxyde de chrome est obtenu par le chauffage d'un oxyde de chrome hydraté à 440 et 1000 °C. Ces auteurs suggèrent que la chloruration de Cr₂O₃ par Cl₂ débute à des températures supérieures ou égales à 500 °C et à 590 °C, respectivement pour les deux types de Cr₂O₃. Le produit de réaction est CrO₂Cl₂. La réaction de Cr₂O₃ avec Cl₂+CO commence à 200 et 225 °C, respectivement pour l'oxyde obtenu à 400 et 1000 °C et le produit de réaction est CrCl₃. Ces auteurs obtiennent un taux de conversion de Cr₂O₃ en CrCl₃ de 38 et 98 % à 600 et à 850 °C, respectivement. La gazéification de CrCl₃ est respectivement < 1, 36 et 71 % à 600, 850 et à 950 °C.

Jacobson N.S., McNallan M.J. et Lee Y.Y. (1989) étudient la chloruration des alliages contenant du chrome et du nickel (après avoir été oxydés) par Cl₂+O₂ à 900 °C. Ils utilisent la spectrométrie de masse et l'ATG pour cette étude. Ils confirment la formation de CrO₂Cl₂ comme produit de la réaction de Cr₂O₃ avec Cl₂.

La formation de CrO₂Cl₂ durant la chloruration de Cr₂O₃ par le chlore en présence d'oxygène est aussi observée par Sano N. et Belton G.R. (1974). Ces chercheurs étudient la chloruration de Cr₂O₃ entre 627 et 977 par Cl₂+O₂+Ar. L'évolution de la pression de vapeur apparente de Cr₂O₃ est exprimée en fonction de la température, de P_{Cl₂} et de P_{O₂}. Ces auteurs suggèrent que la réaction de Cr₂O₃ avec Cl₂+O₂ est la suivante :



Ils proposent aussi la possibilité de formation de CrO₂Cl (g) (réaction II. 56) surtout pour des P_{Cl₂} faibles.



La relation II. C décrit la pression de CrO₂Cl₂ (g) en fonction de la température. La pression maximale de CrO₂Cl₂ (g) est obtenue pour Cl₂/O₂ = 4, ce qui correspond à la stoechiométrie de la réaction II. 55.

La pression de vapeur de CrO_2Cl_2 (g) à 1000 et à 1400 °C est de 15 et 42 mm Hg. Les auteurs estiment que ces valeurs sont suffisamment élevées pour qu'une application métallurgique de la volatilisation et de la précipitation de cet oxychlorure à partir des minerais soit possible.

$$\log P_{\text{CrO}_2\text{Cl}_2} \text{ (mm Hg)} = -2375/T + 3,04 \quad [\text{II. C}]$$

Plies V. (1991) confirme au moyen de la spectrométrie de masse la formation de CrOCl_2 dans le système CrOCl/Cl_2 et $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cl}_2$ (réactions II. 57 et II. 58) entre 627 et 1077 °C.



Kuffa T., Ponevsky N. et Skrobian M. (1985) analysent la cinétique de chloruration de Cr_2O_3 entre 900 et 1100 °C à l'aide de l'ATG. Ils mettent en évidence que la réaction de Cr_2O_3 avec Cl_2+O_2 est celle décrite par l'équation II. 55.

Tableau II. 4 : Résumé des travaux sur la chloruration de Cr_2O_3 .

Réactif	T, °C	Observations	R*
C+Cl ₂	≤ 950	Début de réaction à T ≥ 200 °C, Produit de réaction CrCl ₃ .	1
Cl ₂	700-1000	Formation de CrCl ₃ et CrCl ₄ .	2
Cl ₂	≤ 950	Début de réaction à T ≥ 500 °C, Produit de réaction CrO ₂ Cl ₂ .	1
Cl ₂ +O ₂	900	Formation de CrO ₂ Cl ₂ .	3
Cl ₂ +O ₂	627-927	Formation de CrO ₂ Cl ₂ , Pression maximale de CrO ₂ Cl ₂ pour Cl ₂ /O ₂ = 4.	4
Cl ₂ +O ₂	627-1077	Formation de CrO ₂ Cl ₂ .	5
Cl ₂ +O ₂	900-1100	Formation de CrO ₂ Cl ₂ .	6

* Références : 1. Saeki Y., Matsuzaki R. et Morita H. (1971); 2. Morozov I.S. et Fefelova G.F. (1971); 3. Jacobson N.S., McNallan M.J. et Lee Y.Y. (1989); 4. Sano N. et Belton G.R. (1974); 5. Plies V. (1991); 6. Kuffa T., Ponevsky N. et Skrobian M. (1985).

II. 3. 3. Oxyde de magnésium :

Ishii T., Furuichi R. et Kobayashi Y. (1974) étudient le système $\text{Cl}_2\text{-MgO-C}$ par l'ATD et l'ATG. Ils observent que la réactivité de MgO vis-à-vis de Cl_2 est négligeable à 640 °C en absence de carbone. L'ajout du carbone aboutit à la chloruration de MgO à 500 °C provoquant un pic exothermique dans la courbe de l'ATD. Ces auteurs montrent que les taux de conversion de MgO en MgCl_2 sont élevés en début de réaction pour des rapports de $\text{C/MgO} = 1$ et 2. La suite de la réaction est caractérisée par des taux de réaction assez faibles convergeant vers 60 %. Ils proposent que la formation de MgCl_2 solide puisse être la cause du ralentissement de la suite de la réaction de carbochloruration de MgO par Cl_2+C . L'équation II. 59 décrit la réaction de MgO avec $\text{C}+\text{Cl}_2$. Un pic endothermique apparaît à environ 720 °C, les auteurs l'attribuent à la fusion de MgCl_2 .



Dans un autre article, Ishii T. et coll. (1974) analysent la chloruration de MgO par Cl_2+C entre 25 et 970 °C à l'aide de l'ATD et en isotherme. Les auteurs indiquent que la quantité de MgCl_2 formé à 970 °C, au cours de la chloruration de MgO par Cl_2 est très faible. Ils observent des pics exothermiques à 530, 485 et 475 °C, pendant le traitement de MgO par $\text{C}+\text{Cl}_2$, pour des rapports $\text{C/MgO} = 1, 2$ et 3, respectivement. Ils supposent que le rôle du carbone s'exprime d'après la réaction II. 60. Les énergies d'activation obtenues dans la gamme de températures d'environ 450 à 500 °C sont 182,4, 191,6 et 260 kJ/mol pour des rapports de $\text{C/MgO} = 0,5, 1$ et 2, respectivement.



Smith C.S. (1977) réalise la chloruration de boulettes de MgO à 650 °C par Cl₂. L'auteur choisit cette température afin d'être loin du point de fusion de MgCl₂ (P.f. = 712 °C). D'autre part, il suggère que MgOCl est instable à 650 °C. L'action de Cl₂ sur MgO est décrite selon la réaction II. 61. Il observe une réaction rapide au début de la chloruration. Puis, le taux de réaction baisse avec le temps.



La chloruration de MgO par HCl et HCl+C est réalisée par Vil'nyanskii Ya.E. et Martirosyan V.A. (1973-a) entre 1000 et 1200 °C dans un montage horizontal. Ils observent que la présence du carbone influe peu le taux de chloruration de MgO. L'énergie d'activation de la chloruration de MgO entre 1000 et 1200 °C est de 121 kJ/mol et ils proposent que la diffusion est l'étape limitante de la chloruration. Ils trouvent un ordre de réaction proche de 1 par rapport à HCl.

II. 3. 4. Oxyde d'aluminium :

Les articles publiés sur la chloruration d'oxyde d'aluminium sont nombreux. Ils sont déjà répertoriés dans la thèse de Djona M. (1994). Les résultats de ce travail montrent que l'oxyde d'aluminium n'est pas réactif vis-à-vis du chlore jusqu'à 1000 °C. Par contre, la chloruration de ce solide en présence d'un agent réducteur, comme C ou CO, peut s'effectuer dès 300 °C.

II. 3. 5. Concentré de chromite :

Les publications récentes concernant la chloruration des minerais et des concentrés de chromite sont peu nombreuses.

Martirosyan V.A. (1978-a) étudie la possibilité thermodynamique de la chloruration par HCl des oxydes simples contenus dans les minerais de chromite et notamment les réactions de FeO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MgO, Al₂O₃ et SiO₂ avec HCl et HCl+C entre 25 et 1227 °C. Il conclut que les réactions les plus probables sont celles de chloruration des oxydes de fer et de magnésium. Il suggère que la présence du carbone rend toutes les réactions envisagées thermodynamiquement favorables. Il précise que la chloruration sélective est réalisable en limitant la quantité de réducteur. Ainsi, il est possible de chlorurer sélectivement les oxydes de fer et d'obtenir un concentré de chrome.

Ce même auteur, Martirosyan V.A. (1978-b) a réalisé une étude thermodynamique de la chloruration de MgCr₂O₄, FeCr₂O₄, MgAl₂O₄ et Fe₃O₄ par HCl et HCl+C entre 25 et 1227 °C. En présence du carbone, les valeurs de l'énergie libre standard (ΔG°) ont été calculées pour l'oxydation du carbone en CO et CO₂. Les réactions les plus favorables sont celles de la chloruration du magnésium de MgCr₂O₄ et de MgAl₂O₄, suivies des réactions de la chloruration du fer contenu dans FeCr₂O₄ et de la chloruration de Fe₃O₄. Il conclut d'après les données thermodynamiques, qu'il est possible de chlorurer le fer du concentré de chromite, aboutissant ainsi à un concentré de chrome sans fer.

Vil'nyanskii Ya.E. et Martirosyan V.A. (1973-b) étudient la cinétique de la chloruration de Fe₂O₃ et de MgO contenus dans un concentré de chromite. Leur étude est réalisée entre 1000 et 1200 °C en employant HCl+C comme agent chlorurant. Ces auteurs mentionnent que la chloruration de Fe₂O₃ se déroule en deux étapes. La première correspond au début du processus et elle est caractérisée par une énergie d'activation de 101 kJ/mol entre 1000 et 1200 °C et par des ordres apparents de réaction par rapport à HCl de 1,12, 1,28 et 1,27 à 1000, 1050 et 1200 °C, respectivement. La suite du processus est caractérisée par une énergie d'activation de 67,2 kJ/mol et par des ordres de réaction par rapport à HCl de 0,803, 0,850 et 0,863 aux températures respectives. Ces auteurs suggèrent que la réduction de Fe₂O₃ en FeO, la recristallisation de la structure spinelle

et la formation des phases liquides (FeCl_2 , MgCl_2) sont à l'origine du changement de mécanisme réactionnel de la chloruration de Fe_2O_3 . La chloruration de MgO par $\text{HCl}+\text{C}$ entre 1000 et 1200 °C est caractérisée par une énergie d'activation de 118 kJ/mol et les ordres apparents de réaction par rapport à HCl sont 0,98, 0,99 et 0,99 à 1000, 1050 et 1200 °C, respectivement.

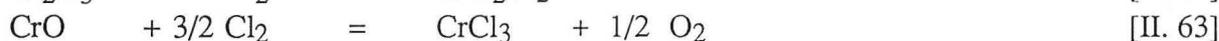
Hussein M.K. et El-Barawi K. (1971) étudient la chloruration d'un minerai de chromite (38,2 % Cr_2O_3) et de son concentré (51,1 % Cr_2O_3) par Cl_2+C entre 600 et 1000 °C. Ils ont trouvé qu'une quantité de carbone de quatre et cinq fois la stoechiométrie des réactions est nécessaire pour atteindre la chloruration et la volatilisation totales des constituants du minerai et du concentré de chromite, respectivement.

Ces chercheurs observent que le taux de chloruration augmente avec la température jusqu'à 800 et 900 °C pour le minerai et le concentré, respectivement. La baisse du taux de chloruration, au-dessus de 800 °C, est expliquée par la décomposition possible du phosgène (COCl_2) constituant un agent chlorurant plus réactif que Cl_2+CO .

Ils indiquent que le taux de chloruration de fer est supérieur à celui du chrome aux basses températures. Ceci est attribué au fait que la chloruration des oxydes de fer est thermodynamiquement plus favorable que celle de Cr_2O_3 , confirment les auteurs.

Ils considèrent aussi que la formation de Cr_3C_2 est possible durant le traitement. Ils précisent que ce composé est plus difficile à chlorurer. Ces auteurs concluent qu'il est possible d'obtenir des produits avec des rapports Cr/Fe convenable pour la production du ferrochrome en utilisant une courte durée de chloruration à 600 °C, voire à de plus basses températures.

Hussein M.K. et coll. (1974) étudient la chloruration de Cr_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , FeO et Fe_2O_3 par Cl_2+C . Les conditions optimales de la chloruration au-dessus de 800 °C sont : $t = 1$ heure, un débit de chlore supérieur à 3 l/g/h et quantité de carbone égale à trois fois la stoechiométrie des réactions (1,5 pour l'oxyde de fer). FeO et MgO sont chlorurés en absence de carbone en une heure à 800 °C. Par contre, la chloruration de Cr_2O_3 et Al_2O_3 est faible dans les mêmes conditions. Ils proposent le schéma suivant (réactions II. 62 à II. 64) pour la chloruration de Cr_2O_3 :



Les auteurs suggèrent que la chloruration en présence de carbone entraîne la réduction de ces oxydes en des composés plus réactifs vis-à-vis du chlore. En outre, ils pensent que le carbone peut contribuer à la formation d'oxychlorures.

Les mêmes auteurs réalisent la chloruration des mélanges d'oxydes simples entre 600 et 800 °C, par Cl_2+C . Ils trouvent que la chloruration des oxydes se déroule selon l'ordre décroissant suivant :

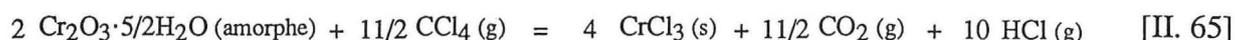


Ils observent que les chlorures formés, durant la chloruration des oxydes mélangés, peuvent agir comme agents chlorurants. Par exemple, le taux de la chloruration de Cr_2O_3 , en présence de FeO , est supérieur à celui de la chloruration de Cr_2O_3 seul.

Durant la chloruration par Cl_2+C à 600 °C des composés synthétiques type $\text{Me}^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{métal}$), les auteurs trouvent que les rapports du taux de chloruration de Me^{2+}O et $\text{Me}_2^{3+}\text{O}_3$ sont les mêmes que dans l'échantillon initial. Si le composé contient plus que deux oxydes, par exemple : $(\text{MgO}\cdot\text{FeO})(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3)$, le taux de chloruration de l'oxyde de fer ne suit pas les proportions de l'échantillon initial. De plus, la présence de l'oxyde de fer facilite la chloruration d' Al_2O_3 . Les auteurs concluent que les oxydes de fer et de chrome, dans le minéral de chromite, sont chlorurés selon leurs proportions molaires.

Le brevet britannique N° 1 567 841 (Sowden R.E. et Rigg T., 1980) développe la chloruration de $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ par CCl_4 au-dessous de 600°C afin de produire CrCl_3 . L'oxyde de chrome hydraté est obtenu par la réduction à l'état aqueux du chromate et/ou du bichromate de sodium. Ces auteurs mettent en avant que la chloruration au-dessous de 600°C est motivée par une bonne résistance des équipements vis-à-vis de l'atmosphère chlorurante. Ainsi, des équipements constitués de nickel ou de ses alliages peuvent être utilisés.

La chloruration de l'oxyde de chrome hydraté par CCl_4 se déroule selon l'équation suivante :



Le chlorure de chrome obtenu est solubilisé dans HCl diluée contenant du zinc. D'après ces auteurs, le rapport Cl/Cr est proche de 3 et le taux de récupération de chrome est supérieur à 98 %.

Le brevet européen N° 0 096 241 (Robinson M. et Crosby A.D., 1983) décrit la chloruration de matériaux oxydés par $\text{C}+\text{Cl}_2$ dans un lit fluidisé au-dessus de 800°C .

Ces inventeurs réalisent aussi la chloruration de la chromite entre 1000 et 1100°C . La charge initiale est composée d'environ $20,25$ kg de minerai de chromite et de $7,75$ kg de coke. Un mélange gazeux Cl_2+N_2 de $3 \text{ m}^3/\text{h}$ contenant 30 % Cl_2 est utilisé pour ce procédé. La plupart des oxydes sont chlorurés et volatilisés (≈ 95 %) et les chlorures sont récupérés dans un cyclone. Un courant d'air est utilisé afin d'éliminer le reste des chlorures. Les poussières, récupérées dans un autre cyclone, sont constituées des oxydes de chrome et d'aluminium. Les auteurs mentionnent un coefficient d'utilisation de Cl_2 d'environ 99,5 %.

II. 3. 6. Conclusions :

Les points suivants peuvent être retenus de cette étude bibliographique concernant la chloruration des oxydes et de la chromite :

1. le produit final de la chloruration des oxydes de fer par Cl_2 , $\text{C}+\text{Cl}_2$, $\text{CO}+\text{Cl}_2$, COCl_2 et CCl_4 est FeCl_3 .
2. la chloruration de Cr_2O_3 aboutit à la formation de chlorures ou d'oxychlorures de chrome, selon la pression d'oxygène dans le système,
3. l'oxyde de magnésium se chlorure en formant MgCl_2 . Ce chlorure entoure les grains de MgO et par conséquent freine l'avancement de la chloruration de MgO ,
4. les oxydes de fer contenu dans la chromite peuvent être carbochlorurés aux basses températures. A des températures plus élevées, la carbochloruration conduit à la chloruration complète des constituants de la chromite.

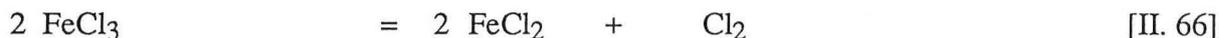
II. 4. Utilité des chlorures de fer et de soufre :

Cette étude bibliographique révèle que des chlorures de fer sont générés au cours de la chloruration de la chalcopirite, des sulfures de fer et de la chromite. D'autre part, la chloruration des sulfures peut aboutir à la formation de chlorures de soufre. Ainsi, les chlorures de fer et de soufre sont responsables d'une perte de chlore. De plus, le stockage de FeCl_3 est impossible, car il est une source de pollution. Les paragraphes suivants décrivent une brève étude bibliographique sur les alternatives possibles concernant les chlorures de fer et de soufre.

L'étude bibliographique sur la chloruration des sulfures a montré que FeCl_3 est un bon agent chlorurant des sulfures. On peut citer la chloruration de CuFeS_2 par FeCl_3 selon la réaction II. 12.

Selon Henderson A.W. et coll. (1972), la chloruration d'une large variété de minerais et concentrés dépend de la réussite du développement de la méthode de déchloruration du chlorure ferrique.

Ils étudient la déchloruration du chlorure ferrique par l'oxygène dans un système fermé entre 50 et 300 °C et pour des pressions d'oxygène de 1,013 et 2,026 bar. Ils montrent que dans l'intervalle 100 à 200 °C les réactions se déroulent comme suit :



Au-dessus de 200 °C, l'oxychlorure de fer se décompose d'après la réaction II. 68. La formation de Fe_2O_3 (réaction II. 69) se déroule lentement à 300 °C, tandis que cette réaction est presque instantanée à 600 °C.



Les mêmes auteurs étudient la déchloruration de FeCl_3 en lit fluidisé entre 400 et 650 °C et ils concluent qu'une conversion de FeCl_3 en Fe_2O_3 supérieure à 90 % n'est pas effective à des températures inférieures à 600 °C. L'addition de 0,2 % de NaCl catalyse le processus et plus de 95 % de FeCl_3 sont convertis en Fe_2O_3 à 500 °C tandis que les gaz de sortie contiennent plus de 90 % de Cl_2 . Ils confirment que le taux de déchloruration en présence de NaCl à 500 °C est égal à celui à 650 °C sans l'utilisation de NaCl.

Paige J.I. et coll. (1975) font la déchloruration de FeCl_3 dans le but de transformer le chlorure ferrique en Fe_2O_3 et de produire des gaz qui soient aptes à la chloruration de l'ilménite. Ils procèdent dans un lit fluidisé entre 490 et 525 °C en utilisant NaCl comme catalyseur.

Ils concluent que la concentration du chlore dans les gaz de sortie dépend, entre autres, des caractéristiques physiques de FeCl_3 utilisé. Plus la densité de FeCl_3 utilisé est basse plus la teneur du chlore, dans les gaz de sortie, est élevée. L'oxyde de fer obtenu (Fe_2O_3), après avoir été lixivié par l'eau, est convenable pour l'alimentation du haut fourneau.

L'action de S_2Cl_2 sur les sulfures est connue depuis longtemps (Smith E.A., 1898). La chloruration de la chalcopirite par S_2Cl_2 est rapportée par Landsberg A. et coll. (1975) et Titi-Manyaka R. et Iwasaki I. (1976). La possibilité de la décomposition thermique du S_2Cl_2 en soufre élémentaire et chlore est testée par Habashi F. (1974). Cet auteur suggère que la récupération de soufre élémentaire par la décomposition thermique de S_2Cl_2 n'est pas intéressante. En effet, bien que S_2Cl_2 se décompose en S° et Cl_2 , ces derniers se recombinaient au cours du refroidissement des gaz pour former S_2Cl_2 , mentionne ce chercheur.

II. 5. Formation des Composés Gazeux Chlorurés de Métaux (CGCM) :

Les travaux effectués sur la chloruration des différentes matières (Meyer-Joly M.-Ch., 1988; Allain. E., 1993; Djona M., 1994) ont montré que certains chlorures de métaux sont transportés à des températures où leur pression de vapeur est presque nulle. De plus, ces matières contiennent des quantités non négligeables d'aluminium et de fer. Il a été envisagé qu'un transport chimique par les chlorures d'aluminium et de fer soit à l'origine de ce phénomène.

II. 5. 1. Type de CGCM :

Une étude bibliographique sur la formation des Composés Gazeux Chlorurés de Métaux 'CGCM' a été réalisée par Gaballah I. et Kanari N. (1990). Il a été mentionné que les chlorures d'Al, de Fe, de Ga et d'In forment avec les chlorures des autres métaux des composés type $\text{M}_x\text{N}_y\text{Cl}_z$ (M : métal réfractaire, terre rare, précieux et de transition; N : Al, Fe, Ga et In).

La formation des CGCM peut être considérée comme une interaction acide - base dans le sens de la théorie de Lewis (Petrucci R.H., 1982). Ainsi, $AlCl_3$ et $FeCl_3$ sont considérés comme des acides de Lewis ou accepteurs d'électrons, tandis que MCl_n sont les bases de Lewis ou des donneurs d'électrons.

Le tableau II. 5 montre que l'ensemble des métaux susceptibles de former des CGCM avec les chlorures d'Al, de Fe, de Ga et d'In est assez large. Entre autres, le cuivre, le plomb, le zinc et le chrome sont inclus.

Tableau II. 5 : CGCM entre différents chlorures de métaux (Schäfer H., 1975, à l'exception des éléments ++).

IA																	
H	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
Li	Be											B	C	N	O	F	
+	+																
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII				IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl
+	+											+					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
+	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
+	++	+	++	+	+		+	+	+	+	+	++		+			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
+	+	+	++	++				+	+	+	+		+	+			
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			+	+	+	+	++	+	+	+	+	++	++	+	+	+	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
			+		+												

Références :

Sr : Binnewies M. (1977-b); Emmenger F.P. (1977),

Zr : Schäfer H. et Flörke U. (1981-c); Boghosian S. et coll. (1986),

Hf : Boghosian S. et coll. (1986),

V : Anundskäs A. et Øye H.A. (1975); Schäfer H. et Flörke U. (1981-c); Schäfer H. et coll (1981),

Ta : Schäfer H. et Flörke U. (1981-c),

In : Radloff P.L. et Papatheodorou G.N. (1980),

Ho : Murase K. et coll. (1993),

Er : Camall W.T. et coll. (1978); Murase K. et coll. (1993),

Sm : Papatheodorou G.N. et Kucera G.H. (1979); Murase K. et coll. (1993); Murase K., Machida K. et Adachi G. (1995).

Les chlorures en phase gazeuse se trouvent, en général, sous forme de dimères et de monomères en fonction de la température (Gaballah I. et Kanari N., 1990). Ainsi, le chlorure d'aluminium se volatilise sous forme d' Al_2Cl_6 et d' $AlCl_3$. De même, Fe_2Cl_6 et $FeCl_3$ sont les espèces gazeuses de la volatilisation du chlorure ferrique. La formation des CGCM est basée sur la réaction de MCl_n (s, l) avec N_2Cl_6 (g) et/ou NCl_3 (g)*. L'interaction d'un chlorure de métal bivalent avec le chlorure d'aluminium est décrite selon les équations II. 70 à II. 72.



* M : métal réfractaire, terre rare, précieux et de transition; N : Al, Fe, Ga et In.

Le tableau II. 6 présente les types de composés gazeux chlorurés de métaux rencontrés dans la littérature. Des composés tels que $MNCl_{5-8}$, MN_2Cl_{8-10} , MN_3Cl_{11-12} , MN_4Cl_{15} , etc. peuvent se former par les interactions entre chlorures dans la phase gazeuse. On observe d'après ce tableau que les composés gazeux chlorurés de métaux contenant le chlorure d'aluminium sont les plus répandus.

Tableau II. 6 : Types de composés gazeux chlorurés de métaux.

CGCM	N	Cations (Référence)
$NN'Cl_6$	Al	$Fe^{(1-3)}$
$MNCl_5$	Al	$Ca^{(4)}, Co^{(4)}, Cr^{(4)}, Cu^{(5)}, Fe^{(6)}, Hg^{(7)}, Mg^{(4)}, Mn^{(4)}, Ni^{(4,8)}, Pd^{(9)}, Sr^{(4)}, Ti^{(47)}$
	Ga	$Ca^{(10)}, Co^{(10)}, Cr^{(10)}, Cu^{(10)}, Fe^{(10)}, Ni^{(8,10)}, Pd^{(10)}$
	In	$Ca^{(11)}, Co^{(12,13)}, Cu^{(11,14)}, Mg^{(11)}, Mn^{(11)}, Ni^{(15)}$
$MNCl_6$	Al	$Ce^{(16,46)}, Dy^{(16,46,48)}, Er^{(46)}, Eu^{(16,46)}, Gd^{(16,17,46)}, Ho^{(46)}, La^{(46,48)}, Lu^{(16,46)}, Nd^{(18,46,48)}, Pm^{(16)}, Pr^{(16,46)}, Sc^{(18)}, Sm^{(46,48)}, Tb^{(16,46)}, Ti^{(18,19,47)}, Tm^{(16,17,46)}, V^{(18,20,21)}, Yb^{(16,22,46)}$
$MNCl_7$	Al	$Hf^{(43)}, Zr^{(18,43)}$
$MNCl_8$	Al	$Ta^{(18)}, Nb^{(44)}, U^{(23)}$
MN_2Cl_8	Al	$Be^{(24)}, Ca^{(4,25)}, Cd^{(24)}, Co^{(4,25-29,39)}, Cr^{(4,29-31)}, Cu^{(5,14,32,33)}, Fe^{(6,24,34)}, Mg^{(4,25)}, Mn^{(4,25)}, Ni^{(4,8,25,35)}, Pd^{(5,9,29,36)}, Pt^{(24,37)}, Sr^{(4)}, Zn^{(24)}$
	Fe	$Ba^{(32)}, Ca^{(32)}, Cd^{(25)}, Co^{(25)}, Mg^{(25,32)}, Mn^{(25)}, Sr^{(32)}$
	Ga	$Ca^{(10)}, Co^{(10,32)}, Cr^{(10)}, Cu^{(10,14)}, Fe^{(10)}, Ni^{(8,10)}, Pd^{(10)}$
	In	$Ca^{(11)}, Co^{(12,13)}, Mg^{(11)}, Mn^{(11)}, Ni^{(15)}$
MN_2Cl_9	Al	$Ce^{(46)}, Dy^{(46,48)}, Er^{(46)}, Eu^{(46)}, Gd^{(17,46)}, Ho^{(46)}, La^{(46,48)}, Lu^{(46)}, Nd^{(46,48)}, Pr^{(46)}, Sm^{(46,48)}, Tb^{(46)}, Tm^{(17,46)}, V^{(20)}, Yb^{(22,46)}$
MN_2Cl_{10}	Al	$Hf^{(43)}, Zr^{(43)}, U^{(23)}$
MN_3Cl_{11}	Al	$Ca^{(25)}, Co^{(25,38,39)}, Mg^{(25)}, Mn^{(25)}, Ni^{(35)}, Ti^{(19)}, V^{(20)}$
MN_3Cl_{12}	Al	$Ce^{(46)}, Cr^{(31)}, Dy^{(46,48)}, Er^{(46)}, Eu^{(46)}, Gd^{(17,40,46)}, Ho^{(46)}, La^{(46,48)}, Lu^{(46)}, Nd^{(41,45,46,48)}, Pr^{(45,46)}, Sm^{(42,46,48)}, Tb^{(46)}, Tm^{(17,46)}, Yb^{(22,46)}$
	Fe	$Gd^{(40)}$
MN_4Cl_{14}	Al	$Co^{(27)}$
MN_4Cl_{15}	Al	$Ce^{(46)}, Dy^{(46,48)}, Er^{(46)}, Eu^{(46)}, Gd^{(17,46)}, Ho^{(46)}, La^{(46,48)}, Lu^{(46)}, Nd^{(41,45,46,48)}, Pr^{(45,46)}, Sm^{(46,48)}, Tb^{(46)}, Tm^{(17,46)}, Yb^{(22,46)}$

Références :

- Shieh Ch.-F. et Gregory N.W. (1975)
- Fowler R.M. et Melford S.S. (1976)
- Eggers H.-H. et coll. (1986)
- Binnewies M. (1977-b)
- Papatheodorou G.N. et Capote M.A. (1978)
- Binnewies M. (1977-a)
- Schäfer H. et Flörke U. (1981-b)
- Emmenegger F.P. et coll. (1982)
- Flörke U. et Schäfer H. (1979)
- Schäfer H. et Trenkel M. (1977)
- Dienstbach F. et Emmenegger F.P. (1978)
- Dienstbach F. et Emmenegger F.P. (1977-a)
- Kucera G.H. et Papatheodorou G.N. (1979)
- Schläpfer C.W. et Rohrbasser C. (1978)
- Dienstbach F. et Emmenegger F.P. (1977-b)
- Zvarova T.S. et Zvara I. (1969)
- Steidl G. et coll. (1983-a)
- Schäfer H. et Flörke U. (1981-c)
- Sørli M. et Øye H.A. (1978)
- Anundskäs A. et Øye H.A. (1975)
- Schäfer H. et coll. (1981)
- Steidl G. et coll. (1983-b)
- Gruen D.M. et McBeth R.L. (1969)
- Schäfer H. et Flörke U. (1981-a)
- Dewing E.W. (1970)
- Papatheodorou G.N. (1975)
- Dell'Anna A. et Emmenegger F.P. (1975)
- Thistlethwaite P.J. et Ciach S. (1975)
- Binnewies M. (1977-c)
- Aits M. et Schäfer H. (1974)
- Schäfer H. et Lenhard W. (1981)
- Emmenegger F.P. (1977)
- Wächter H. et Schäfer H. (1980)
- Papatheodorou G.N. et coll. (1981)
- Lenhard W. et Schäfer H. (1981)
- Papatheodorou G.N. (1973-a)
- Papatheodorou G.N. (1973-b)
- Schäfer H. et Flörke U. (1980)
- Schäfer H. et Becker-Kaiser R. (1985)
- Cosandey M. et Emmenegger F.P. (1979)
- Øye H.A. et Gruen D.M. (1969)
- Papatheodorou G.N. et Kucera G.H. (1979)
- Boghosian S. et coll. (1986)
- Krebs B. et coll. (1984)
- Murase K. et coll. (1992)
- Murase K. et coll. (1993)
- Hildenbrand D.L. et coll. (1991)
- Murase K. et coll. (1995)

II. 5. 2. Rôle des CGCM :

L'étude bibliographique montre que la pression de vapeur de $M_xN_yCl_z$ (M : métal réfractaire, terre rare, précieux et de transition; N : Al, Fe, Ga et In) est largement supérieure à celle de MCl_n à la même température. Le tableau II. 7 compare les pressions de vapeur des chlorures simples avec celles des CGCM respectifs. On observe que la pression de vapeur d'un chlorure simple peut être augmentée par un facteur de 25 à 10^{12} en présence de chlorure d'aluminium. Ceci peut faciliter une éventuelle séparation des métaux de valeur aux basses températures.

Tableau II. 7 : Quelques données sur les CGCM.

Composé	Intervalle de T, K	ΔH_T , kJ/mol	T, K	Pchlorure simple, bar	Pcomposé, bar ($P_{N_2Cl_6} = 1,013$ bar)	Rapport P_c/P_{Cl}^*	Réf.
TiAlCl ₆			800			$5,0 \cdot 10^2$	(1)
TiAl ₃ Cl ₁₁			600			$1,0 \cdot 10^{12}$	(1)
UAlCl ₈	600-800	5,65	500	$5,86 \cdot 10^{-4}$	0,045**	77	(2,3)
UAl ₂ Cl ₁₀	600-800	66,11	600	$\approx 1,33 \cdot 10^{-7}$	$5,33 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^3$	(2,3)
NdAl ₃ Cl ₁₂	500-900	45,19	800	$1,33 \cdot 10^{-10}$	$\Sigma 4,80 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^7$	(3,4)
NdAl ₄ Cl ₁₅	500-900	7,11	800	$1,33 \cdot 10^{-10}$			
CdAl ₂ Cl ₈	773-873		773	$3,20 \cdot 10^{-4}$	0,267	$8,3 \cdot 10^2$	(3,5)
CoAl ₂ Cl ₈	673-873	51,04	773	$1,33 \cdot 10^{-6}$	0,120	$9,0 \cdot 10^4$	(3,5)
NiAl ₂ Cl ₈	673-873	46,44	773	$2,00 \cdot 10^{-6}$	0,016	$8,0 \cdot 10^3$	(3,5)
MnAl ₂ Cl ₈	673-873	48,53	773	$2,67 \cdot 10^{-6}$	0,093	$3,5 \cdot 10^4$	(3,5)
CaAl ₂ Cl ₈	813-1200	40,17	923	$4,40 \cdot 10^{-9}$	0,088	$2,0 \cdot 10^7$	(3,5)
MgAl ₂ Cl ₈	688-968	56,90	933	$2,67 \cdot 10^{-4}$	0,400	$1,5 \cdot 10^3$	(3,5)
AuFeCl ₆			605	$2,13 \cdot 10^{-5}$	$5,33 \cdot 10^{-4}$	25	(6)
CoFe ₂ Cl ₈	673-973	69,45	823	$5,86 \cdot 10^{-5}$	0,133	$2,3 \cdot 10^3$	(3,5)
CdFe ₂ Cl ₈	673-873	54,81	773	$3,20 \cdot 10^{-4}$	0,044	$1,4 \cdot 10^2$	(3,5)
NiFe ₂ Cl ₈	673-973	53,56	823	$1,07 \cdot 10^{-5}$	0,021	$2,0 \cdot 10^3$	(3,5)
MnFe ₂ Cl ₈	673-873	56,07	773	$5,33 \cdot 10^{-6}$	0,028	$5,3 \cdot 10^3$	(3,5)

* P_c : pression de vapeur de CGCM, P_{Cl} : pression partielle du chlorure simple;

** $P_{Cl_2} = 1,013$ bar; *** $P_{Cl_2} = 0,67$ bar.

Références : 1. Sørliie M. et Øye H.A. (1978), 2. Gruen D.M. et McBeth R.L. (1969), 3. Emmenegger F.P. (1972), 4. Øye H.A. et Gruen D.M. (1969), 5. Dewing E.W. (1970), 6. Hager J.P. et Hill R.B. (1970).

Dewing E.W. (1970) schématise l'évolution de la pression de vapeur de MCl_2 (M = métal bivalent) en présence de $AlCl_3$ comme le montre la figure II. 3. Ainsi, la pression de vapeur de MCl_2 (s) augmente en présence du chlorure d'aluminium en raison de la formation de MA_2Cl_8 (réaction II. 70) qui est plus volatil que MCl_2 . La pression de vapeur apparente passe par un maximum (point A dans la figure II. 3). Ce point correspond à la dissociation de Al_2Cl_6 en $AlCl_3$ (à ≈ 600 °C). Puis la pression de vapeur de MA_2Cl_8 baisse pour atteindre un minimum correspondant à la réaction de MCl_2 (l) avec $AlCl_3$ (équation II. 71). La pression de vapeur de MCl_2 liquide croît avec la température, et une pression équivalente au point A (≈ 600 °C) est atteinte à des températures largement plus élevées. Ceci peut expliquer la contribution des CGCM sur l'augmentation de la pression de vapeur des chlorures de métaux de valeur à des températures où leur pression est théoriquement négligeable.

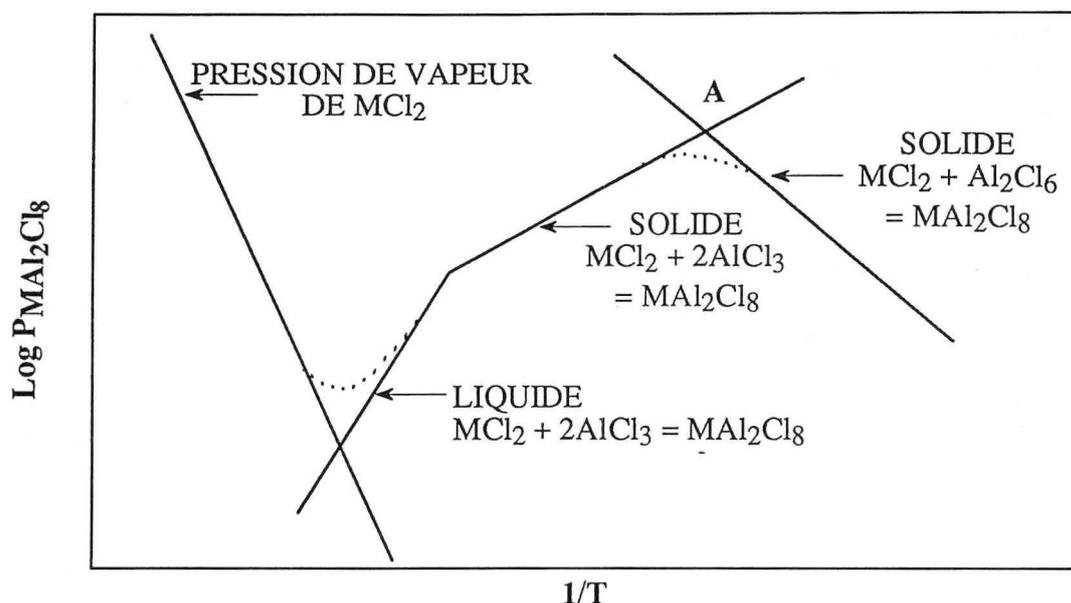


Figure II. 3 : Variation schématique de la pression apparente de MAI_2Cl_8 avec la température (Dewing E.W. 1970).

Le chlorure d'aluminium est aussi un bon agent chlorurant. Sharma B.P. et Shelton R.A.J. (1976) expérimentent la chloruration de différents oxydes par $AlCl_3$. Ils observent que les oxydes de cobalt et de nickel sont chlorurés par $Al_2Cl_6(g)$ entre 447 et 477 °C. De plus, les chlorures de ces métaux sont transportés par le chlorure d'aluminium. La pression de vapeur de $CoCl_2$ et de $NiCl_2$ est négligeable à ces températures. Le transport de $CoCl_2$ et de $NiCl_2$ est attribué à la formation de $CoAl_2Cl_8(g)$ et de $NiAl_2Cl_8(g)$ ayant des pressions de vapeur largement supérieures à celles de $CoCl_2$ et $NiCl_2$, respectivement. Les auteurs suggèrent que la chloruration des matières contenant de l'aluminium et du fer pourra conduire à la formation d' $Al_2Cl_6(g)$ et de $Fe_2Cl_6(g)$. Ces derniers sont des agents chlorurants et ils facilitent la volatilisation des chlorures de métaux de valeur, concluent les auteurs.

La chloruration des oxydes de terres rares et le transport de leurs chlorures par $Al_2Cl_6(g)$ sont rapportés par Murase K., Machida K. et Adachi G. (1995). Ces auteurs observent que la chloruration de R_2O_3 (R : élément des terres rares) est possible par le chlorure d'aluminium à des températures proches de 1050 °C. Les auteurs indiquent que la présence du chlorure d'aluminium augmente d'environ 30 fois le transport de $SmCl_3$.

L'étude bibliographique sur la formation des composés gazeux chlorurés des métaux montre que la volatilisation des chlorures de métaux de valeur en présence de chlorure d'aluminium peut être réalisée à basse température. Ceci aboutira à une baisse de la consommation énergétique ou à éviter la lixiviation des résidus de chloruration afin de récupérer les chlorures de métaux.

CHAPITRE III

APPAREILLAGES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

III. 1. Analyse ThermoGravimétrique (ATG) :

III. 1. 1. Appareillages d'ATG :

Les essais d'analyse thermogravimétrique des différents traitements ont été réalisés 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 III. 1. Les débits des gaz (N_2 , air, O_2 , Cl_2 , CO) sont mesurés initialement puis ces derniers sont mélangés et homogénéisés. Leur humidité est éliminée par 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. Les mesures de la température et du poids de l'échantillon sont enregistrées par un système d'acquisition des données.

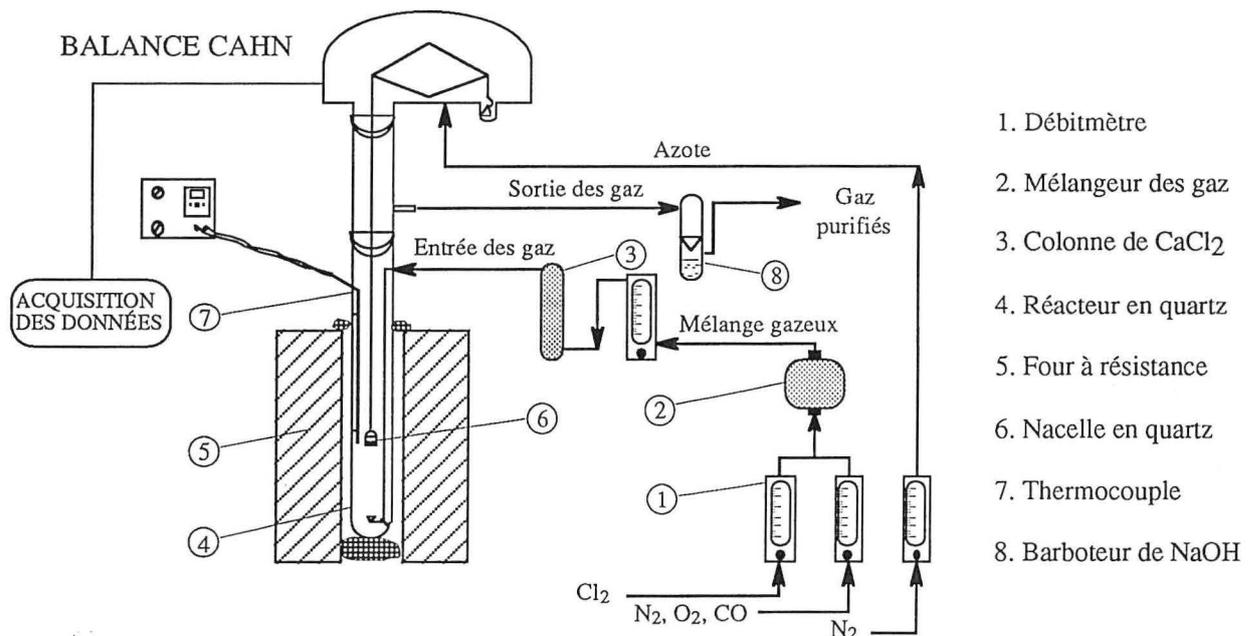


Figure III. 1 : Schéma des appareillages d'analyse thermogravimétrique.

III. 1. 2. Protocole expérimental :

L'analyse thermogravimétrique est effectuée soit en montée continue de température soit en isotherme. Des traitements thermiques sous différentes atmosphères et des essais de chloruration ont été réalisés avec ce montage. Le protocole expérimental est le suivant :

1. une quantité d'échantillon d'environ 100 mg est distribuée uniformément dans une nacelle en quartz,
2. en montée continue de température, les gaz ou les mélanges gazeux (N_2 , air, O_2 , CO , Cl_2+N_2 , Cl_2+CO , Cl_2+air , Cl_2+O_2) passent dans un circuit extérieur pendant 15 à 20 minutes pour éliminer l'air résiduel du circuit tandis qu'un courant d'azote passe dans le réacteur pour chasser l'air. Si l'échantillon ne réagit pas avec le mélange gazeux à température ambiante, les gaz peuvent passer dans le réacteur en même temps. Le four est mis en marche à l'instant pris comme temps initial et la température augmente jusqu'à 1000 $^\circ\text{C}$. Dans la plupart des cas la vitesse moyenne d'augmentation de température est d'environ 20 $^\circ\text{C}/\text{minutes}$. La variation du poids de l'échantillon et l'accroissement de la température sont enregistrés en fonction du temps,

- pendant les expériences en isotherme, avant d'introduire le mélange gazeux réactif, l'échantillon est préchauffé dans un courant d'azote pendant 30 minutes à la température désirée,
- à la fin du temps prédéterminé, le mélange gazeux est remplacé par l'azote et le four est descendu laissant le réacteur se refroidir sous ce courant d'azote,
- la nacelle est sortie du réacteur et est pesée. Le résidu de traitement est conservé pour les différentes analyses.

III. 2. Chloruration en Montage Horizontal (MH) :

III. 2. 1. Dispositif de chloruration :

Les essais de la chloruration ont été effectués en utilisant un montage horizontal représenté par la figure III. 2. L'élimination de l'humidité contenue dans les gaz est réalisée en les passant dans des colonnes à P_2O_5 et à H_2SO_4 . Un four à charbon chauffé à $800\text{ }^\circ\text{C}$ est utilisé pour éliminer les traces d'oxygène contenues dans certains gaz. Un four auxiliaire est ajouté dans le cas de la chloruration en présence de chlorure d'aluminium. Les températures des fours utilisés sont ajustées par des régulateurs électroniques ayant une précision de $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. Un cryostat est monté dans le dispositif afin de condenser les produits gazeux des réactions. Enfin, les gaz de sortie sont purifiés par leur passage dans les barboteurs à $NaOH$.

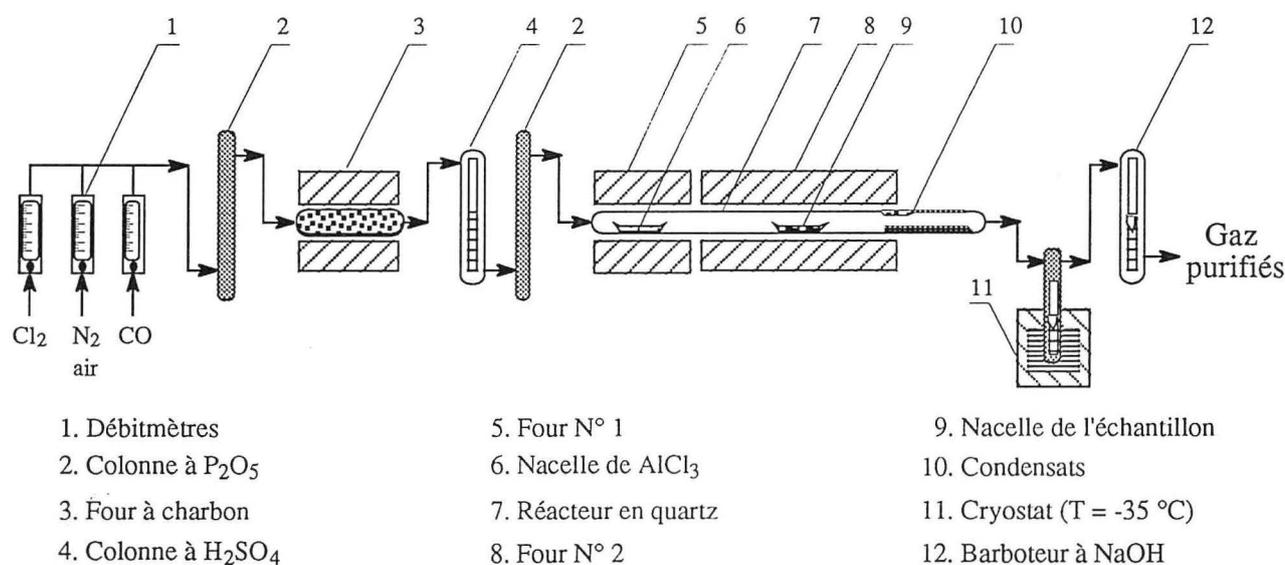


Figure III. 2 : Schéma du dispositif horizontal de chloruration.

III. 2. 2. Protocole expérimental :

Le montage horizontal n'est employé que pour les tests de chloruration d'échantillons. Le protocole expérimental de la chloruration dans ce montage est le suivant :

- une quantité de 2 grammes d'échantillon est uniformément répartie dans une nacelle en quartz ayant les dimensions suivantes : $10,0 \times 1,2 \times 1,2\text{ cm}$. La nacelle est placée dans un réacteur en quartz, au centre du four. Les mesures expérimentales du profil thermique pour des températures allant de 200 à $600\text{ }^\circ\text{C}$ ont montré une zone de stabilité thermique d'environ 10 cm de part et d'autre du centre du four. Les résultats de ces essais sont tracés dans la figure III. 3,
- l'échantillon est chauffé pendant 30 mn sous azote à la température désirée, tandis que les mélanges gazeux passent dans le circuit extérieur pour être homogénéisés,
- dans le cas de la chloruration en présence de chlorure d'aluminium, le four N°1 (figure III. 2) est d'abord chauffé jusqu'à la température de consigne (en général à $T \leq 160\text{ }^\circ\text{C}$) en l'absence de l'échantillon de chlorure d'aluminium,

4. l'alimentation de l'azote est coupée et le mélange chlorurant de composition et de débit total définis est introduit dans le réacteur. Si le chlorure d'aluminium est utilisé, la nacelle contenant AlCl_3 est placée juste avant l'introduction du mélange réactif,
5. dès que le temps prédéfini est atteint, le mélange chlorurant est coupé et il est remplacé par N_2 . En même temps, le réacteur portant la nacelle est retiré de la zone chaude du four afin de diminuer la volatilisation et l'altération des chlorures formés,
6. le résidu est récupéré, pesé, puis analysé par différentes méthodes d'analyses qui seront mentionnées par la suite,
7. les condensats sont récupérés sous forme solide dès que le réacteur est refroidi. C'est le cas des condensats C_1 , C_2 et C_3 (figure III. 3). Le réacteur et le condenseur sont lavés avec de l'eau distillée et la solution est évaporée. C'est le cas de la récupération des condensats CG_1 et CG_2 . Le condensat obtenu au niveau du cryostat (CG_3) est liquide. Il est possible de le décomposer soit par l'eau, soit par l'air afin de récupérer les composés solides de cette transformation.

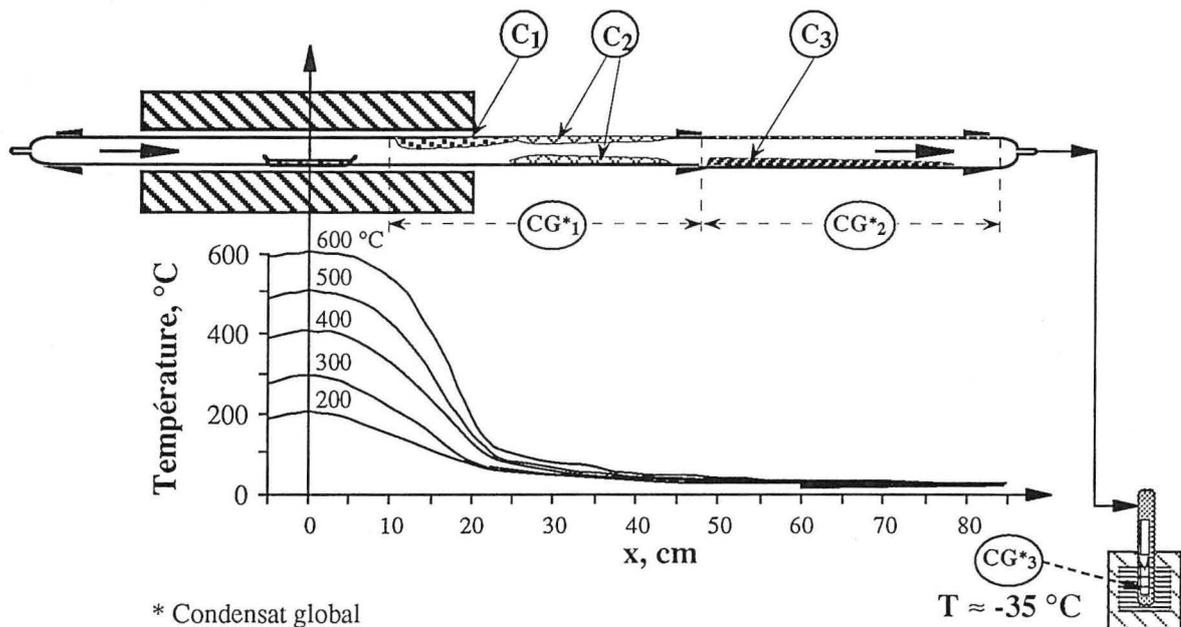


Figure III. 3 : Profil thermique du four et lieu de prélèvement des condensats.

III. 3. Méthodes de caractérisation :

Les méthodes de caractérisation des échantillons sont détaillées dans les thèses de Meyer-Joly M.-Ch. (1988), Allain E. (1993) et Djona M. (1994), aussi, seule une brève description est mentionnée ci-après.

III. 3. 1. Microscope Électronique à Balayage (MEB) :

Les analyses élémentaires et semi - quantitatives des échantillons (désignées par la suite comme analyses par MEB pour simplification) ont été effectuées à l'aide d'un système d'analyse X par dispersion d'énergie des microscopes électroniques à balayage suivants :

1. appareil de type CAMBRIDGE-STEREOSCAN 250 capable d'analyser des éléments de numéro atomique supérieur ou égal à 11 (Faculté des Sciences, Université de Nancy I), désigné comme MEB N° 1,
2. microscope électronique à balayage de modèle JEOL permettant l'analyse des éléments de numéro atomique supérieur ou égal à 6 (Faculté des Sciences, Université de METZ), nommé comme MEB N° 2.

L'échantillon à analyser est fixé sur un support métallique (souvent en laiton) au moyen de scotch à double face qui ne doit pas contenir des éléments de l'échantillon. Les échantillons collés sur le support sont ensuite recouverts par une mince couche de carbone pour les rendre conducteurs.

Le système de balayage du MEB permet d'observer la surface de l'échantillon avec un grandissement de 10 à 100 000. La composition élémentaire de l'échantillon est représentée sous forme d'un "graphe" appelé spectre d'émission X. Ce spectre donne en fonction de l'énergie (KeV) les différents pics caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon. L'importance de ces pics permet de classer les éléments présents comme mineurs ou majeurs.

III. 3. 2. Diffraction des Rayons X (DRX) :

Les phases cristallisées des échantillons en poudre ont été déterminées grâce à un diffractomètre PHILIPS, CGR type JOBIN YVON (CNRS, CRPG, Vandoeuvre). Il est équipé d'une anticathode de cobalt ou de cuivre et d'un monochromateur. Les résultats d'une telle analyse fournissent un diffractogramme qui représente l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction, donc de la distance inter - réticulaire d_{hkl} . La comparaison des intensités pour les valeurs des d_{hkl} du diffractogramme avec celles trouvées dans les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) permet d'identifier les phases cristallisées des échantillons.

III. 3. 3. Analyse Chimique :

Le dosage des éléments dans les échantillons et dans les résidus de la chloruration a été réalisé le plus souvent à INASMET* (San Sebastian, Espagne) par ICP - AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer).

III. 3. 4. Microsonde Électronique (MSE) :

L'appareil employé est une microsonde CAMEBAX SX 50 permettant d'analyser quatorze éléments en simultané. Elle est capable de réaliser des analyses ponctuelles portant sur $1 \mu\text{m}^3$ d'échantillon. Les résultats des analyses à la MSE dépendent de l'estimation des valences des éléments à doser.

L'échantillon à analyser est inclus, à l'aide d'une résine "Epoxy", dans un trou percé dans un support métallique. La surface de l'échantillon est finement polie puis 'métallisée' au carbone pour en assurer la conductivité.

III. 3. 5. Mesure de la granulométrie :

Le tamisage classique des échantillons est réalisé à l'aide d'un appareil type RO-TAP. Chaque tamisage dure 30 mn. Cette analyse a été faite sur les échantillons initiaux. Chaque classe est pesée à la fin de l'opération.

La mesure par le granulomètre à laser est effectuée en employant un appareil type Malvern sizer SB. OB. Son principe de fonctionnement permet de donner des mesures relativement fiables pour les poudres. Il réalise la mesure de la granulométrie dans une gamme de 1 à 1000 μm . Le faisceau de lumière mono-chromatique traverse l'échantillon de poudre à analyser, mis en suspension dans un liquide (eau déminéralisée), il en résulte une diffraction du faisceau. La mesure de la répartition de cette lumière à l'aide d'un algorithme approprié, permet de déterminer la répartition granulométrique.

III. 3. 6. Mesure de la surface spécifique :

Les mesures de la surface spécifique ont été réalisées par un analyseur de type Beta Scientific Corp. Cet appareil utilise la méthode du flux continu qui consiste à mesurer à l'aide de catharomètres la quantité d'azote adsorbé en monocouche à la surface de l'échantillon.

* INASMET : Asociacion de INvestigacion y ASesoramiento METalurgica del pais Vasco.

CHAPITRE IV

CARACTÉRISTIQUES PHYSICO - CHIMIQUES DES ÉCHANTILLONS

Deux échantillons de concentré sulfuré de cuivre et un échantillon de concentré de chromite ont été utilisés pour cette étude. Les concentrés de cuivre proviennent du Portugal et d'Albanie. L'échantillon de chromite est un concentré d'un gisement de chrome d'Albanie.

IV. 1. Analyses semi - quantitatives et morphologiques par MEB :

La figure IV. 1 montre la composition élémentaire des échantillons utilisés. Le premier échantillon de sulfures (**E₁**) est constitué de Fe, S, Cu, Zn, Si, Al, Mg, Ca. Une étude plus détaillée sur cet échantillon met en évidence la présence de zones constituées de (Cu, Fe, S), (Fe, S), (Si, O) et de (Mg, Al, Si, Ca, Fe). Les analyses de ces zones sont reportées en annexe 2.

Le deuxième échantillon (**E₂**) contient essentiellement Cu, Fe, S. Cependant, Zn, Pb et Si ont été détectés par MEB. On a pu observer des zones contenant essentiellement (Pb, S, O) et (Zn, S). Les spectres de MEB de ces zones sont reportés en annexe 2.

Le concentré de chromite (**E₃**) est composé de Cr, Fe, Mg, Al, Si. Les analyses détaillées du MEB sont groupées avec celles de la MSE plus loin dans ce chapitre.

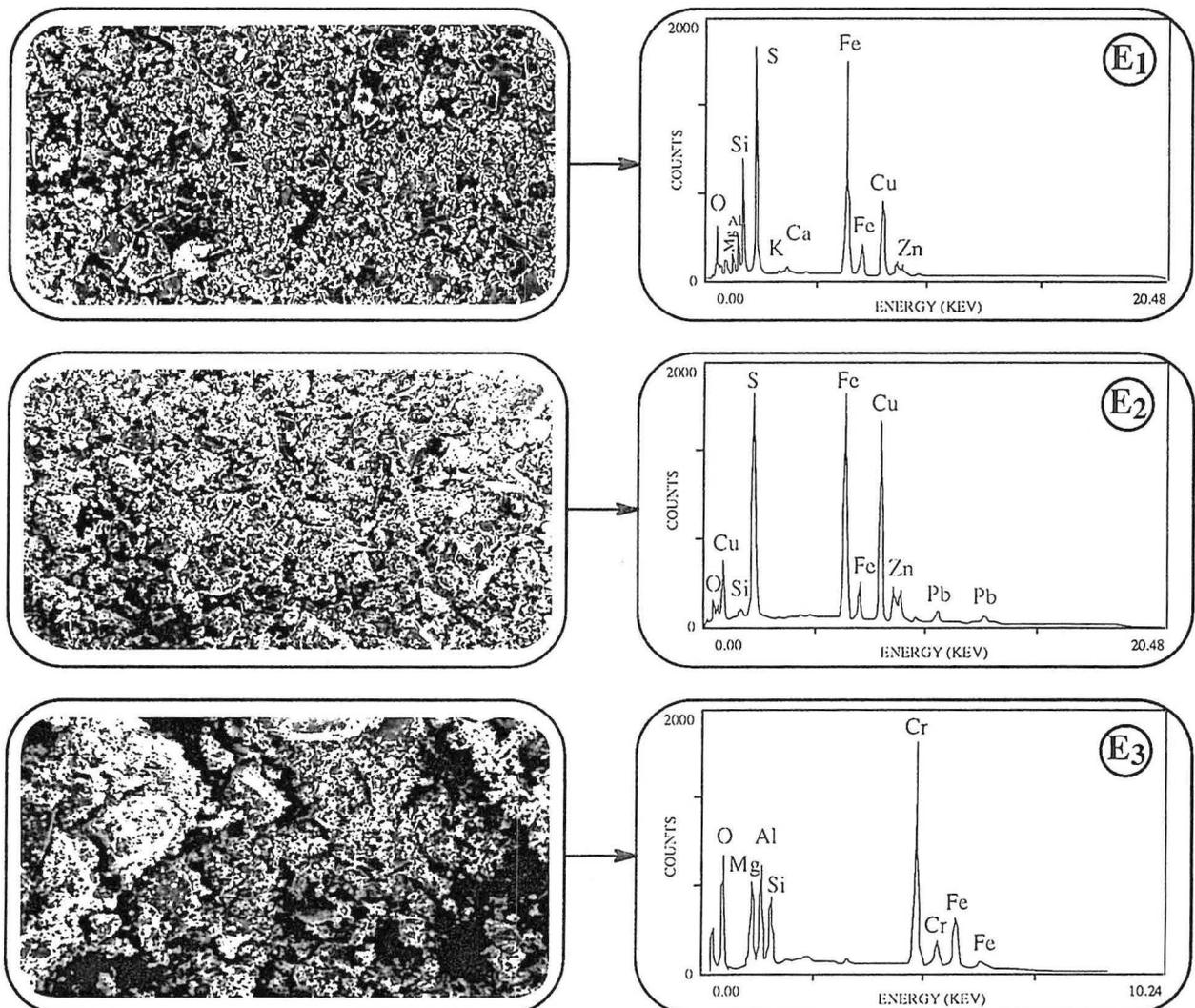


Figure IV. 1 : Analyses semi - quantitatives et morphologiques des trois échantillons utilisés.

IV. 2. Analyse radiocristallographique par DRX :

Les échantillons de sulfures sont bien cristallisés. Les diffractogrammes obtenus sont représentés dans la figure IV. 2. La chalcopyrrite, la pyrite, le clinochlore et le quartz ont été détectés comme phases majeures dans le premier échantillon (E_1). Ceci confirme la nature des différentes zones observées par le MEB.

La chalcopyrrite est la phase prédominante du deuxième échantillon (E_2) des sulfures. Cependant, la sphalérite, la galène et les sulfures oxydés de plomb tels que $Pb(Cu, \dots)_3(SO_4)_2(OH)_6$ et $PbSO_4$ ont été décelés dans cet échantillon.

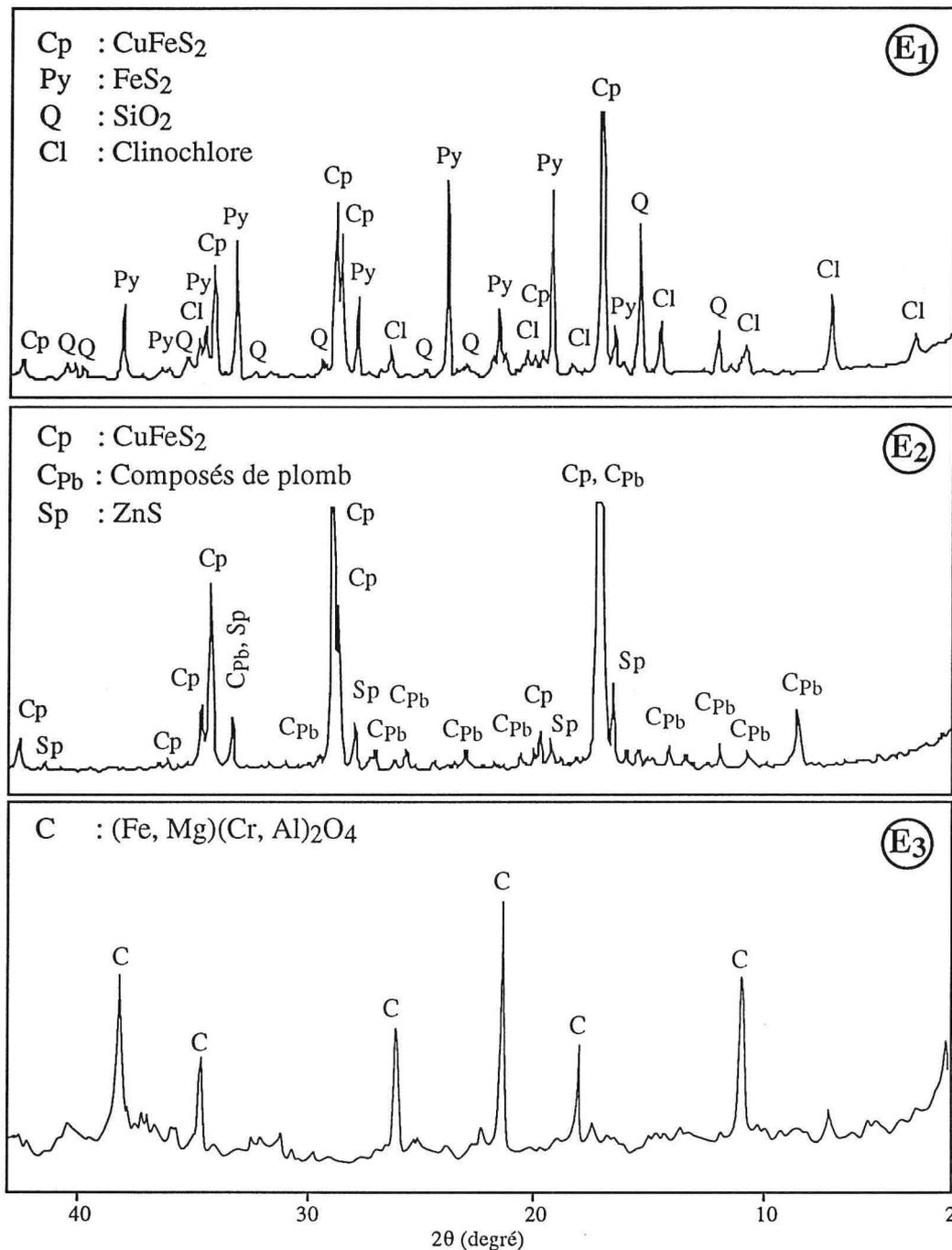


Figure IV. 2 : Diffractogrammes des trois échantillons utilisés.

Le diffractogramme du concentré de chromite (E_3) est constitué essentiellement des pics de chromite $(Fe, Mg)(Cr, Al)_2O_4$. D'autre part, la phase Mg_2SiO_4 a aussi été détectée dans les grains verdâtres du concentré de chromite, qui ont été sélectionnés par voie optique.

IV. 3. Compositions chimiques :

IV. 3. 1. Concentrés de sulfures :

Le tableau IV. 1 résume les résultats des analyses chimiques des deux concentrés de sulfures. Il faut noter que l'échantillon E₁ contient 11,6 % d'éléments de valeur (Cu, Zn). Par contre, l'échantillon E₂ est composé de 36,5 % de métaux de valeur (Cu, Zn, Pb). Compte tenu de leurs teneurs en métaux de valeur, le premier échantillon (E₁) des concentrés des sulfures est désigné comme Concentré Pauvre 'CP' et le deuxième (E₂) comme Concentré Riche 'CR'.

Tableau IV. 1 : Composition chimique et minéralogique des concentrés de sulfures.

Échantillon	Élément	% poids	% mole	Phase	% poids	% mole
E ₁ Pauvre (CP)	Cu	10,8	5,6	CuFeS ₂	31,2	17,2
	Fe	29,7	17,5	FeS ₂	23,8	20,1
	S	24,0	24,7	ZnS	1,2	1,2
	Zn	0,8	0,4	CaCO ₃	3,2	3,3
	Ca	1,3	1,1	MgO	1,9	4,8
	Si	6,7	7,9	SiO ₂	14,4	24,3
	Al	2,1	2,6	FeO	11,8	16,6
	Mg	1,2	1,5	Al ₂ O ₃	4,0	4,0
	O	14,5	29,8	Clinochl.*	ND	ND
	Σ	91,1	91,1		91,5	91,5
E ₂ Riche (CR)	Cu	28,3	20,4	CuFeS ₂	81,7	76,6
	Fe	26,3	21,6	FeS ₂ **	3,0	4,4
	S	32,1	45,9			
	Zn	4,3	3,0	ZnS	6,4	11,3
	Pb	3,9	0,9	PbSO ₄	5,7	3,2
	Si	0,3	0,5	SiO ₂	0,7	2,0
	O	1,6	4,5			
	Σ	96,8	96,8		97,5	97,5

* Clinocllore : (Mg, Fe)₆(Si, Al)₄O₁₀(OH)₈, ** Phase supposée, bien qu'il peut y avoir de la pyrrhotite.

A partir des résultats du MEB, de la DRX et de l'analyse chimique des éléments, un calcul des phases (en poids et en mole) est également consigné dans le tableau IV. 1. Sur ce tableau, il est clair que le 'CP' est constitué de chalcopyrite et de pyrite. La présence de cette dernière est probablement due à l'inefficacité de la flottation. Sa gangue est composée de quartz et de clinocllore. Par contre, le 'CR' est un concentré riche en chalcopyrite, avec des teneurs non négligeables en composés de plomb et de zinc. La quantité de la gangue est très faible.

Enfin, la figure IV. 3 illustre la composition des deux concentrés sulfurés, exprimée en % poids des phases présentes dans ces concentrés.

IV. 3. 2. Concentré de chromite :

Les oxydes du concentré de chromite ont été dosés par Microsonde Électronique et analyse chimique. Environ 50 points ont été analysés par MSE. Les résultats de ces analyses ponctuelles sont reportés en annexe 3. Une vue générale de l'échantillon et les analyses par MEB et MSE sont illustrées par la figure IV. 4. Comme le montre cette figure, deux types de grains ont été identifiés. L'analyse par MSE aussi bien que celle par le MEB indiquent que la quasi totalité de chrome est associée au fer, au magnésium et à l'aluminium et forment le corps de la chromite (grains blancs).

Ceci est confirmé aussi par la DRX qui décèle la présence de $(Fe, Mg)(Cr, Al)_2O_4$. D'autre part, des grains contenant essentiellement du magnésium, du silicium et du fer (grains hachurés) constituent la gangue qui correspond à la composition de Mg_2SiO_4 ou de ses formes altérées comme $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$.

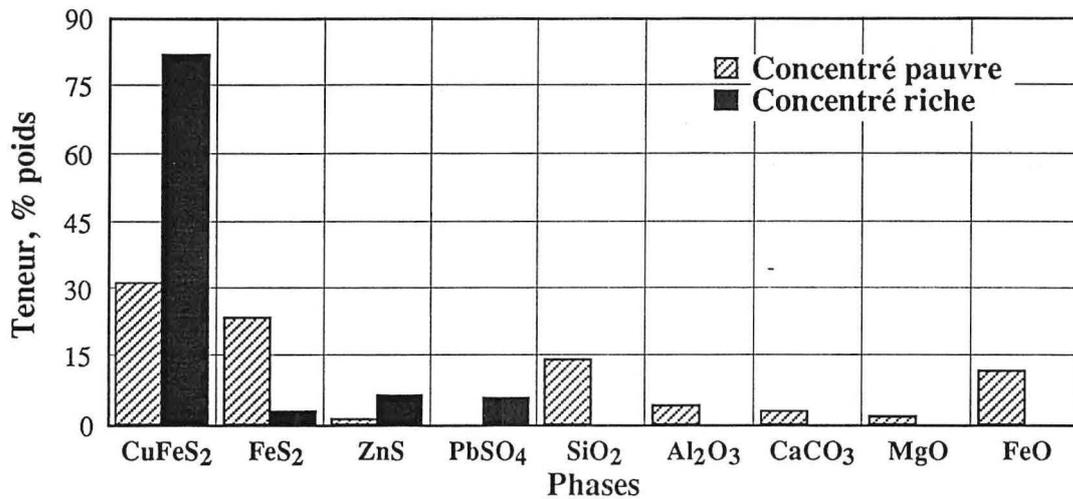


Figure IV. 3 : Composition minéralogique des concentrés de sulfures.

L'analyse chimique de la chromite a été effectuée sur cinq éléments majeurs tels que Cr, Mg, Fe, Al et Si. Le concentré contient (en poids) environ 48 % Cr_2O_3 , 13 % FeO , 18 % MgO , 9 % Al_2O_3 et 7 % SiO_2 . Les résultats de l'analyse chimique sont groupés avec ceux de la MSE dans le tableau IV.2. La répartition des oxydes entre la chromite et la gangue est basée sur les teneurs totales obtenues par l'analyse chimique et celles obtenues par la MSE.

Il semble que la chromite est constituée de Cr_2O_3 , FeO , MgO et Al_2O_3 , tandis que la gangue contient essentiellement MgO , SiO_2 et des faibles quantités de FeO et Al_2O_3 . La combinaison de l'analyse chimique et de la MSE montre que le concentré de chromite contient (en poids) environ 80 % de spinelle $(Fe^{2+}_{0,30}, Mg_{0,70})(Cr_{1,56}, Al_{0,37}, Fe^{3+}_{0,07})O_4$ et 20 % de gangue.

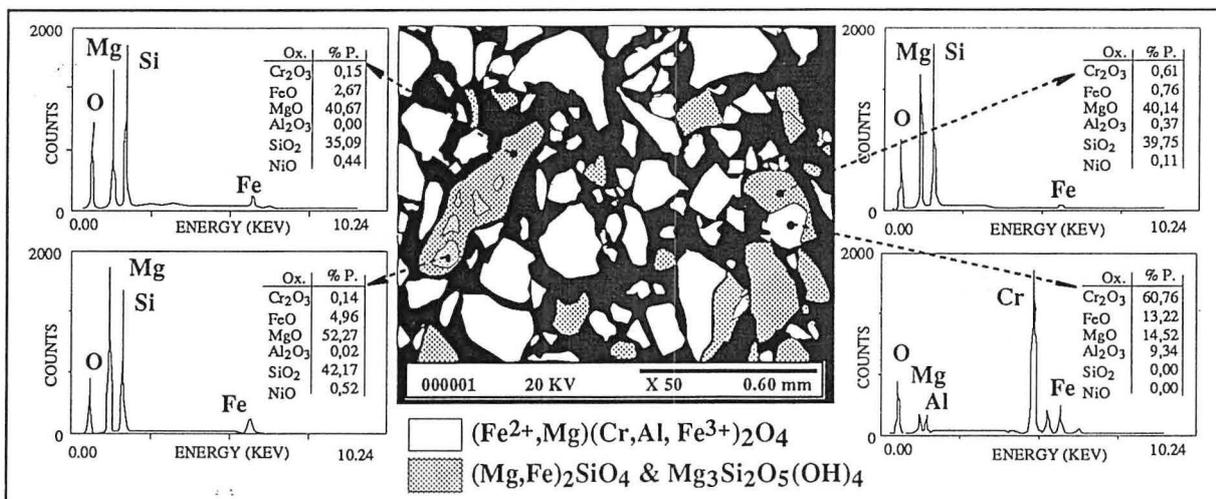


Figure IV. 4 : Aspects morphologiques et analyse semi - quantitative du concentré de chromite.

IV. 4. Analyses granulométriques :

Les concentrés de sulfures sont issus de l'enrichissement des minerais sulfurés par flottation. L'analyse granulométrique indique que la taille des grains est inférieure à 200 μm et constitue environ 94 % des concentrés.

Les d_{50} (50 % en volume de l'échantillon) sont constitués des particules ayant un diamètre $\leq d_{50}$ sont d'environ 85 et 35 μm pour les concentrés pauvre et riche, respectivement. Les tranches de +80 à -125 μm des deux concentrés de sulfures ont été utilisées pour cette étude.

Le concentré de chromite est obtenu par l'enrichissement gravimétrique du minerai brut. La granulométrie de ce concentré est caractérisée par un $d_{50} = 220 \mu\text{m}$. Pour augmenter la réactivité de ce solide, le concentré a été broyé et les essais de chloruration ont été réalisés avec l'échantillon broyé ayant un $d_{50} \approx 30 \mu\text{m}$.

Les analyses granulométriques des concentrés de sulfures aussi bien que celle du concentré de chromite broyé sont groupées en annexe 4.

Tableau IV. 2 : Résultats des analyses de MSE et chimique du concentré de chromite.

Oxyde	MSE (% en poids)		A.Chimique (% en poids)
	Chromite	Gangue	
ZnO	0,22	0,07	
NiO	0,12	0,37	
CoO	0,08	0,03	
FeO	13,89	3,68	13,4
MnO	0,17	0,15	
Cr ₂ O ₃	59,37	0,65	47,7
V ₂ O ₅	0,18	0,08	
Na ₂ O	0,02	0,02	
MgO	14,24	42,04	17,8
Al ₂ O ₃	9,51	1,36	8,8
SiO ₂	0,12	39,65	7,1
TiO ₂	0,09	0,01	
CaO	0,01	0,11	
P ₂ O ₅	0,06	0,03	
Σ	98,07	88,25	94,8

IV. 5. Analyses des surfaces spécifiques :

La surface spécifique moyenne, pour la tranche +80 -125 μm des deux concentrés de sulfures, est égale à $0,63 \pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$. Ceci tend à montrer que les particules sont assez compactes, alors que la surface spécifique du concentré de chromite est de $0,78 \pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ et celle du concentré broyé est de $2,68 \pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$.

IV. 6. Caractéristiques physico-chimiques des composés purs :

Afin de mieux cerner le processus de la chloruration des échantillons, des composés purs de sulfures, d'oxydes et de chlorures ont été utilisés et leur comportement a été comparé avec ceux des échantillons de travail. Les caractéristiques physico-chimiques de ces composés sont consignées dans le tableau IV. 3. Les spectres d'émission X et les diffractogrammes des oxydes utilisés dans cette étude sont groupés en annexe 5.

IV. 7. Conclusions :

La caractérisation physico - chimique des trois échantillons permet de suggérer les points suivants :

1. les teneurs de la chalcopryrite dans les concentrés pauvre et riche de sulfures sont d'environ 31 et 82 % (en poids), respectivement,
2. le concentré pauvre est composé de chalcopryrite, pyrite, silice et clinocllore,
3. le concentré riche est essentiellement constitué de la chalcopryrite. Il contient de faibles quantités de sphalérite, de composés de plomb, de pyrite et de silice,
4. le concentré de chromite contient environ 48 % (en poids) de Cr₂O₃. La formule de la chromite est de type spinelle: (Fe²⁺_{0,30}, Mg_{0,70})(Cr_{1,56}, Al_{0,37}, Fe³⁺_{0,07})O₄. Ce spinelle constitue environ 80 % du concentré. La gangue, environ 20 %, est composée de silicates de magnésium de type olivine ou de ses formes altérées comme la serpentine,

5. les d_{50} sont d'environ 85 et 35 μm pour CP et CR, respectivement, tandis que ceux du concentré de chromite sont ≈ 220 et 30 μm pour l'échantillon brut et broyé, respectivement,
6. la surface spécifique pour les trois concentrés est inférieure à 1 m^2/g . Le concentré de chromite broyée a une surface spécifique d'environ 2,7 m^2/g .

Tableau IV. 3 : Analyses par MEB et DRX des composés purs étudiés.

Nom du composé	MEB		DRX
	(Élément)	Phase	N° JCPDS*
Soufre	S	α - S	8 - 0247
Chalcopyrite	Cu, Fe, S, ϵ +Si	CuFeS_2	9 - 0423
Pyrite	Fe, S	FeS_2	6 - 0710
Galène	Pb, S, Si	PbS	5 - 0592
Sphalérite	Zn, S	ZnS	5 - 0566
Oxyde de chrome	Cr, O	Cr_2O_3	6 - 0504
Wüstite	Fe, O	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$	6 - 0615
Hématite	Fe, O	α - Fe_2O_3	33 - 0664
Oxyde de magnésium	Mg, O	MgO	4 - 0829
Oxyde d'aluminium	Al, O	γ - Al_2O_3	10 - 0425
Olivine	Mg, Si, Fe, O	Mg_2SiO_4	34 - 0189
Serpentine	Mg, Si, Fe, O	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	25 - 0645
Chlorure de chrome	Cr, Cl	CrCl_3	32 - 0279
Chlorure ferrique	Fe, Cl	Amorphe	

* Joint Committee on Powder Diffraction Standards, + Trace.

CHAPITRE V

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LA CHLORURATION

Ce chapitre fournit quelques considérations théoriques sur la possibilité de la chloruration sélective des concentrés de sulfures et de chromite. L'étude thermodynamique et quelques propriétés des composés à chlorurer ou des produits de chloruration seront données dans ce chapitre. Ces données permettent de définir le cadre expérimental de la chloruration. Un bon choix des paramètres de chloruration (température, pression partielle de réactifs etc.) permettra peut être d'aboutir à la chloruration sélective de ces concentrés.

V. 1. Introduction :

Les différentes analyses effectuées sur les échantillons utilisés (chapitre IV) ont montré que ces solides contiennent plusieurs composés. Ainsi, la chloruration de ces échantillons peut se faire par plusieurs réactions. En outre, l'interaction des produits de chloruration avec les constituants des échantillons complique leur chloruration.

Une réaction simple d'un sulfure et/ou d'un oxyde d'un métal bivalent avec le chlore peut se décrire d'après les réactions V. A et V. B. La faisabilité thermodynamique de ces réactions à pression constante est déterminée par la valeur de l'énergie libre de réaction (ΔG_T) donnée par l'équation V. C à la température considérée.



$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \ln M \quad (V. C)$$

où :

ΔG : Énergie libre de la réaction, ΔG° : Énergie libre standard de la réaction,
 R : Constante des gaz parfaits, T : Température en Kelvin.

$$M = \frac{a_{MCl_2} \cdot a_S}{a_{MS} \cdot a_{Cl_2}} \text{ pour la réaction V. A et } M = \frac{a_{MCl_2} \cdot a^{1/2} O_2}{a_{MO} \cdot a_{Cl_2}} \text{ pour la réaction V. B,}$$

a étant l'activité pour une phase condensée et la fugacité pour un gaz.

Si ΔG_T est positive les réactions de formation des chlorures (réactions V. A et V. B) sont thermodynamiquement impossibles. Pour une ΔG_T négative, la formation des chlorures est thermodynamiquement possible. Pour une $\Delta G_T = 0$, le système est en équilibre à la température considérée et la relation V. C devient :

$$\Delta G^\circ_T = RT \ln K_a \quad (V. D)$$

où ΔG°_T est l'énergie libre standard de réaction à la température considérée,

K_a étant la constante d'équilibre en fonction des activités et/ou des fugacités.

Bièn que la faisabilité thermodynamique des réactions ne soit rigoureusement déterminée que par la valeur de ΔG_T , il est possible d'en donner une idée grâce à la valeur de ΔG°_T .

D'après Perrin R. et Scharff J. P. (1993), une valeur négative de ΔG° de la réaction montre que la réaction est prometteuse du point de vue thermodynamique. Si la valeur de ΔG° est comprise entre 0 et 40 kJ/mol, la faisabilité de la réaction est discutable, tandis que pour un ΔG° supérieur à 40 kJ/mol, la faisabilité thermodynamique de la réaction est très faible. En d'autre termes, la valeur de la constante d'équilibre ' K_a ' (relation V. D) sera faible.

Sauf indication spécifique, les calculs thermodynamiques ont été réalisés en utilisant les données provenant de Barin I. (1989) et de Roine R. (1994).

Les considérations thermodynamiques sont insuffisantes pour caractériser une réaction de chloruration. Elles doivent être complétées par une étude cinétique qui seule peut déterminer la vitesse de réaction. On insistera surtout sur l'influence de la température, de la vitesse des gaz et de la concentration des réactifs du mélange gazeux sur la vitesse de réaction.

V. 2. Chloruration des sulfures :

V. 2. 1. Évolution de l'énergie libre standard en fonction de la température :

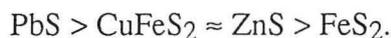
Les principaux constituants des concentrés de sulfures sont CuFeS_2 , FeS_2 , PbS et ZnS . Les réactions de CuFeS_2 avec Cl_2 sont décrites en supposant que les produits de réactions puissent être: CuCl , CuCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , S , S_2Cl_2 et SCl_2 . De même, la réaction de FeS_2 avec Cl_2 peut conduire à la formation de FeCl_2 , FeCl_3 , S , S_2Cl_2 et SCl_2 . Seuls PbCl_2 et ZnCl_2 ont été envisagés comme chlorures de ces métaux générés par la réaction de PbS et ZnS avec le chlore.

L'évolution du ΔG° des réactions de chloruration des sulfures en fonction de la température entre 25 et 1000 °C est tracée en figure V. 1. Le calcul du ΔG° tient compte du point de fusion, d'ébullition et/ou de dimérisation des composés (par exemple : $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6$). Le changement de la pente des courbes ΔG° en fonction de la température met en évidence ces changements d'état (figure V. 1).

Cette évolution du ΔG° en fonction de la température pour la chloruration des sulfures par Cl_2 suggère que :

1. la chloruration des sulfures est thermodynamiquement favorable dans toute la gamme de températures explorée pour les composés considérés,
2. la réaction produisant CuCl , FeCl_2 et S est la réaction la plus prometteuse parmi celles envisagées au cours de la chloruration de CuFeS_2 ,
3. la réaction produisant FeCl_2 et S est la réaction la plus favorable parmi celles citées pour la chloruration de la pyrite,
4. la formation de soufre, et non pas celle de ses chlorures, est la plus favorable, du point de vue thermodynamique, parmi les réactions de PbS et ZnS avec le chlore,
5. la décomposition de CuCl_2 en CuCl est possible à des températures supérieures à 400 °C,
6. la formation de FeCl_3 par chloruration de FeCl_2 par le chlore est favorable,

Les valeurs de ΔG° de la chloruration de CuFeS_2 , FeS_2 , PbS , ZnS par le chlore, en supposant la formation respectivement de CuCl , de FeCl_2 , de PbCl_2 , de ZnCl_2 et de S , permet de les classer à 300 °C dans l'ordre de faisabilité thermodynamique décroissant suivant :



V. 2. 2. Diagrammes de stabilité des phases Métal - S - Cl :

L'effet de la pression de chlore et de soufre sur la stabilité thermodynamique des composés est étudié en établissant les diagrammes de stabilité des phases des systèmes M - S - Cl à différentes températures. Seuls les diagrammes obtenus à 300 °C sont donnés dans la figure V. 2. Ils représentent respectivement les systèmes Cu-S-Cl (A), Fe-S-Cl (B), Pb-S-Cl (C) et Zn-S-Cl (D).

Ces diagrammes montrent que les sulfures se chlorurent très facilement à 300 °C en produisant leurs chlorures respectifs.

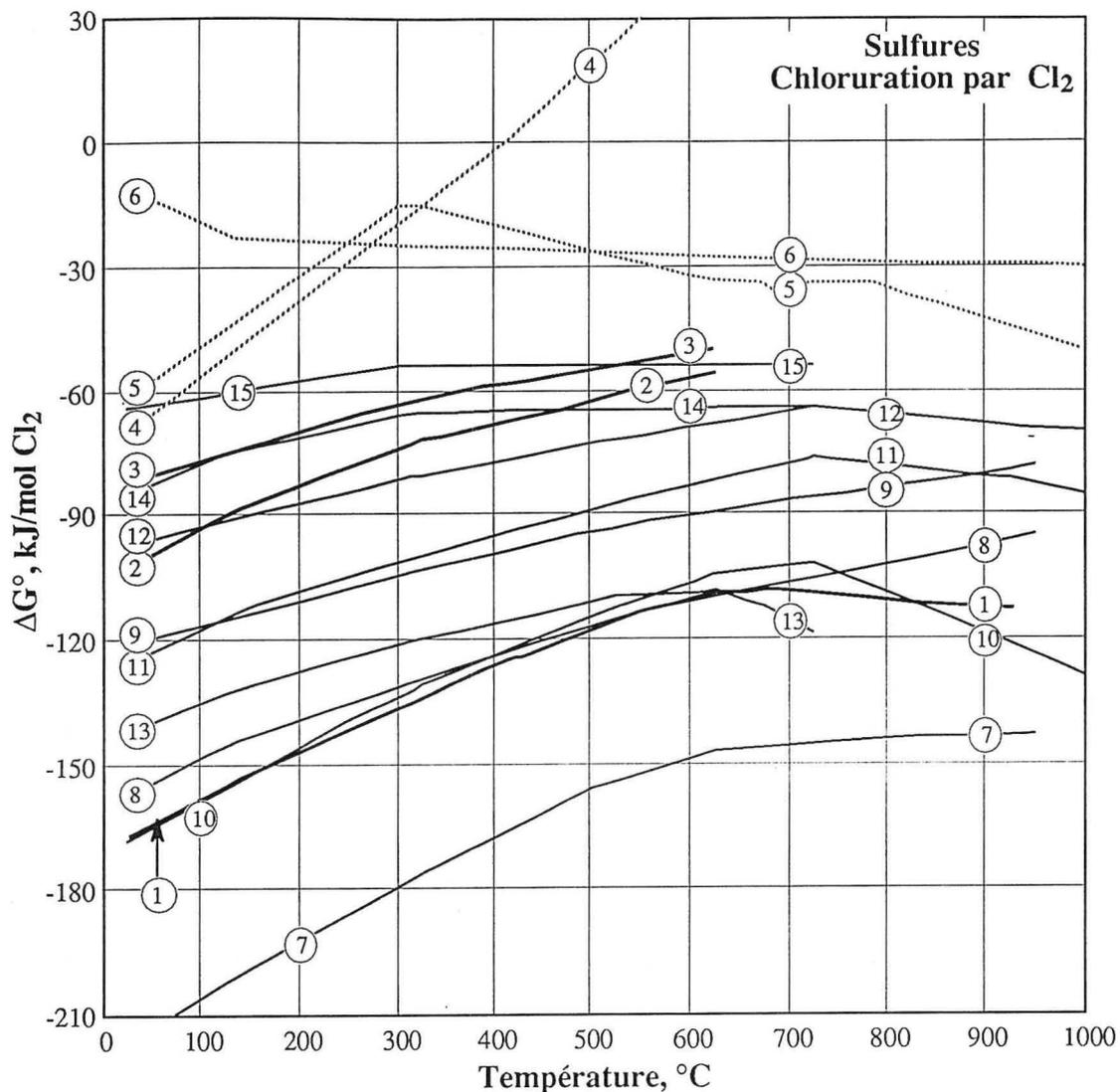


Figure V. 1 : Évolution des énergies libres de chloruration par Cl₂ des composés contenus dans les concentrés des sulfures en fonction de la température.

2/3 CuFeS ₂	+	Cl ₂	→	2/3 CuCl	+	2/3 FeCl ₂	+	4/3 S	[V. 1]
2/7 CuFeS ₂	+	Cl ₂	→	2/7 CuCl ₂	+	2/7 FeCl ₃	+	2/7 S ₂ Cl ₂	[V. 2]
2/9 CuFeS ₂	+	Cl ₂	→	2/9 CuCl ₂	+	2/9 FeCl ₃	+	4/9 SCl ₂	[V. 3]
2 CuCl	+	Cl ₂	→	2 CuCl ₂					[V. 4]
2 FeCl ₂	+	Cl ₂	→	2 FeCl ₃					[V. 5]
S ₂ Cl ₂	+	Cl ₂	→			2 SCl ₂			[V. 6]
PbS	+	Cl ₂	→	PbCl ₂			+	S	[V. 7]
2/3 PbS	+	Cl ₂	→	2/3 PbCl ₂			+	1/3 S ₂ Cl ₂	[V. 8]
1/2 PbS	+	Cl ₂	→	1/2 PbCl ₂			+	1/2 SCl ₂	[V. 9]
ZnS	+	Cl ₂	→	ZnCl ₂			+	S	[V. 10]
2/3 ZnS	+	Cl ₂	→	2/3 ZnCl ₂			+	1/3 S ₂ Cl ₂	[V. 11]
1/2 ZnS	+	Cl ₂	→	1/2 ZnCl ₂			+	1/2 SCl ₂	[V. 12]
FeS ₂	+	Cl ₂	→			FeCl ₂	+	2 S	[V. 13]
2/5 FeS ₂	+	Cl ₂	→			2/5 FeCl ₃	+	2/5 S ₂ Cl ₂	[V. 14]
2/7 FeS ₂	+	Cl ₂	→			2/7 FeCl ₃	+	4/7 SCl ₂	[V. 15]

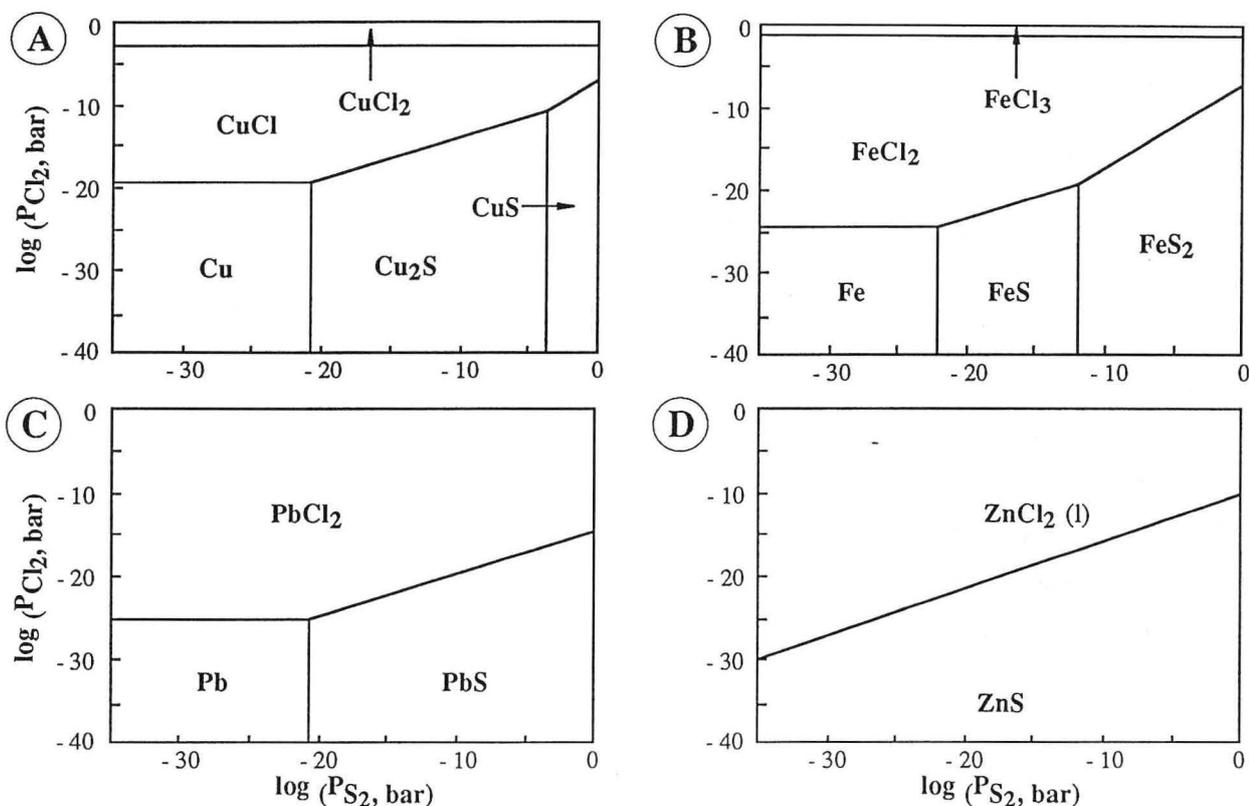
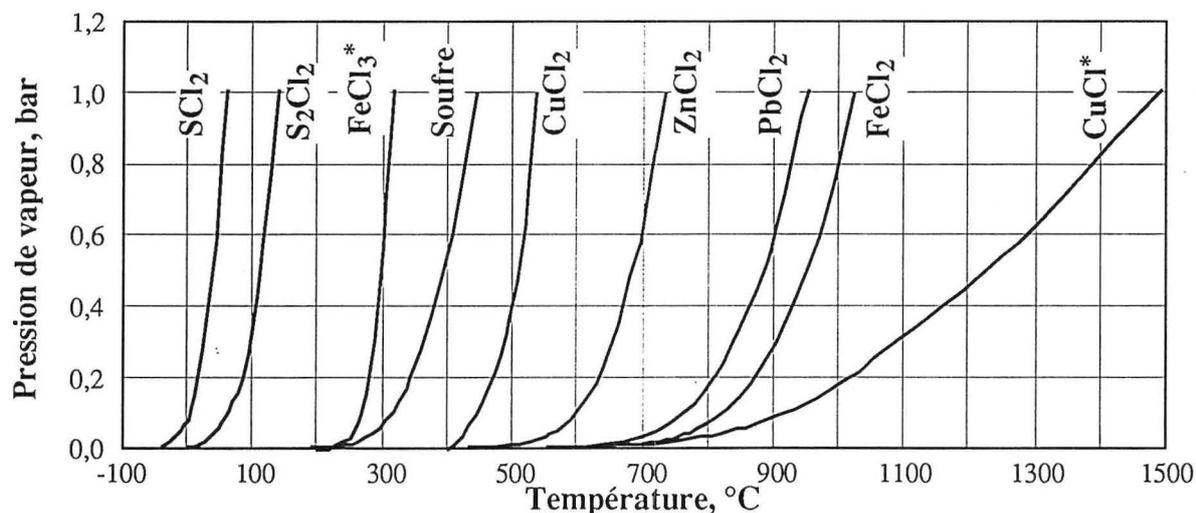


Figure V. 2 : Diagrammes de stabilité des phases des systèmes (Cu, Fe, Pb, Zn) - S - Cl à 300 °C.

V. 2. 3. Tensions de vapeur des principaux chlorures :

Les produits résultant des réactions V. 1 à V. 15 sont caractérisés par différentes pressions de vapeur. La figure V. 3 donne, en fonction de la température, l'évolution de la pression de vapeur de certains chlorures susceptibles d'être générés au cours de la chloruration des sulfures.

Deux groupes de chlorures sont à distinguer dans cette figure. Ce sont les chlorures de soufre et le chlorure ferrique dont la pression de vapeur est importante à 300 °C. A l'inverse, les chlorures des métaux de valeur (Cu, Pb, Zn) sont caractérisés par une pression de vapeur négligeable à cette température. Ainsi, il est possible de séparer sélectivement les chlorures de métaux de valeur de ceux du fer et du soufre.



* FeCl_3 et CuCl se volatilisent essentiellement sous forme de Fe_2Cl_6 et Cu_3Cl_3 , respectivement.

Figure V. 3 : Pressions de vapeur de quelques composés chlorurés pertinents aux concentrés de sulfures. Source de données : Handbook (1986) et Habashi F. (1986).

V. 2. 4. Conclusions :

Les points suivants peuvent être retenus de cette étude thermodynamique portant sur la chloruration des sulfures :

1. les produits de chloruration des principaux sulfures peuvent être : CuCl , CuCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , PbCl_2 , ZnCl_2 , S , S_2Cl_2 et SCl_2 .
2. toutes les réactions de chloruration de sulfures envisagées sont thermodynamiquement favorables dans la gamme de températures explorée,
3. une séparation sélective des chlorures de métaux de valeur peut être envisagée en chlorurant les concentrés de sulfures à des températures voisines de $300\text{ }^\circ\text{C}$.

V. 3. Chloruration du concentré de chromite :

V. 3. 1. Évolution de l'énergie libre standard en fonction de la température :

Comme signalé dans le chapitre IV, les principaux constituants du concentré de chromite sont Cr_2O_3 , FeO , MgO , Al_2O_3 et SiO_2 . Ainsi, la chloruration du concentré de chromite intègre plusieurs réactions.

L'évolution de ΔG° en fonction de la température des réactions de chloruration des oxydes, contenus dans le concentré de chromite, par Cl_2 (réactions V. 16 à V. 31) est donnée dans la figure V. 4. Cette figure contient également l'évolution de ΔG° des réactions d'oxychloruration par Cl_2+O_2 des composés de chrome (réactions V. 32 à V. 34).

Seules les réactions de chloruration de MnO , FeO et MgO possèdent une valeur négative de ΔG° dans tout ou partie de la gamme de températures explorée. Les réactions des composés de chrome avec le chlore (V. 16 à V. 18) sont caractérisées par une valeur de ΔG° positive jusqu'à $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Par exemple, la réaction V. 17 ($\text{FeCr}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CrCl}_3$) est caractérisée par une valeur de ΔG° voisine de 52 kJ/mol Cl_2 à $800\text{ }^\circ\text{C}$. Cependant, les expériences montrent que FeCr_2O_4 réagit avec le chlore (chapitres VII et IX).

Les valeurs de ΔG° de la réaction d'oxychloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+O_2 (réaction V. 32) sont positives jusqu'à $1000\text{ }^\circ\text{C}$, cependant, elles sont inférieures à 30 kJ/mol Cl_2 . L'oxychloruration de FeCr_2O_4 , d'après la réaction V. 33, semble être thermodynamiquement favorable à des températures allant jusqu'à $\approx 500\text{ }^\circ\text{C}$. A des températures supérieures à $500\text{ }^\circ\text{C}$, les valeurs de ΔG° sont positives mais ne dépassent pas 8 kJ/mol Cl_2 à des températures proches de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. La réaction de MgCr_2O_4 avec Cl_2+O_2 (réaction V. 34) est caractérisée par des valeurs d'énergie libre standard inférieures à 40 kJ/mol pour des températures supérieures à $600\text{ }^\circ\text{C}$. Il convient de souligner que les réactions d'oxychloruration des composés de chrome sont respectivement caractérisées par des valeurs de ΔG° inférieures à celles de leur chloruration pour des températures au moins supérieures à $350\text{ }^\circ\text{C}$.

La carbochloruration des oxydes contenus dans le concentré de chromite, est décrite par les réactions V. 35 à V. 50. La figure V. 5 donne l'évolution du ΔG° de ces réactions en fonction de la température. Il est clair que toutes les réactions envisagées sont thermodynamiquement faisables dans la gamme de températures explorée.

La figure V. 6 compare les énergies libres de chloruration des composés contenant du chrome (Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 et MgCr_2O_4) en utilisant différents agents chlorurants : Cl_2 (réactions V. 16 à V. 18), Cl_2+O_2 (réactions V. 32 à V. 34), Cl_2+CO (réactions V. 35 à V. 37), AlCl_3 & FeCl_3 (réactions V. 51 à V. 56). Deux types d'évolution d'énergies libres standards sont à remarquer dans ce diagramme.

Le premier type est celui de la chloruration des composés de chrome par Cl_2+CO et AlCl_3 , caractérisé par des valeurs de ΔG° négatives. Les réactions de chloruration de ces composés par Cl_2+CO sont plus favorables que celles de la chloruration par AlCl_3 dans toute la gamme de températures explorée.

Le deuxième type concerne la chloruration par Cl_2 , Cl_2+O_2 et FeCl_3 . Les réactions de la chloruration des composés de chrome par ces agents chlorurants sont caractérisées par des valeurs de ΔG° variant d'environ -10 à 80 kJ/mol. La chloruration de FeCr_2O_4 par Cl_2+O_2 est la réaction la plus favorable.

D'après cette figure, les agents chlorurants peuvent être classés par ordre décroissant de probabilité thermodynamique de réaction de chloruration à 600 °C comme suit :



L'étude sur la faisabilité thermodynamique des réactions envisagées pour la chloruration des constituants de la chromite montre que celles de la chloruration par Cl_2+CO et AlCl_3 sont prometteuses dans l'intervalle de températures étudiées. De plus, il semble que les valeurs de ΔG° de la chloruration des composés de chrome (Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 , MgCr_2O_4) soient assez proches les unes des autres. Ceci permettrait de chlorurer tous les éléments contenus dans ces composés.

V. 3. 2. Diagrammes de stabilité des phases M - O - Cl (M = Cr, Fe, Mg, Al, Si) :

Les diagrammes de stabilité des phases des systèmes Cr - O - Cl, Fe - O - Cl, Mg - O - Cl, Al - O - Cl et Si - O - Cl ont été établis à 600 °C. Ils sont représentés dans la figure V. 7 A à V. 7 E, respectivement. Cette figure contient aussi les valeurs estimées de la pression d'oxygène et du chlore pour les conditions expérimentales de la chloruration par Cl_2+N_2 , Cl_2+CO et Cl_2+air . Il en ressort qu'un mélange Cl_2+CO peut conduire à la chloruration des oxydes considérés. D'autre part, le mélange Cl_2+N_2 permet de chlorurer Fe_2O_3 et MgO .

V. 3. 3. Tensions de vapeur des principaux chlorures :

La figure V. 8 trace, en fonction de la température, l'évolution de la pression de vapeur de certains chlorures susceptibles d'être générés au cours de la chloruration du concentré de chromite. Cette figure montre qu'une chloruration, en absence d'oxygène et à des températures inférieures à 500 °C, peut aboutir à une élimination sélective de fer. Une chloruration en présence d'oxygène peut générer l'oxychlorure de chrome (CrO_2Cl_2) récupérable sous forme liquide à des températures voisines de -30 °C (P. f. et P. é. de CrO_2Cl_2 sont -96,5 et 117 °C, respectivement).

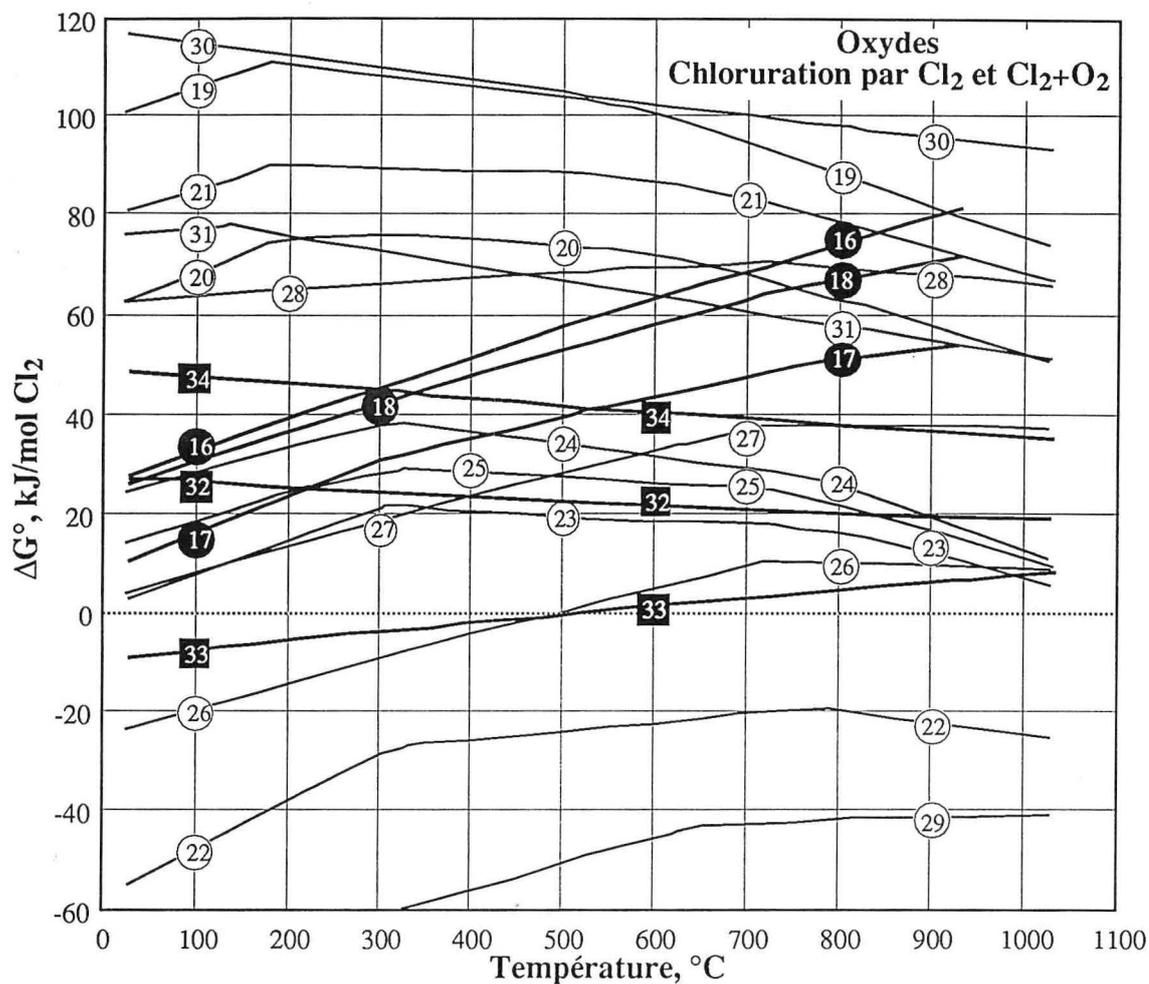
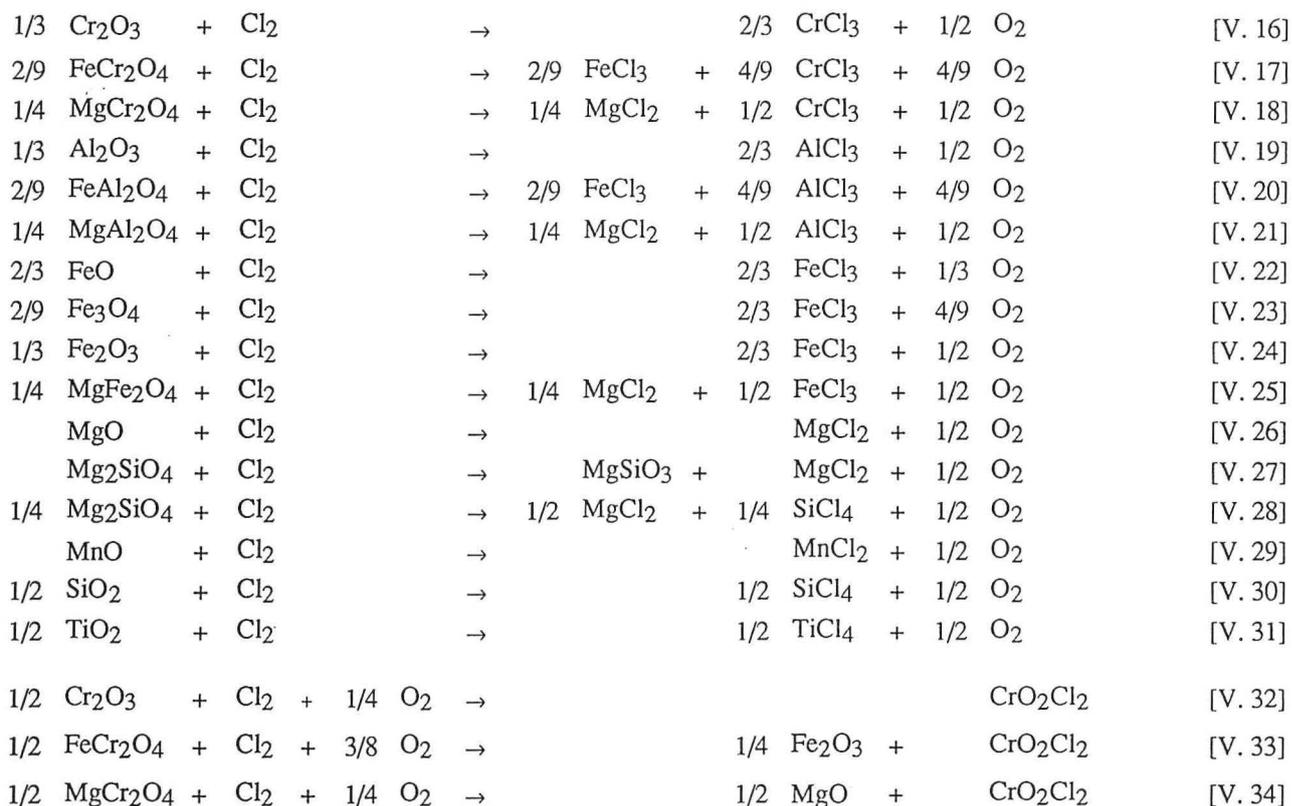


Figure V. 4 : Évolution des énergies libres de chloruration par Cl_2 et Cl_2+O_2 des composés contenus dans le concentré de chromite en fonction de la température.



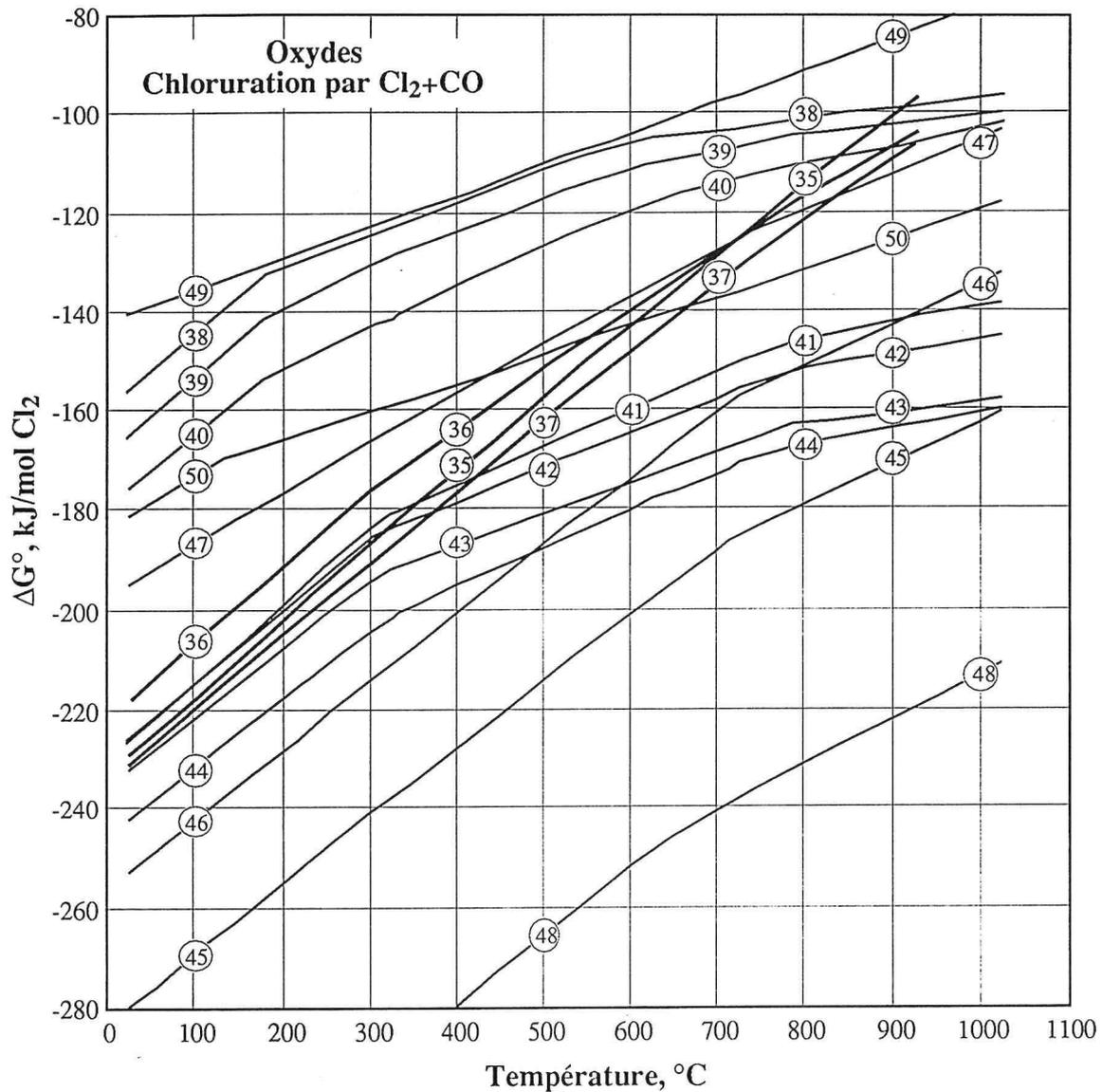
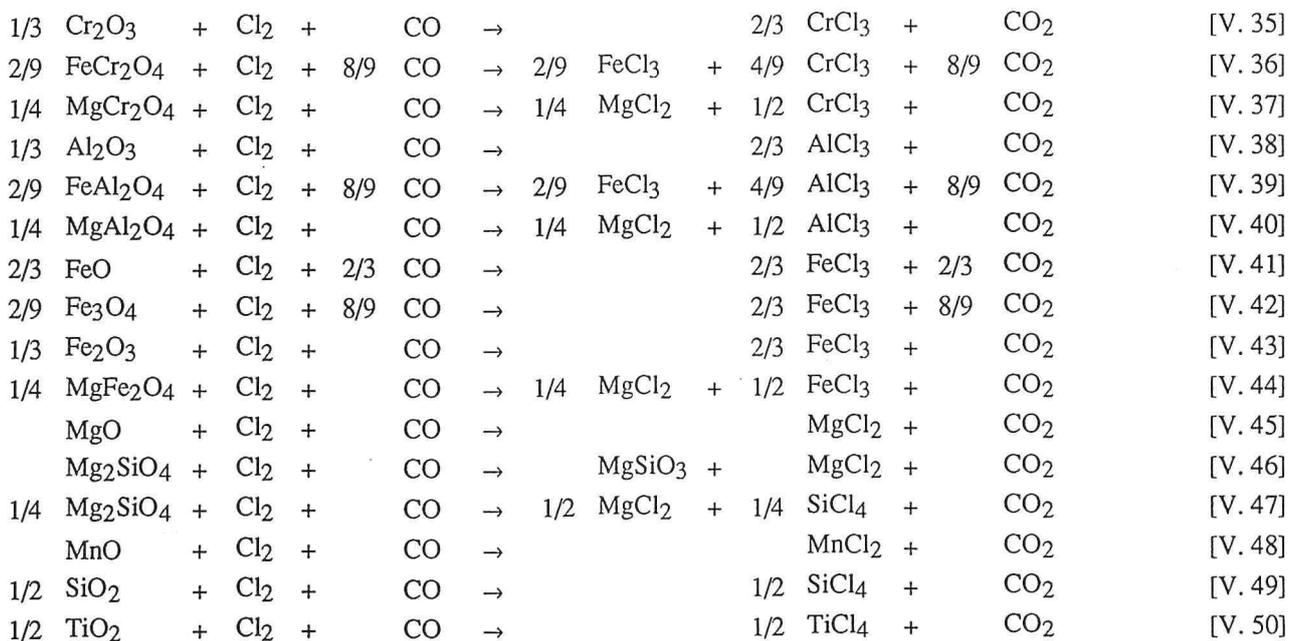


Figure V. 5 : Évolution des énergies libres de chloruration en présence de monoxyde de carbone des principaux composés contenus dans le concentré de chromite.



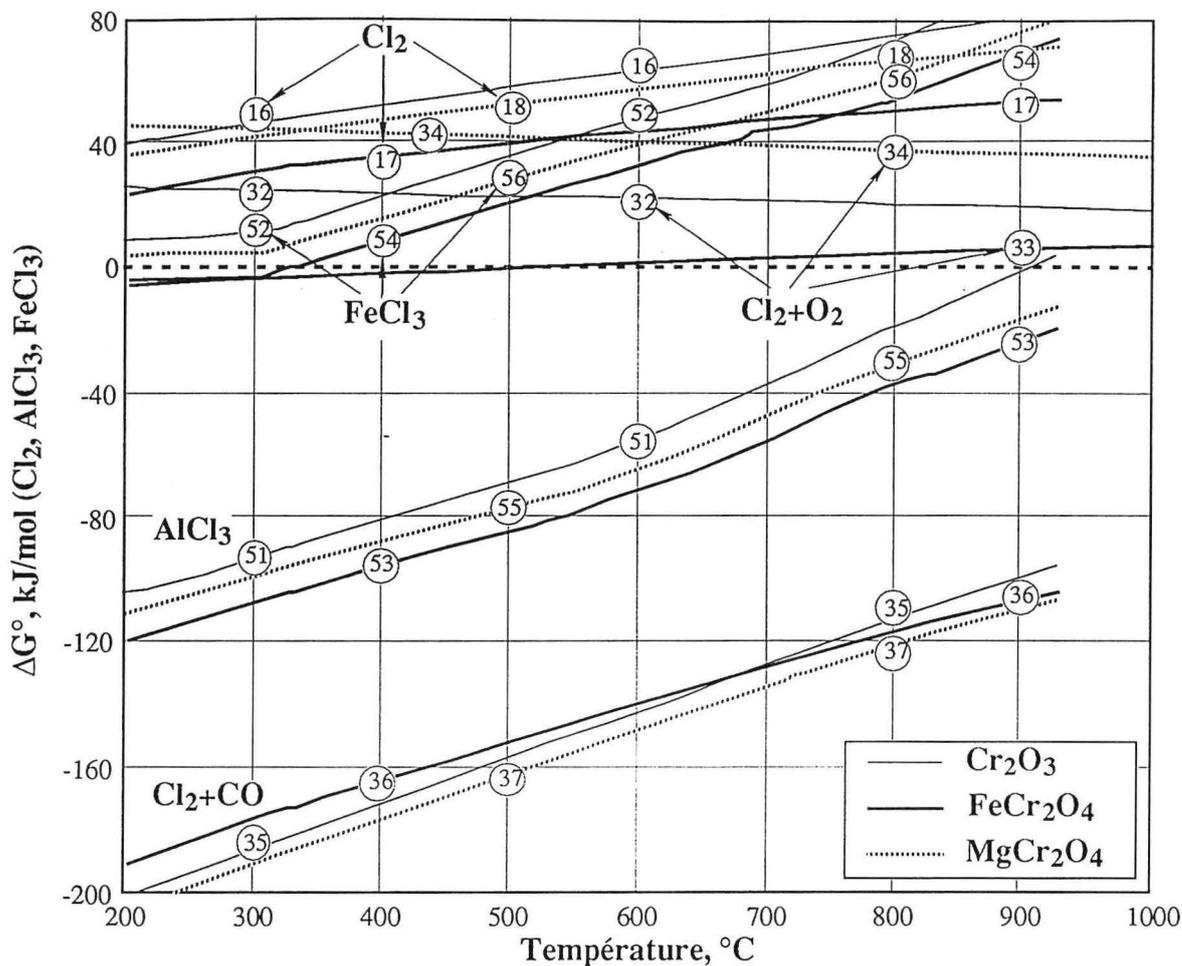
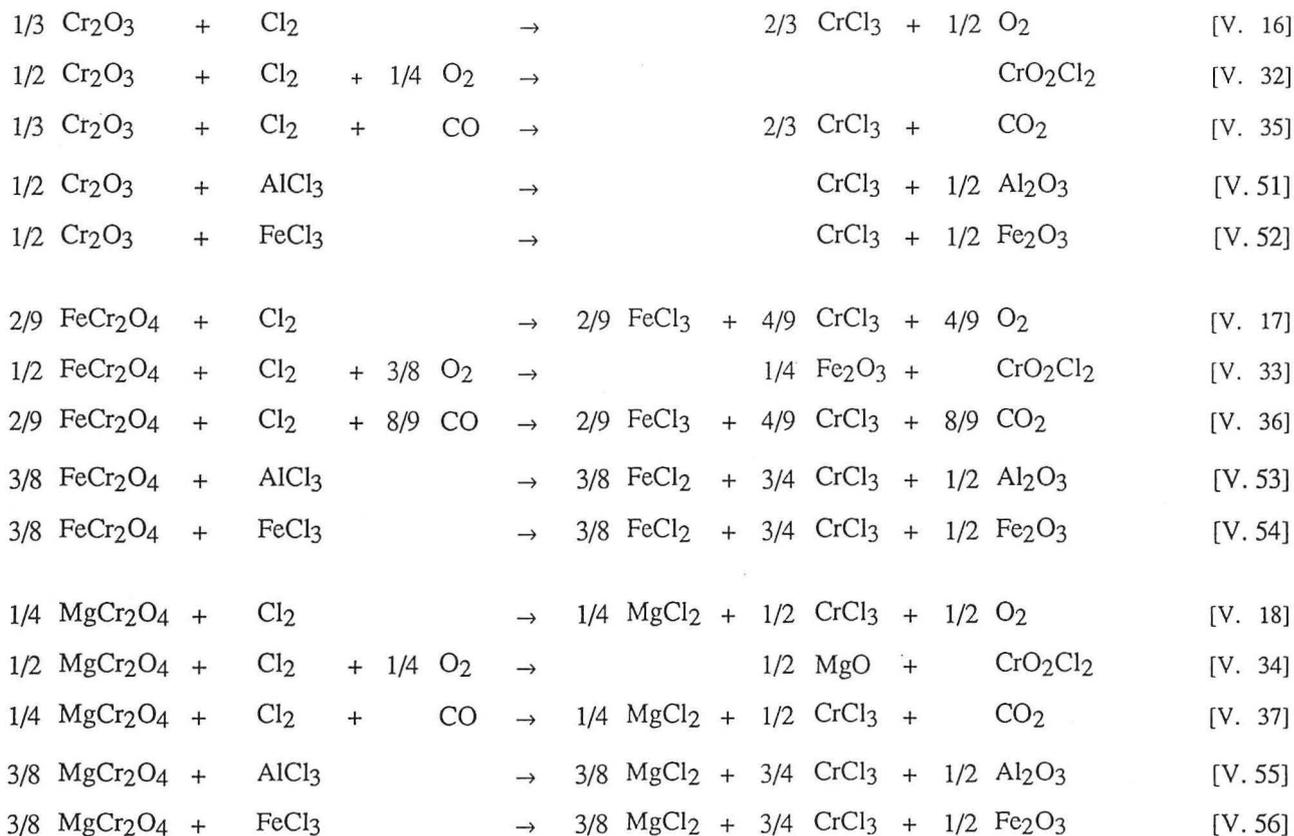


Figure V. 6 : Comparaison des énergies libres de chloruration des composés de chrome par divers agents chlorurants.



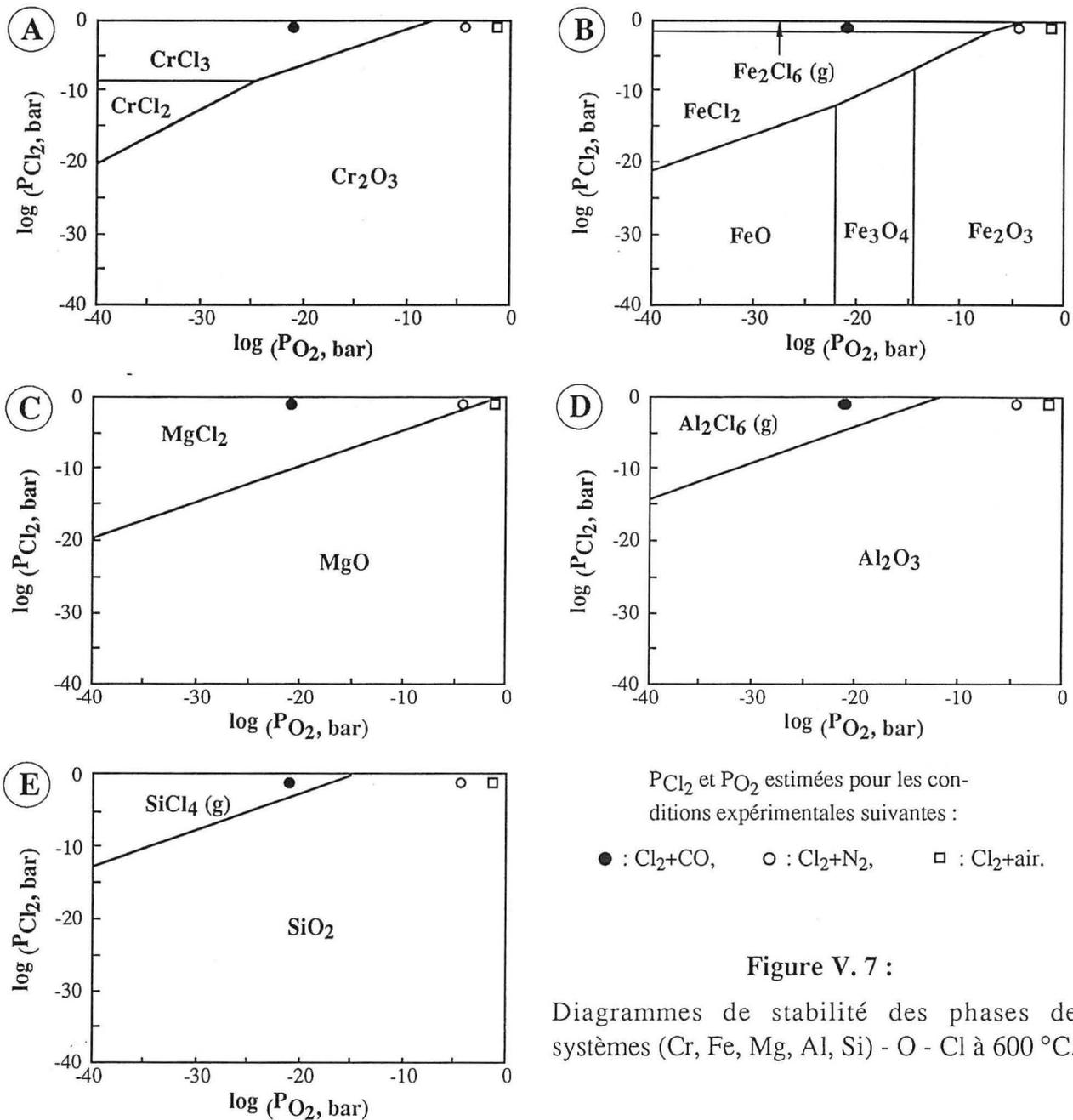


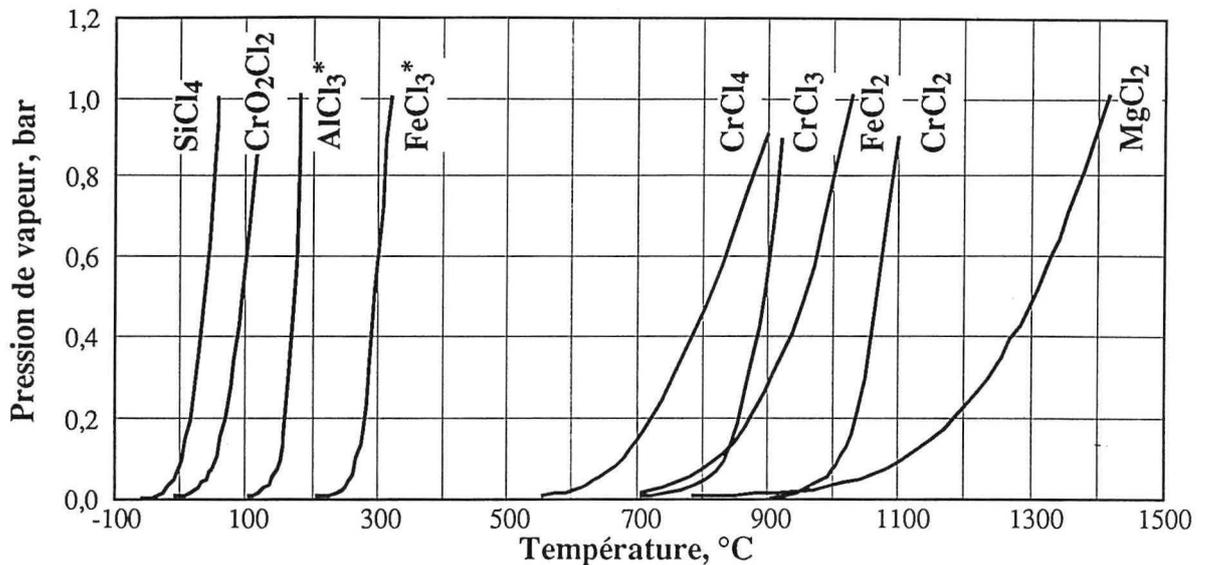
Figure V. 7 :

Diagrammes de stabilité des phases des systèmes (Cr, Fe, Mg, Al, Si) - O - Cl à 600 °C.

V. 3. 4. Conclusions :

Cette étude thermodynamique permet de formuler les conclusions suivantes :

1. la chloruration des constituants du concentré de chromite par Cl₂ est en principe peu probable de point de vue thermodynamique. Seuls les oxydes libres tels que MnO, FeO et peut être MgO peuvent se chlorurer à des températures ≤ 1000 °C,
2. une chloruration des composés considérés par Cl₂+CO est thermodynamiquement possible dans toute la gamme de température explorée,
3. la chloruration des composés de chrome par AlCl₃ est possible, et le chlorure d'aluminium semble être un meilleur agent chlorurant que Cl₂, Cl₂+O₂ et/ou FeCl₃.
4. la chloruration de FeCr₂O₄ par Cl₂+O₂ peut être considérée comme la réaction la plus probable parmi celles envisagées entre les composés de chrome et Cl₂, Cl₂+O₂ et FeCl₃,
5. une carbochloruration du concentré de chromite à des températures inférieures à 500 °C pourra être envisagée afin d'éliminer le fer du résidu.



* AlCl_3 et FeCl_3 se volatilisent essentiellement sous forme de Al_2Cl_6 et Fe_2Cl_6 , respectivement.

Figure V. 8 : Pressions de vapeur de quelques composés chlorurés pertinents au concentré de chromite. Source de données : Handbook (1986) et Pascal P. (1959).

V. 4. Contribution des CGCM à la volatilisation des chlorures de métaux :

Comme mentionné dans le chapitre II (tableau II. 7 et figure II. 3), la formation de composés gazeux chlorurés de métaux 'CGCM' peut augmenter la pression de vapeur d'un chlorure simple par des facteurs importants et variables selon la nature des CGCM. Ceci peut aboutir à un transport des chlorures de métaux de valeur à des températures où leurs pressions de vapeur sont négligeables. Ainsi, les composés binaires tels que $\text{CrAl}_3\text{Cl}_{12}$, AuFeCl_6 , NiAl_2Cl_8 , NiFe_2Cl_8 peuvent se former au cours de la chloruration, aboutissant à l'augmentation de la pression apparente des chlorures simples.

V. 5. Quelques éléments sur la cinétique des réactions de chloruration :

V. 5. 1. Notions élémentaires sur les réactions solides - gaz :

Comme il a été signalé dans les études thermodynamiques de chloruration des sulfures et de la chromite, plusieurs chlorures peuvent se former. Le tableau V. 1 résume les états physiques de quelques chlorures. Certains chlorures peuvent demeurer dans les résidus à l'état solide et/ou liquide à la température du traitement. Ainsi, les réactions de la chloruration font partie des réactions hétérogènes qui sont caractérisées par la présence de plusieurs phases.

Tableau V. 1 : États physiques de quelques chlorures susceptibles d'être formés au cours de la chloruration des concentrés de sulfures et de chromite (Source : Handbook, 1986).

Comp.	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	Comp.
AlCl_3															AlCl_3
CrCl_3															CrCl_3
CuCl															CuCl
CuCl_2															CuCl_2
FeCl_2^*															FeCl_2^*
FeCl_3															FeCl_3
MgCl_2															MgCl_2
PbCl_2															PbCl_2
ZnCl_2															ZnCl_2
T, °C	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	T, °C

Solide
 Liquide
 Gaz
 Décomposition

* Source : Barin I. (1989).

Pour simplifier le problème, on étudiera une réaction solide - gaz (réaction V. 57) impliquant une particule de solide unique.



Szekely J. et coll. (1976) fournissent une représentation schématique de cette réaction comme le montre la figure V. 9. D'après ces auteurs, les étapes élémentaires du processus réactionnel global sont les suivantes :

1. transfert de masse en phase gazeuse du réactif (A) du courant vers la surface externe du solide à travers la couche limite de gaz,
2.
 - i. diffusion du réactif gazeux à travers les pores du solide qui peut consister en un mélange de réactif et de produit,
 - ii. adsorption du réactif gazeux sur la surface du solide,
 - iii. réaction chimique sur cette surface,
 - iv. désorption du produit gazeux de la surface du solide,
 - v. 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.

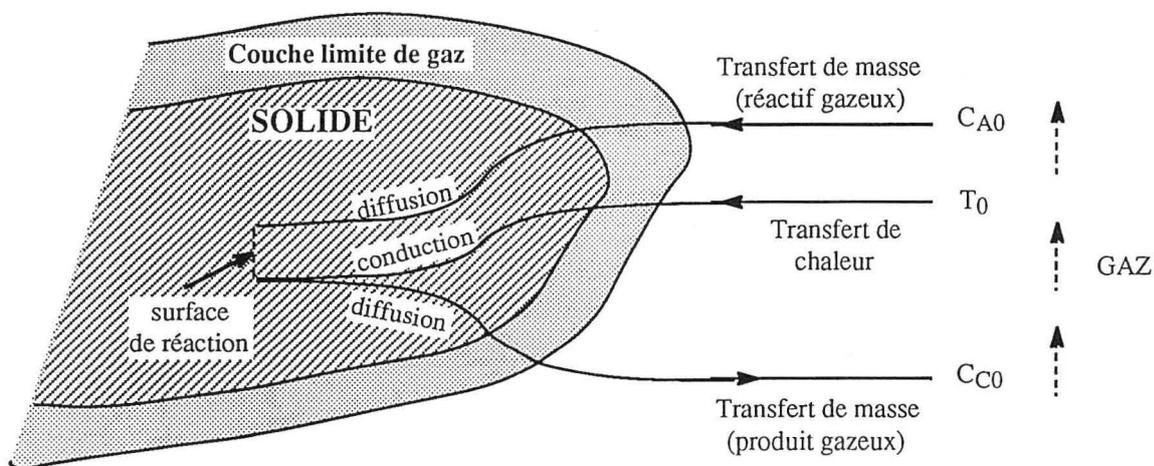


Figure V. 9 : Représentation schématique d'une réaction endothermique solide - gaz (Szekely J. et coll. 1976).

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

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 les effets de ces étapes soient superposés dans le contrôle de la vitesse globale du processus.

V. 5. 2. Analyse thermogravimétrique en montée continue de température :

Elle est l'étape initiale de l'étude cinétique (chapitres VI, VIII et IX). Elle permet de définir les conditions (composition du mélange gazeux et température) dans lesquelles le solide considéré peut être chloruré.

V. 5. 3. Effet du débit des mélanges gazeux sur la vitesse de réaction :

Afin de déterminer les paramètres intrinsèques à la réaction solide - gaz, il est nécessaire de minimiser les effets des transferts de masse externe. Ceci peut être assuré en utilisant une vitesse des gaz assez importante. Ainsi, une étude de l'effet de la vitesse des gaz sur la vitesse de réaction est entreprise pour chaque composé examiné (chapitres VI, VIII et IX).

V. 5. 4. Détermination des ordres apparents de réaction :

Déchaux J.-C. et coll. (1980) mentionnent que dans la cinétique homogène pour la réaction V. 58, la vitesse de la réaction est donnée d'après la relation V. 59. Dans cette relation, k est la constante de vitesse, ne dépendant que de la température. Les termes α , β , γ , ..., exposants des concentrations, sont les ordres partiels. La somme $\alpha + \beta + \gamma + \dots$ définit l'ordre global de la réaction. Ces auteurs indiquent que l'ordre 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.



$$V = k * [A]^\alpha * [B]^\beta * [C]^\gamma * \dots \quad [\text{V. 59}]$$

Comme mentionné dans le paragraphe V. 5. 1, les réactions solides - gaz font partie des réactions hétérogènes et par conséquent des phénomènes autres que la réaction chimique peuvent limiter la réaction totale. Ainsi, 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 celui 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 seront déterminés (chapitres VI, VIII et IX) à une ou des températures choisies en utilisant la vitesse optimale des gaz réactifs. L'ordre apparent de réaction 'n' par rapport à un réactif A se détermine à partir de la relation :

$$V = k * P_A^n \quad [\text{V. 60}]$$

$$\text{soit} \quad \ln V = \ln k + n \ln P_A \quad [\text{V. 61}]$$

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 d'équation V. 61.

Si la chloruration des échantillons utilisés est réalisée par deux gaz réactifs ($\text{Cl}_2 + \text{CO}$ et/ou $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$) des ordres partiels et globaux apparents des réactions seront déterminés (chapitres VIII et IX).

V. 5. 5. Détermination de l'énergie d'activation apparente des réactions :

C'est un paramètre important qui montre l'influence de la température sur la vitesse globale d'un processus. En d'autres termes, il est relié aux dépenses énergétiques nécessaires pour réaliser un processus à une vitesse raisonnable.

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

$$V = k * e^{(-E_a/RT)} \quad [\text{V. 62}]$$

$$\text{soit} \quad \ln V = \ln k - \frac{E_a}{RT} \quad [\text{V. 63}]$$

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

Les énergies d'activation seront déterminées à partir de la pente de la droite de la relation V. 63 (chapitres VI, VII, VIII et IX).

V. 5. 6. Géométrie d'interface (facteur de forme) :

La loi cinétique globale est la convolution d'une loi d'évolution de la géométrie de l'interface et d'une cinétique limitante. Quelques lois cinétiques comme la loi linéaire (réaction d'interface limitante) et la loi parabolique (réaction de diffusion limitante) ont ainsi des formes mathématiques dépendantes de la forme des solides. On cite ci-dessous les formulations mathématiques (équations V. 64 à V. 70) d'avancement de réaction pour différentes géométries de particules et leurs interprétations, publiées par Szekely J. et coll. (1976).

L'équation V. 64 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 des 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 V. 68 à V. 70 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.

$$1-(1-X)^{1/F_p} = kt \quad [V. 64]$$

$$X = kt \quad \text{pour } F_p = 1 \quad [V. 65]$$

$$1-(1-X)^{1/2} = kt \quad \text{pour } F_p = 2 \quad [V. 66]$$

$$1-(1-X)^{1/3} = kt \quad \text{pour } F_p = 3 \quad [V. 67]$$

$$X^2 = kt \quad \text{pour } F_p = 1 \quad [V. 68]$$

$$X+(1-X)\ln(1-X) = kt \quad \text{pour } F_p = 2 \quad [V. 69]$$

$$1-3(1-X)^{1/3}+2(1-X) = kt \quad \text{pour } F_p = 3 \quad [V. 70]$$

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).

CHAPITRE VI

CHLORURATION DES CONCENTRÉS DE SULFURES

Ce chapitre décrit la chloruration des deux concentrés de sulfures par Cl_2+N_2 . La première partie est consacrée à la chloruration de ces solides en montage horizontal. Les paramètres examinés sont : la vitesse du mélange chlorurant, la température, la pression de chlore et le temps. Les résultats seront discutés en terme d'influence des conditions de traitement sur la chloruration et/ou la séparation sélective des différents éléments contenus dans ces concentrés. La deuxième partie est consacrée à une étude cinétique de la chloruration de ces solides à des températures allant jusqu'à 300 °C.

VI. 1. Chloruration des concentrés de sulfures en montage horizontal :

VI. 1. 1. Tests préliminaires de chloruration du concentré pauvre :

Les essais de chloruration du concentré pauvre ont été réalisés à 350 °C en utilisant un mélange Cl_2+N_2 de 20 l/h ayant un rapport volumique Cl_2/N_2 égal à 1. Le temps de réaction varie de 10 à 70 secondes. Les résidus de la chloruration ont été analysés par MEB et DRX.

La figure VI. 1 groupe les éléments et les phases identifiés dans les résidus de chloruration pour des temps de réaction de 30 et 70 secondes. Il ressort de cette figure que la chloruration de la chalcopryrite et de la pyrite du concentré est rapide. Dès les 30 premières secondes, le pic du chlore apparaît dans le spectre de MEB et la phase $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est identifiée par DRX (effectuée à 25 °C). Les pics du soufre et du fer baissent avec le temps de réaction tandis que celui du chlore croît. De même, l'analyse par DRX montre la diminution de l'intensité des raies de CuFeS_2 et de FeS_2 , alors que celles de $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ deviennent plus intenses au fur et à mesure que la durée de réaction se prolonge. Les raies du clinochlore et de la silice sont présentes dans tous les résidus analysés par DRX.

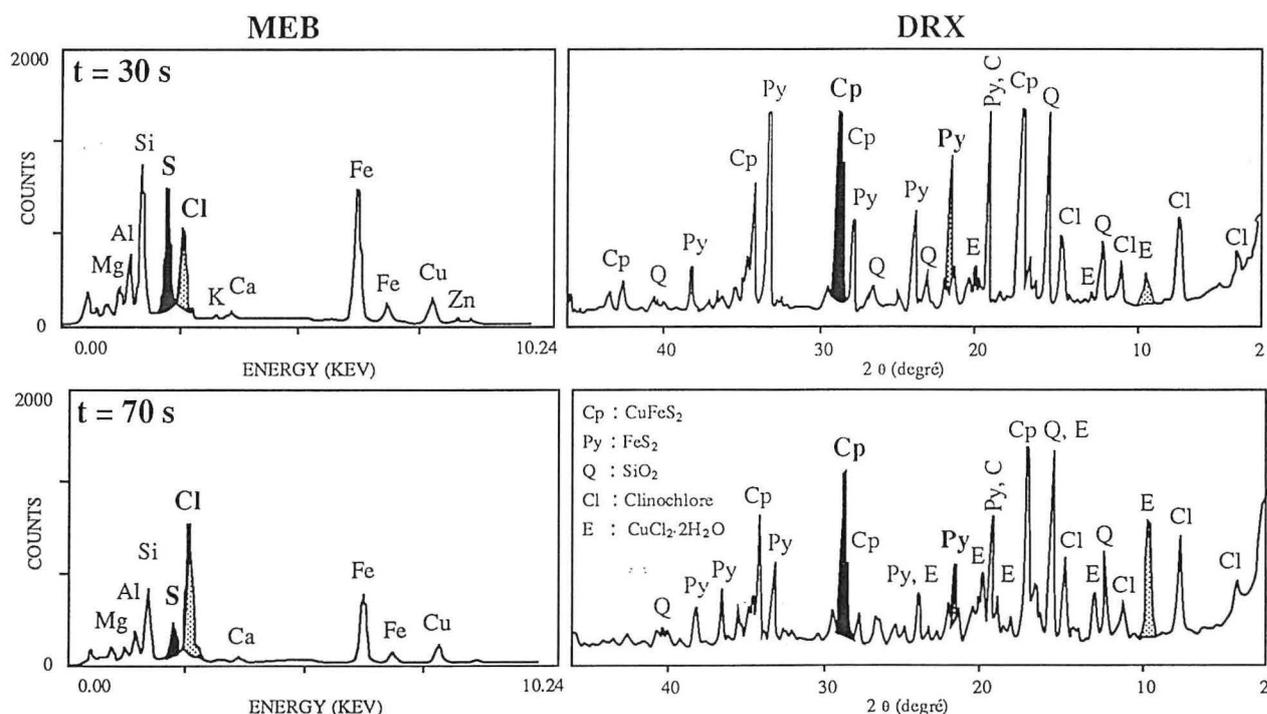


Figure VI. 1 : Résultats du MEB et de la DRX des résidus de la chloruration de CP à 350 °C par Cl_2+N_2 pour des temps de réaction de 30 et 70 secondes.

Ces observations suggèrent que la chloruration de la chalcopirite du concentré pauvre est rapide à 350 °C et que le produit de la chloruration du cuivre contenu dans CuFeS_2 est bien le chlorure cuivrique. La phase CuCl_2 est détectée comme $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en raison de sa nature hygroscopique. Par contre, le chlorure de fer n'est pas détecté par DRX.

VI. 1. 2. Possibilité de la chloruration sélective et limites calculées de la sélectivité :

L'étude bibliographique aussi bien que les données thermodynamiques sur la chloruration des sulfures permettent de supposer qu'une chloruration sélective de ces composés est possible à basses températures. Une chloruration totale des sulfures suivie de la volatilisation complète des chlorures de fer et de soufre des concentrés, aboutissant à un résidu riche en métaux de valeur, peut être considérée comme une chloruration sélective.

Les calculs de la perte de poids 'P.P.' de l'échantillon au cours de la chloruration sélective dans l'intervalle de températures de 300 à 350 °C sont basés sur la composition chimique des deux concentrés et en posant les hypothèses suivantes :

1. la quasi totalité de la chalcopirite et de la pyrite des échantillons a été chlorurée entre 300 et 350 °C durant un temps prédéfini,
2. la galène et la blende peuvent se chlorurer dans cet intervalle de températures en raison de leur présence sous forme de micro inclusions dans l'échantillon,
3. la gangue de ces concentrés (SiO_2 et clinochlore) n'est pas réactive dans les conditions expérimentales choisies,
4. CuCl_2 , PbCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 et les chlorures de soufre sont les produits finaux de la chloruration,
5. le soufre et ses chlorures ont une pression de vapeur suffisante pour être éliminés au cours des expériences (figure V. 3),
6. la pression de vapeur de FeCl_3 est presque équivalente à une atmosphère aux températures proches de 300 °C (figure V. 3),
7. les pressions de vapeur de CuCl_2 , PbCl_2 et ZnCl_2 sont négligeables à 300 °C. La décomposition de CuCl_2 en CuCl n'est pas favorable à cette température (figures V. 3 et V. 2, respectivement).

Ces hypothèses conduisent à l'établissement des limites des pertes de poids théoriques de la chloruration sélective des concentrés de sulfures. Dans ce cas, les résidus de chloruration contiennent la totalité des métaux de valeur (Cu, Pb, Zn) sous forme de chlorures.

Les calculs des pertes de poids des deux concentrés, basés sur les hypothèses citées ci-dessus, sont donnés dans le tableau VI. 1. On a considéré que les éléments non analysés ($\approx 8,5\%$ pour le concentré pauvre 'CP' et $\approx 2,5\%$ pour le concentré riche 'CR') ne réagissent pas avec le chlore. En effet, ces éléments sont probablement les constituants du clinochlore de CP ou les composés de baryum de CR. Les limites calculées pour CP et CR sont environ 43,4 et 22,8 % de perte de poids, respectivement.

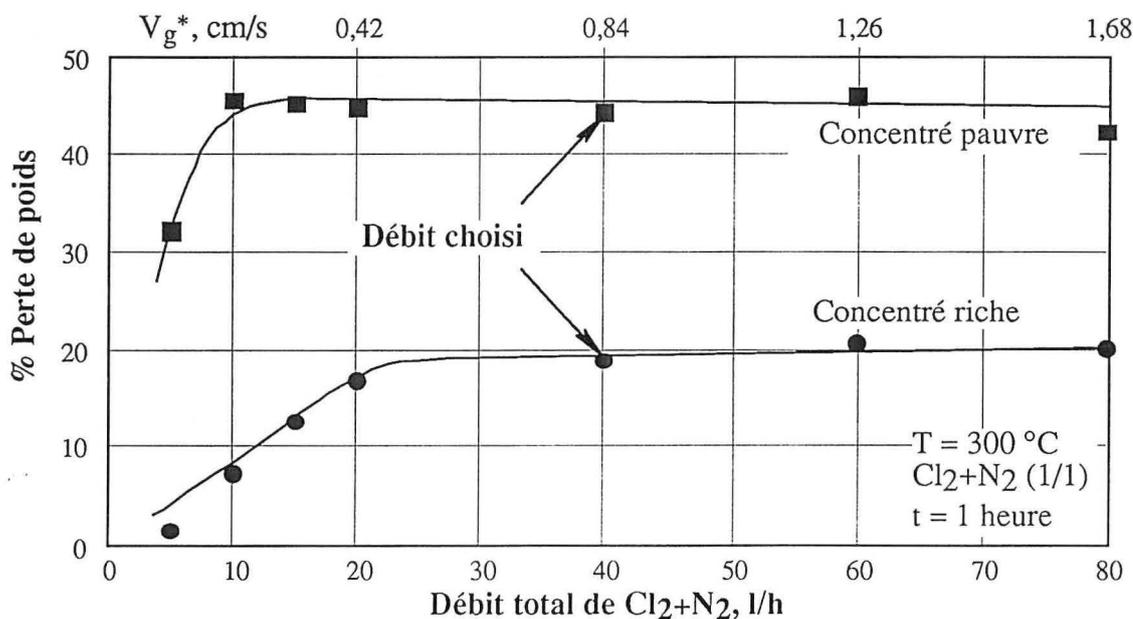
Compte tenu de ces hypothèses, les P.P. expérimentales entre 300 et 350 °C devraient coïncider avec les valeurs des limites calculées de la chloruration sélective des deux concentrés. Elles sont désignées comme ' L_1 ' et ' L_2 ' pour le concentré pauvre et riche, respectivement. La limite ' L_1 ' correspond à la chloruration totale des sulfures et à la volatilisation entière des composés chlorurés de fer et de soufre. Il en est de même de ' L_2 ' pour le concentré riche. Les limites L_1 et L_2 seront utilisées comme critères de sélectivité de la chloruration des deux concentrés. Les analyses des produits de chloruration sont réalisées pour des pertes de poids proches de ces limites.

Tableau VI. 1 : Pertes de poids limites calculées pour la chloruration sélective de CP et de CR.

Produits de réaction				CP (% P.P.)	CR (% P.P.)
CuFeS ₂	→	CuCl ₂	+ FeCl ₃ (g) + S ₂ Cl ₂ (g)	8,34	21,85
FeS ₂	→		FeCl ₃ (g) + S ₂ Cl ₂ (g)	23,77	3,04
ZnS	→		ZnCl ₂ + S ₂ Cl ₂ (g)	-0,48	-2,55
PbSO ₄	→		PbCl ₂ + SO ₂ (g)		0,47
FeO	→		FeCl ₃ (g) + O ₂ (g)	11,76	
Pertes de poids totales calculées, %				43,39	22,81

VI. 1. 3. Effet du débit des gaz sur la chloruration des concentrés de sulfures :

L'influence du débit des gaz sur la chloruration des deux concentrés a été étudiée à 300 °C en utilisant un mélange équimolaire de Cl₂+N₂. Le temps de réaction est fixé à une heure. La figure VI. 2 illustre l'évolution du poids des deux concentrés de sulfures en fonction du débit des gaz. Il convient de noter que des paliers représentant environ 45 et 20 % de P.P. ont été observés pour la chloruration de CP et CR, respectivement. Ces valeurs s'approchent de façon satisfaisante des limites calculées pour la chloruration sélective des deux concentrés, respectivement.



* Les vitesses des gaz sont calculées à température ambiante.

Figure VI. 2 : Effet du débit des gaz sur la chloruration des concentrés de sulfures à 300 °C.

Comme le montre la figure VI. 2, la chloruration du concentré pauvre est moins dépendante du débit que celle du concentré riche. Cependant, un débit supérieur à 30 l/h est suffisant pour atténuer les effets de transferts de masse au cours de la chloruration des deux concentrés. Pour cette raison un débit de 40 l/h ($V_g \approx 0,84$ cm/s) a été utilisé pour toutes les expériences de la chloruration des concentrés de sulfures en montage horizontal.

VI. 1. 4. Effet de la température sur la chloruration pendant 2 heures :

Le comportement des concentrés de sulfures en fonction de la température de chloruration a été étudié dans la gamme de températures de 25 à 750 °C pour une durée de 2 heures. Leur réactivité a été comparée avec celle de certains solides purs (S, CuFeS₂, FeS₂, ZnS, PbS), qui représentent les constituants majeurs de ces concentrés.

Les courbes des évolutions des P.P. des solides en fonction de la température sont données dans la figure VI. 3. Ces courbes des concentrés de sulfures sont caractérisées par des prises de poids aux températures inférieures à 200 °C. Ceci peut être expliqué par le fait que les sulfures ont partiellement réagi avec le chlore, formant des chlorures non volatils à cette température. Les pertes de poids des concentrés augmentent rapidement avec la température entre 200 et 300 °C. A des températures supérieures à 300 °C, les pertes de poids des deux concentrés croissent graduellement avec la température. Environ 80 et 96 % de P.P. ont été obtenus à 750 °C pour CP et CR, respectivement. L'ensemble des comportements de leurs constituants au cours de la chloruration, donné dans les paragraphes suivants, pourrait expliquer la réactivité de ces concentrés vis-à-vis du chlore.

Des gains de poids ont été observés au cours du traitement du soufre par le chlore à des températures inférieures à 60 °C (figure VI. 3). Seule la formation de chlorures de soufre peut expliquer cette observation. La totalité de l'échantillon de soufre est chlorurée et volatilisé à 70 °C pendant 2 heures de traitement.

La pyrite réagit avec le chlore dès la température ambiante et la prise de poids augmente avec la température jusqu'à 200 °C. Par la suite, les pertes de poids croissent avec la température. A 300 °C, la quasi totalité de l'échantillon a réagi et les produits de réaction sont entièrement volatilisés.

La chalcopryrite montre la même tendance que la pyrite, mais la prise de poids est supérieure à celle de la pyrite. Cela est probablement dû à la formation de chlorure de cuivre à côté du chlorure de fer. La volatilisation du chlorure ferrique provoque une perte de poids entre 200 et 300 °C. Une perte de poids d'environ 26,7 % est obtenue à 300 °C. Elle correspond uniquement à la présence de CuCl_2 dans le résidu de chloruration.

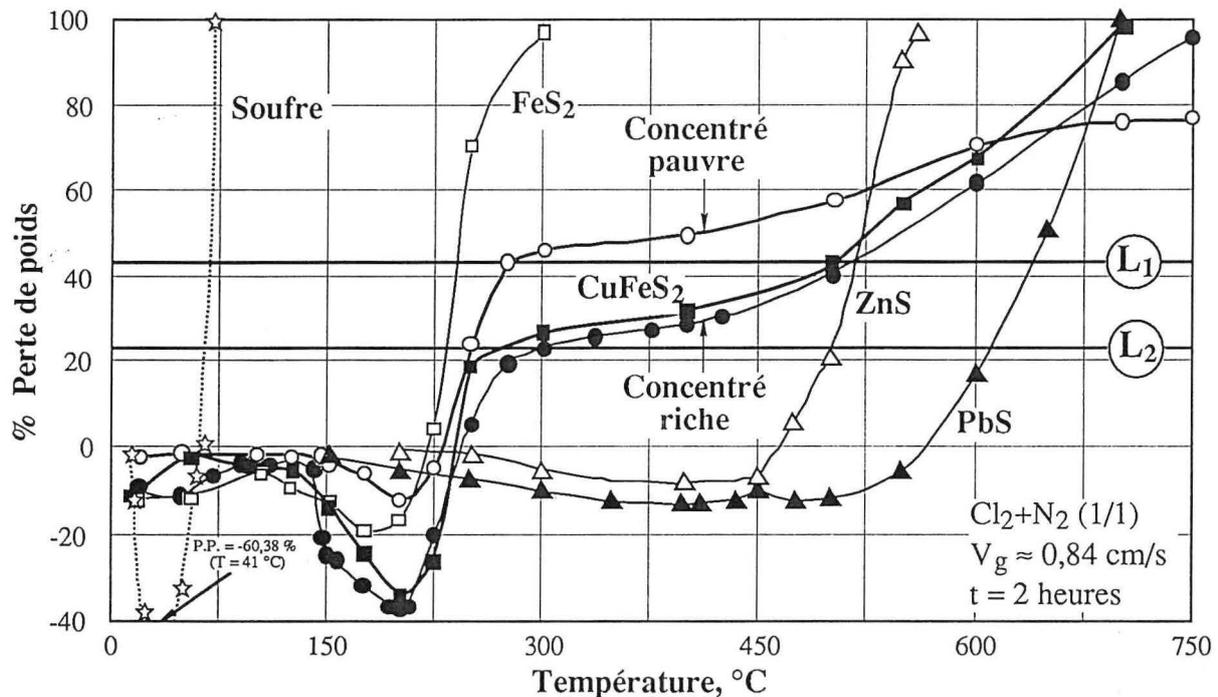


Figure VI. 3 : Évolution du poids des concentrés de sulfures et de leurs constituants majeurs en fonction de la température au cours de la chloruration pendant 2 heures.

A plus hautes températures, la perte de poids de l'échantillon de CuFeS_2 croît graduellement. Ceci est attribué à la volatilisation lente de CuCl_2 . De plus, la décomposition de CuCl_2 en CuCl est favorable (figure V. 1) aux températures supérieures à 400 °C. Le chlorure cuivreux formé possède une pression de vapeur assez faible dans l'intervalle de température étudié (figure V. 3). Il est

probablement volatilisé sous forme de Cu_3Cl_3 comme le mentionnent Titi-Manyaka R. et Iwasaki I. (1976).

La galène réagit avec le chlore aux températures supérieures à 150 °C. Le produit de réaction est identifié comme étant PbCl_2 . La perte de poids de l'échantillon au-dessus de 550 °C est probablement due à la volatilisation du chlorure de plomb.

La réaction du chlore avec la blende débute à des températures supérieures à 250 °C, mais le taux de chloruration est assez faible. Il est probable que la fusion de ZnCl_2 (P.f. = 283 °C) ralentit la chloruration de ZnS en raison de la formation d'une couche liquide autour de ZnS non réagi. Ceci a été signalé par d'autres chercheurs (Kershner K.K. et Donaldson J.G., 1961; Titi-Manyaka R. et Iwasaki I., 1973; Landsberg A. et coll. 1975). La perte de poids obtenue au-dessus de 450 °C peut être expliquée par la chloruration et la volatilisation de ZnCl_2 .

La composition du concentré pauvre (environ 31 % de CuFeS_2 et 24 % de FeS_2) explique l'allure de sa courbe de pertes de poids intermédiaire entre celle de la pyrite et de la chalcopyrite.

La similitude des courbes de pertes de poids du concentré riche et de la chalcopyrite est nette dans la figure VI. 3. Ceci est dû à la composition minéralogique de ce concentré constitué essentiellement de chalcopyrite.

Les limites de la chloruration sélective des deux concentrés sont atteintes aux températures de 300 à 350 °C pour une durée de 2 heures. Cependant, l'examen des produits de chloruration pourrait confirmer davantage la possibilité d'effectuer une chloruration sélective de ces concentrés.

VI. 1. 5. Examen des produits de réaction :

VI. 1. 5. 1. Analyse par MEB* :

Les résidus et condensats de chloruration des concentrés de sulfures ont été régulièrement analysés par MEB. Les éléments recensés dans les résidus et condensats sont groupés dans les tableaux VI. 2 et VI. 3, respectivement.

Tableau VI. 2 : Composition qualitative des résidus de chloruration des concentrés de sulfures.

T, °C	Concentré pauvre	Concentré riche
Initial	Fe ⁺ , S, Si, Cu , Al, Mg, Ca, Zn, K	S, Fe, Cu , Zn, Pb, Si
20	Fe, S, Si, Cu , Cl, Al, Mg, Ca, Zn, K	S, Fe, Cl, Cu , Zn, Pb, Si
50	Fe, S, Si, Cu , Cl, Al, Mg, Ca, Zn	S, Fe, Cl, Cu , Zn, Pb, Si
150	Fe, S, Si, Cu , Cl, Al, Mg, Ca, Zn	Cl, Fe, Cu , S, Zn, Pb, Si
200	Fe, Cl, Si, Cu , S, Al, Mg, Ca, Zn	Cl, Fe, Cu , Zn, S, Pb, Si
250	Fe, Cl, Cu , Si, Al, S, Mg, Ca, Zn	Cl, Cu , Fe, Zn, S, Pb, Si
300	Cl, Cu , Si, Fe, Al, Mg, Ca, Zn, S	Cl, Cu , Zn, Fe, Pb
400	Cl, Si, Cu , Al, Fe, Mg, Ca, Zn	Cl, Cu , Zn, Pb, Si, Ba, Fe
500	Cl, Si, Cu , Al, Fe, Mg, Ca, Zn	Cl, Cu , Zn, Pb, Si
600	Si, Cl, Cu , Al, Mg, Ca, Fe, Zn	Cl, Cu , Zn, Pb, Si
700	Si, Cl, Al, Mg, Ca, Cu , Fe, K, Zn	Cl, Cu , Zn, Pb, Si, Ba

+ Pics par ordre décroissant d'intensité.

* Bien que les analyses sont réalisées par spectrométrie d'émission X, pour simplifier, on a utilisé le terme "analyse par MEB".

L'ensemble des analyses semi - quantitatives et morphologiques des produits de chloruration en fonction de la température pour le concentré pauvre est exposé dans les planches VI. 1 et VI. 2. De même, les planches VI. 3 et VI. 4 illustrent l'analyse par MEB des produits de chloruration du concentré riche pour différentes températures.

Tableau VI. 3 : Composition qualitative des condensats de chloruration des concentrés de sulfures.

T, °C	Concentré pauvre		Concentré riche	
	C* ₁	C* ₂	C* ₁	C* ₂
250	Cl**, Fe	Cl, Fe	Cl, Fe, Cu	Cl, Fe, S
300	Cl, Fe	Cl, Fe	Cl, Fe	Cl, Fe, Cu
400	Cl, Cu, Zn, Fe	Cl, Fe	Cl, Fe, Cu	Cl, Fe, Cu
500	Cl, Cu, Zn, Fe	Cl, Fe, Cu	Cl, Cu, Zn, Fe	Cl, Fe, Zn, Cu
600	Cl, Cu	Cl, Fe, Cu	Cu, Cl, Zn	Cl, Fe, Cu, Zn
700	Cl, Cu, Fe	Cl, Fe, Cu, Zn	Cl, Cu, Zn	Cl, Fe, Cu, Zn

* Condensat N° 1 et 2, ** Pics par ordre décroissant d'intensité.

Comme le montre le tableau VI. 3, le cuivre se trouve dans les condensats dès 250 °C, bien que la pression de vapeur de CuCl₂ soit négligeable à cette température (figure V. 3). Seul un transport chimique par le chlorure ferrique peut expliquer ce phénomène. En effet, la formation de CuAl₂Cl₈ est observée par plusieurs auteurs (Emmenegger F.P., 1977; Papatheodorou G.N. et Capote M.A., 1978; Schlöpfer C.W. et Rohrbasser C., 1978; Wächter H. et Schäfer H., 1980). Par analogie, il est possible que CuFe₂Cl₈ se forme en aboutissant au transport de CuCl₂. Cependant, le cuivre reste un élément mineur des condensats obtenus au-dessous de 400 °C.

Les résultats d'analyses, obtenus par MEB, des résidus et condensats de chloruration des deux concentrés (tableaux VI. 2 et VI. 3 et planches VI. 1 à VI. 4) suggèrent les points suivants :

1. la chloruration des concentrés de sulfure débute dès la température ambiante comme le confirme la présence du chlore dans les résidus,
2. la chloruration des sulfures augmente avec la température entre 20 et 300 °C. La baisse d'intensité du pic de soufre et la croissance du pic de chlore en fonction de la température confirment cette hypothèse,
3. la quasi totalité du chlorure ferrique résultant de la chloruration de CuFeS₂ et de FeS₂ est volatilisée à environ 300 °C. Cependant, des traces de fer sont détectées dans le résidu du concentré pauvre. Elles sont attribuables à la présence des oxydes de fer contenus dans le clinocllore et qui sont probablement plus difficiles à chlorurer,
4. la teneur en cuivre des résidus de chloruration semble être maximale à environ 350 °C. La volatilisation du chlorure de cuivre se produit visiblement au-dessus de 400 °C,
5. la volatilisation des chlorures de cuivre du résidu du concentré pauvre est presque complète à 700 °C. Le résidu du concentré riche contient du cuivre, du zinc et du plomb à cette température,
6. au-dessous de 400 °C, les condensats de chloruration sont constitués essentiellement de chlorure ferrique. Cependant, le cuivre se trouve dans les condensats même à 250 °C. Il est possible qu'il soit transporté uniquement grâce à un composé gazeux chloruré formé entre les chlorures de cuivre et de fer,
7. aux températures supérieures à 400 °C, les condensats de chloruration sont composés de chlorure de cuivre et de chlorure ferrique localisés en fonction du gradient de température du condenseur,
8. le soufre est probablement volatilisé sous forme de chlorures.

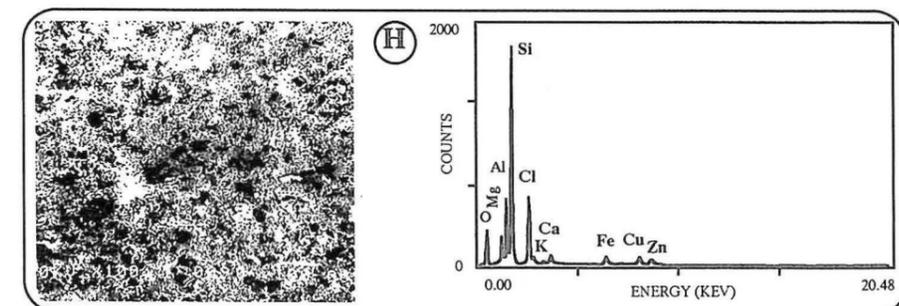
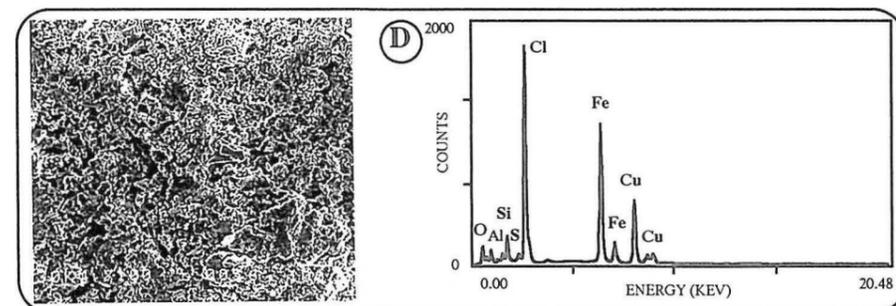
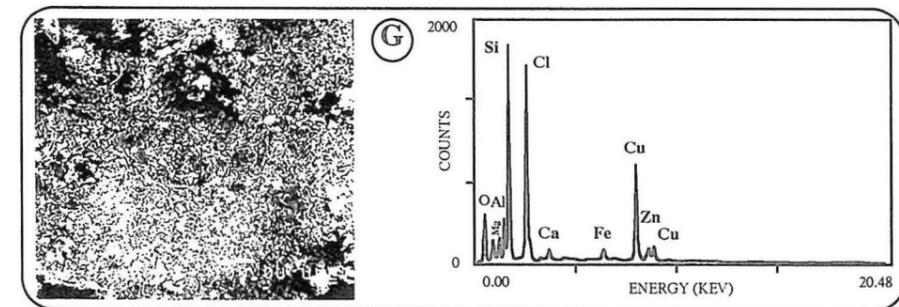
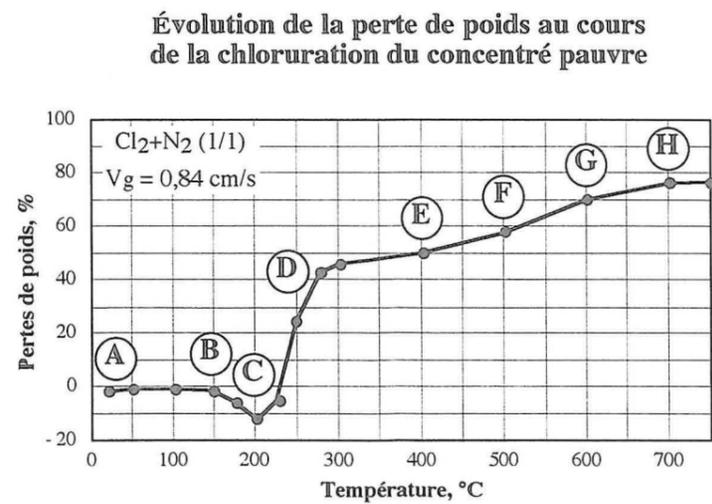
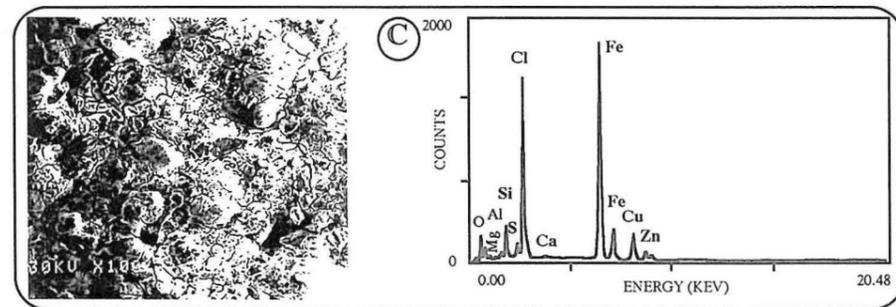
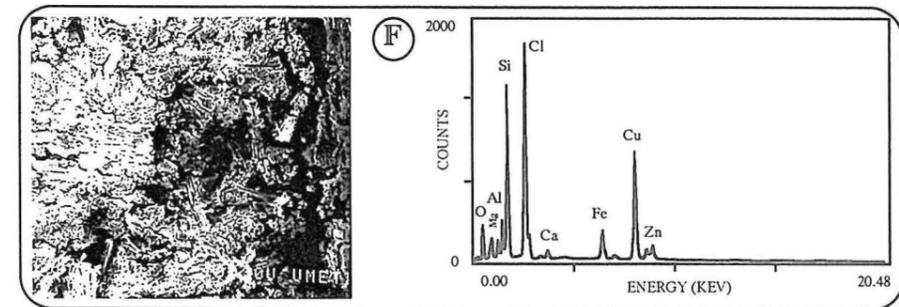
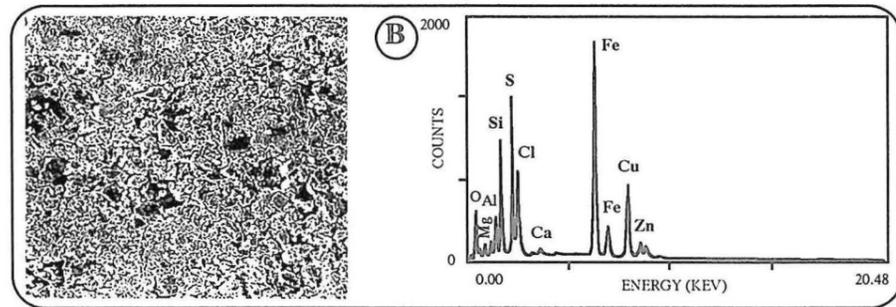
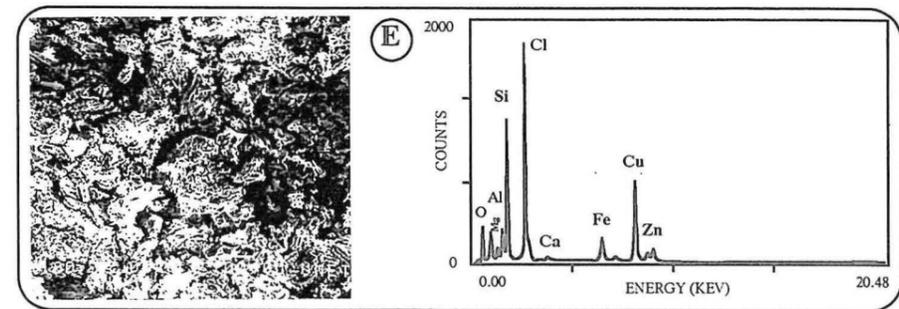
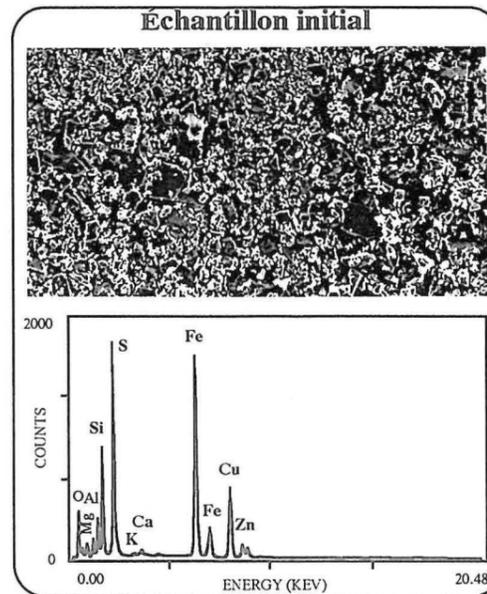
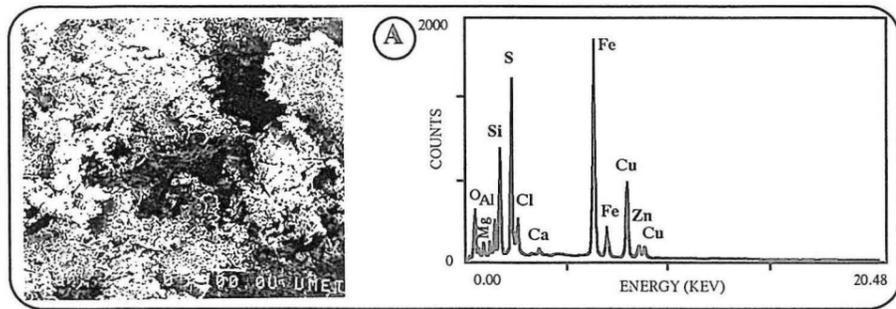
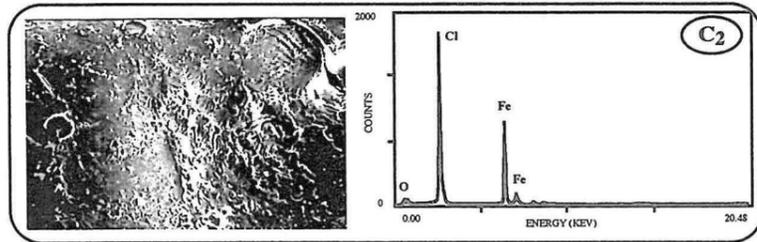
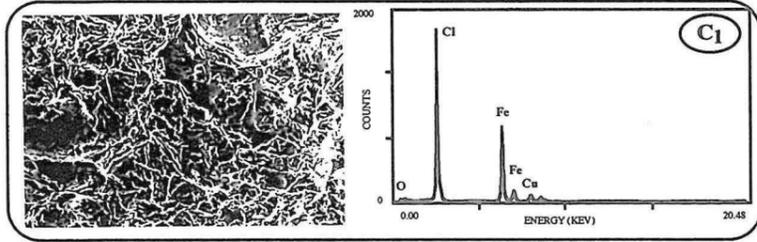
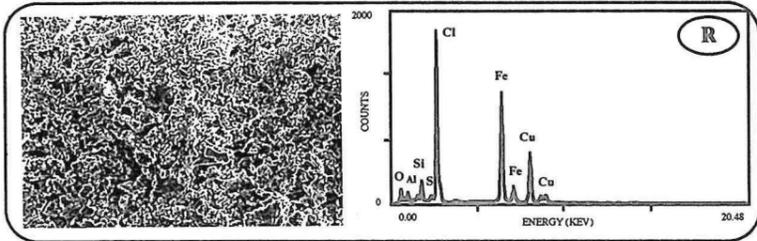
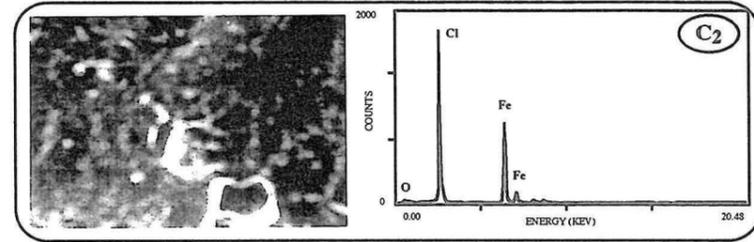
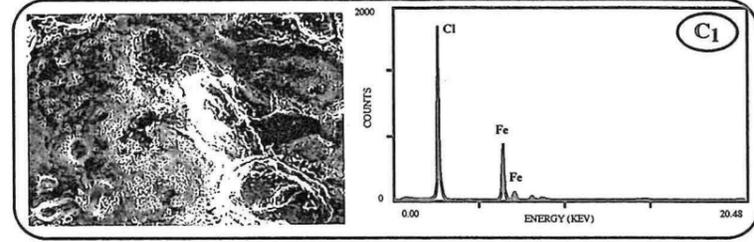
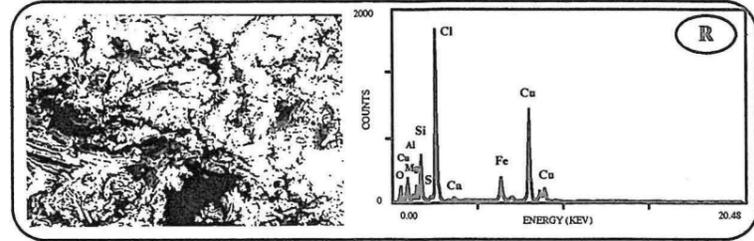


Planche VI. 1 : Analyse par MEB des résidus de chloruration par Cl_2+N_2 du concentré pauvre.

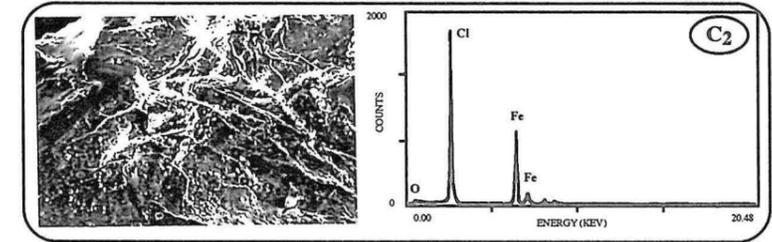
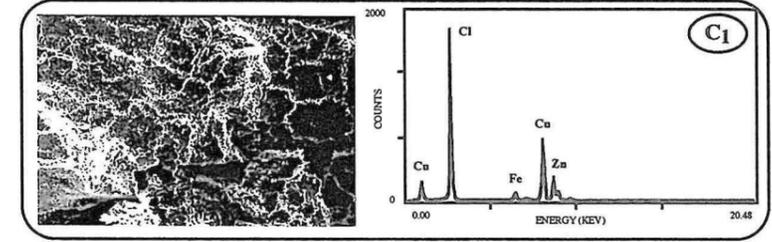
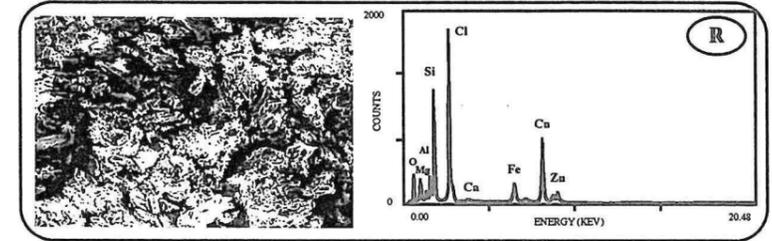
T = 250° C



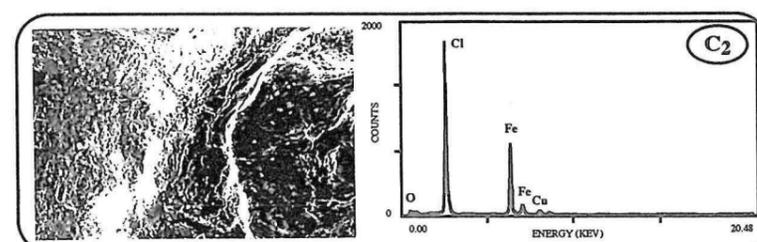
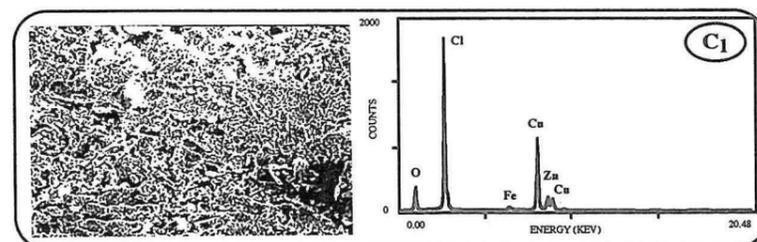
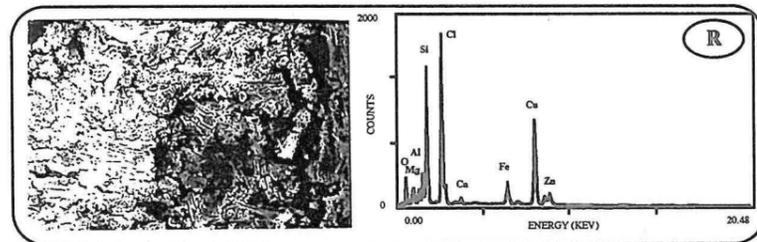
T = 300° C



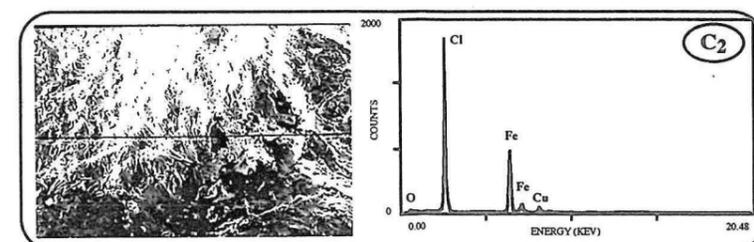
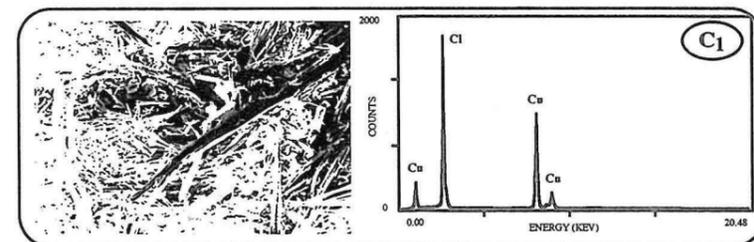
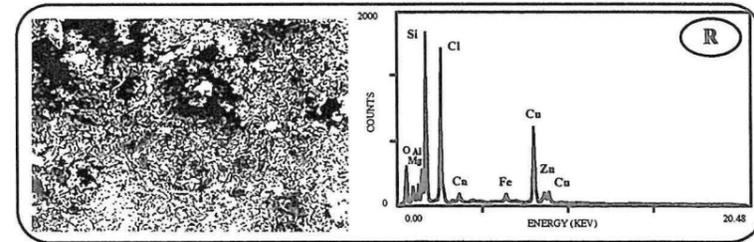
T = 400° C



T = 500° C



T = 600° C



T = 700° C

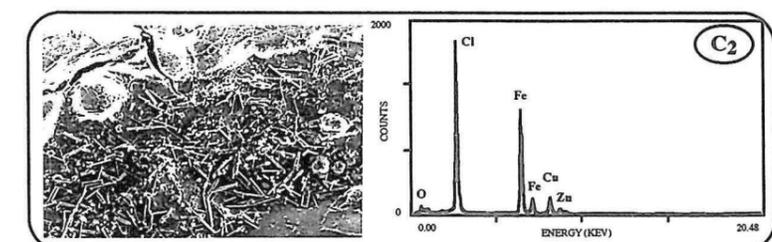
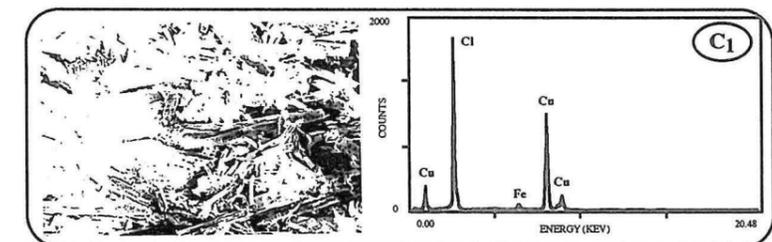
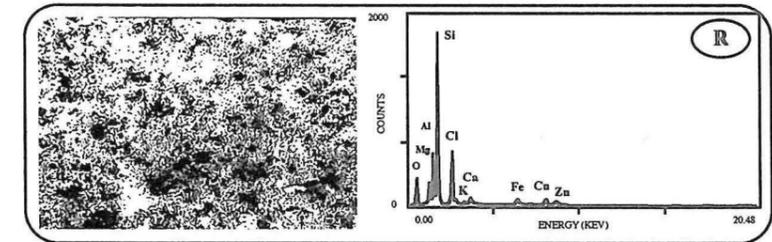


Planche VI. 2 : Analyse par MEB des produits de chloruration par Cl₂+N₂ du concentré pauvre.

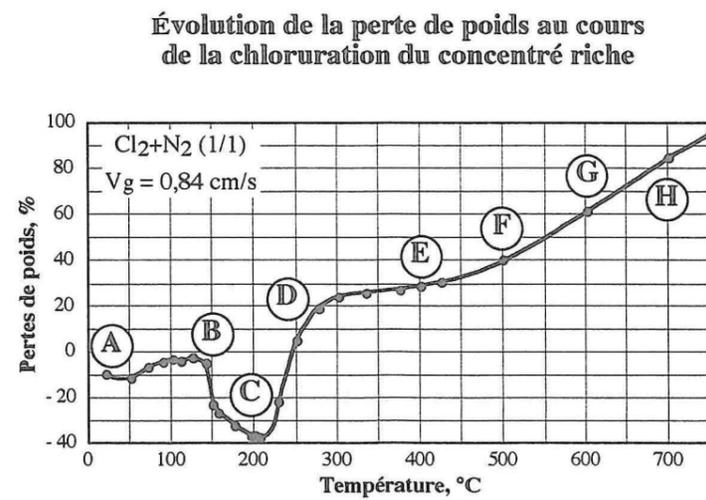
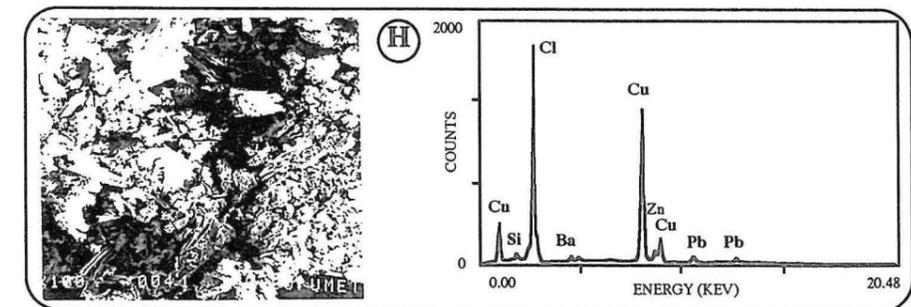
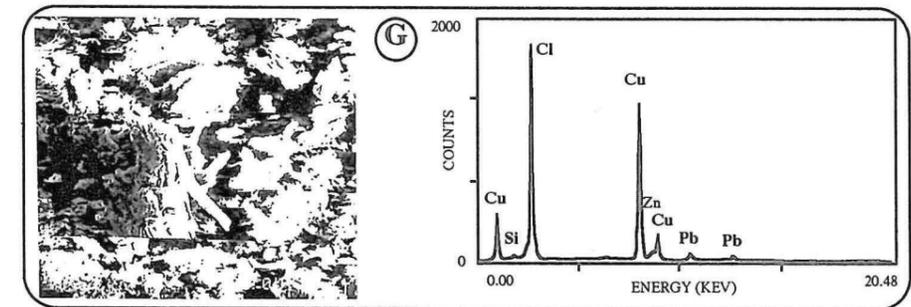
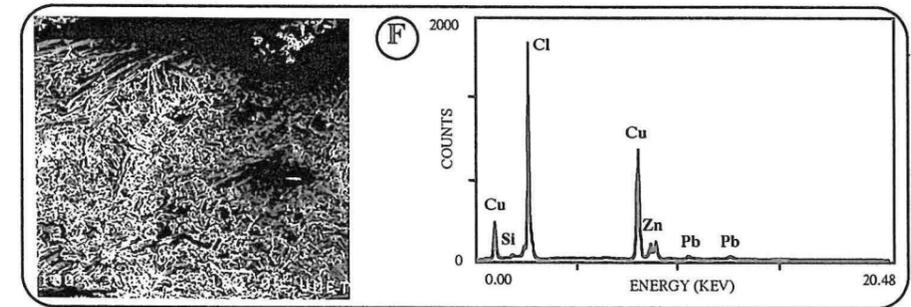
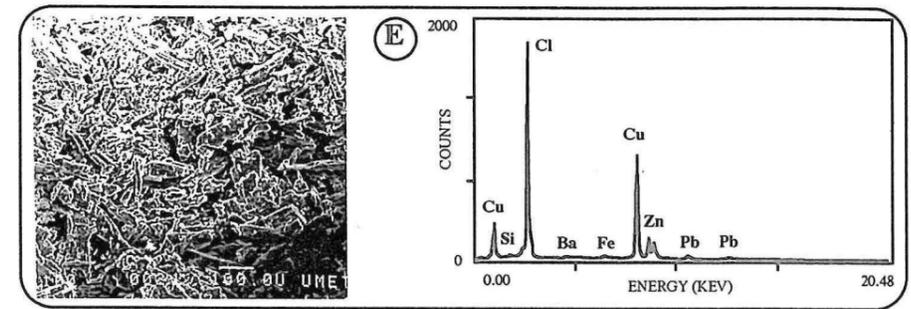
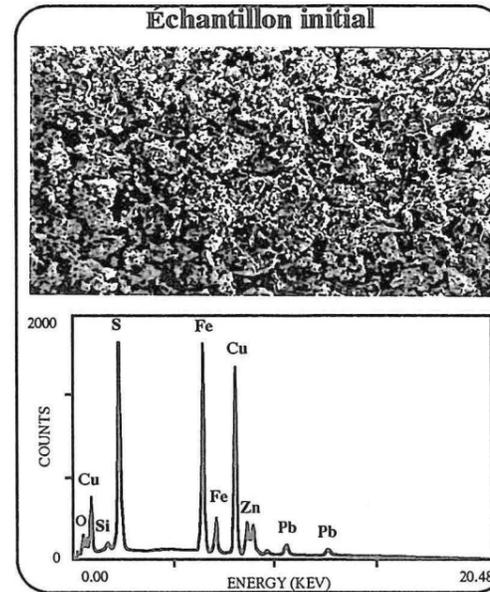
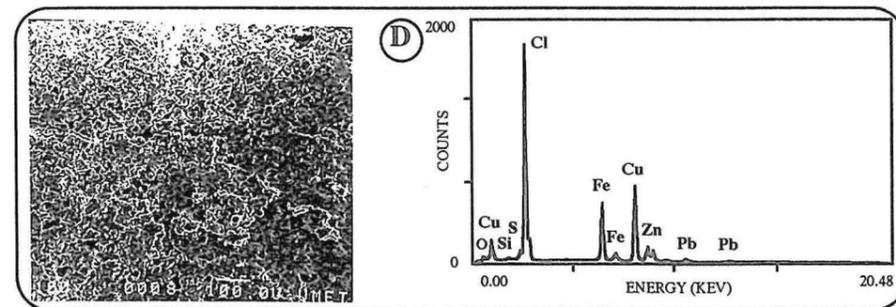
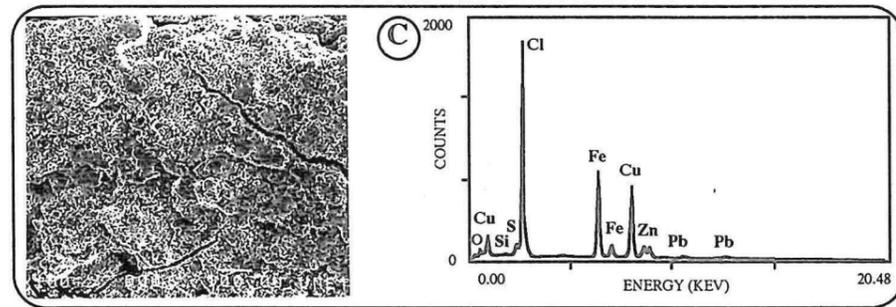
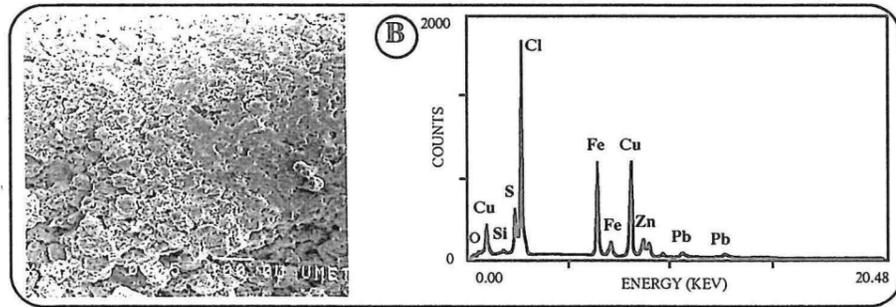
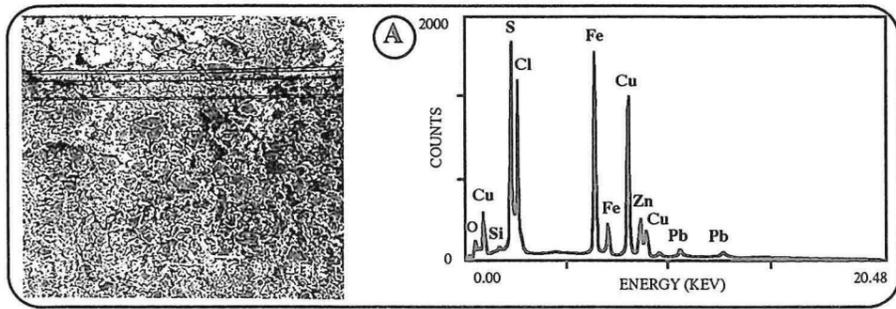
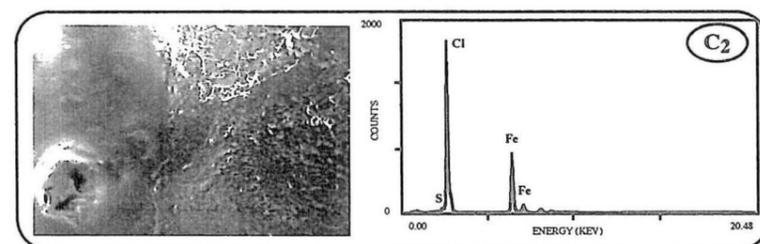
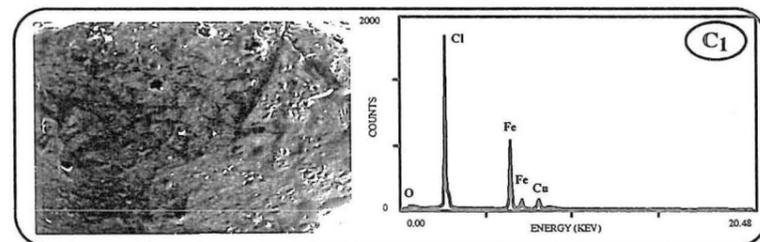
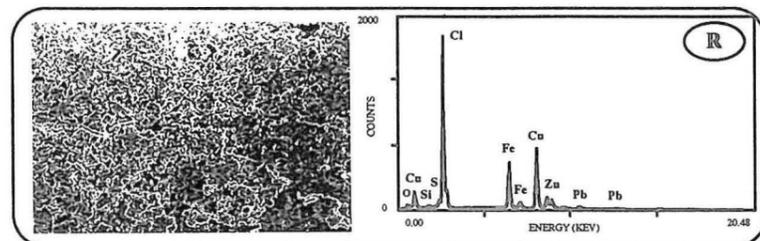
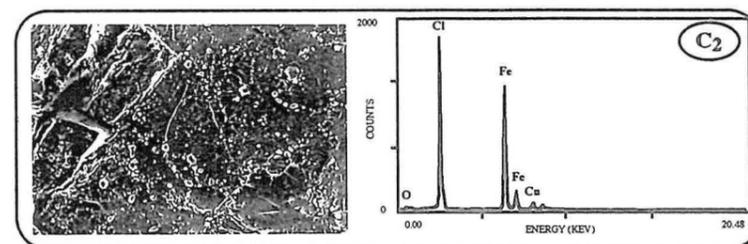
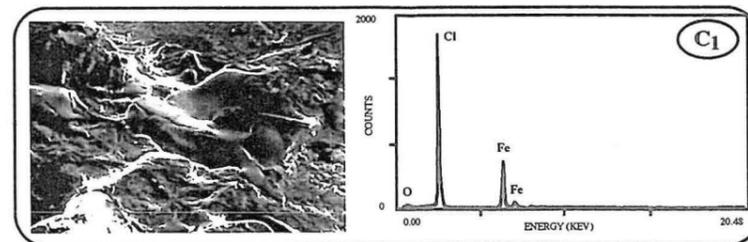
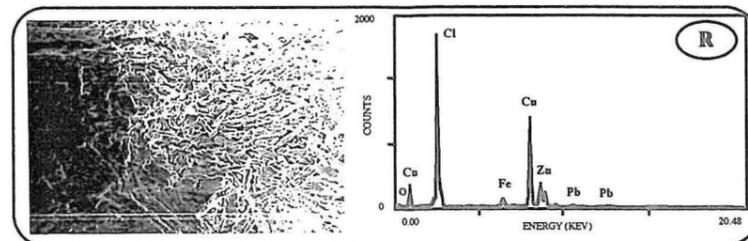


Planche VI. 3 : Analyse par MEB des résidus de chloruration par Cl_2+N_2 du concentré riche.

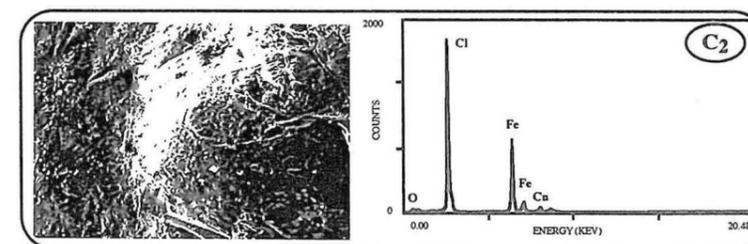
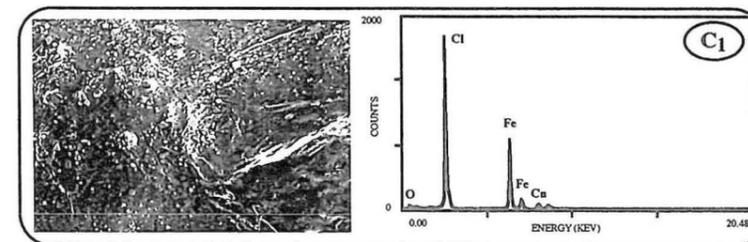
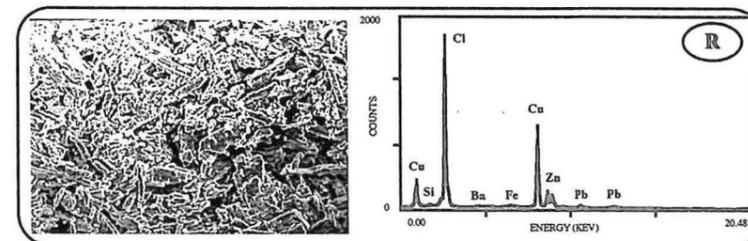
T = 250° C



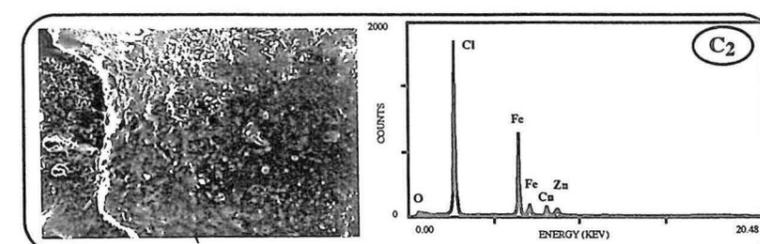
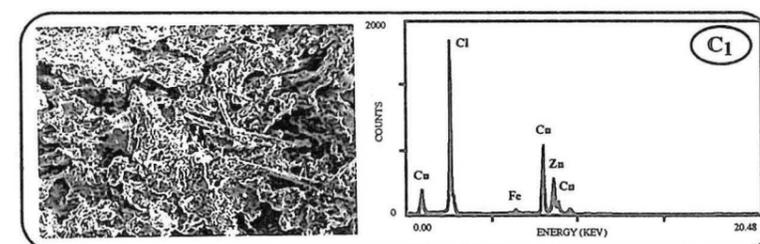
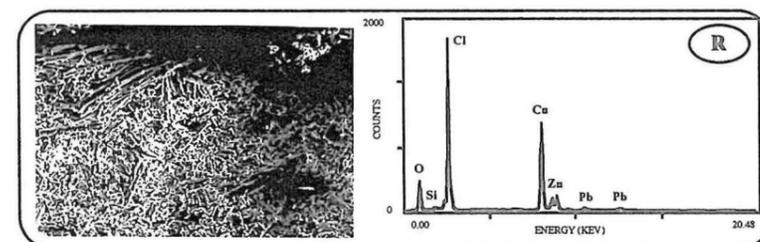
T = 300° C



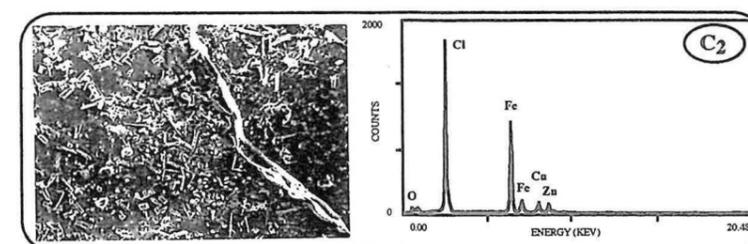
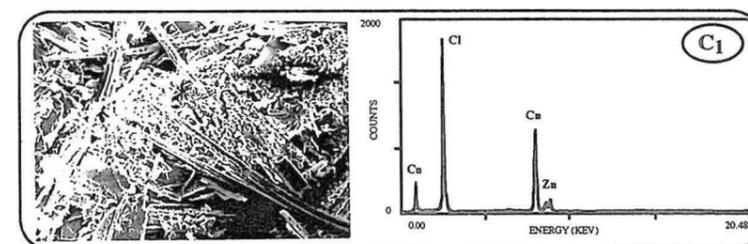
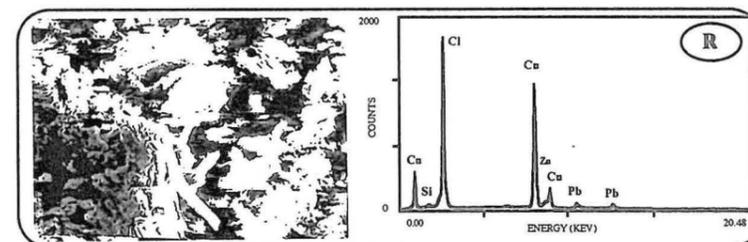
T = 400° C



T = 500° C



T = 600° C



T = 700° C

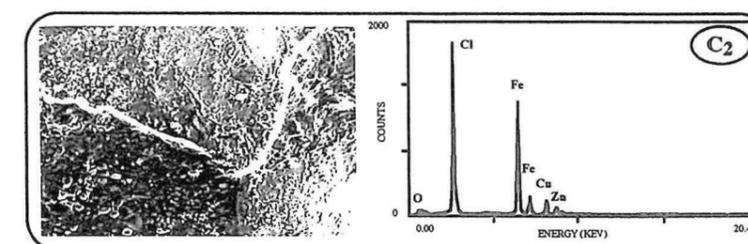
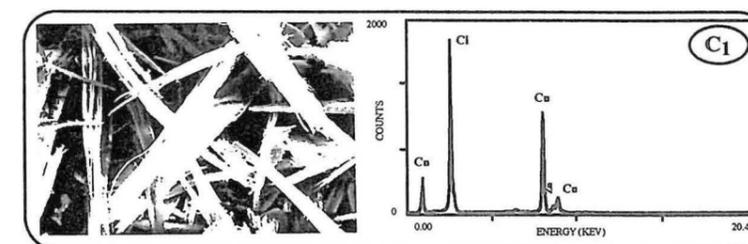
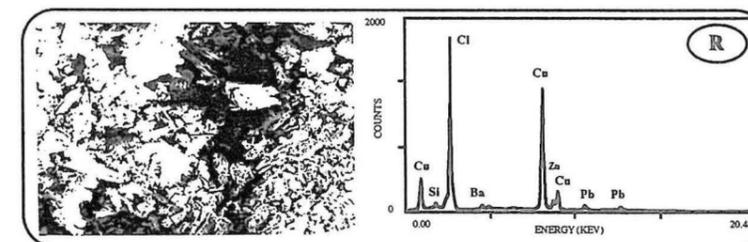


Planche VI. 4 : Analyse par MEB des produits de chloruration par Cl₂+N₂ du concentré riche.

VI. 1. 5. 2. Analyse par DRX :

Les résidus de chloruration des concentrés de sulfures ont été systématiquement analysés par DRX. Les diffractogrammes les plus représentatifs des résidus de chloruration du concentré pauvre et riche en fonction de la température sont regroupés dans les figures VI. 4 et VI. 5, respectivement. L'ensemble des diffractogrammes obtenus pour le CP et CR a été reporté dans les annexes 6 et 7, respectivement. Enfin, un résumé des phases identifiées dans les résidus de chloruration en fonction de la température pour le concentré pauvre et riche est donné dans le tableau VI. 4 A et B, respectivement.

La figure VI. 4 et le tableau VI. 4 A montrent que la chalcopirite disparaît du résidu de la chloruration du concentré pauvre entre 150 et 250 °C. D'autre part, la présence de CuCl_2 est observée dans le résidu de chloruration de CP à 20 °C. La chloruration complète de la chalcopirite est obtenue à environ 300 °C. Il faut noter que le chlorure ferrique n'a pas pu être identifié par DRX, probablement, à cause de sa structure amorphe.

Ces observations sont valables aussi pour la chloruration du concentré riche (figure VI. 5). De plus, la phase CuCl est détectée dans le résidu de chloruration à 600 °C. Elle peut être le produit de la décomposition de CuCl_2 .

A partir de ces résultats de DRX (figures VI. 4 et VI. 5, annexes 6 et 7, tableau VI. 4 A et B), il est possible de dégager certaines informations sur la chloruration des deux concentrés de sulfures par $\text{Cl}_2 + \text{N}_2$:

1. CuFeS_2 et FeS_2 sont complètement chlorurés à des températures proches de 300 °C,
2. le chlorure cuivrique est détecté dans le résidu de chloruration à température ambiante,
3. CuCl_2 commence à se décomposer en CuCl aux températures supérieures à 500 °C,
4. le clinocllore se décompose au-dessus de 500 °C, probablement en aluminosilicates,
5. il semble que le quartz ne réagisse pas avec le chlore dans l'intervalle de températures exploré,
6. PbCl_2 a été identifié dans le résidu de chloruration du concentré riche à 150 °C. Il demeure dans les résidus de chloruration jusqu'à 700 °C,
7. ZnS est présent dans les résidus de chloruration du concentré riche jusqu'à 200 °C. La phase ZnCl_2 n'est pas détectée par DRX.

Il ressort de ces résultats de MEB et de DRX, qu'aux environs de 300 °C les sulfures sont chlorurés et les composés de soufre et de fer sont volatilisés. Les métaux de valeur sont concentrés dans les résidus de chloruration. Ainsi, les résultats du MEB et de la DRX aux alentours de 300 °C sont en bon accord avec les limites calculées de la chloruration sélective des deux concentrés.

VI. 1. 5. 3. Analyse chimique :

Le cuivre et le fer ont été dosés dans les résidus de traitement des deux concentrés par $\text{Cl}_2 + \text{N}_2$ à différentes températures pendant deux heures. La figure VI. 6 trace le taux d'extraction du cuivre et du fer en fonction de la température de traitement pour le concentré pauvre. Cette figure contient également l'évolution du poids de l'échantillon de CP au cours de sa chloruration. Les mêmes informations concernant le concentré riche sont groupées dans la figure VI. 7.

Comme le montre la figure VI. 6, la quasi totalité du fer et du cuivre est présente dans les résidus de chloruration à des températures allant jusqu'à 200 °C. Ceci explique probablement le gain de poids de l'échantillon par la conversion des sulfures en chlorures. C'est à des températures supérieures à 200 °C que le chlorure ferrique se volatilise et le taux d'extraction du fer à 300 °C est

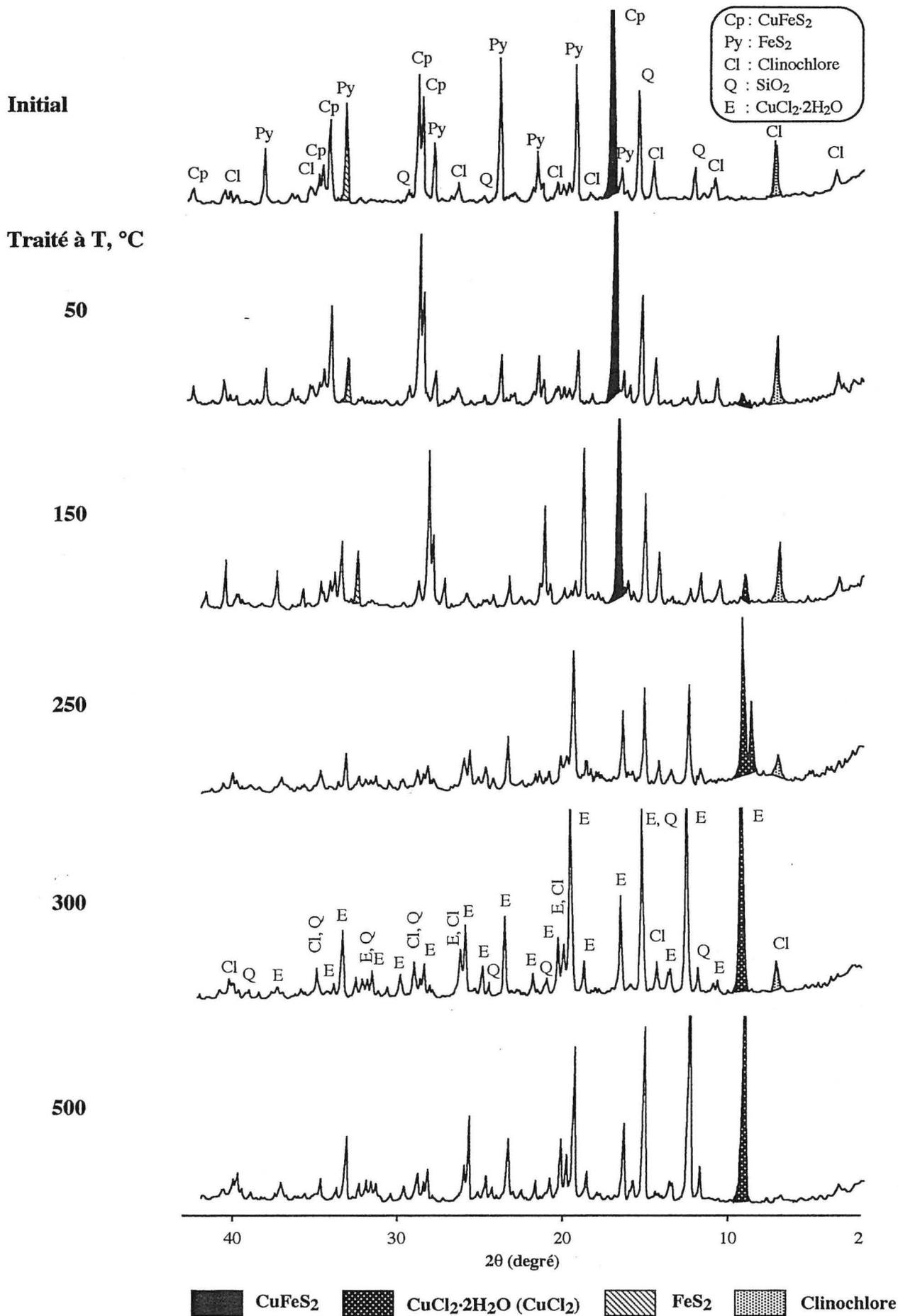


Figure VI. 4 : Diffractogrammes des résidus de chloruration de CP à différentes températures.

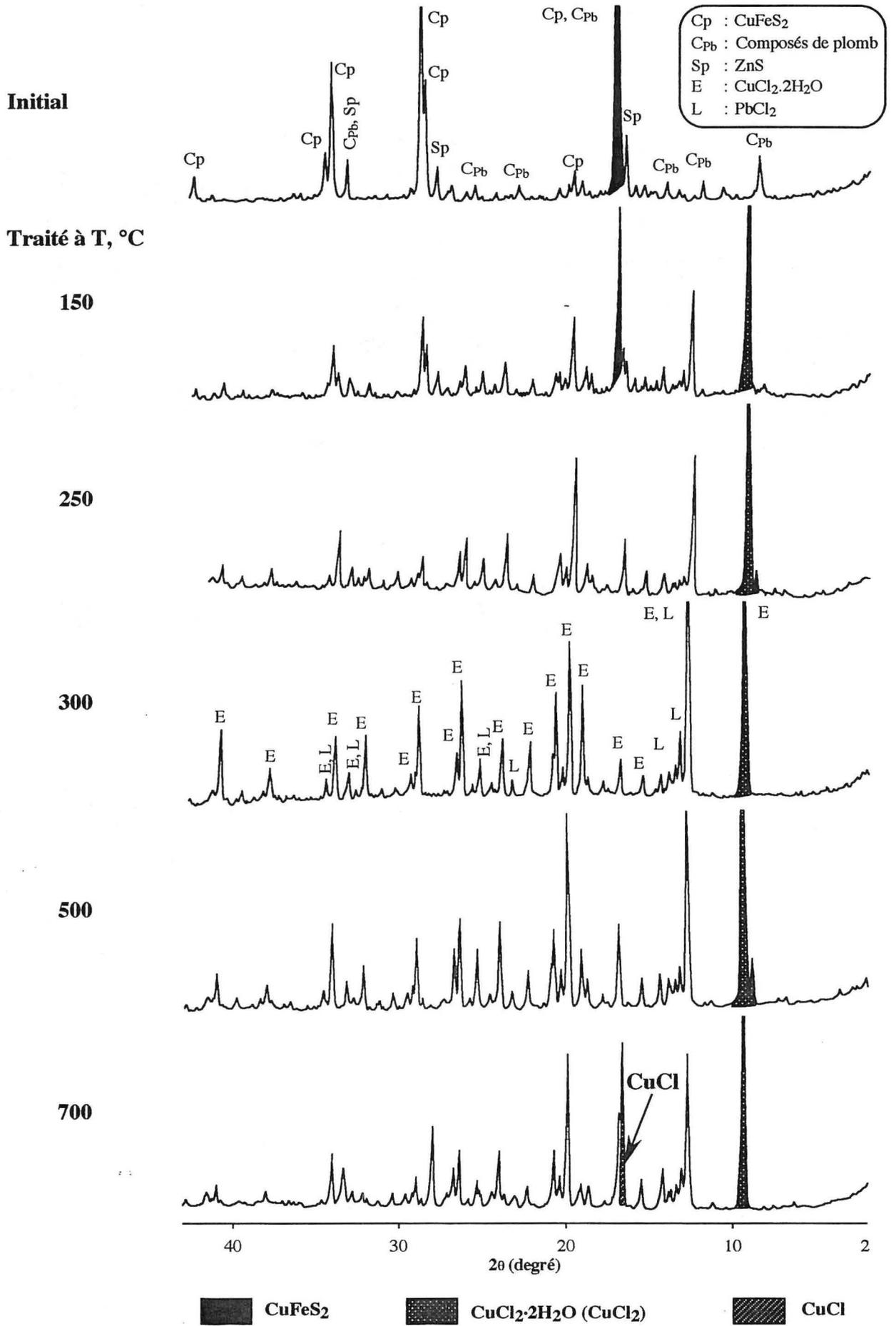


Figure VI. 5 : Diffractogrammes X des résidus de chloruration de CR à différentes températures.

Tableau VI. 4 : Phases identifiées par DRX dans les résidus de chloruration des concentrés de sulfures en fonction de la température.

A. Concentré pauvre

Phases	Brut	20	50	100	150	200	250	300	400	500	600	700	T, °C
CuFeS ₂													CuFeS ₂
CuCl ₂ *													CuCl ₂ *
CuCl													CuCl
FeS ₂													FeS ₂
FeCl ₃ **													FeCl ₃ **
Clinochlore													Clinochlore
KCl													KCl
SiO ₂													SiO ₂
T, °C		20	50	100	150	200	250	300	400	500	600	700	Phases

B. Concentré riche

Phases	Brut	20	50	100	150	200	250	300	400	500	600	700	T, °C
CuFeS ₂													CuFeS ₂
CuCl ₂ *													CuCl ₂ *
CuCl													CuCl
FeS ₂ ***													FeS ₂ ***
FeCl ₃ **													FeCl ₃ **
Pb-comp.#													Pb-comp.#
PbCl ₂													PbCl ₂
ZnS													ZnS
ZnCl ₂ **													ZnCl ₂ **
T, °C		20	50	100	150	200	250	300	400	500	600	700	Phases

■ Phase identifiée ▨ Phase probable

* CuCl₂ ou CuCl₂·2H₂O,

** Confirmées par ATG et MEB,

*** La teneur de FeS₂ dans CR est faible,

PbSO₄, PbS, Pb(Cu, ...)₃(SO₄)₂(OH)₆.

d'environ 90 %. Ceci est conforme à l'évolution de la pression de vapeur du chlorure ferrique (figure V. 3). L'allure de la courbe des pertes de poids de l'échantillon conforte davantage ce résultat (figure VI. 6, ordonnée de droite). Un taux d'extraction de fer d'environ 90 % semble indiquer que le fer du clinochlore n'a pas réagi. La présence du fer dans le résidu de chloruration de CP à 300 °C est aussi confirmée par le MEB (tableau VI. 2). Le cuivre se trouve essentiellement dans le résidu de chloruration à 300 °C. Cependant, un transport partiel du chlorure de cuivre ne pourra s'expliquer que par la formation d'un composé gazeux entre CuCl₂ et FeCl₃ ayant une pression de vapeur supérieure à celle de CuCl₂ à 300 °C.

La limite calculée pour la chloruration sélective de CP (L₁), à environ 300 °C, semble être confirmée par ces résultats d'analyse chimique. La plupart du fer est extrait, tandis que le cuivre est concentré dans le résidu sous forme de CuCl₂, comme le prouve la DRX (figure VI. 4 et

tableau VI. 4 A). C'est aux températures supérieures à 300 °C, et visiblement au-dessus de 400 °C que le taux d'extraction de cuivre croît pour atteindre une valeur d'environ 75 % à 600 °C. L'analyse par MEB des condensats (tableau VI. 3 et planche VI. 2) corrélée avec le taux d'extraction du cuivre et avec la courbe d'évolution du poids de l'échantillon (figure VI. 6) confirme la volatilisation significative du chlorure de cuivre au-dessus de 400 °C.

Le taux d'extraction du fer à 600 °C est d'environ 98 %. Il est possible qu'au-dessus de 400 °C, le clinocllore se décompose, aboutissant à une chloruration éventuelle du fer. On rappelle que le clinocllore n'est pas détecté par la DRX dans le résidu de chloruration à 500 °C (tableau VI. 4 A et annexe 6). Environ 75 % de cuivre ont été extraits à 600 °C.

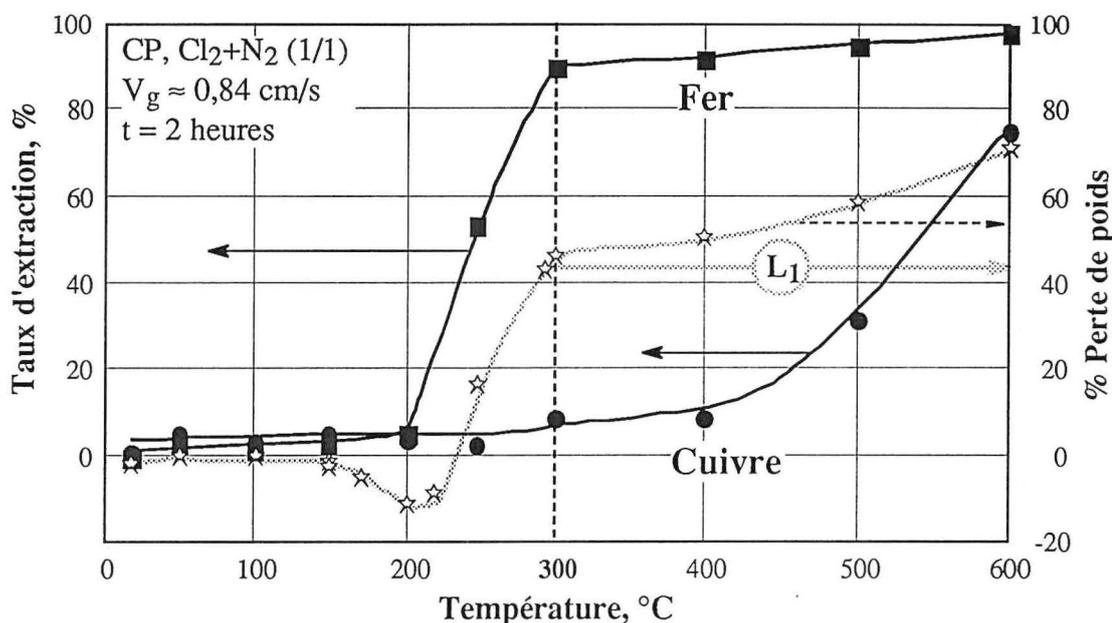


Figure VI. 6 : Évolution du taux d'extraction de Cu & Fe et perte de poids de l'échantillon en fonction de la température pour la chloruration de CP par Cl₂+N₂ pendant 2 heures.

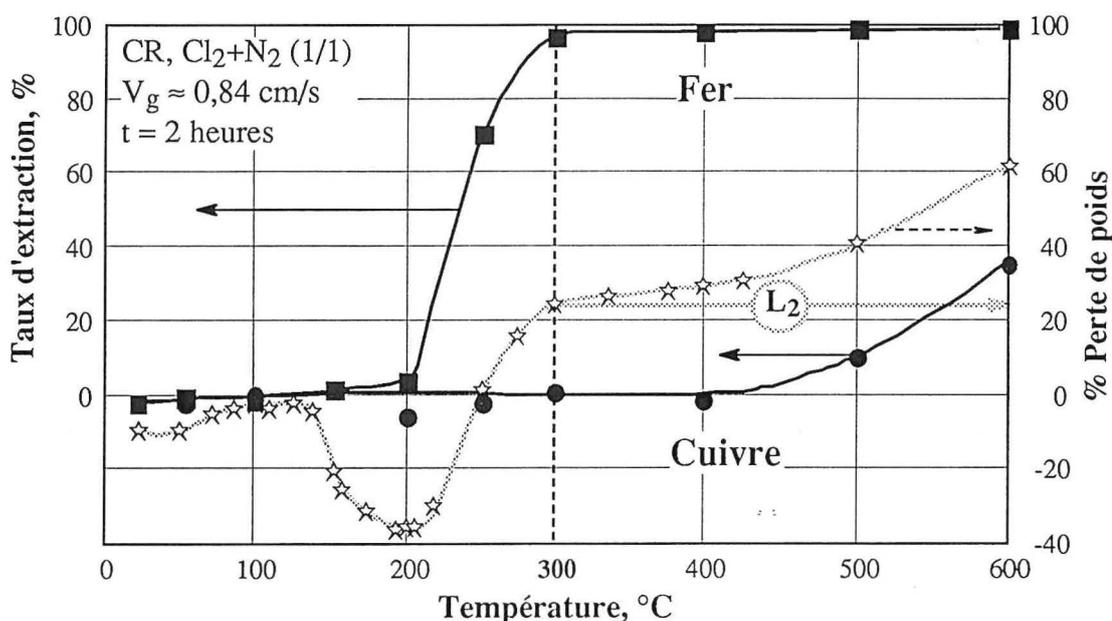


Figure VI. 7 : Évolution du taux d'extraction de Cu & Fe et perte de poids de l'échantillon en fonction de la température pour la chloruration de CR par Cl₂+N₂ pendant 2 heures.

La plupart des observations déduites pour CP sont valables pour CR. Les taux d'extraction de cuivre et de fer à 200 °C sont négligeables (figure VI. 7). Environ 97 % du fer sont extraits à 300 °C,

tandis que la quasi totalité du cuivre se trouve dans le résidu de chloruration. Le taux d'extraction de fer de CR plus élevé que celui de CP est en accord avec la composition minéralogique de ces concentrés.

L'ensemble des analyses (MEB, DRX et analyse chimique) effectuées sur les produits de la chloruration de CR à 300 °C semble confirmer la limite calculée de la chloruration sélective de ce solide. Le chlorure de cuivre se volatilise au-dessus de 400 °C (figure VI. 7) et un taux d'extraction de cuivre d'environ 36 % est atteint à 600 °C. De même, la présence de cuivre dans les condensats à des températures inférieures à 300 °C est conforme au transport chimique de CuCl_2 par FeCl_3 .

Les résultats concernant la chloruration sélective des concentrés de sulfures à 300 °C sont confirmés par d'autres chercheurs. Habashi F. (1974) mentionne que la chloruration d'un concentré de chalcoppyrite (27,5 % Cu, 21,5 % Fe et 31,0 % S) à 300 °C par le chlore aboutit à la volatilisation de 97,1 % de soufre et de 95,4 % de fer. A la même température, 99,8 % de cuivre, soluble dans l'eau, se trouve dans le résidu de chloruration. Il confirme aussi qu'au-dessus de 400 °C CuCl_2 se décompose en CuCl qui se volatilise partiellement. CuCl du résidu est caractérisé par une faible solubilité dans l'eau.

VI. 1. 6. Chloruration à différentes températures et influence du temps de réaction :

Les résultats de chloruration de CP et CR ont montré que la chloruration sélective de ces concentrés est possible à 300 °C pendant deux heures de traitement. Les expériences citées ci-après montrent l'influence du temps sur la chloruration sélective entre 150 et 300 °C.

La figure VI. 8 A et B trace l'évolution des pertes de poids en fonction de la température pour différents temps de réaction, des concentrés pauvres et riches, respectivement. Il est clair que les courbes obtenues, au-dessous de 300 °C, sont la somme algébrique de deux phénomènes : chloruration des sulfures provoquant des gains de poids et volatilisation des composés chlorurés de fer et du soufre aboutissant à une perte de poids. Le taux de chloruration des sulfures est probablement supérieur à celui de la volatilisation de FeCl_3 pour des températures inférieures à 250 °C.

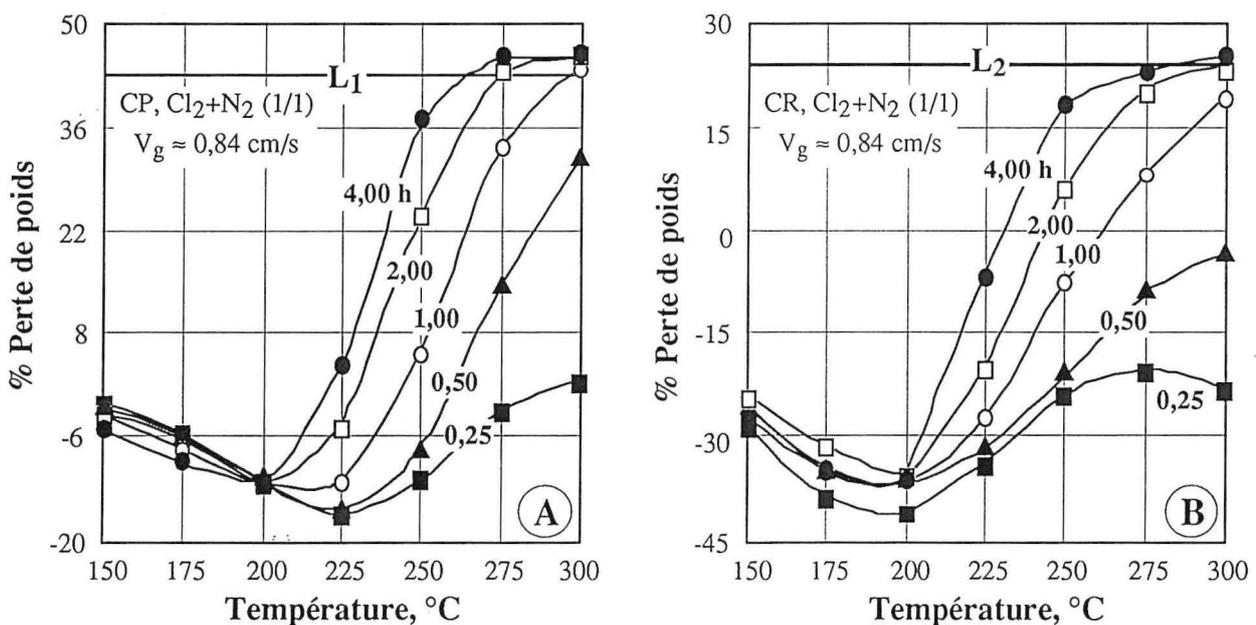


Figure VI. 8 : Chloruration du concentré pauvre (A) et riche (B) à différentes températures pour des durées de 0,25 à 4,00 heures.

Ces courbes permettent de conclure que la séparation des métaux de valeur du chlorure de fer peut s'effectuer à différentes températures pour des durées variables de réaction. Ainsi, la

chloruration complète des sulfures et la volatilisation entière de FeCl_3 est possible à $300\text{ }^\circ\text{C}$ au bout de deux heures. Des durées de chloruration d'environ quatre heures sont nécessaires à $275\text{ }^\circ\text{C}$ pour que les mêmes phénomènes se produisent. Ceci est valable pour les deux concentrés.

VI. 1. 7. Effet de la composition des gaz :

Il a été étudié à $300\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant des mélanges gazeux de Cl_2+N_2 . Deux mélanges gazeux caractérisés par des vitesses d'environ $0,84$ et $1,26\text{ cm/s}$ ont été utilisés. Le temps de réaction est fixé à 30 et à 60 minutes.

La figure VI. 9 trace l'évolution des pertes de poids du concentré pauvre en fonction de la pression partielle de chlore pour les conditions précitées. La limite calculée de la chloruration sélective du CP est atteinte au bout de 60 minutes pour une teneur en chlore d'environ 30 %. Un temps de 30 minutes est insuffisant pour atteindre la limite de la chloruration sélective en utilisant le chlore non dilué. D'autre part, la vitesse linéaire du mélange gazeux joue un rôle similaire sur la vitesse de chloruration.

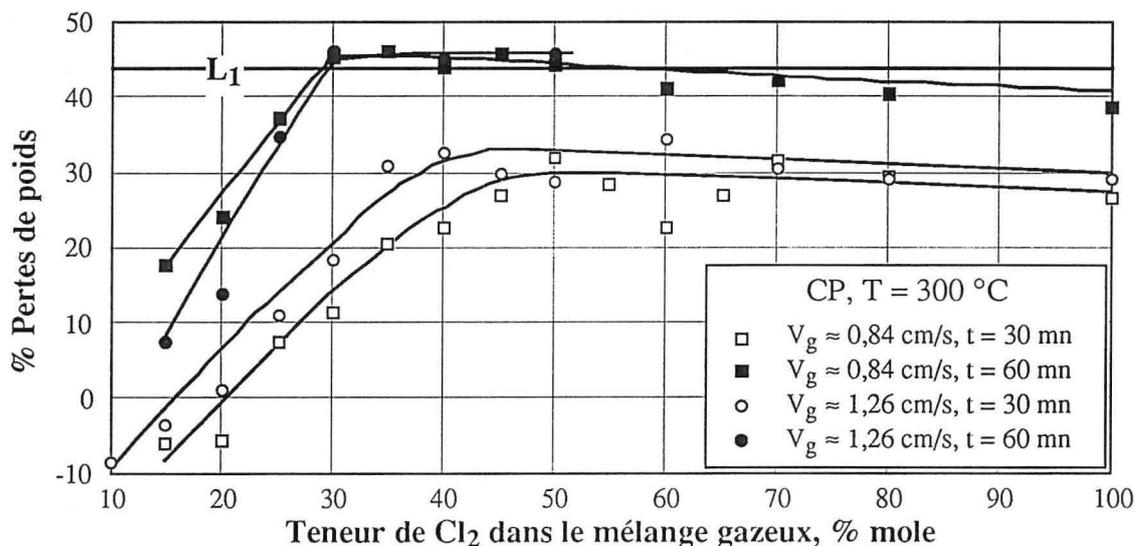


Figure VI. 9 : Influence de la pression partielle de chlore et de la vitesse des gaz sur la chloruration du concentré pauvre pour des durées de 30 et 60 minutes.

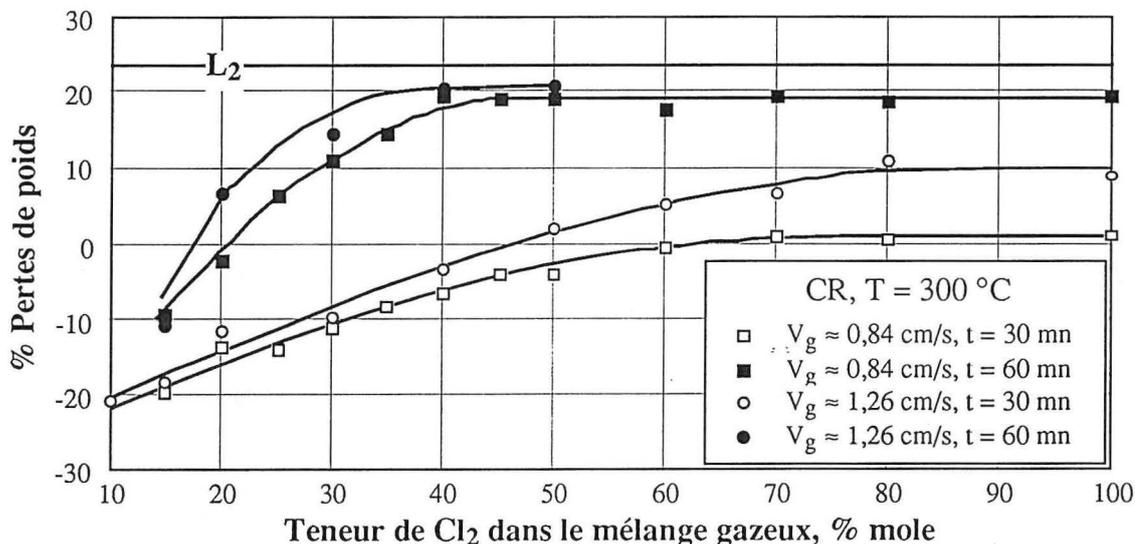


Figure VI. 10 : Influence de la pression partielle de chlore et de la vitesse des gaz sur la chloruration du concentré riche pour des durées de 30 et 60 minutes.

L'évolution du poids du concentré riche en fonction de la teneur en chlore, au cours de la chloruration dans les mêmes conditions que CP, est donnée par la figure VI. 10. Il ressort de cette figure que la chloruration de CR est davantage dépendante de la teneur en chlore que celle de CP. Ainsi, des teneurs de chlore supérieures à 40 % et un temps de 60 minutes sont nécessaires pour s'approcher de la limite calculée de la chloruration sélective de ce concentré. La perte de poids obtenue au bout de 30 minutes, en utilisant 100 % de Cl₂, est loin de la limite calculée pour la chloruration sélective de CR.

VI. 1. 8. Exothermicité de la chloruration des sulfures :

Les traitements des sulfures sont souvent accompagnés d'un dégagement de chaleur. Un tel phénomène est présent dans le cas de la chloruration des sulfures. Le tableau VI. 5 groupe les effets thermiques de quelques sulfures durant la chloruration et la sulfatation à 300 et 700 °C, respectivement.

Tableau VI. 5 : ΔH° des réactions de chloruration à 300 °C et de sulfatation à 700 °C des sulfures. (Source : Roine R., 1994).

T, °C	Réaction	ΔH° , kJ/mol	
300	CuFeS ₂ + 3/2 Cl ₂ → CuCl + FeCl ₂ + 2 S	-293,1	[VI. 1]
	CuFeS ₂ + 9/2 Cl ₂ → CuCl ₂ + FeCl ₃ + 2 SCl ₂	-453,7	[VI. 2]
	FeS ₂ + Cl ₂ → FeCl ₂ + 2 S	-157,1	[VI. 3]
	FeS ₂ + 7/2 Cl ₂ → FeCl ₃ + 2 SCl ₂	-255,6	[VI. 4]
	PbS + Cl ₂ → PbCl ₂ + S	-252,2	[VI. 5]
	PbS + 2 Cl ₂ → PbCl ₂ + SCl ₂	-274,7	[VI. 6]
	ZnS + Cl ₂ → ZnCl ₂ + S	-206,1	[VI. 7]
	ZnS + 2 Cl ₂ → ZnCl ₂ + SCl ₂	-228,6	[VI. 8]
700	CuFeS ₂ + 4 O ₂ → CuSO ₄ + FeSO ₄	-1509,5	[VI. 9]
	CuFeS ₂ + 17/4 O ₂ → CuSO ₄ + 1/3 Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 1/6 Fe ₂ O ₃	-1579,9	[VI. 10]
	FeS ₂ + 3 O ₂ → FeSO ₄ + SO ₂	-1044,6	[VI. 11]
	FeS ₂ + 7/2 O ₂ → 1/2 Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 1/2 SO ₂	-1257,3	[VI. 12]
	PbS + 2 O ₂ → PbSO ₄	-810,1	[VI. 13]
	ZnS + 2 O ₂ → ZnSO ₄	-774,3	[VI. 14]

Bien que la chaleur dégagée durant la sulfatation des sulfures soit importante, il convient de souligner que la chaleur mise en jeu par la chloruration n'est pas négligeable.

Afin d'estimer expérimentalement l'exothermicité des réactions de chloruration des deux concentrés à 300 °C, des expériences ont été réalisées de la manière suivante :

1. la température du four est mesurée au niveau de la nacelle en opérant sans échantillon sous un courant d'azote de 40 l/h,
2. l'azote est remplacé par un mélange Cl₂+N₂ (40 l/h) dont on fait varier la teneur en chlore de 15 à 100 %. La température est mesurée au niveau de la nacelle en fonction du temps,
3. deux grammes d'échantillon du concentré pauvre ou riche sont mis en contact avec le mélange réactif et la mesure de température est effectuée en fonction du temps de chloruration pour des teneurs en chlore comprises entre 15 et 100 %.

Les évolutions de température au niveau de l'échantillon en fonction du temps pour les trois séries d'expériences sont tracées en annexe 8. Une baisse de la température de consigne est observée en utilisant Cl₂+N₂ (sans échantillon). Cette baisse s'accroît avec l'augmentation de la teneur du chlore dans le mélange gazeux. Ceci est probablement dû à la différence entre la conductivité thermique de l'azote et celle du chlore.

La figure VI. 11 trace en fonction du temps l'élévation de la température, provoquée par les réactions de chloruration, pour différentes teneurs de chlore durant la chloruration de CP. En effet, la courbe tracée est une somme des courbes de la variation de température en présence du mélange Cl_2+N_2 avec et sans échantillon. L'augmentation de la température au niveau de l'échantillon de CR, dans les mêmes conditions que celles de CP, est représentée par la figure VI. 12.

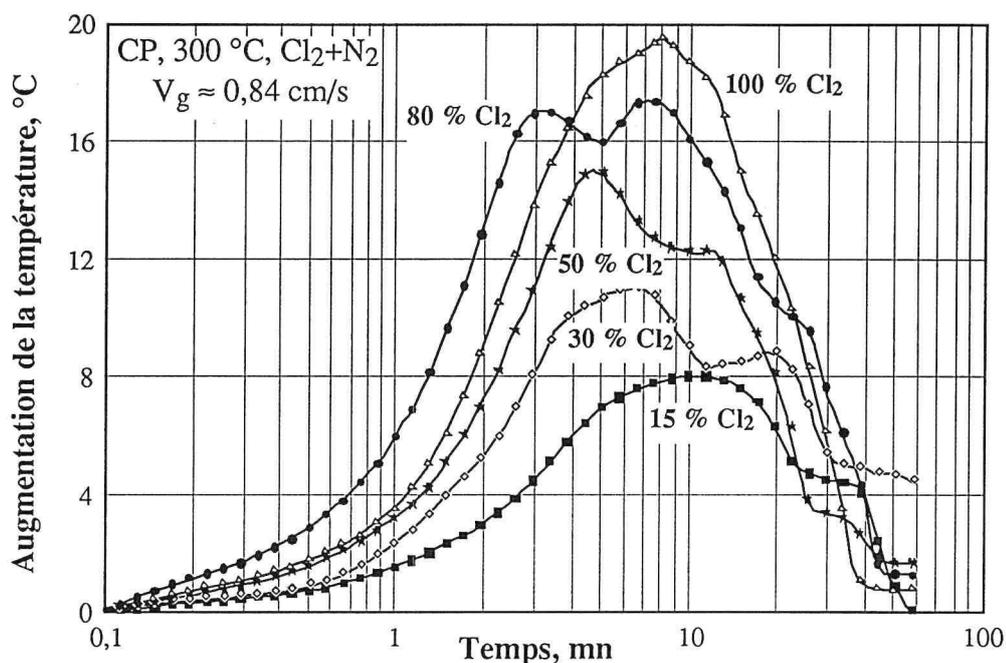


Figure VI. 11 : Évolution de la température de l'échantillon de concentré pauvre en fonction du temps pour différentes teneurs en chlore dans le mélange gazeux.

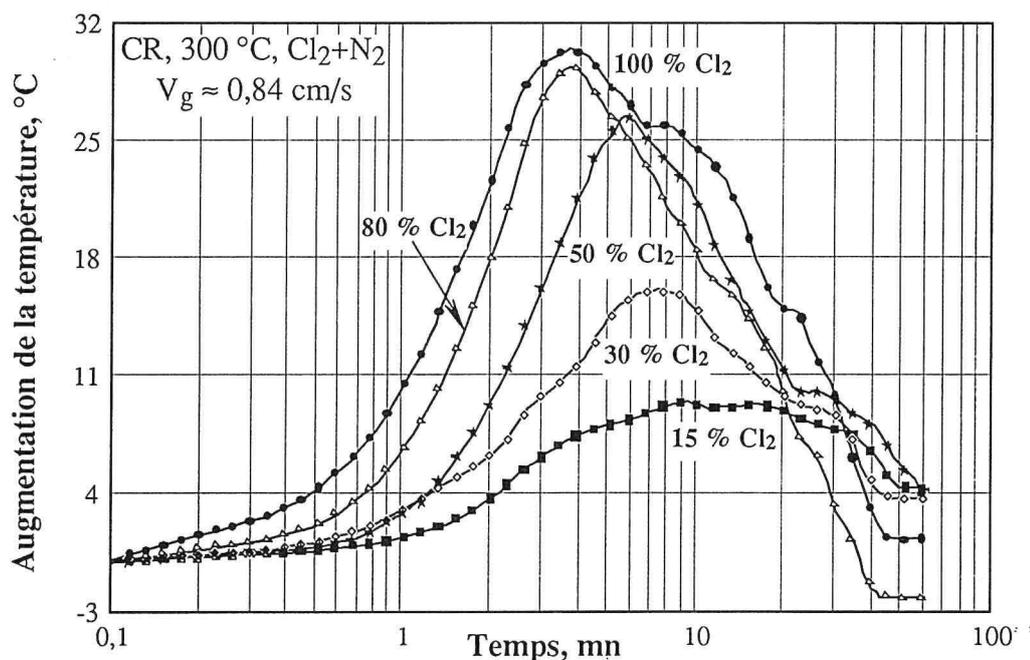


Figure VI. 12 : Évolution de la température de l'échantillon de concentré riche en fonction du temps pour différentes teneurs en chlore dans le mélange gazeux.

Les observations obtenues à partir de ces courbes peuvent être énoncées comme suit :

1. l'augmentation de la teneur en chlore de 15 à 100 %, durant la chloruration du concentré pauvre, provoque un accroissement de la température de 8 à 19 °C, respectivement,

2. l'exothermicité de la chloruration du concentré riche se traduit par une augmentation de la température de 10 à 30 °C en passant de 15 à 100 % Cl₂ dans le mélange gazeux, respectivement. Rappelons que le CR contient plus de sulfures et notamment plus de chalcoppyrite que le CP,
3. l'augmentation de température est observée dans les dix premières minutes. Ceci peut s'expliquer par le fait que la chloruration des sulfures se déroule dès que le chlore se met en contact avec l'échantillon. Par la suite, il est probable que la volatilisation des chlorures de soufre et de fer atténue l'effet exothermique,
4. deux pics ont été observés dans le cas de la chloruration du concentré pauvre. Il est possible que la chloruration respective de la chalcoppyrite et de la pyrite soient à l'origine de ce phénomène.

La nature exothermique des réactions de sulfures avec le chlore est signalée par d'autres chercheurs. Ainsi, Ingraham T. R. et Parsons H.W. (1967) constatent que la réaction des boulettes de Cu₂S avec le chlore au-dessus de 250 °C est exothermique. Habashi F. (1974) montre que le refroidissement du réacteur est nécessaire pour contrôler la température au cours de la chloruration de boulettes de CuFeS₂ à 300 °C. Kumar M.L., Kun Li et Warren G.W. (1987) mentionnent une augmentation de la température de 15, 50 et 80 °C au cours de la chloruration de la chalcoppyrite par Cl₂+N₂ contenant 33, 70 et 100 % Cl₂, respectivement.

VI. 1. 9. Conclusions :

Les points suivants peuvent être retenus en ce qui concerne la chloruration des concentrés de sulfures en montage horizontal :

1. les concentrés de sulfures réagissent avec le chlore dès la température ambiante, mais la réactivité de ces solides devient importante à des températures supérieures à 150 °C,
2. la chloruration des sulfures des deux concentrés à 300 °C conduit à la formation de CuCl₂, FeCl₃, ZnCl₂, PbCl₂ et de chlorures de soufre comme produits finaux du traitement,
3. à environ 300 °C, la quasi totalité des sulfures est chlorurée et les chlorures de fer et de soufre ont été volatilisés. Le résidu du concentré pauvre à 300 °C est constitué de CuCl₂ et de la gangue, inerte vis-à-vis du chlore. Les chlorures de métaux de valeur (CuCl₂, PbCl₂ et ZnCl₂) sont les constituants principaux du résidu de chloruration du concentré riche à 300 °C,
4. la chloruration des deux concentrés est exothermique et aboutit à l'augmentation de la température. Cette augmentation est fonction de la teneur en chlore du mélange gazeux,
5. la volatilisation de CuCl₂, ZnCl₂, et PbCl₂ commence à 400, 450 et 500 °C, respectivement. La décomposition du chlorure cuivrique en cuivreux est observée au-dessus de 500 °C. A 700 °C, le résidu de chloruration du concentré pauvre est constitué essentiellement de SiO₂ et des produits de décomposition du clinochlore. Le résidu du concentré riche, à cette température, est essentiellement composé des chlorures de métaux de valeur,
6. la chloruration sélective des deux concentrés est possible. Les conditions optimales pour CP sont : T ≈ 300 °C, % Cl₂ ≈ 30, V_g ≈ 0,84 cm/s, temps de réaction d'environ 1 heure. Pour CR, ces conditions sont : T ≈ 300 °C, % Cl₂ ≥ 40, V_g ≈ 0,84 cm/s et un temps de réaction d'environ 2 heures. Environ 95 % de cuivre se trouvent dans le résidu de chloruration des deux concentrés dans ces conditions. Le cuivre est sous forme de CuCl₂ soluble dans l'eau.

VI. 2. Cinétique de chloruration des concentrés de sulfures :

VI. 2. 1. ATG de chloruration des sulfures en montée libre de température :

L'analyse thermogravimétrique des deux concentrés de sulfures est réalisée entre 20 et 1000 °C. Les constituants essentiels de ces échantillons, la chalcopirite, la pyrite, la galène, la blende et le soufre ont été aussi examinés à titre comparatif. Un mélange Cl₂+N₂ (1/1) de 40 l/h (V_g ≈ 0,55 cm/s) est utilisé pour ce traitement. On note que la vitesse de chauffage du four est élevée (environ 26 °C/minute). Ceci crée artificiellement une différence entre la température mesurée et celle de l'échantillon.

La figure VI. 13 groupe l'évolution des pertes de poids des échantillons en fonction de la température, au cours de leur chloruration. Environ 80 % de soufre sont volatilisés aux températures inférieures à 400 °C. Il est probable que la courbe de perte de poids obtenue soit la somme de la volatilisation du soufre et de ses chlorures. En effet, le traitement du soufre sous azote (annexe 9) montre que la volatilisation du soufre s'effectue à des températures plus élevées que celles observées au cours de sa chloruration.

La chloruration de la pyrite est caractérisée par une prise de poids dès que le chlore est en contact avec l'échantillon. Cette prise de poids est due à la formation des chlorures de fer d'après les réactions VI. 3 et VI. 4. Aux températures supérieures à 250 °C, la variation de poids passe de - 5 à ≈ 100 %. Ceci est peut être attribué à la volatilisation du chlorure ferrique. La quasi totalité de l'échantillon est chlorurée et volatilisée au-dessous de 550 °C. L'ATG de FeCl₃ sous azote (figure VI. 13) montre que la majorité de l'échantillon est volatilisée aux températures inférieures à 350 °C.

La chloruration de la chalcopirite débute à la température ambiante. Une perte de poids à environ 150 °C est observée et peut être expliquée par la volatilisation partielle des composés chlorurés de soufre. La suite de la courbe est caractérisée par des prises de poids jusqu'à 300 °C. Il est possible que la chloruration de la chalcopirite (réactions VI. 1 et VI. 2) et la volatilisation du chlorure ferrique se superposent. Entre 550 et 700 °C, un ralentissement des pertes de poids a été observé sur la courbe d'ATG de la chloruration de la chalcopirite. Il est probable que la décomposition de CuCl₂ en CuCl (réaction VI. 15) se produise bien que la pression partielle de chlore soit assez élevée. La volatilisation presque totale de l'échantillon chloruré est atteinte aux environs de 850 °C.



La galène et la blende commencent à réagir avec le chlore aux températures supérieures à 200 °C. Les courbes de pertes de poids présentent la même allure jusqu'à 500 °C. Les prises de poids observées dans les deux cas peuvent être expliquées par la formation des chlorures de ces éléments (réactions VI. 5 à VI. 8). Les pertes de poids au-dessus de 600 et 700 °C pour ZnS et PbS, respectivement, sont probablement dues à la volatilisation de leurs chlorures respectifs. L'allure des courbes reste similaire, mais la perte de poids obtenue pour PbS est inférieure à celle de ZnS à même température. Ceci s'explique par la différence entre les pressions de vapeur de PbCl₂ et ZnCl₂ à des températures supérieures à 600 °C (figure V. 3).

La courbe de la chloruration de CP groupe les caractéristiques de celle de la chalcopirite et de la pyrite. Ceci s'accorde avec la composition chimique de ce concentré contenant 31,2 et 23,8 % de CuFeS₂ et FeS₂, respectivement. Environ 75 % de l'échantillon ont été chlorurés et volatilisés à 1000 °C. Le résidu final de la chloruration de CP est essentiellement constitué de Si, Al, et Mg.

La courbe de chloruration du concentré riche suit pratiquement celle de la chalcopyrrite. La teneur élevée de la chalcopyrrite dans le concentré riche (81,7 % CuFeS_2) explique cette similitude. Plus de 96 % du concentré riche ont été chlorurés et volatilisés à environ 850 °C. Ceci est dû à la présence de faibles teneurs en matières inertes dans ce concentré. Le résidu final de la chloruration de ce concentré contient essentiellement Cl, Si et Ba comme confirmé par le MEB.

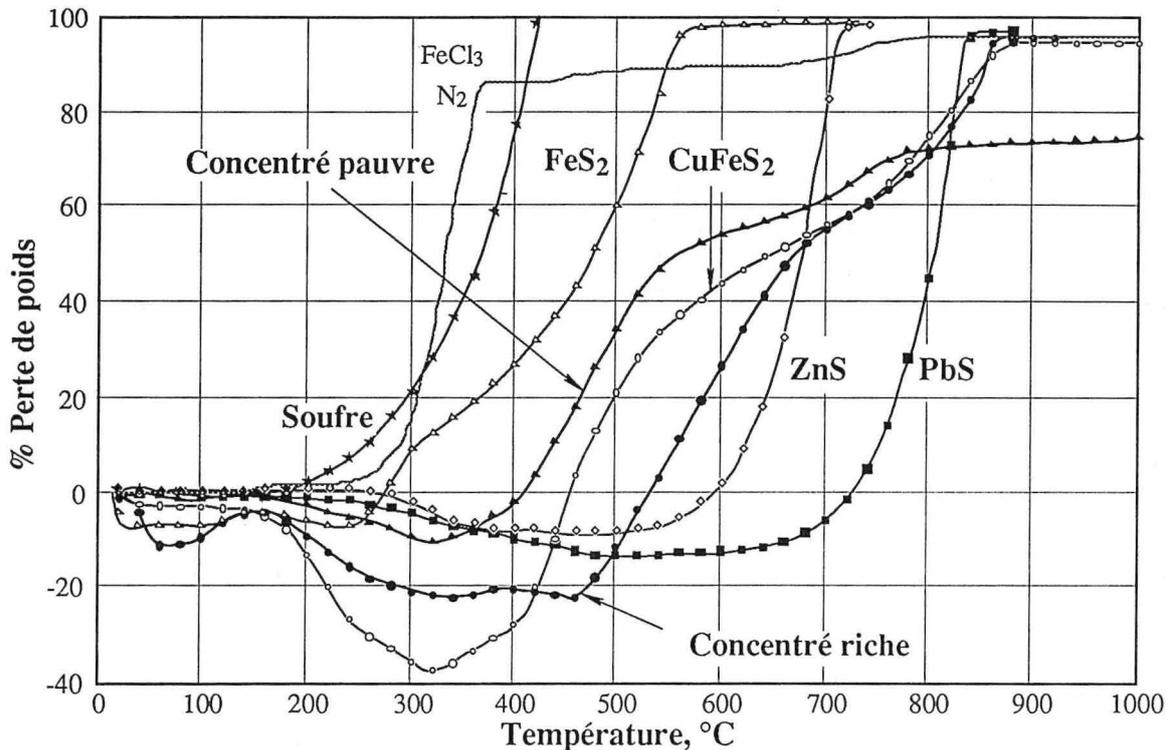


Figure VI. 13 : ATG de quelques sulfures et des concentrés de sulfures sous atmosphère de Cl_2+N_2 .

VI. 2. 2. Effet du débit des gaz sur la vitesse de chloruration :

L'influence du débit des gaz sur la chloruration des deux concentrés a été étudiée à 300 °C en utilisant un mélange équimolaire de Cl_2+N_2 . Les débits de gaz varient de 8 à 80 l/h correspondant à une vitesse d'environ 0,11 à 1,1 cm/s.

La figure VI. 14 A trace l'évolution de la vitesse de réaction de chloruration du concentré pauvre en fonction des débits de gaz. Neuf isothermes sont groupées dans l'annexe 10. La vitesse de formation des chlorures aussi bien que celle de leur volatilisation augmente avec le débit des gaz pour des débits allant jusqu'à 50 l/h. Ainsi, un débit de 60 l/h ($V_g \approx 0,83$ cm/s) est utilisé pour toutes les expériences de chloruration du concentré pauvre en ATG.

Quelques isothermes de la chloruration du concentré riche pour différents débits gazeux sont tracées en annexe 10. La figure VI. 14 B illustre l'évolution de la vitesse de chloruration du concentré riche en fonction du débit des gaz. La courbe obtenue montre qu'un débit supérieur à 60 l/h peut atténuer les phénomènes de transfert de masse. Un débit de 72 l/h ($V_g \approx 0,99$ cm/s) est utilisé pour les expériences de chloruration du concentré riche.

VI. 2. 3. Effet de la pression partielle de chlore :

Il a été étudié à 300 °C en variant la teneur de chlore dans le mélange gazeux de 10 à 100 %. Quelques isothermes obtenues au cours de la chloruration des deux concentrés sont groupées dans l'annexe 11. On distingue deux allures d'évolution de P.P. pour toutes les isothermes tracées en

fonction du temps. Une prise de poids au début de la réaction traduisant une chloruration des sulfures, suivie par une perte de poids provoquée par la volatilisation de certains chlorures.

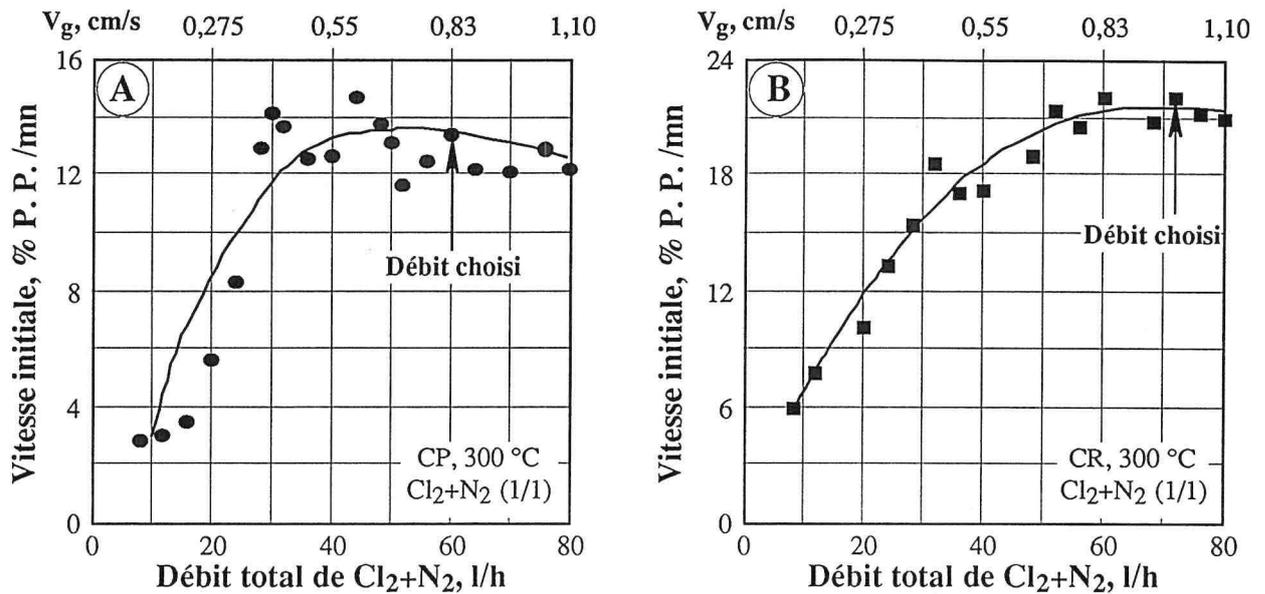


Figure VI. 14 : Influence du débit des gaz sur la vitesse initiale de chloruration à 300 °C du concentré pauvre (A) et riche (B).

La figure VI. 15 A illustre l'évolution des pertes de poids du concentré pauvre en fonction de la teneur en chlore pour une durée du traitement de 5, 10 et 15 minutes. Tous les sulfures sont chlorurés et les chlorures de fer et de soufre sont volatilisés en 5 mn en employant un mélange gazeux contenant plus de 55 % de Cl_2 . Un temps de 10 à 15 minutes provoque les mêmes effets en utilisant un mélange gazeux contenant 40 % Cl_2 .

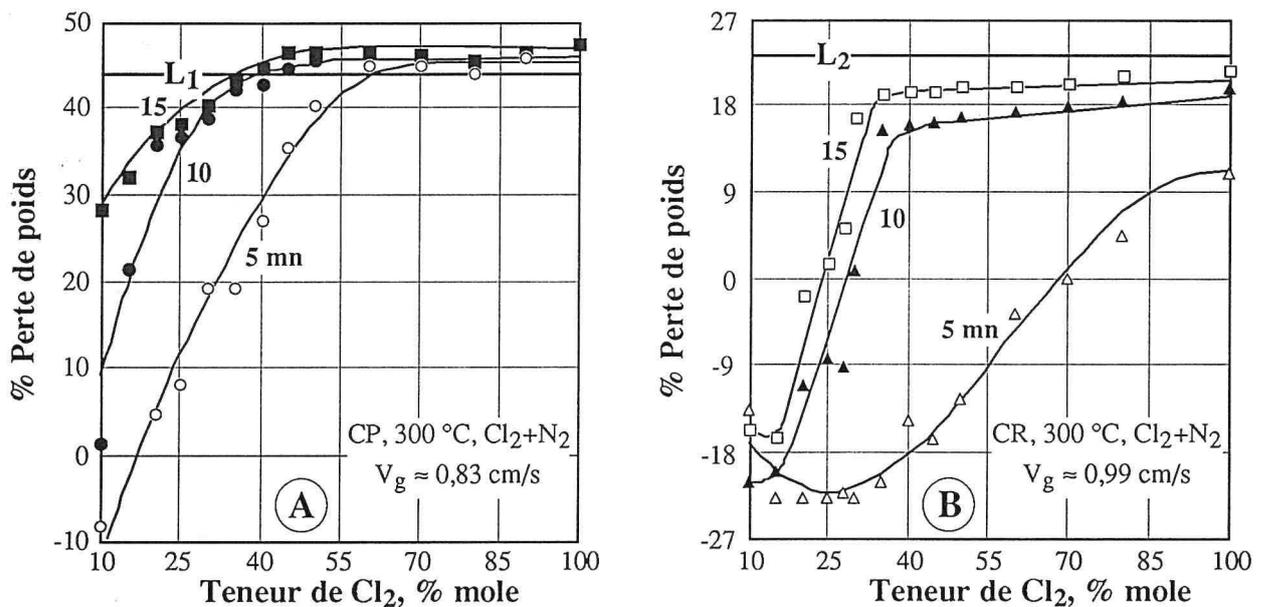


Figure VI. 15 : Effet de la teneur en chlore sur la chloruration du concentré pauvre (A) et riche (B) à 300 °C pour différents temps.

L'évolution du poids du CR, en fonction de la teneur en chlore, pour différents temps de chloruration est donnée en figure VI. 15 B. Des temps de 10 à 15 minutes sont nécessaires pour s'approcher de la limite L_2 en utilisant un mélange gazeux contenant ≈ 45 % de Cl_2 .

L'effet de la pression partielle de chlore sur la vitesse initiale de la formation des chlorures à 300 °C est représenté en figure VI. 16. Les ordres de réaction approximatifs de la chloruration pour ces concentrés, par rapport à Cl₂, sont respectivement $1,19 \pm 0,03$ et $1,28 \pm 0,03$ pour CP et CR.

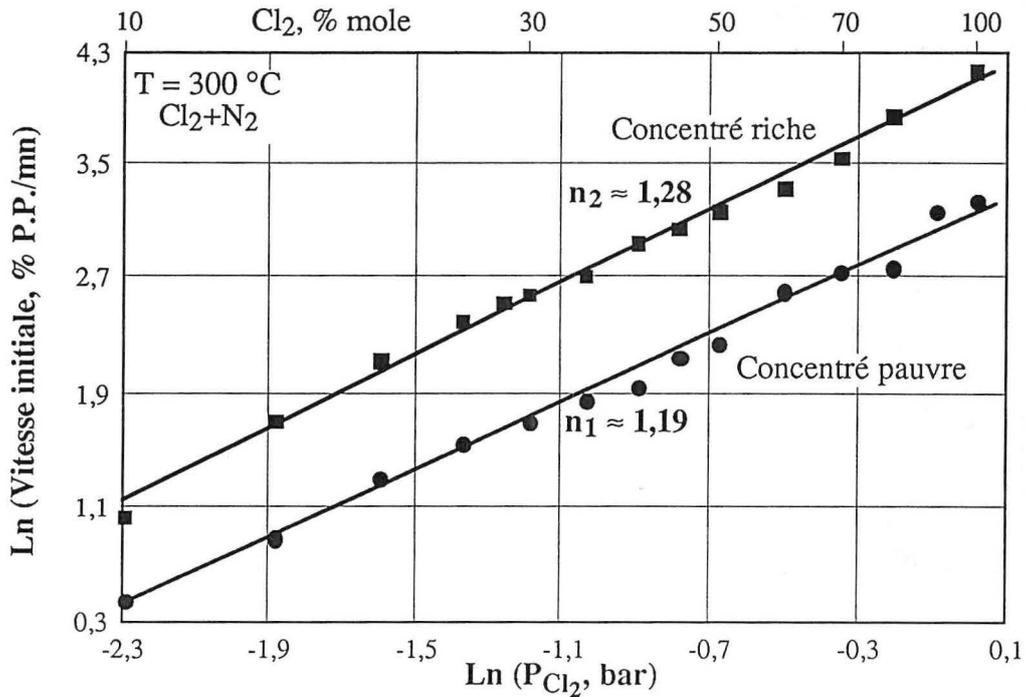


Figure VI. 16 : Effet de P_{Cl₂} sur la vitesse initiale de la chloruration des concentrés de sulfures.

VI. 2. 4. Effet de la température :

L'étude de l'effet de la température sur la chloruration du concentré pauvre est effectuée en isothermes entre 180 et 300 °C. Certaines d'entre elles sont tracées dans la figure VI. 17.

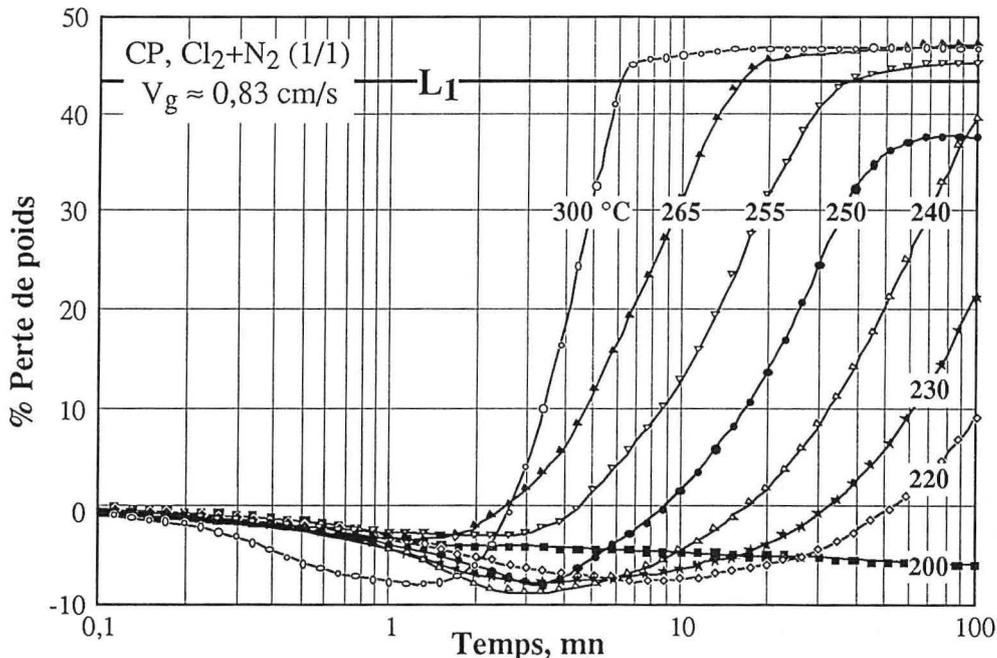


Figure VI. 17 : Effet de la température sur la chloruration du concentré pauvre.

La limite de la chloruration sélective de ce concentré (L₁) est atteinte aux températures supérieures à 250 °C pour un temps de traitement inférieur à 30 minutes. Il semble que le taux de

volatilisation du chlorure ferrique formé soit faible pour des températures inférieures à 250 °C. FeCl₃ demeure dans le résidu et il peut empêcher la poursuite de la chloruration des sulfures.

L'influence de la température sur la chloruration de CR est étudiée entre 170 et 300 °C. Certaines isothermes obtenues à différentes températures sont représentées en figure VI. 18.

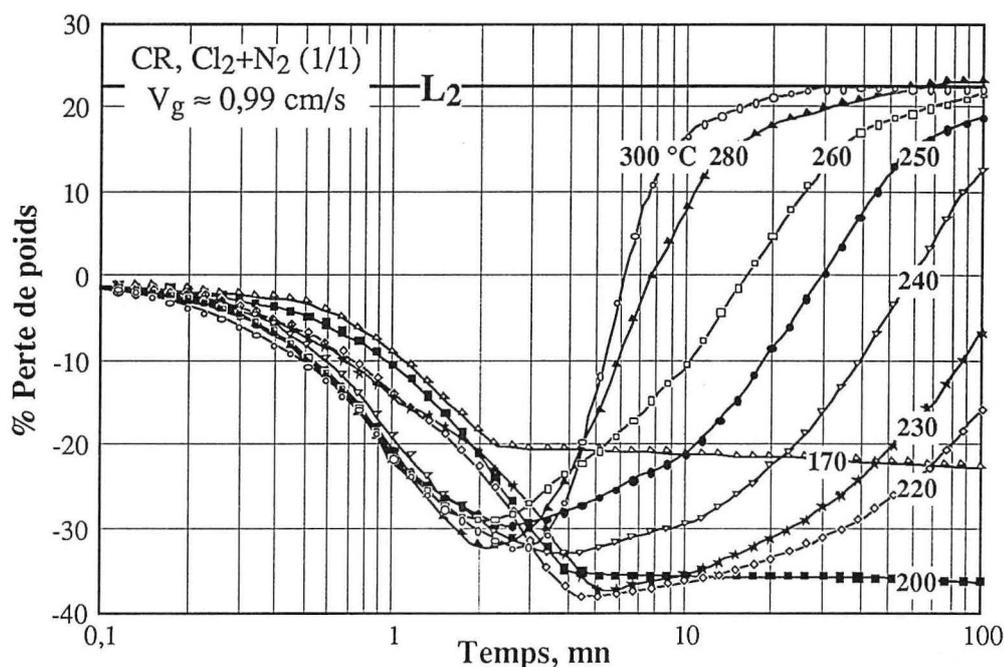


Figure VI. 18 : Effet de la température sur la chloruration du concentré riche.

Les courbes de chloruration aux températures inférieures ou égales à 200 °C sont caractérisées par une prise de poids rapide dès les trois premières minutes du traitement, ensuite la prise de poids est très lente. Il est probable que la formation des chlorures solides et/ou liquides ralentit la vitesse de chloruration.

Au-dessus de 220 °C, la prise de poids est suivie par des pertes de poids attribuables à la volatilisation des chlorures de fer et de soufre. Les pertes de poids obtenues à des températures supérieures à 250 °C et pour un temps de réaction allant jusqu'à 100 minutes sont proches de la limite calculée de chloruration sélective du concentré riche.

L'évolution des pertes de poids en fonction de la température et de la durée de traitement est comparée en figure VI. 19 A et B pour les deux concentrés, respectivement. Des temps de réaction de dix et trente minutes sont suffisants pour atteindre la limite de chloruration sélective du concentré pauvre et riche à 280 et à 300 °C, respectivement.

Il faut noter que les résidus de chloruration du concentré riche à toutes températures sont bien agglomérés, tandis que ceux du concentré pauvre ne subissent pas ce phénomène. Ceci est probablement dû à la présence des composés inertes vis-à-vis du chlore, ce qui évite l'agglomération des particules.

Les diagrammes d'Arrhenius de la chloruration des concentrés pauvres et riches sont établis pour une gamme de températures allant de 200 à 300 °C et de 170 à 300 °C, respectivement (figure VI. 20 A et B). La figure VI. 20 B contient également le diagramme d'Arrhenius de la chloruration du soufre entre 170 et 240 °C. Les isothermes du traitement du soufre par Cl₂+N₂ sont groupées en annexe 9.

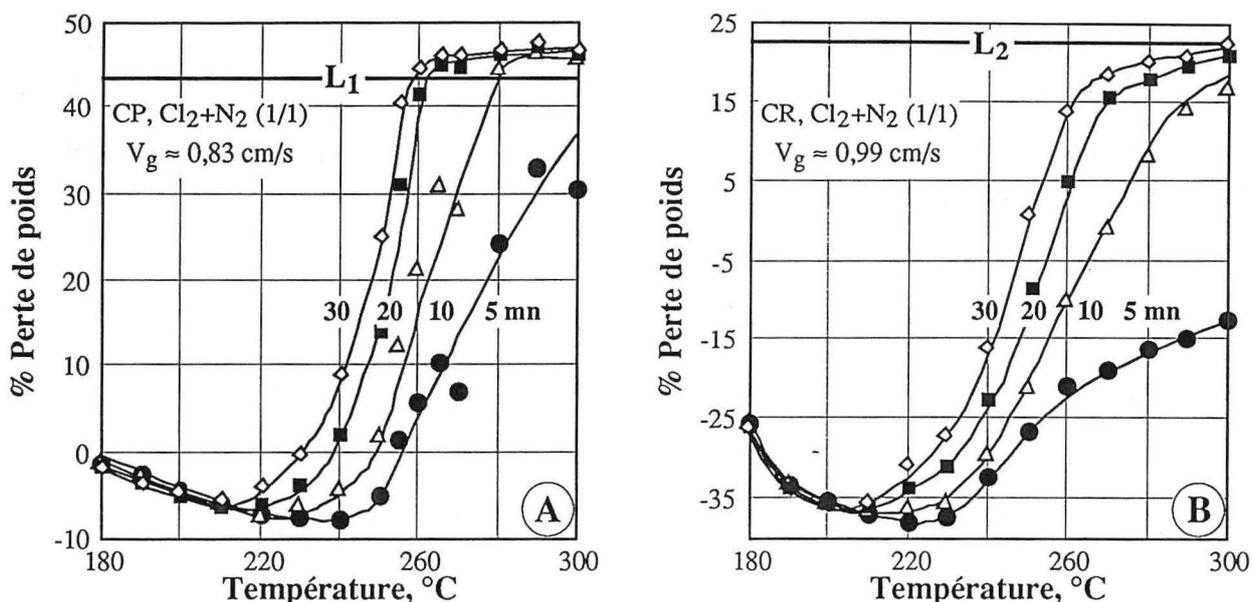


Figure VI. 19 : Effet de la température sur la chloruration du concentré pauvre (A) et riche (B) pour des temps de réaction de 5, 10, 20 et 30 minutes.

Les valeurs des énergies d'activation apparentes ' E_a ' sont approximatives et sont données à titre indicatif. Ceci est dû à la complexité du processus de chloruration des sulfures. Le calcul d'énergie d'activation est basé sur la variation du poids de l'échantillon obtenue au cours de la chloruration en isothermes pour des gains de poids de 0 à 6 % et de 0 à 20 % pour le CP et CR, respectivement. Ceci peut introduire des erreurs, car le poids de l'échantillon est une somme algébrique de la chloruration des sulfures et de la volatilisation des produits de réactions.

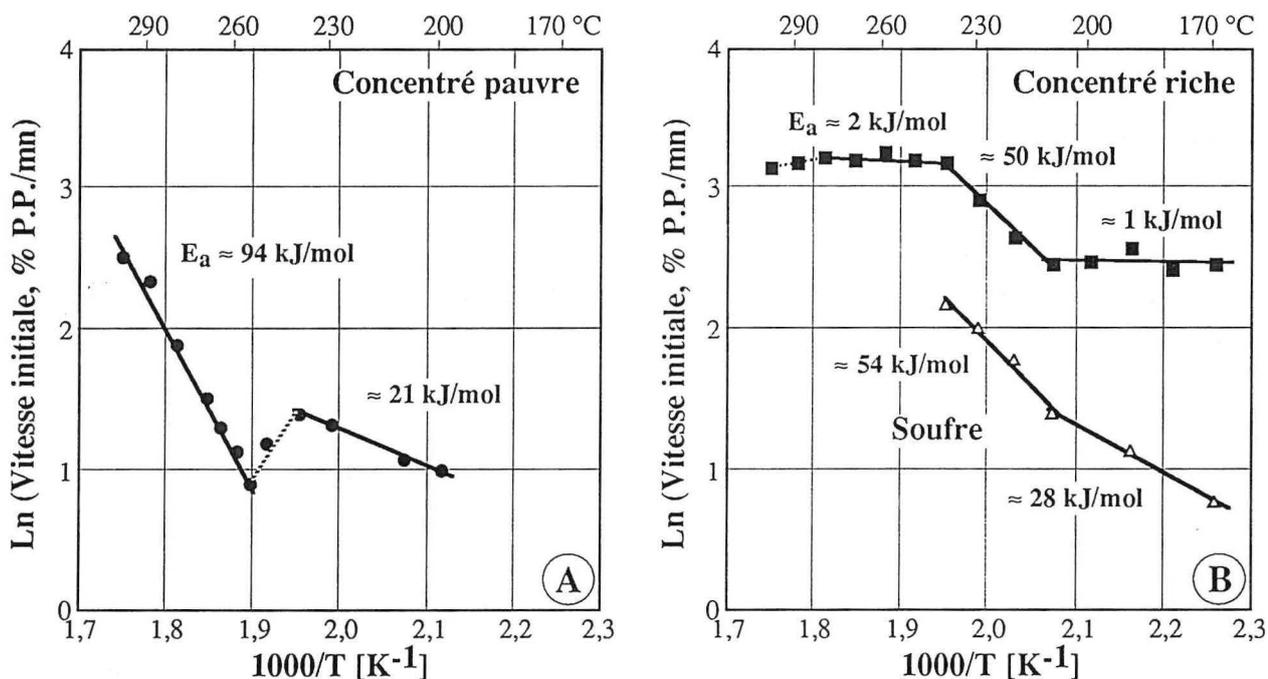


Figure VI. 20 : Diagramme d'Arrhenius de la chloruration de CP (A), de CR et du soufre (B).

La chloruration du concentré pauvre est caractérisée par une énergie d'activation d'environ 21 kJ/mol entre 200 et 240 °C. Une telle valeur suggère que la vitesse de chloruration soit probablement contrôlée par la diffusion à travers une couche liquide des produits de réaction. Il est possible que le chlorure de soufre dissolve le soufre libéré par la chloruration provoquant une baisse de l'activité du chlorure de soufre et par conséquent une diminution de sa volatilisation, comme signalé par Ingraham T.R. et Parsons H.W. (1967).

Entre 240 et 255 °C, une anomalie a été observée. La vitesse de la chloruration baisse avec la température. Une expérience de chloruration de la chalcopysrite à 260 °C a été réalisée afin d'expliquer cette anomalie. Le résidu traité durant un temps inférieur à 20 secondes a été analysé par la DRX. Comme le montre la figure VI. 21, les phases CuCl et FeCl₂ ont été identifiées dans le résidu de chloruration. Le chlorure ferrique n'est pas détecté, probablement en raison de sa nature amorphe. Ainsi, la chloruration de la chalcopysrite se déroule en présence de plusieurs chlorures. La figure VI. 22 montre que le système CuCl-FeCl₃ (Levin E.M., Robbins C.R. et McMurdie H.F., 1985) possède deux eutectiques. Un de ces eutectiques se forme à environ 260 °C. Il est composé de plus de 80 % de FeCl₃. Il est probable que la formation de cet eutectique soit à l'origine de l'anomalie observée entre 240 et 260 °C.

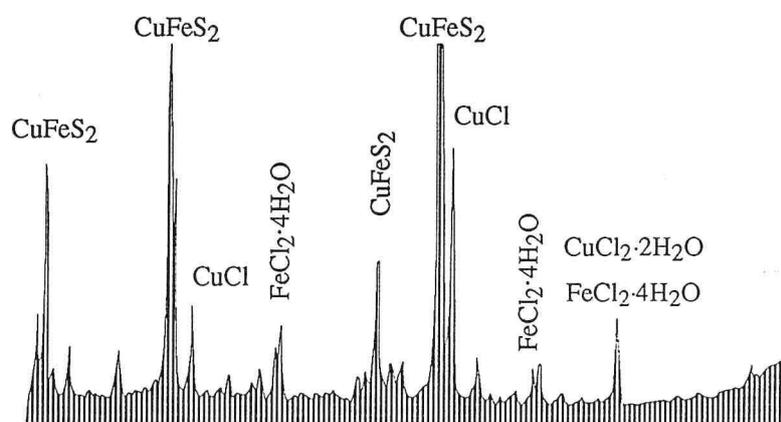


Figure VI. 21 :

Diffractogramme du résidu de la chloruration de la chalcopysrite à 260 °C, $t \leq 20$ secondes.

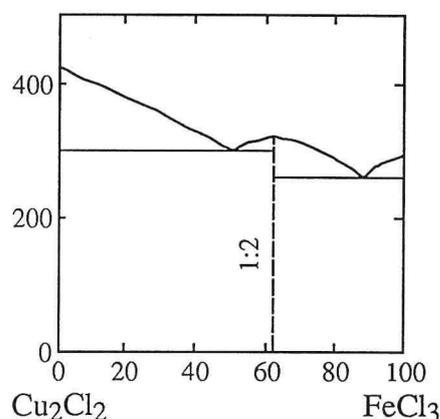


Figure VI. 22 :

Diagramme des phases du système CuCl-FeCl₃.

Entre 255 et 300 °C, la chloruration du concentré pauvre est caractérisée par une énergie d'activation apparente d'environ 94 kJ/mol. Cette valeur semble indiquer que la vitesse de la réaction chimique est la vitesse la plus faible de la vitesse globale de chloruration de CP dans cette gamme de températures.

La chloruration du concentré riche procède avec des énergies d'activation apparentes d'environ 1, 50 et 2 kJ/mol dans les intervalles de températures de 170 à 210, 210 à 240 et de 240 à 280 °C, respectivement.

La faible valeur d'énergie d'activation entre 170 et 210 °C suggère que la vitesse de réaction puisse être limitée par la diffusion à travers des couches liquides. Pour vérifier cette hypothèse une série d'expériences d'ATG a été réalisée comme suit :

1. le concentré riche est chloruré pendant 100 minutes par un mélange Cl₂+N₂ à 200 °C afin de suivre l'évolution du poids de l'échantillon au cours de la chloruration,
2. le même type d'échantillon est chloruré à 200 °C pendant 10 minutes. Par la suite, il est chauffé sous azote pendant 90 minutes dans le but d'obtenir des informations sur la présence des produits volatils à cette température. Le résidu de la chloruration du concentré riche, ayant été traité à 200 °C pendant 10 mn, est analysé par DRX,
3. le soufre et le chlorure ferrique (en même proportion que CR) sont également chauffés sous atmosphère d'azote à 200 °C pour une durée de 90 minutes pour estimer le taux de leur volatilisation.

Les courbes d'ATG citées ci-dessus sont groupées dans la figure VI. 23. La perte de poids du résidu de CR chauffé sous azote se situe entre celle du chlorure ferrique et du soufre, chauffés dans

les mêmes conditions. Ceci peut indiquer que le soufre et éventuellement ses chlorures ainsi que le chlorure de fer sont présents dans le résidu de chloruration du concentré riche.

Le diffractogramme du résidu de chloruration du CR lixivié à $\text{pH} \approx 2$ est donné dans la figure VI. 24. Le soufre a été identifié dans le résidu de chloruration à côté de CuFeS_2 qui n'a pas réagi.

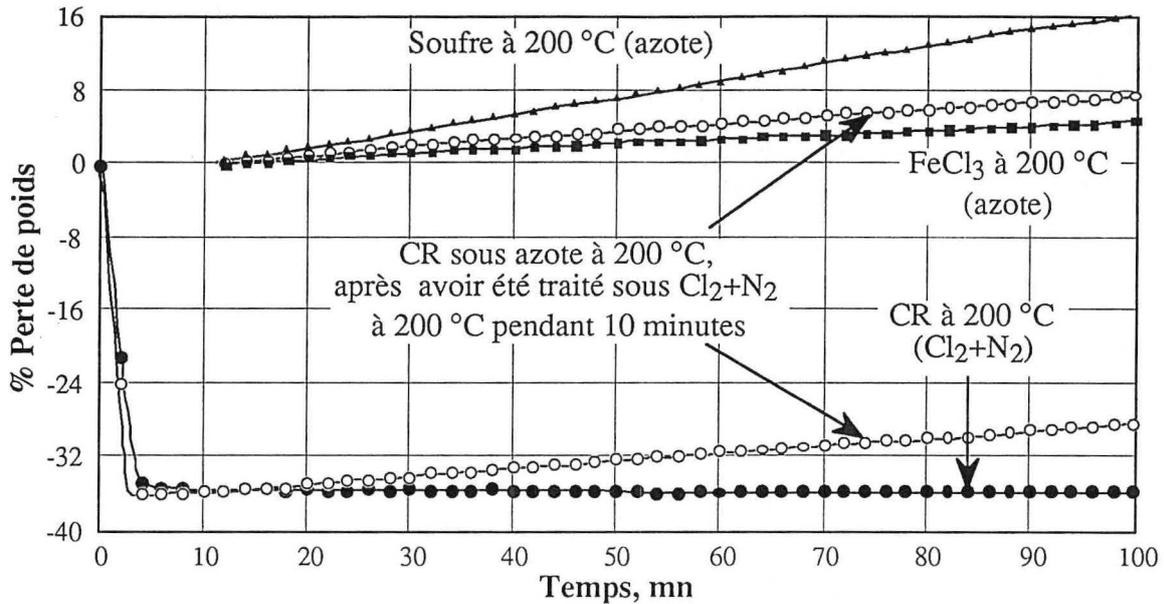


Figure VI. 23 : Comportement du résidu de chloruration du concentré riche, du soufre et de FeCl_3 à 200 °C sous azote.

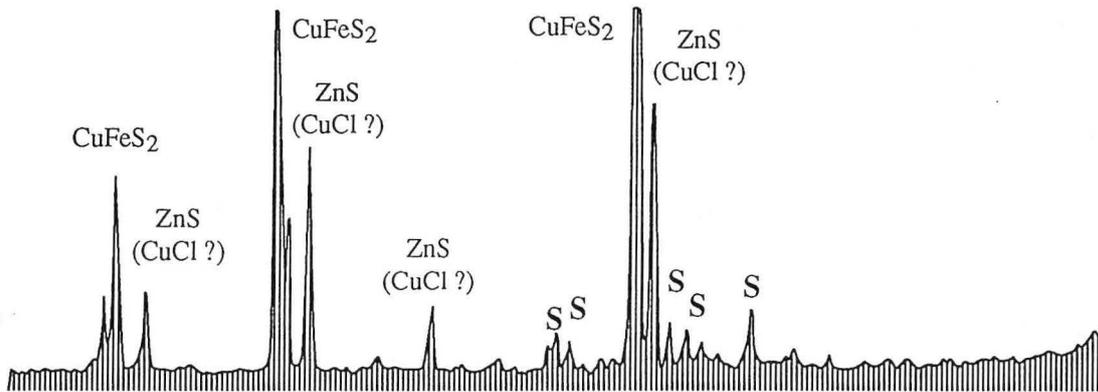


Figure VI. 24 : Diffractogramme du résidu de chloruration du concentré riche à 200 °C pendant 10 minutes (lixivié à $\text{pH} \approx 2$).

Ces résultats indiquent que le soufre ou ses chlorures aussi bien que le chlorure de fer demeurent dans le résidu de chloruration. Par conséquent, ces composés peuvent former autour des grains de sulfures une barrière de diffusion solide et/ou liquide entre 170 et 210 °C. Dans cette hypothèse (le coefficient de diffusion est fonction linéaire de la température), la vitesse de la chloruration est peu dépendante de la température.

La valeur d'énergie d'activation apparente de ≈ 50 kJ/mol entre 210 et 240 °C indique également que le processus continue à être peu influencé par la température. Une valeur de l'énergie d'activation ≈ 54 kJ/mol a été obtenue expérimentalement pour la chloruration du soufre dans le même intervalle de température. Ces deux valeurs semblent indiquer que la réaction du chlore avec le soufre est plus lente que la chloruration de CuFeS_2 . Par conséquent, le soufre libéré au cours de la chloruration de la chalcoppyrite, s'accumule dans le résidu (figure VI. 24). Dans ce cas là, la réaction globale est contrôlée, entre 210 et 240 °C, par la vitesse de chloruration du soufre.

Ingraham T.R. et Parsons H.W. (1967) confirment que le monochlorure de soufre est un bon solvant pour le soufre. D'après ces auteurs, la présence du soufre dissous baisse sensiblement l'activité du monochlorure de soufre. Des quantités importantes des deux substances peuvent exister en phase liquide, même à 250 °C, affirment ces auteurs.

Entre 240 et 280 °C, l'énergie d'activation apparente est d'environ 2 kJ/mol. Ceci montre que la chloruration du concentré riche est presque indépendante de la température dans cette zone de températures. Kumar M.L., Kun Li et Warren G.W. (1987) ont trouvé une énergie d'activation d'environ 2,1 kJ/mol pour la chloruration de la chalcoppyrite entre 400 et 500 °C. Ces auteurs suggèrent que la faible valeur de l'énergie d'activation peut être due à la nature exothermique de la chloruration de CuFeS_2 . Ceci affecte le taux de réaction et la structure des produits. En outre, ils mentionnent que l'adsorption du chlore sur la chalcoppyrite pourrait être le mécanisme du processus.

VI. 2. 5. Conclusions :

Les résultats de cette étude cinétique sur la chloruration des deux concentrés suggèrent que :

1. en montée continue de température, la chloruration et la volatilisation complète de certains composés contenus dans les concentrés de sulfures peuvent être classées dans l'ordre décroissant : $\text{S} > \text{FeS}_2 > \text{CuFeS}_2 > \text{ZnS} > \text{PbS}$,
2. la chloruration du concentré pauvre suit celle de la chalcoppyrite et de la pyrite, tandis que la réactivité du concentré riche est similaire à celle de la chalcoppyrite,
3. des vitesses de mélanges gazeux d'environ 0,83 et 0,99 cm/s sont nécessaires pour atténuer les phénomènes de transferts de masse au cours de la chloruration du concentré pauvre et riche, respectivement,
4. la chloruration des deux concentrés est dépendante de la pression partielle de chlore. Des ordres apparents de réaction d'environ 1,19 et 1,28 par rapport à Cl_2 ont été déterminés pour la chloruration à 300 °C de CP et CR, respectivement,
5. les deux concentrés peuvent se chlorurer à environ 300 °C pour des temps inférieurs à 30 minutes conduisant à un résidu contenant des métaux de valeur et la gangue. Tout le soufre et les chlorures de fer sont volatilisés. Les limites calculées de la chloruration sélective s'accordent bien avec les pertes de poids obtenues à 300 °C,
6. le processus de la chloruration du concentré pauvre jusqu'à 240 °C est peu dépendant de la température. Il semble que la vitesse de la réaction chimique soit la vitesse la plus faible de la réaction totale de chloruration de CP entre 255 et 300 °C,
7. la chloruration du concentré riche est peu dépendante de la température. Les faibles valeurs d'énergie d'activation apparente indiquent que les phénomènes de diffusion et/ou d'absorption contrôlent la chloruration de CR dans la plupart des cas entre 170 et 300 °C,
8. les mécanismes de chloruration résultent d'une combinaison de divers phénomènes qui se produisent au cours du traitement. Les produits de réactions solides et/ou liquides, demeurant dans les résidus de chloruration, jouent probablement un rôle limitatif de la chloruration.

CHAPITRE VII

CHLORURATION DU CONCENTRÉ DE CHROMITE EN MONTAGE HORIZONTAL

Comme il a déjà été signalé dans le chapitre IV, le concentré de chromite est essentiellement constitué de chromite et de silicates de magnésium. En termes d'oxydes simples, les principaux constituants du concentré de chromite sont Cr_2O_3 , FeO (Fe_2O_3), MgO , Al_2O_3 et SiO_2 . Une étude préalable de la chloruration de Cr_2O_3 , $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$, Fe_2O_3 , MgO , Mg_2SiO_4 et de $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ par différents mélanges gazeux est réalisée avant la chloruration du concentré de chromite. Les résultats obtenus sont consignés dans l'annexe 12.

VII. 1. Chloruration par différents mélanges gazeux pendant 2 heures :

La chloruration du concentré de chromite est étudiée entre 500 et 1000 °C. Des mélanges gazeux de Cl_2+CO (1/1), Cl_2+N_2 (1/1) et Cl_2+air (1/1) ayant un débit total de 40 l/h ($V_g \approx 0,84 \text{ cm/s}$) ont été utilisés pour cette étude. Le temps de réaction a été fixé à 2 heures.

La figure VII. 1 trace l'évolution de la perte de poids 'P.P.' de l'échantillon en fonction de la température pour les différents mélanges gazeux. On constate que la perte de poids augmente sensiblement entre 800 et 1000 °C au cours de la chloruration du concentré de chromite par le mélange Cl_2+CO . La quasi totalité de l'échantillon a été carbochlorurée et volatilisée à 1000 °C.

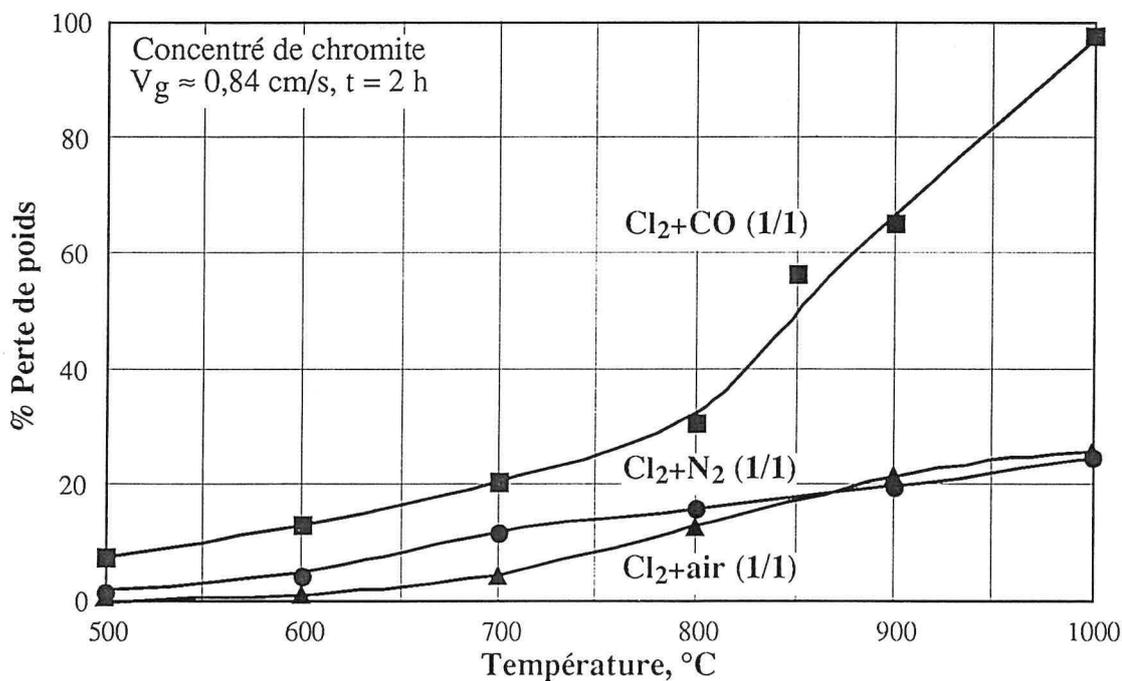


Figure VII. 1 : Évolution des pertes de poids en fonction de la température au cours de la chloruration du concentré de chromite par Cl_2+N_2 , Cl_2+CO et Cl_2+air pendant 2 heures.

Des pertes de poids inférieures à 16 % ont été obtenues au cours de la chloruration du concentré de chromite par Cl_2+N_2 et Cl_2+air à 800 °C. Entre 500 et 800 °C, la chloruration par Cl_2+N_2 provoque une perte de poids légèrement supérieure à celle obtenue en employant Cl_2+air . Au-dessus de 800 °C, les pertes de poids obtenues pour la chloruration par Cl_2+N_2 et Cl_2+air sont proches et atteignent environ 25 % à 1000 °C. Cette valeur des P.P. est proche de celle calculée (environ 27 %) pour la chloruration du fer et du chrome constituant FeCr_2O_4 .

La différence entre la perte de poids obtenue au cours de la carbochloruration et celles obtenues en utilisant Cl₂+N₂ et/ou Cl₂+air est importante au-dessus de 800 °C.

Les produits de la chloruration ont été analysés par le MEB et la DRX et la composition des résidus est déterminée par l'analyse chimique. Le tableau VII. 1 résume les résultats d'analyse des produits de chloruration obtenus par le MEB.

Tableau VII. 1 : Résultats du MEB des produits de la chloruration du concentré de chromite par différents mélanges gazeux en fonction de la température.

T °C	Mélange gazeux	Résidus (Éléments)	Condensats (Éléments)		
			C ₁ *	C ₂ *	C ₃ *
Initial		Cr**, Mg, Si, <u>Fe</u> , Al			
500	Cl ₂ +CO	Cr, Mg, Si, Cl, Al, <u>Fe</u>	N.C.	N.C.	N.C.
	Cl ₂ +N ₂	Cr, Mg, Si, <u>Fe</u> , Cl, Al	N.C.	N.C.	N.C.
	Cl ₂ +air	Cr, Mg, Si, <u>Fe</u> , Al, Cl	N.C.	N.C.	N.C.
600	Cl ₂ +CO	Cr, Si, Mg, Al, <u>ε Fe</u>	Cl, <u>Fe</u> , Cr	Cl, <u>Fe</u> , Cr	Cl, <u>Fe</u>
	Cl ₂ +N ₂	Cr, Si, Mg, <u>Fe</u> , Cl, Al	Cl, <u>Fe</u>	N.C.	N.C.
	Cl ₂ +air	Cr, Mg, Si, <u>Fe</u> , Al, Cl	N.C.	N.C.	N.C.
700	Cl ₂ +CO	Cr, Mg, Cl, Si, Al, <u>ε Fe</u>	N.A.	N.A.	N.A.
	Cl ₂ +N ₂	Cr, Si, Mg, <u>Fe</u> , Al, Cl	N.A.	N.A.	N.A.
	Cl ₂ +air	Cr, Si, Mg, <u>Fe</u> , Cl, Al	N.A.	N.A.	N.A.
800	Cl ₂ +CO	Cl, Mg, Si, Cr, Al	Cl, Mg	Cl, <u>Fe</u> , Al, Cr	Cl, Cr, Al
	Cl ₂ +N ₂	Cr, Si, Mg, Al, <u>Fe</u>	Cl, <u>Fe</u> , Cr	Cl, <u>Fe</u> , Cr	N.A.
	Cl ₂ +air	Cr, Mg, Si, Al, <u>Fe</u> , <u>ε Cl</u>	Cl, <u>Fe</u> , Mg	Cl, <u>Fe</u> , Mg	Cl, <u>Fe</u> , Mg
900	Cl ₂ +CO	Cl, Mg, Si, Al	N.A.	N.A.	N.A.
	Cl ₂ +N ₂	Cr, Si, Mg, Al, Cl, <u>ε Fe</u>	N.A.	N.A.	N.A.
	Cl ₂ +air	Cr, Mg, Si, Al, <u>Fe</u>	N.A.	N.A.	N.A.
1000	Cl ₂ +CO	Cl, Mg, Si	Cl, Mg	Cl, Al, <u>Fe</u> , Cr	Cl, Cr, Mg, <u>Fe</u>
	Cl ₂ +N ₂	Cr, Si, Mg, Al	Cl, Mg	Cl, Mg, <u>Fe</u> , Cr	N.A.
	Cl ₂ +air	Cr, Mg, Si, Al	N.C.	Cl, <u>Fe</u> , Mg	Cl, <u>Fe</u> , Mg

* Condensat N° 1, 2 et 3,

ε : Traces, N.C. : Pas de condensats, N.A. : Non analysé,

** Pics par ordre décroissant d'intensité.

On observe dans ce tableau, que le résidu de la carbochloruration à 800 °C ne contient plus de fer. Par contre, des traces de fer sont détectées dans les résidus de chloruration par Cl₂+N₂ et Cl₂+air à 900 °C. L'intensité du pic du chrome devient faible dans le résidu de carbochloruration à 800 °C et le résidu du traitement à 900 °C ne contient plus de chrome. Tous les résidus de la chloruration par les mélanges Cl₂+N₂ et Cl₂+air sont caractérisés par la présence du chrome comme élément majeur.

Le magnésium est détecté dans l'ensemble des résidus de traitement, indépendamment de la température de traitement et du mélange gazeux. A part le résidu de carbochloruration à 1000 °C, tous les résidus des traitements par les trois mélanges gazeux contiennent de l'aluminium et du silicium.

L'analyse par MEB (tableau VII. 1) des condensats de la chloruration de la chromite montre que le fer se trouve dans les condensats à partir de 600 °C. Comme la pression de vapeur de FeCl_2 est faible à cette température (figure V. 8), il est probable que le fer soit volatilisé sous forme FeCl_3 et Fe_2Cl_6 .

Le chrome se trouve dans les condensats de la carbochloruration à partir de 600 °C, alors que les condensats obtenus par la chloruration du concentré de chromite par Cl_2+N_2 ne contiennent du chrome qu'à partir de 800 °C. Le magnésium est détecté dans les condensats des traitements au-dessus de 800 °C. Seuls les condensats de la carbochloruration contiennent de l'aluminium.

Il convient de noter qu'aucun condensat solide contenant du chrome n'a été observé durant l'oxychloruration du concentré de chromite par Cl_2+air . Il est signalé dans l'annexe 12 que l'oxychloruration de Cr_2O_3 génère l'oxychlorure de chrome. Le même composé est obtenu au cours de l'oxychloruration du concentré de chromite. Des essais d'oxychloruration de ce concentré, entre 900 et 1000 °C, montrent que les oxychlorures de chrome peuvent être récupérés par le refroidissement des gaz. La photo rapportée dans l'annexe 13 montre les oxychlorures de chrome récupérés par le refroidissement des gaz de sortie à - 35 °C.

L'analyse par DRX des résidus de carbochloruration montre que la structure spinelle de $(\text{Fe, Mg})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ est stable jusqu'à 800 °C. Le chlorure de magnésium est détecté dans les résidus de carbochloruration entre 800 et 1000 °C. Il est probable que le chlorure de magnésium se forme (réaction 12. 8 de l'annexe 12) et la vitesse de sa formation est supérieure à celle de sa volatilisation entre 800 et 1000 °C. En revanche, la structure de $(\text{Fe, Mg})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ est stable dans les résidus de chloruration par Cl_2+N_2 et Cl_2+air à 1000 °C.

L'analyse par DRX des condensats obtenus par la chloruration par Cl_2+CO et Cl_2+N_2 indique la présence de CrCl_3 mal cristallisé. La présence de chrome dans les condensats à 600 °C tend à indiquer que le chlorure de chrome est transporté par un composé gazeux ayant une pression de vapeur supérieure à celle de CrCl_3 à cette température. La présence de MgCl_2 dans les condensats de chloruration au-dessus de 800 °C est confirmée par la DRX.

Le chrome et le fer ont été dosés par analyse chimique. Ceci a été réalisé à INASMET (San Sébastien, Espagne) par ICP - AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer). Les taux d'extraction de fer et de chrome en fonction de la température, au cours de la carbochloruration et de l'oxychloruration du concentré de chromite, sont tracés dans la figure VII. 2 A et B, respectivement. La chloruration de ce concentré par Cl_2+N_2 est caractérisée par un comportement intermédiaire et par conséquent la figure correspondante n'est pas présentée.

Comme le montre la figure VII. 2 A, le fer se carbochlorure assez rapidement. Ainsi, environ 90 % de fer ont été extraits à 800 °C. Seuls 45 % de cet élément ont été extraits au cours de l'oxychloruration du concentré de chromite à cette température. Le taux d'extraction de fer augmente avec la température pour atteindre environ 88 % à 1000 °C.

Le chrome se carbochlorure lentement entre 500 et 800 °C (figure VII. 2 B), un taux d'extraction d'environ 28 % est obtenu à 800 °C. Au-dessus de 800 °C, le taux d'extraction de chrome augmente brutalement avec la température pour atteindre la valeur 100 % à 900 °C. Le taux d'extraction de chrome durant l'oxychloruration est plus faible par rapport à la carbochloruration aux mêmes températures. Ainsi, ces taux à 800 et à 1000 °C sont d'environ 9 et 27 %, respectivement. Ceci montre l'importance de la pression d'oxygène au cours de la chloruration du concentré de chromite.

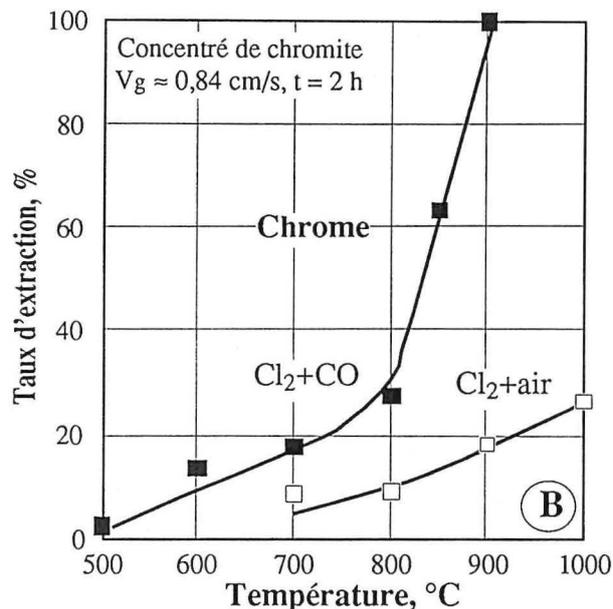
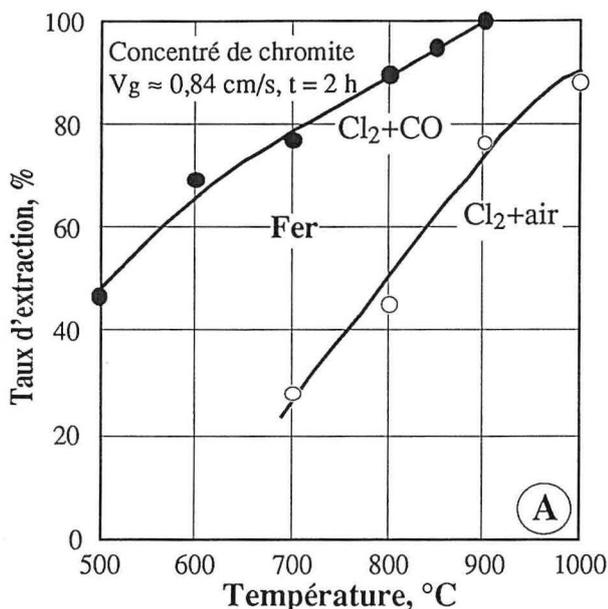


Figure VII. 2 : Évolution des taux d'extraction de Fe (A) et de Cr (B) en fonction de la température au cours de la chloruration du concentré de chromite par Cl₂+CO et Cl₂+air.

VII. 2. Carbochloruration du concentré de chromite pour différents temps :

La carbochloruration du concentré de chromite par Cl₂+CO est étudiée dans l'intervalle de températures de 500 à 850 °C pour des durées de 2 et 8 heures. Le fer et le chrome des résidus du traitement ont été dosés par l'analyse chimique. Les analyses par MEB et DRX ont été effectuées sur la plupart des produits des réactions. L'évolution du poids de l'échantillon et les taux d'extraction de fer et de chrome en fonction de la température pour les deux temps de réaction sont tracés dans la figure VII. 3 A et B, respectivement.

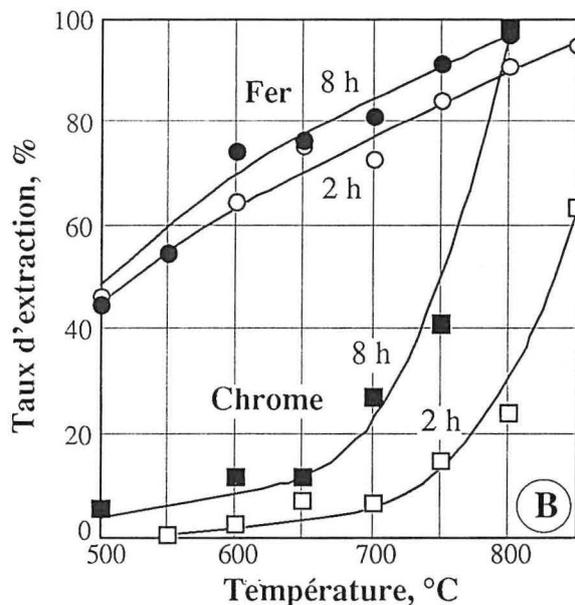
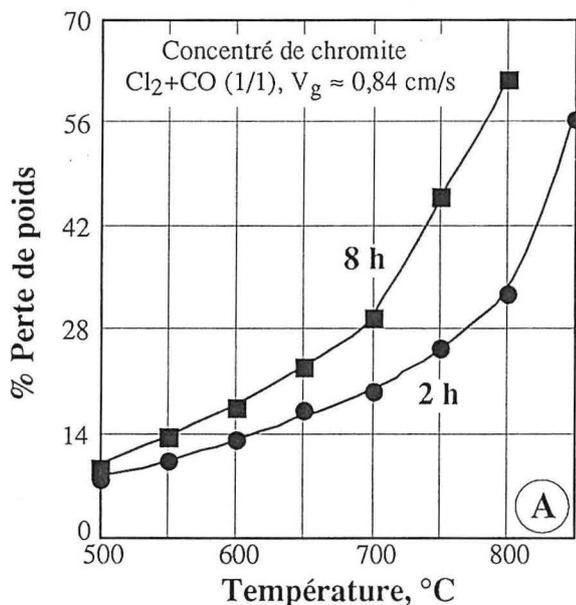


Figure VII. 3 : Évolution de P.P. (A) et des taux d'extraction de Cr et de Fe (B) en fonction de la température et du temps de carbochloruration du concentré de chromite.

Les pertes de poids obtenues au cours de la carbochloruration à 800 °C sont d'environ 33 et 62 % pour des temps de réaction de 2 et 8 heures, respectivement. L'analyse chimique du résidu de la carbochloruration à 800 °C pendant 8 heures montre que plus de 97 % de chrome et fer sont

chlorurés et volatilisés. Une faible perte de poids d'échantillon à cette température par rapport au taux d'extraction de chrome et fer peut s'expliquer par le fait que $MgCl_2$ demeure dans le résidu en raison de sa pression de vapeur faible à 800 °C (figure V. 8). L'analyse par MEB et DRX (tableau VII. 2) du résidu de la carbochloruration à 800 °C confirme cette observation.

Les résultats des analyses semi-quantitatives des résidus et du premier condensat de carbochloruration du concentré de chromite entre 500 et 800 °C sont donnés dans la figure VII. 4 et VII. 5, respectivement. Les autres spectres et les analyses semi-quantitatives obtenus par le MEB, des résidus de carbochloruration pendant 2 et 8 heures en fonction de la température, sont groupés dans les annexes 14 et 15, respectivement. Les annexes 16, 17, 18 et 19 contiennent les spectres de MEB et les analyses semi-quantitatives des produits de carbochloruration (résidu et condensats) du concentré de chromite à 500, 600, 700 et 800 °C, respectivement. Le tableau VII. 2 regroupe les éléments recensés par MEB et les phases identifiées par DRX dans les produits de chloruration du concentré de chromite en fonction de la température et du temps de traitement.

Tableau VII. 2 : Résultats du MEB et de la DRX des produits de la carbochloruration du concentré de chromite en fonction de la température et du temps.

T °C	t h	Résidus		Condensats			
		MEB	DRX	C* ₁		C* ₂	C* ₃
				(MEB)	(DRX)	(MEB)	(MEB)
500	2	Cr**, Mg, Si, Al, Fe, Cl		Cl, Fe, Cr			
	8	Cr, Mg, Si, Al, Cl, Fe	(Fe,Mg)(Cr,Al) ₂ O ₄	Cl, Fe, Cr			
600	2	Cr, Si, Mg, Al, Cl, Fe		Cl, Fe, Cr		Cl, Fe, Cr	
	8	Cr, Si, Mg, Al, Cl, Fe	(Fe,Mg)(Cr,Al) ₂ O ₄	Cl, Fe, Cr, Al	CrCl ₃	Cl, Fe, Cr, Al	
700	2	Cr, Si, Mg, Cl, Al, Fe		Cl, Fe, Cr		Cl, Fe, Cr, Al	Cl, Cr, Fe
	8	Cl, Cr, Mg, Si, Al, Ca, Fe	(Fe,Mg)(Cr,Al) ₂ O ₄	Cl, Cr, Fe, Al	CrCl ₃	Cl, Cr, Fe, Al	Cl, Cr, Al, Fe
800	2	Cl, Cr, Mg, Si, Al, Ca	(Fe,Mg)(Cr,Al) ₂ O ₄	Cl, Mg		Cl, Cr, Fe, Al, Mg	Cl, Cr, Al
	8	Cl, Mg, Si, Ca	MgCl ₂	Cl, Mg	MgCl ₂	Cl, Cr, Al, Fe	Cl, Cr, Al

* Condensat N° 1, 2 et 3,

** Pics par ordre décroissant d'intensité.

L'ensemble des résultats des figures VII. 4 & VII. 5, des annexes 14 à 19 et du tableau VII. 2 corrélé avec l'évolution du poids de l'échantillon (figure VII. 3 A) suggèrent que :

1. le concentré de chromite réagit avec le mélange Cl_2+CO à partir de 500 °C. Le fer et le chrome sont présents dans les condensats obtenus à cette température,
2. le fer devient élément mineur des résidus de chloruration à 750 °C et 800 °C pour des temps de traitement de 8 et 2 heures, respectivement,
3. tout le chrome est chloruré et volatilisé à 800 °C pour une durée de traitement de 8 heures. Un temps de 2 heures n'aboutira pas à une carbochloruration complète du chrome à 850 °C,
4. la structure de la chromite, $(Fe, Mg)(Cr, Al)_2O_4$, est partiellement stable jusqu'à 800 °C pour une durée de traitement de 2 heures,
5. le magnésium demeure dans le résidu du traitement à 800 °C sous forme de $MgCl_2$. Cependant, il est présent dans le condensats obtenus à cette température (figure VII. 5) probablement en raison de sa volatilisation partielle,

6. l'aluminium est entièrement chloruré et volatilisé à 800 °C pendant 8 heures de traitement, soit à 850 °C pour un temps de réaction de 2 heures,
7. le silicium est présent dans tous les résidus de traitement,
8. les composés de fer dans les condensats ne sont pas identifiés, mais ils sont probablement volatilisés sous forme de FeCl_3 (Fe_2Cl_6). Le chrome se trouve dans les condensats sous forme de CrCl_3 mal cristallisé, tandis que le magnésium est partiellement volatilisé sous forme de MgCl_2 et identifié comme $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

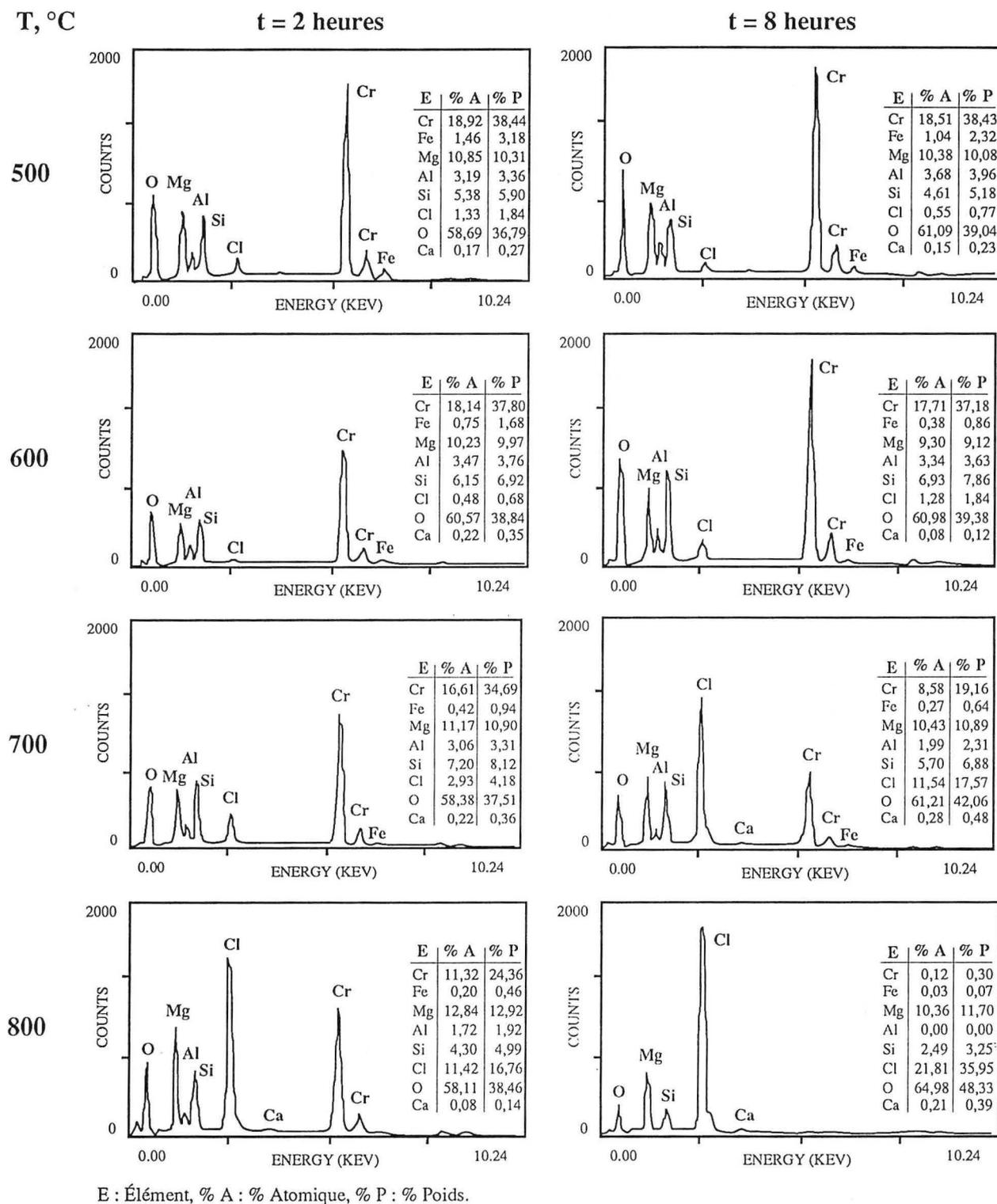


Figure VII. 4 : Analyses semi-quantitatives des résidus de carbochloration du concentré de chromite à différentes températures pour des durées de 2 et de 8 heures.

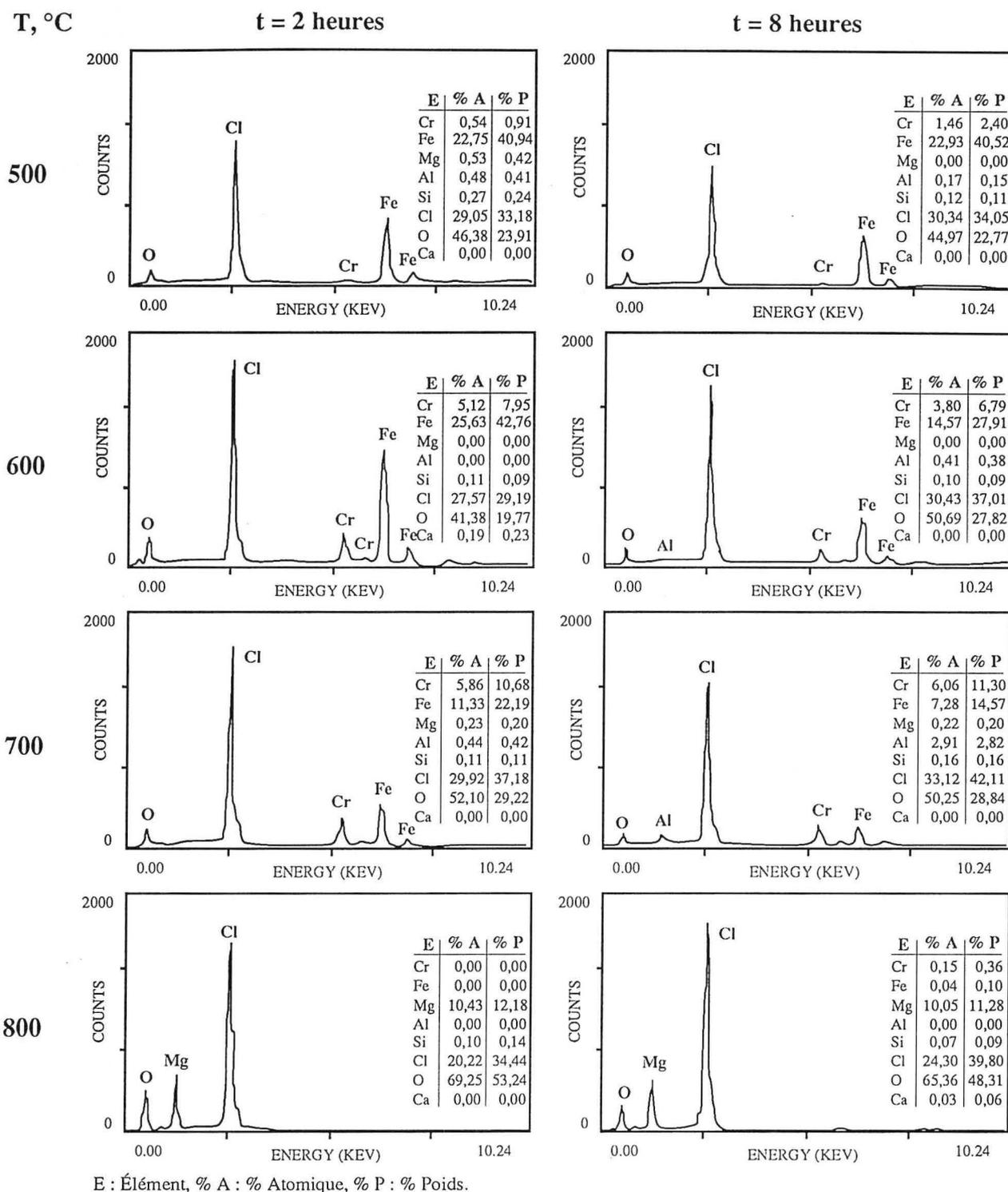


Figure VII. 5 : Analyses semi-quantitatives du premier condensat de carbochloruration du concentré de chromite à différentes températures pour des durées de 2 et de 8 h.

Les résultats de l'analyse chimique, du MEB et de la DRX montrent que la carbochloruration quasi totale du concentré de chromite est possible à des températures voisines de 800 °C. Ceci est conforme aux prévisions thermodynamiques de la carbochloruration de la chromite par $\text{Cl}_2 + \text{CO}$ (figure V. 5).

Enfin, le tableau VII. 3 résume l'évolution du rapport Cr/Fe (en poids) dans les résidus de la carbochloruration du concentré de chromite en fonction de la température et du temps du traitement. Comme le montre ce tableau, le concentré initial est relativement riche en chrome et il est caractérisé par un rapport Cr/Fe $\approx 3,2$.

Dans le tableau VII. 3, on constate que le rapport Cr/Fe des résidus de carbochloruration augmente avec la température et le temps de traitement. Ainsi, ce rapport est deux fois le rapport initial obtenu au cours de la carbochloruration à 500 °C. De plus, la chloruration du chrome à des températures proches de 500 °C est faible (figure VII. 3 B). Cette observation permet de conclure que la carbochloruration d'un minerai de chromite (ou d'un concentré de faible rapport Cr/Fe), à des températures voisines de 500 °C, élèvera le rapport Cr/Fe à des niveaux satisfaisants pour le traitement pyrométallurgique. La chloruration sélective du fer sera aussi avantageuse pour la chromite destinée à la production de réfractaires.

Tableau VII. 3 : Évolution du rapport Cr/Fe dans les résidus de carbochloruration du concentré de chromite en fonction des conditions de traitement.

T, °C	Temps, h	% P.P.	Cr, %	Fe, %	Cr/Fe
Initial			34,2	10,8	3,2
500	2	7,81	40,9	6,3	6,5
	8	9,45	35,7	6,6	5,4
600	2	13,33	38,5	4,4	8,8
	8	17,81	36,7	3,4	10,8
700	2	19,90	39,9	3,7	10,8
	8	29,51	35,2	2,9	12,1
800	2	32,81	38,7	1,5	25,8

VII. 3. Chloruration à 1000 °C par Cl₂ et Cl₂+N₂ :

La chloruration du concentré de chromite est effectuée à 1000 °C par le chlore et par un mélange de Cl₂+N₂ ayant une proportion volumique Cl₂/N₂ = 1. Le débit total des gaz est fixé à 40 l/h ($V_g \approx 0,84$ cm/s). La figure VII. 6 A donne l'évolution des pertes de poids de l'échantillon en fonction du temps de réaction.

Cette figure montre que le taux de chloruration de l'échantillon est assez élevé dans la première demi-heure du traitement. Ainsi, les pertes de poids de la chloruration par Cl₂ et Cl₂+N₂ sont d'environ 23 et 20 %, respectivement. Une chloruration pendant 8 heures aboutira à des pertes de poids inférieures à 50 %.

Les taux d'extraction du fer et du chrome, en fonction du temps de chloruration, sont donnés dans la figure VII. 6 B. On constate que plus de 80 % de fer sont extraits au bout de 30 minutes de chloruration avec les deux mélanges chlorurants, tandis que les taux d'extraction du chrome sont d'environ 13 et 9 % pour la chloruration par le chlore et par le mélange Cl₂+N₂, respectivement.

Les rapports de Cr/Fe des résidus de chloruration à 1000 °C pour un temps de réaction de 30 minutes sont d'environ 18,0 et 14,2 en utilisant Cl₂ et Cl₂+N₂, respectivement. Il est probable que des temps de réaction inférieurs à 30 minutes aboutiront à une élimination partielle du fer et à des faibles pertes de chrome. Ainsi, une chloruration par Cl₂ et/ou Cl₂+N₂ à 1000 °C des minerais ou des concentrés de chrome, pour lesquelles le rapport Cr/Fe est faible, pourra aboutir à des produits acceptables pour l'élaboration métallurgique du ferrochrome.

Après deux heures de traitement, l'extraction du chrome augmente graduellement avec le temps de chloruration. Ainsi, seulement 53 et 49 % du chrome ont été extraits au bout de 8 heures de traitement par le chlore et par le mélange Cl₂+N₂, respectivement.

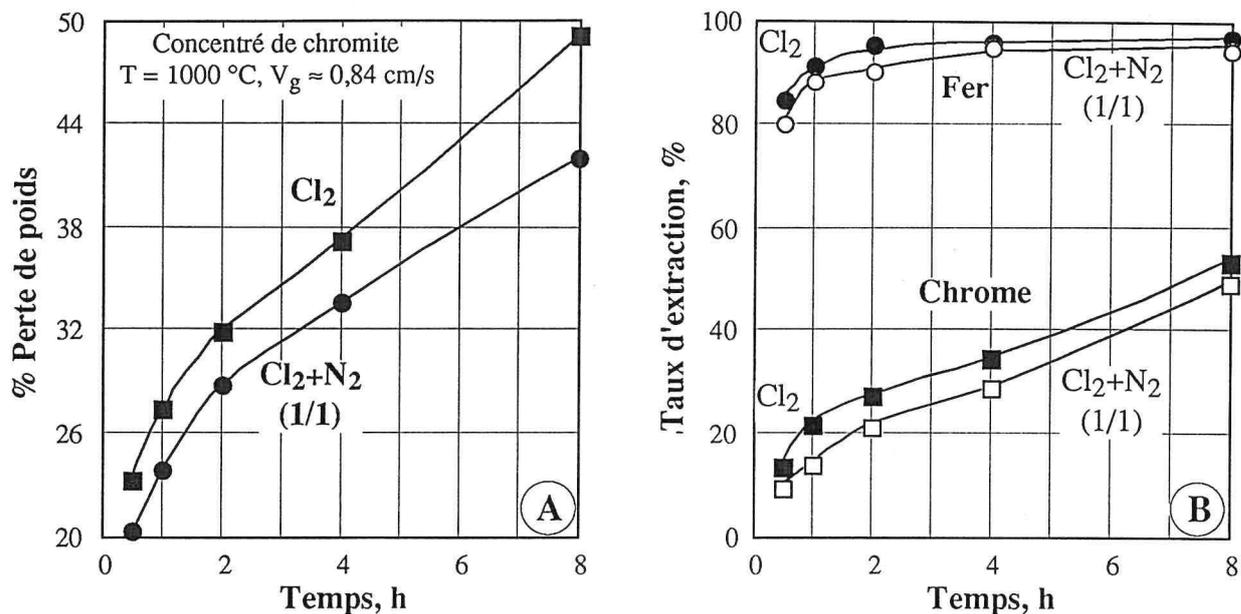


Figure VII. 6 : Évolution de P.P. (A) et du taux d'extraction de Cr et Fe (B) en fonction du temps de chloruration du concentré de chromite par Cl₂+N₂ et Cl₂ à 1000 °C.

Les résultats d'analyse par MEB des résidus et des condensats de chloruration, en fonction du temps de réaction, sont consignés dans le tableau VII. 4. Il ressort de ce tableau que le fer disparaît du résidu de chloruration pour un temps de traitement supérieur à 0,5 h. Le chrome reste l'élément majeur de tous les résidus de chloruration. Cependant, le chrome se trouve dans les condensats de chloruration même pour un temps de traitement de 0,5 h.

Il semble que la structure spinelle de la chromite soit assez stable vis-à-vis du chlore. Ainsi, l'analyse par DRX des résidus de la chloruration du concentré de chromite à 1000 °C révèle la présence de (Fe, Mg)(Cr, Al)₂O₄ comme phase majeure dans tous les résidus de chloruration.

Tableau VII. 4 : Résultats du MEB des produits de chloruration du concentré de chromite par Cl₂ et par Cl₂+N₂ à 1000 °C en fonction du temps.

Mélange gazeux	Temps h	Résidus Éléments	Condensats (Éléments)	
			CG ₁ *	CG ₂
Cl ₂	0,5	Cr, Mg, Si, Al, ε Fe	Cl, Cr, Fe, Mg, Al	Cl, Fe, Cr
Cl ₂ +N ₂	0,5	Cr**, Mg, Si, Al, Fe	Cl, Cr, Fe, Mg	Cl, Fe, ε Cr
Cl ₂	4,0	Cr, Si, Mg, Al	Cl, Cr, Mg, Fe, Al	Cl, Fe, Al, Mg
Cl ₂ +N ₂	4,0	Cr, Si, Mg, Al	Cl, Cr, Mg, Al	Cl, Fe, Mg
Cl ₂	8,0	Si, Cr, Al, Mg	Cl, Mg, Cr, Fe, Al	Cl, Al, Fe, Cr
Cl ₂ +N ₂	8,0	Cr, Si, Mg, Al	Cl, Cr, Mg, Fe,	Cl, Fe, Cr, Mg, Al

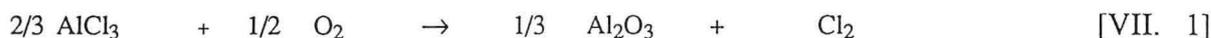
* Condensat général 1 & 2,

** Pics par ordre décroissant d'intensité, ε : Traces.

VII. 4. Chloruration en présence d'AlCl₃ :

La chloruration du concentré de chromite en présence du chlorure d'aluminium a été explorée à 1000 °C en utilisant Cl₂ et le mélange Cl₂+N₂ (1/1) avec un débit de 40 l/h (V_g ≈ 0,84 cm/s). La température du four où est disposé le chlorure d'aluminium est fixée à 130 °C. Le temps de réaction varie de 0,5 à 8 heures. La figure VII. 7 A et B compare respectivement, en fonction du temps, l'évolution du poids de l'échantillon au cours de la chloruration du concentré de chromite par Cl₂ et Cl₂+AlCl₃ et les taux d'extraction du fer et du chrome obtenus par analyse chimique.

La figure VII. 7 A montre que les pertes de poids obtenues en employant le chlorure d'aluminium sont légèrement inférieures à celles obtenues en son absence. Ceci est probablement dû à la formation de l'oxyde d'aluminium au cours de la réaction du chlorure d'aluminium avec les oxydes du concentré de chromite (figure V. 6) soit avec les traces d'oxygène du système par la réaction VII. 1 :



Comme le montre la figure VII. 7 B, les taux d'extraction de fer durant la chloruration par Cl_2 et par $\text{Cl}_2+\text{AlCl}_3$ ont pratiquement la même valeur. Cette observation est valable aussi pour les taux d'extraction du chrome.

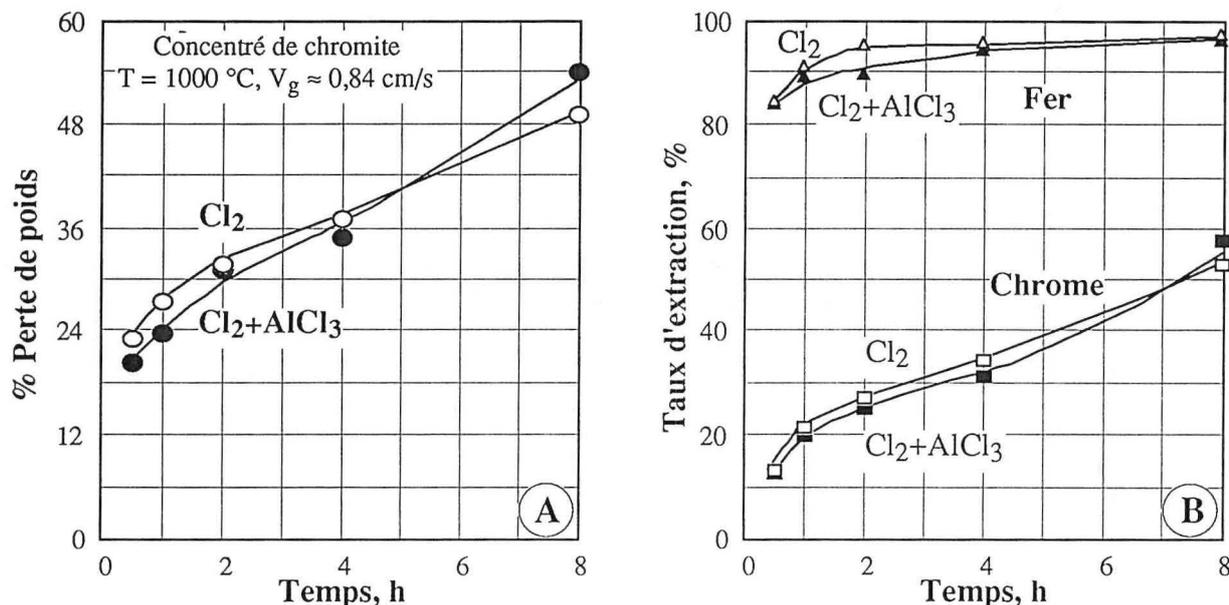


Figure VII. 7 : Évolution de P.P. (A) et du taux d'extraction de Cr et Fe (B) en fonction du temps de chloruration du concentré de chromite par Cl_2 et $\text{Cl}_2+\text{AlCl}_3$ à 1000 °C.

Les évolutions des pertes de poids en utilisant Cl_2+N_2 et $\text{Cl}_2+\text{N}_2+\text{AlCl}_3$ sont aussi similaires. Les taux d'extraction de fer et de chrome ne sont donc pas affectés par la présence de AlCl_3 .

Le tableau VII. 5 résume les résultats du MEB des résidus et condensats de la chloruration du concentré de chromite à 1000 °C par Cl_2 et $\text{Cl}_2+\text{AlCl}_3$ pour des durées de 0,5 à 8 heures. Ce tableau indique que l'influence du chlorure d'aluminium n'est pas significative sur la chloruration du concentré de chromite. Ceci est probablement dû à des faibles pressions partielles d' AlCl_3 dans le système soit à l'oxydation d' AlCl_3 en Al_2O_3 selon la réaction VII. 1.

Tableau VII. 5 : Résultats de MEB des produits de chloruration du concentré de chromite par Cl_2 et $\text{Cl}_2+\text{AlCl}_3$ à 1000 °C.

Mélange gazeux	Temps h	Résidus Éléments	Condensats (Éléments)	
			CG ₁ *	CG ₂ *
Cl_2	0,5	Cr**, Mg, Si, Al, ε Fe	Cl, Cr, Fe, Mg, Al	Cl, Fe, Cr
$\text{Cl}_2+\text{AlCl}_3$	0,5	Cr, Si, Mg, Al	Cl, Fe, Cr, Al, Mg	Cl, Fe, Cr, Al
Cl_2	4,0	Cr, Si, Mg, Al	Cl, Cr, Mg, Fe, Al	Cl, Fe, Al, Mg
$\text{Cl}_2+\text{AlCl}_3$	4,0	Cr, Al, Si, Mg	Cl, Cr, Mg, Al, Fe	Cl, Al, Fe, Cr
Cl_2	8,0	Si, Cr, Al, Mg	Cl, Mg, Cr, Fe, Al	Cl, Al, Fe, Cr
$\text{Cl}_2+\text{AlCl}_3$	8,0	Si, Al, Cr, Mg	Cl, Mg, Cr, Al, Fe	Cl, Al, Cr, Fe

* Condensat général 1 & 2,

** Pics par ordre décroissant d'intensité, ε : Traces.

La chloruration du concentré de chromite par $\text{AlCl}_3+\text{CO}+\text{N}_2$ est effectuée entre 800 et 1000 °C pendant 8 heures. La composition des résidus du traitement a été déterminée par l'analyse chimique.

La figure VII. 8 trace l'évolution des taux d'extraction de fer, chrome et magnésium en fonction de la température. On observe de cette figure que les oxydes, contenus dans le concentré de chromite, ont réagi avec AlCl_3 . Ceci est conforme aux prévisions thermodynamiques concernant la chloruration des composés de chrome par AlCl_3 (figure V. 6). La quasi totalité du fer est chlorurée et volatilisée au cours du traitement du concentré de chromite à 800 °C. Il est probable que le fer soit volatilisée en tant que FeCl_2 . En effet, ce composé a été identifié par la DRX dans les condensats de chloruration à 800 °C.

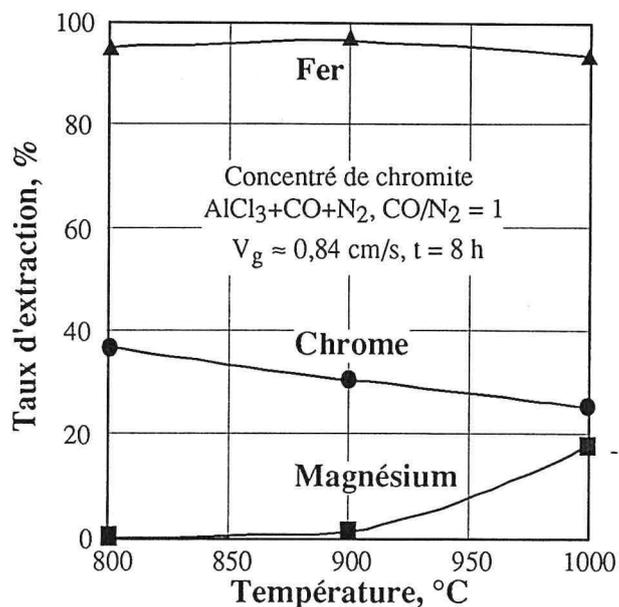


Figure VII. 8 :

Taux d'extraction de Fe, Cr et Mg au cours de la chloruration de la chromite par $\text{AlCl}_3+\text{CO}+\text{N}_2$.

Environ 40 % du chrome sont extraits à 800 °C, mais le taux d'extraction de chrome baisse avec la température. Il est probable que l'augmentation de la pression d'oxygène à plus hautes températures provoque l'oxydation d' AlCl_3 et par conséquent la diminution du taux d'extraction du chrome. Le chlorure de magnésium se volatilise à des températures supérieures à 900 °C et un taux d'extraction de magnésium d'environ 20 % est obtenu à 1000 °C.

VII. 5. Discussions :

La figure VII. 9 compare le comportement des oxydes de fer, chrome, aluminium et de magnésium et celui de la chromite $[(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4]$ durant leur carbochloruration par Cl_2+CO à différentes températures pendant deux heures. Cette figure montre que la quasi totalité de $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$, de Fe_2O_3 , et de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a réagi et est volatilisée à des températures inférieures à 550 °C. Ces oxydes constituent environ 23 % de la chromite. L'oxyde de chrome est entièrement chloruré et volatilisée à environ 750 °C. Par contre, l'oxyde de magnésium commence à se chlorurer à basses températures mais la réaction n'est pas complète même à 1000 °C.

Les observations citées ci-dessus conduisent à l'hypothèse que les oxydes de fer et d'aluminium doivent se carbochlorurer à des températures voisines de 550 °C. Or, la chromite est caractérisée par une faible perte de poids à cette température. L'analyse chimique (figure VII. 3 B) indique que les taux d'extraction du fer de la chromite, à cette température, sont inférieures à 60 %. Par ailleurs, l'analyse par le MEB (annexe 17) des produits de carbochloruration du concentré de chromite à 600 °C montre que l'aluminium n'est pratiquement pas chloruré. De plus, le taux d'extraction de chrome à 750 °C ne dépasse pas la valeur de 15 %. Ceci semble indiquer que la réactivité des oxydes simples est plus grande que celle de ces oxydes contenus dans la chromite.

Il est possible que la structure de la chromite soit à l'origine de la différence de réactivité entre les oxydes simples et ceux de la chromite. La chromite est caractérisée par une structure de type spinelle (Waychunas G.A., 1991). Comme le montre la figure VII. 10, les ions oxygène forment un empilement cubique dont les cations bivalents occupent les sites tétraédriques et les cations trivalents se placent dans les sites octaédriques (Lejus A.-M., 1964). Dans le cas de la chromite, les

cations Fe^{2+} et Mg^{2+} occupent les sites tétraédriques, tandis que les cations Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} se situent dans les sites octaédriques. Comme mentionné par Martirosyan V.A. (1978-b), les oxydes (FeO , MgO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) se trouvent dans le minerai de chromite sous forme de FeCr_2O_4 , MgCr_2O_4 , MgAl_2O_4 et de Fe_3O_4 .

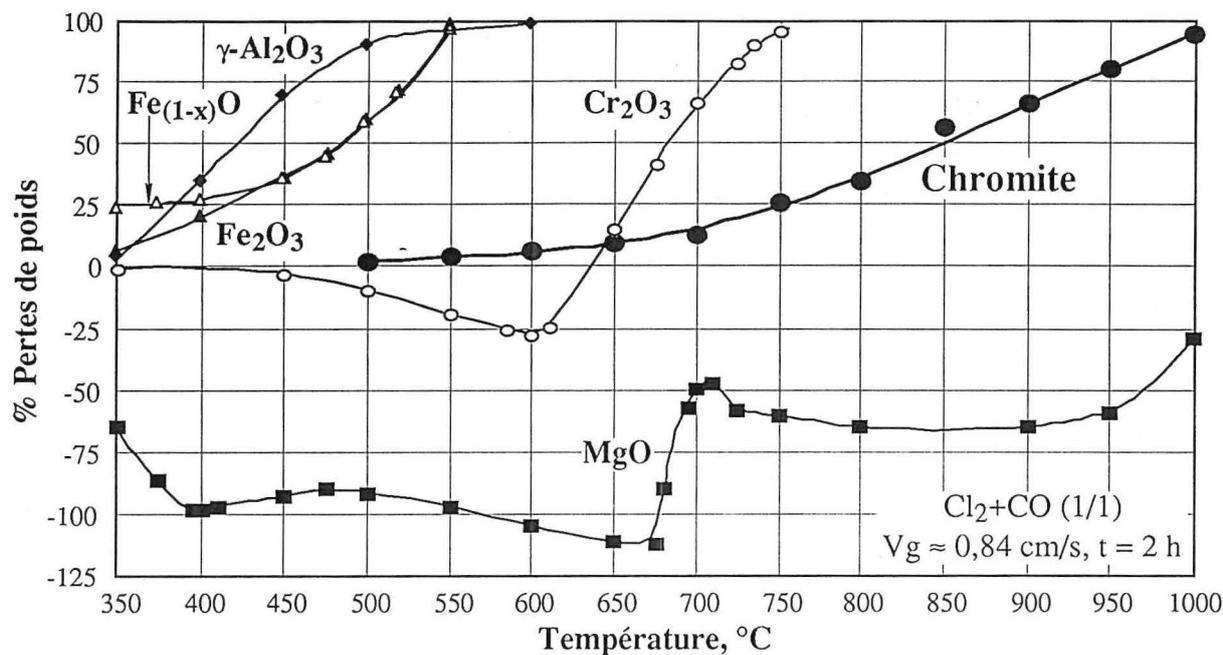


Figure VII. 9 : Comparaison de la carbochloruration des oxydes et de la chromite.

Les différences de réactivités mises en évidence entre les oxydes simples et les oxydes contenus dans la structure spinelle ont été observées par d'autres auteurs. Hussein et coll. (1974) étudient la chloruration de FeO , MgO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 aussi bien que celle des mélanges de ces oxydes et celle des composés synthétiques type $\text{Me}^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$ (M = métal), entre 600 et 1000 °C en utilisant Cl_2 et $\text{Cl}_2 + \text{C}$. Ils observent que le taux de chloruration de FeO est supérieur à celui de Cr_2O_3 durant la chloruration d'un mélange $\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Par contre, FeO et Cr_2O_3 se chlorurent dans les mêmes proportions durant le traitement de FeCr_2O_4 synthétique. Par ailleurs, ils obtiennent les mêmes taux de chloruration de MgO et Cr_2O_3 durant le traitement du mélange $\text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ et de MgCr_2O_4 . Ces auteurs suggèrent que la chloruration des oxydes type $\text{Me}^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$ dépend de la nature de Me^{2+} (Fe , Mg) et de Me^{3+} (Cr , Al) dans le composé. Ainsi, le chlorure de fer formé par la chloruration de FeO contenu dans FeCr_2O_4 peut chlorurer Cr_2O_3 de la chromite synthétique.

Des différences de réactivité entre Cr_2O_3 et MgO simples d'une part et ces mêmes oxydes contenus dans la chromite d'autre part, vis-à-vis de $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$, ont été observées à 1000 °C. La figure VII. 11 trace en fonction du temps l'évolution du poids de Cr_2O_3 , MgO et du concentré de chromite durant leur oxychloruration à 1000 °C par $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ (2/1). Cette figure indique que l'oxyde de chrome est plus réactif que l'oxyde de magnésium vis-à-vis de $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$.

La chromite se chlorure assez rapidement durant les deux premières heures de traitement. Il est possible que cela corresponde essentiellement à la chloruration du fer et d'une partie du chrome contenu dans le concentré, comme il a été déjà cité dans ce chapitre (figure VII. 2). La suite de réaction de l'oxychloruration du concentré de chromite est caractérisée par une vitesse lente. La perte de poids obtenue pour une durée de 48 heures est d'environ 46 %. En effet, le concentré de chromite contient environ 13 % FeO , 48 % Cr_2O_3 et 18 % MgO . La majorité du fer est chlorurée

pendant deux heures de traitement à 1000 °C. Ceci semble indiquer que la chloruration lente du concentré de chromite pour des durées allant de 4 à 48 heures puisse correspondre à la chloruration de Cr_2O_3 et de MgO contenus dans ce concentré. Cela confirme la faible réactivité, vis-à-vis du mélange Cl_2+O_2 , de Cr_2O_3 et MgO contenus dans le concentré de chromite par rapport à la réactivité de ces oxydes simples. Une étude plus détaillée sur la réactivité de la chromite vis-à-vis des différents réactifs chlorurants gazeux sera donnée dans le chapitre IX.

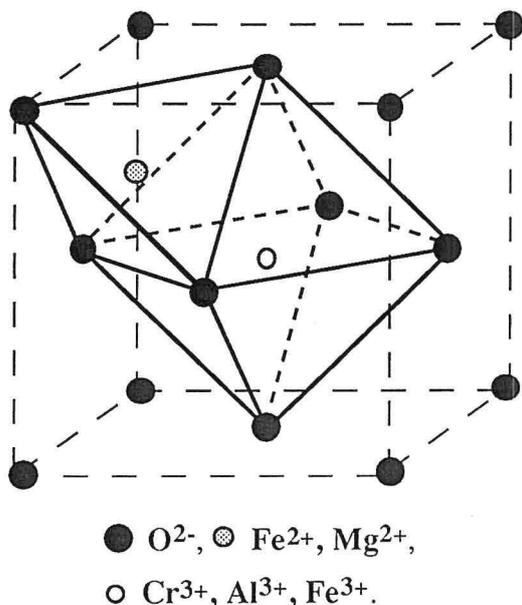


Figure VII. 10 :

Représentation schématique de la structure spinelle de $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$.

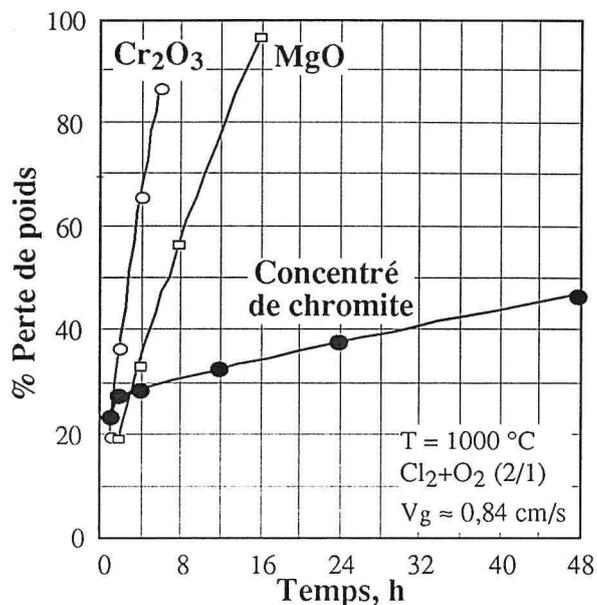


Figure VII. 11 :

Oxychloruration par $\text{Cl}_2+\text{O}_2 (2/1)$ de Cr_2O_3 , MgO et du concentré de chromite à 1000 °C.

VII. 6. Conclusions :

L'étude de la chloruration du concentré de chromite dans différentes conditions permet de formuler les points suivants :

1. la chloruration totale du concentré de chromite pendant deux heures est possible seulement en utilisant un mélange gazeux de Cl_2+CO à des températures supérieures à 850 °C. La chloruration de ce concentré par les mélanges Cl_2+air ou Cl_2+N_2 pour une durée de 2 heures à 1000 °C est partielle,
2. la carbochloruration et l'oxychloruration du concentré de chromite génèrent le chlorure de chrome trivalent et l'oxychlorure de chrome, respectivement. La récupération de CrO_2Cl_2 sous forme liquide est possible à des températures d'environ - 35 °C,
3. la carbochloruration par le mélange Cl_2+CO de ce concentré à des températures voisines de 500 °C aboutit à une chloruration préférentielle de fer. Le taux de la carbochloruration du chrome est négligeable et le rapport Cr/Fe du résidu de traitement est deux fois plus élevé que celui de l'échantillon initial. Ainsi, la carbochloruration à environ 500 °C d'un minerai ou d'un concentré de faible rapport Cr/Fe peut aboutir à un solide acceptable pour la fabrication du ferrochrome de haute teneur en chrome,
4. la quasi totalité du fer et du chrome a été chlorurée et volatilisée à 800 °C pendant 8 heures de traitement par Cl_2+CO . Le résidu obtenu à cette température est essentiellement constitué du chlorure de magnésium et de la silice,

5. une chloruration par le chlore ou par le mélange Cl_2+N_2 à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 minutes conduit à l'élimination de plus de 80 % de fer du concentré de chromite. Le taux d'extraction de chrome dans ces conditions de traitement, est proche de 10 % et le rapport Cr/Fe dans le résidu du traitement est supérieur à 14. Ensuite, la cinétique de chloruration du concentré de chromite à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ est assez lente. Un taux d'extraction de chrome d'environ 50 % est obtenu à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durant 8 heures de traitement du concentré de chromite par un mélange de Cl_2+N_2 ,
6. la réactivité des oxydes contenus dans la chromite vis-à-vis des gaz réactifs semble être plus faible que celle des oxydes simples. Il est probable que la structure spinelle de la chromite soit à l'origine de ce phénomène,
7. l'utilisation de $\text{AlCl}_3+\text{CO}+\text{N}_2$ comme agent chlorurant du concentré de chromite aboutira à l'élimination presque totale du fer aux températures voisines de $800\text{ }^\circ\text{C}$. Le taux d'extraction du chrome est d'environ 40 % à cette température. Il est possible que la présence de l'oxygène dans le système conduise à une baisse du taux d'extraction du chrome.

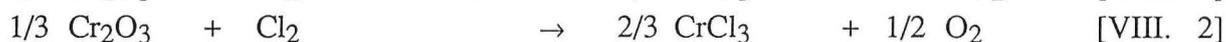
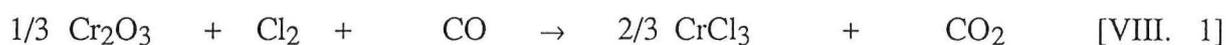
CHAPITRE VIII

CINÉTIQUE DE CHLORURATION DE L'OXYDE DE CHROME (Cr_2O_3)

Un des buts de ce travail de thèse était de séparer ou de concentrer le chrome contenu dans les concentrés de chromite par chloruration. Il a semblé utile d'étudier plus en détail la cinétique de chloruration de l'oxyde de chrome trivalent (Cr_2O_3) par le chlore sous atmosphères neutre, réductrice et oxydante. L'influence de certaines variables expérimentales sur la vitesse de chloruration est déterminée. Cependant, à cause des difficultés liées à la nature polyvalente du chrome, l'étude cinétique reste incomplète. Les résultats obtenus définissent le cadre expérimental du chapitre IX.

VIII. 1. ATG de Cr_2O_3 et CrCl_3 sous différentes atmosphères chlorurantes :

La chloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+CO en montage horizontal (chapitre VII) a montré que le produit principal est CrCl_3 . L'oxychlorure de chrome se forme en chlorurant l'oxyde de chrome par Cl_2 +air. C'est pour cette raison que le comportement de Cr_2O_3 en montée libre de température est comparé avec celui de CrCl_3 . Il semble que les réactions globales de la chloruration de Cr_2O_3 par les différents mélanges gazeux soient celles décrites par les équations VIII. 1 à VIII. 3.



La figure VIII. 1 regroupe les courbes d'ATG de Cr_2O_3 et de CrCl_3 sous atmosphères de Cl_2+CO (1/1), Cl_2+N_2 (1/1) et Cl_2+O_2 (4/1) en montée continue de température ($\approx 7^\circ\text{C}/\text{minute}$) jusqu'à 1000°C . Cette figure montre que :

1. la réaction de Cr_2O_3 avec les trois mélanges gazeux débute aux températures supérieures à 500°C ,
2. la réactivité de Cr_2O_3 vis-à-vis du mélange Cl_2+CO est la plus grande comparée à celles des mélanges Cl_2+N_2 et Cl_2+O_2 . Ainsi, à $\approx 850^\circ\text{C}$ la quasi totalité de l'échantillon est carbochlorurée et CrCl_3 est volatilisé. Les taux de chloruration de Cr_2O_3 , à 1000°C , sont de 70 et 100 % pour les mélanges Cl_2+N_2 et Cl_2+O_2 , respectivement,
3. la perte de poids 'P.P.' au cours du traitement de CrCl_3 semble augmenter avec l'accroissement de la pression d'oxygène du mélange gazeux. A $\approx 630^\circ\text{C}$, la perte de poids montre un ralentissement sous le mélange Cl_2+O_2 . Ceci peut être attribué à la réaction de CrCl_3 avec l' O_2 . Le résidu du traitement dans ces conditions est essentiellement constitué de Cr_2O_3 comme le confirme le MEB,
4. la perte de poids de CrCl_3 est supérieure à celle de la chloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+CO . Ceci tend à montrer que la vitesse de volatilisation de CrCl_3 est supérieure à celle de sa formation. Dans ces conditions, la perte de poids pourrait exprimer le vrai taux de carbochloruration de l'oxyde de chrome. Les isothermes de CrCl_3 , obtenues entre 550 et 650°C en employant Cl_2+CO (figure VIII. 19), confirment cette hypothèse,
5. l'oxychlorure de chrome (CrO_2Cl_2) possède une pression de vapeur d'environ une atmosphère à des températures voisines de 100°C (figure V. 8). Par conséquent, durant le traitement de Cr_2O_3 par Cl_2+O_2 , l'oxychlorure de chrome (réaction VIII. 3), devrait se volatiliser avec une vitesse largement plus grande que celle de sa formation. Ainsi, la vitesse de 'volatilisation' de CrCl_3 est supérieure à celle de sa formation quel que soit le mélange gazeux.

VIII. 2. Cinétique de chloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+N_2 :

VIII. 2. 1. Effet du débit des gaz :

Afin d'atténuer les phénomènes de transfert de masse, l'effet du débit de gaz sur la vitesse de chloruration de Cr_2O_3 a été étudié à 950°C en utilisant un mélange équimolaire de Cl_2+N_2 . Certaines isothermes obtenues sont tracées en figure VIII. 2 A.

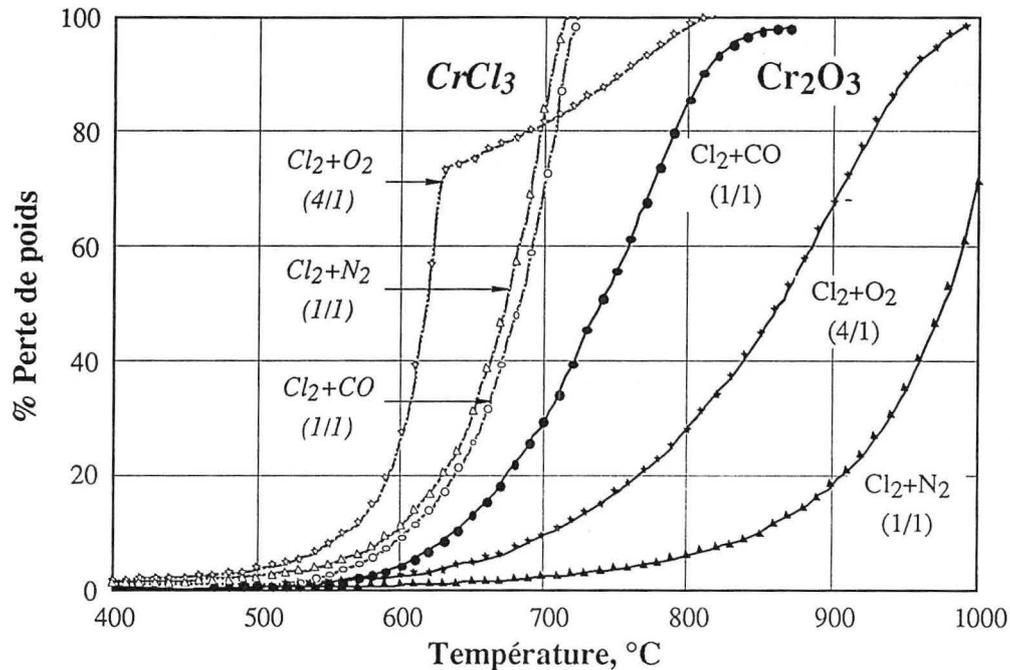


Figure VIII. 1 : ATG de Cr_2O_3 et de CrCl_3 sous différentes atmosphères chlorurantes.

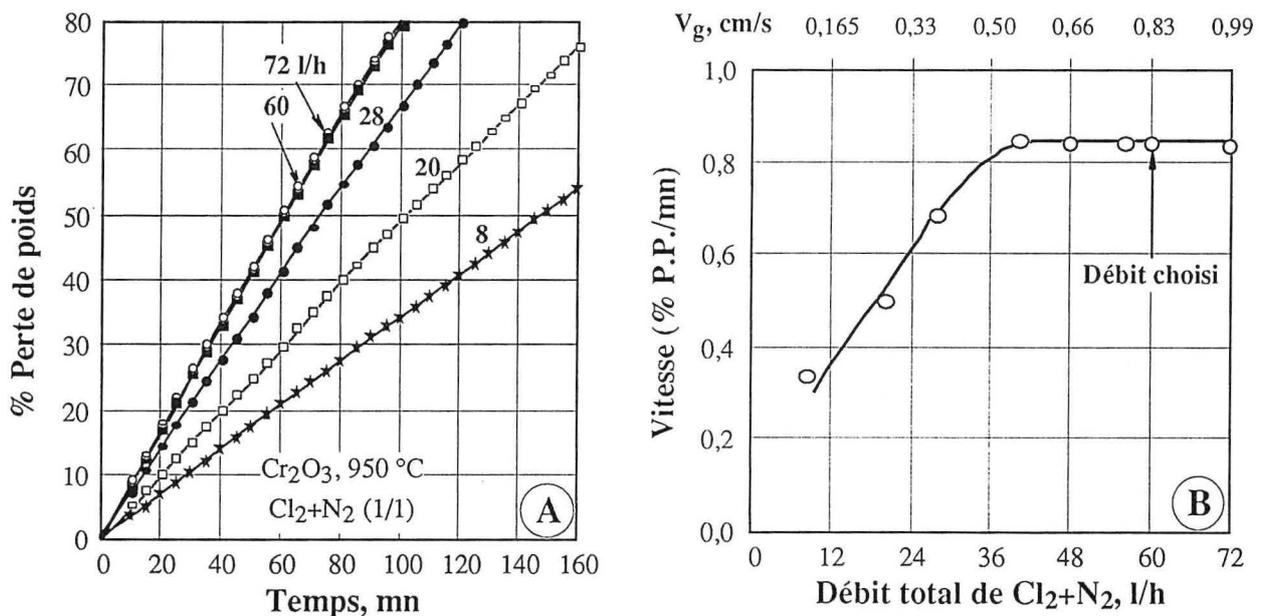


Figure VIII. 2 : Isothermes de chloruration de Cr_2O_3 pour différents débits des gaz (A) et évolution de la vitesse initiale de chloruration en fonction du débit (B).

La figure VIII. 2 B représente l'évolution de la vitesse de chloruration en fonction du débit des gaz. Il semble que pour des débits supérieurs à 40 l/h, la vitesse de chloruration soit indépendante de la vitesse des gaz réactifs. L'emploi d'un débit de gaz de 60 l/h ($V_g \approx 0,83 \text{ cm/s}$) permet de minimiser les effets des phénomènes de transferts de masse sur la vitesse de chloruration.

VIII. 2. 2. Ordre apparent de réaction par rapport à Cl₂ :

L'ordre apparent de réaction par rapport à Cl₂ a été déterminé à 800 °C en variant la pression partielle du chlore de 0,1 à 1,013 bar pour un débit total du mélange Cl₂+N₂ de 60 l/h. Les isothermes de chloruration de Cr₂O₃ sont tracées dans la figure VIII. 3 A. La vitesse de chloruration en fonction de la pression partielle de chlore est portée en figure VIII. 3 B. Un ordre de réaction de $1,23 \pm 0,04$ par rapport à Cl₂ a été obtenu, indiquant un mécanisme complexe de chloruration.

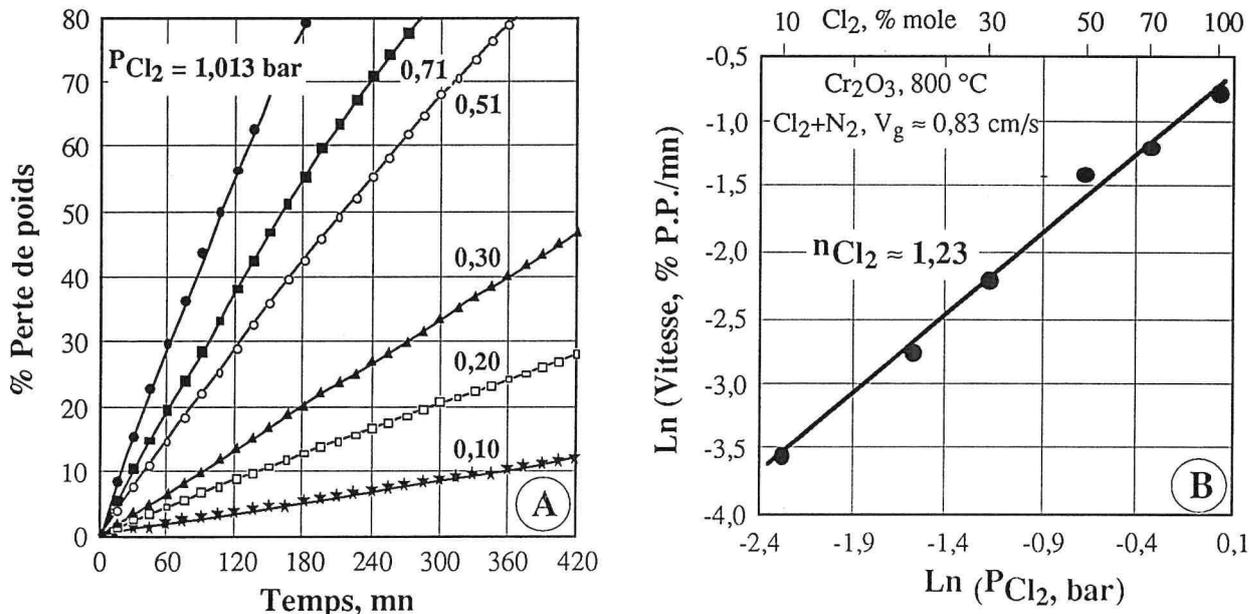


Figure VIII. 3 : Effet de P_{Cl₂} sur la chloruration de Cr₂O₃.

VIII. 2. 3. Effet de la température :

Les figures VIII. 4 A et VIII. 4 B regroupent les isothermes de chloruration de l'oxyde de chrome par le mélange équimolaire de Cl₂+N₂ dans les intervalles de températures de 550 à 775 et 800 à 1000 °C, respectivement. Le diagramme d'Arrhenius établi à partir des données de ces isothermes, est illustré par la figure VIII. 5.

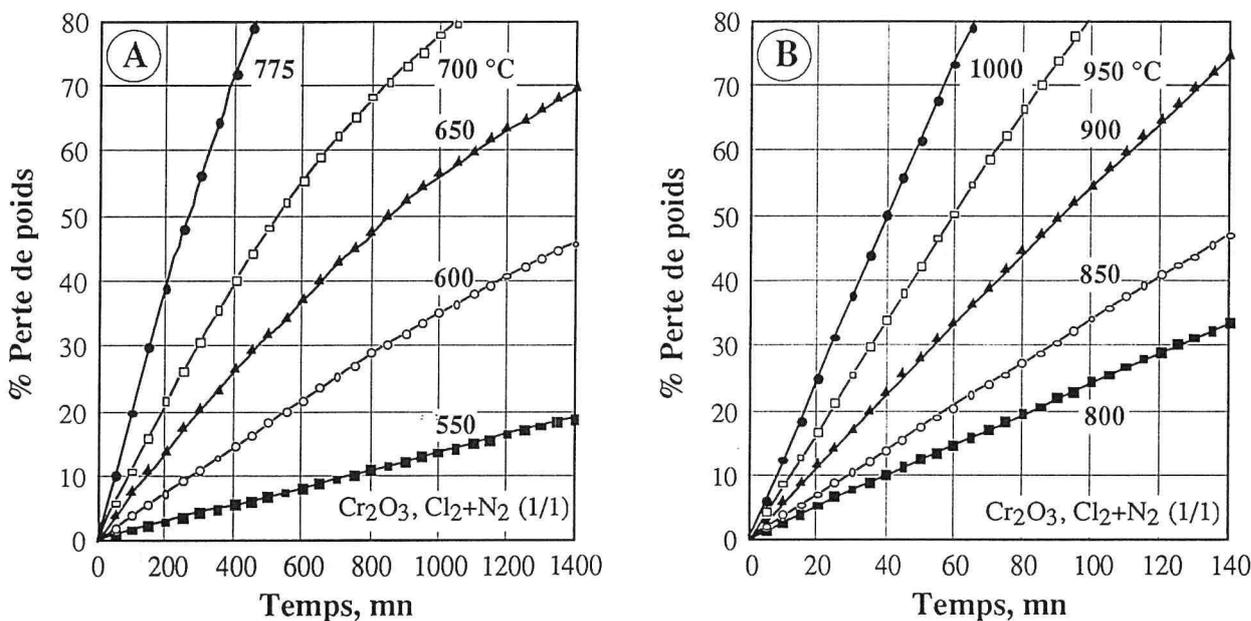


Figure VIII. 4 : Isothermes de chloruration de Cr₂O₃ par Cl₂+N₂.

L'énergie d'activation apparente 'E_a' entre 550 et 1000 °C est de 86 ± 2 kJ/mol. Une telle valeur tend à indiquer que la vitesse de chloruration de Cr₂O₃ est essentiellement contrôlée par la vitesse de réaction chimique.

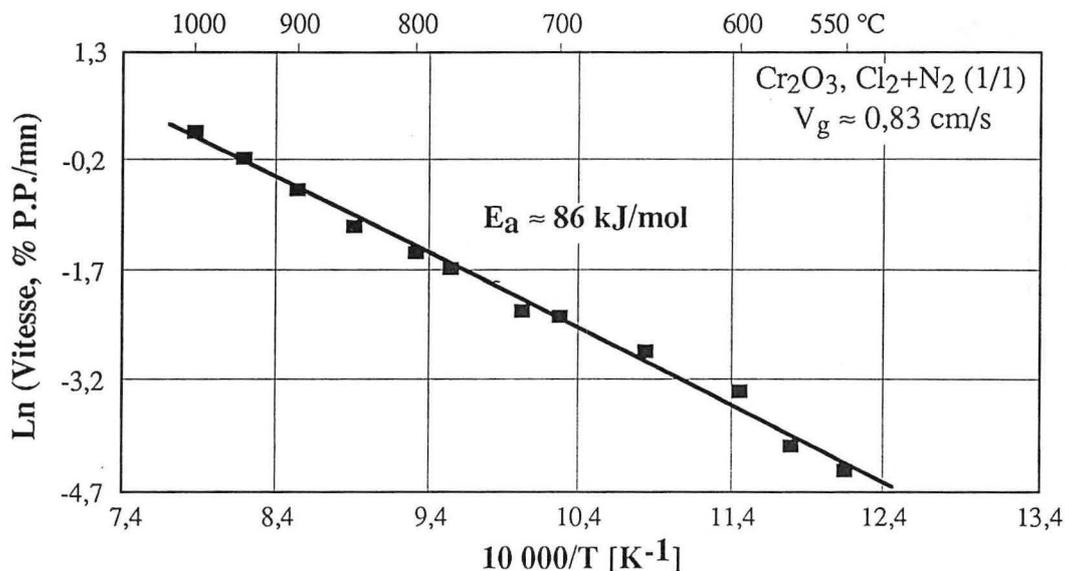


Figure VIII. 5 : Diagramme d'Arrhenius de chloruration de Cr₂O₃.

VIII. 3. Cinétique de carbochloruration de Cr₂O₃ par Cl₂+CO :

VIII. 3. 1. Effet du débit des gaz :

L'effet du débit des gaz sur la carbochloruration de Cr₂O₃ par Cl₂+CO (1/1) a été étudié à 900 °C. La figure VIII. 6 A groupe quelques isothermes de carbochloruration pour des débits variant de 8 à 120 l/h. Comme le montre la figure VIII. 6 B, un débit de gaz de 50 l/h (soit une vitesse linéaire V_g ≈ 0,69 cm/s) permet d'atténuer les effets des transferts de masse au cours de la carbochloruration. Un débit de 80 l/h (V_g ≈ 1,10 cm/s) a été utilisé pour l'étude des paramètres cinétiques de chloruration de Cr₂O₃ par Cl₂+CO.

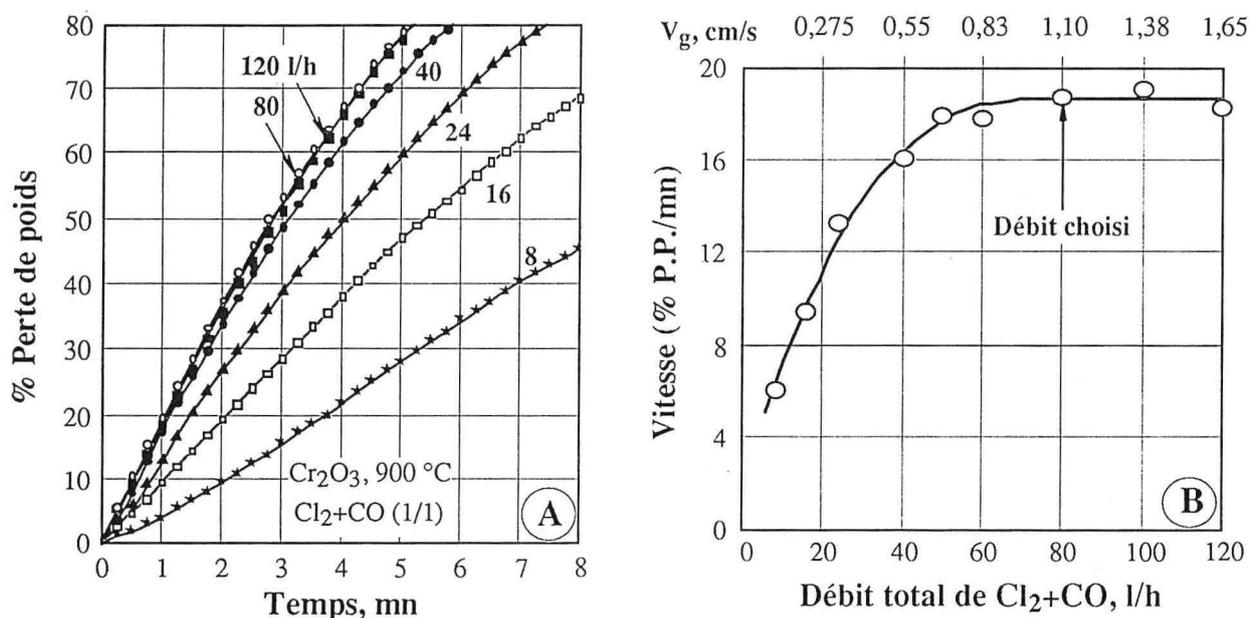


Figure VIII. 6 : Isothermes de carbochloruration de Cr₂O₃ pour différents débits des gaz (A) et évolution de la vitesse initiale de carbochloruration en fonction du débit (B).

VIII. 3. 2. Ordre apparent de réaction par rapport à Cl₂+CO :

L'effet de la pression partielle du mélange réactif Cl₂+CO (1/1) a été étudié à 550, 650 et 800 °C, en utilisant l'azote comme diluant du mélange gazeux. Les isothermes obtenues, aux différentes températures de carbochloruration, sont groupées en annexe 20.

La figure VIII. 7 montre l'influence de P(Cl₂+CO) sur la vitesse de carbochloruration de Cr₂O₃ aux trois températures considérées. Les ordres apparents de réaction 'n_T' sont de 1,34 ± 0,03 entre 550 et 800 °C. Ceci semble indiquer que le même mécanisme réactionnel s'applique à la carbochloruration de Cr₂O₃ dans cette gamme de températures. Puisque les valeurs des ordres de réaction ne sont pas entières, le mécanisme de la carbochloruration de Cr₂O₃ par Cl₂+CO ne semble pas simple.

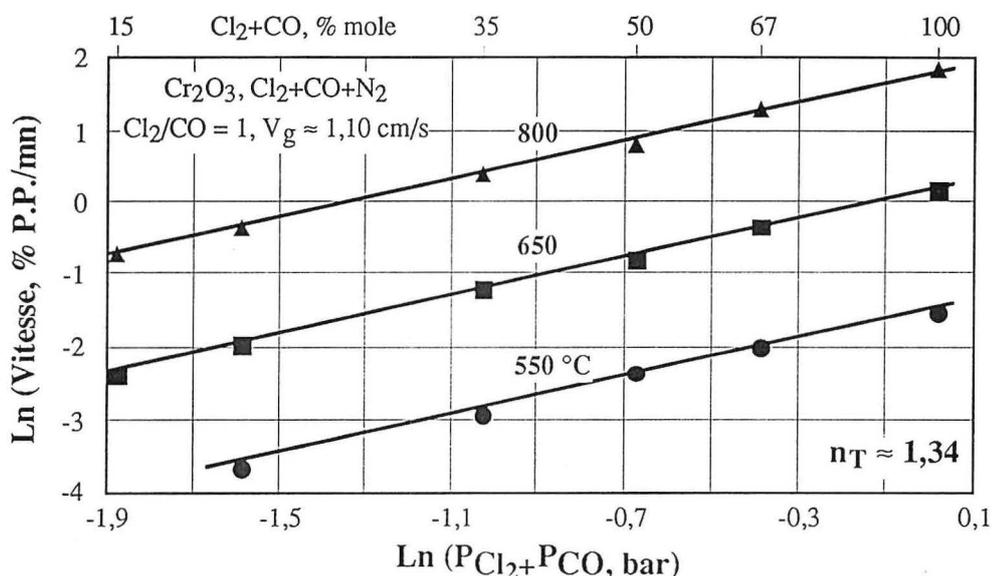


Figure VIII. 7 : Effet de P(Cl₂+CO) sur la vitesse de carbochloruration de Cr₂O₃ par Cl₂+CO+N₂ à différentes températures.

VIII. 3. 3. Effets de PCl₂, de PCO et du rapport Cl₂/(Cl₂+CO) :

L'effet de la pression partielle de chlore PCl₂ sur la vitesse de carbochloruration de Cr₂O₃ a été étudié à 800 °C, en maintenant la pression partielle de CO constante et égale à ≈ 0,34 bar. De même, l'évolution de la vitesse de carbochloruration en fonction de PCO pour PCl₂ = Cte ≈ 0,34 bar a été examinée à 800 °C. Les isothermes obtenues sont groupées en annexe 21.

La figure VIII. 8 donne l'évolution de la vitesse de carbochloruration en fonction de PCO et de PCl₂ pour PCl₂ et PCO constantes, respectivement. Il en résulte que la courbe d'évolution de la vitesse a la même allure dans les deux cas. De même, les ordres apparents de réactions par rapport à CO et Cl₂ ont les mêmes valeurs de 0,59 ± 0,01 (annexe 21). Ceci indique une influence similaire de CO et de Cl₂ sur la vitesse de carbochloruration de Cr₂O₃.

L'influence du rapport volumique Cl₂/(Cl₂+CO) a été étudiée à 800 °C en utilisant un mélange Cl₂+CO de 80 l/h et en variant ce rapport de 0,125 à 1,00. Les isothermes sont groupées en annexe 21. La figure VIII. 9 montre l'effet du rapport Cl₂/(Cl₂+CO) sur la vitesse de carbochloruration de Cr₂O₃. 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 de 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 $Cl_2/(Cl_2+CO)$ différents de 0,5, la vitesse de carbochloruration baisse presque symétriquement par rapport à ce maximum. Ces observations, aussi bien que celles citées dans le paragraphe ci-dessus, indiquent que les rôles de Cl_2 et de CO sont équivalents (réaction VIII. 1) durant la carbochloruration de Cr_2O_3 .

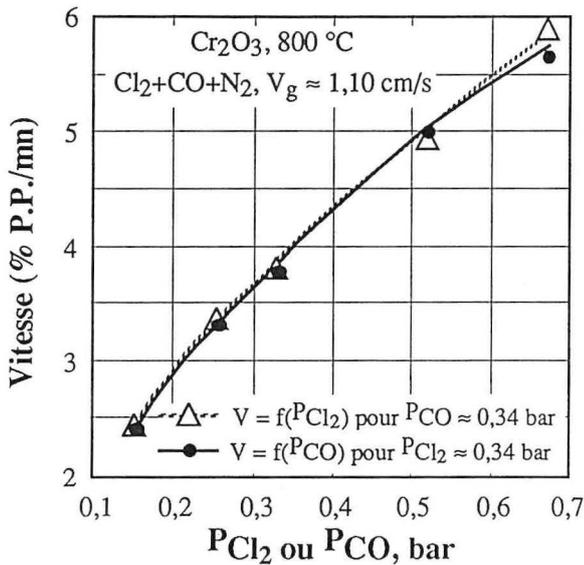


Figure VIII. 8 : Effet de P_{Cl_2} et de P_{CO} sur la vitesse de réaction.

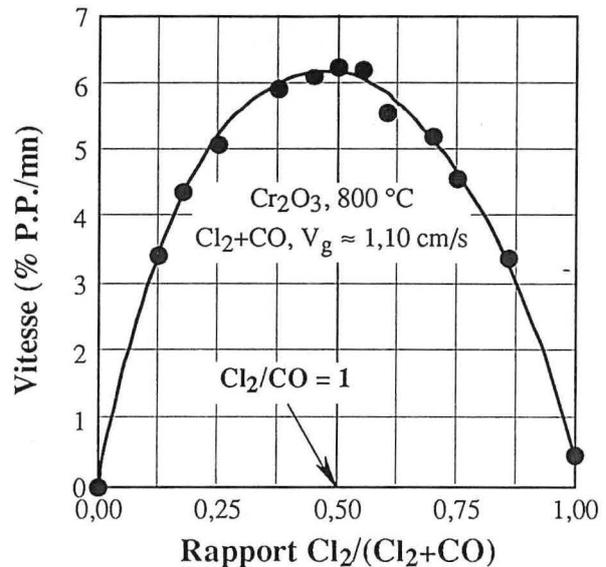


Figure VIII. 9 : Effet du rapport $Cl_2/(Cl_2+CO)$ sur la vitesse de réaction.

VIII. 3. 4. Effet de la température :

L'effet de la température sur la carbochloruration de Cr_2O_3 a été étudié entre 500 et 900 °C en utilisant un mélange équimolaire de Cl_2+CO de 80 l/h. Quelques isothermes sont données dans la figure VIII. 10 A et B. Le diagramme d'Arrhenius est représenté dans la figure VIII. 11.

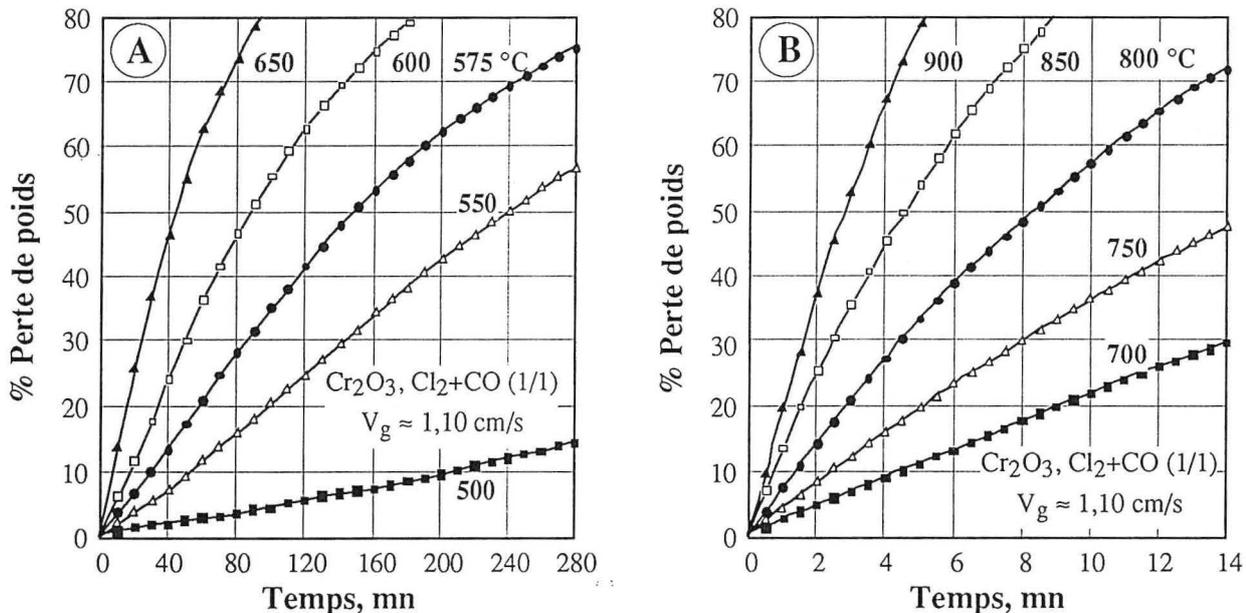


Figure VIII. 10 : Isothermes de carbochloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+CO .

Une énergie d'activation de 100 ± 3 kJ/mol a été calculée à partir de la pente du diagramme d'Arrhenius de la figure VIII. 11. Cette valeur semble indiquer que la réaction de carbochloruration de Cr_2O_3 se déroule en régime chimique. Une valeur similaire de E_a a été obtenue par Gaballah I. et coll. (1995) pour la carbochloruration de V_2O_5 par Cl_2+CO+N_2 entre 400 et 600 °C. Il convient

de remarquer que cette énergie d'activation de carbochloruration de l'oxyde de chrome est légèrement supérieure à celle de sa chloruration, alors que la vitesse de chloruration est de 18 à 34 fois inférieure à celle de carbochloruration, dans les mêmes conditions expérimentales.

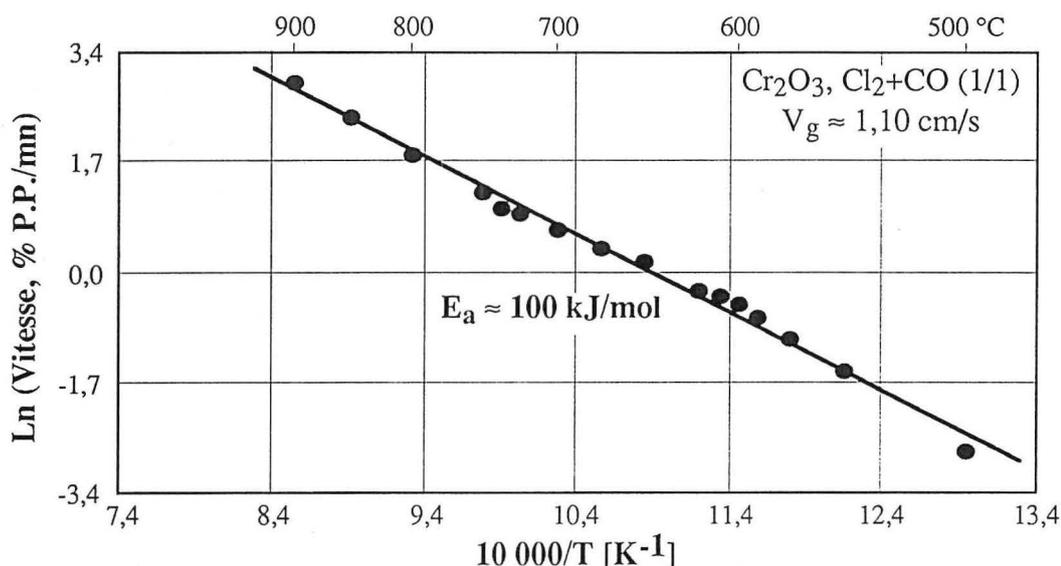


Figure VIII. 11 : Diagramme d'Arrhenius de carbochloruration de Cr_2O_3 .

VIII. 4. Cinétique d'oxychloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+O_2 :

VIII. 4. 1. Effet du débit des gaz :

L'influence du débit des gaz sur la vitesse d'oxychloruration de Cr_2O_3 est étudiée à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant un mélange gazeux de Cl_2+O_2 ayant un rapport volumique de $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 4$. Cette proportion est utilisée afin de tendre vers la stoechiométrie de la réaction VIII. 3. Les isothermes d'oxychloruration pour différents débits et l'évolution de la vitesse en fonction des débits sont représentées dans la figure VIII. 12 A et B, respectivement. Comme on peut le constater sur la figure VIII. 12 B, la vitesse initiale d'oxychloruration n'est plus dépendante du débit des gaz, pour des débits supérieurs à 30 l/h ($V_g \approx 0,41\text{ cm/s}$). Par conséquent, les paramètres cinétiques d'oxychloruration ont été étudiés en utilisant un débit total de Cl_2+O_2 de 40 l/h ($V_g \approx 0,55\text{ cm/s}$).

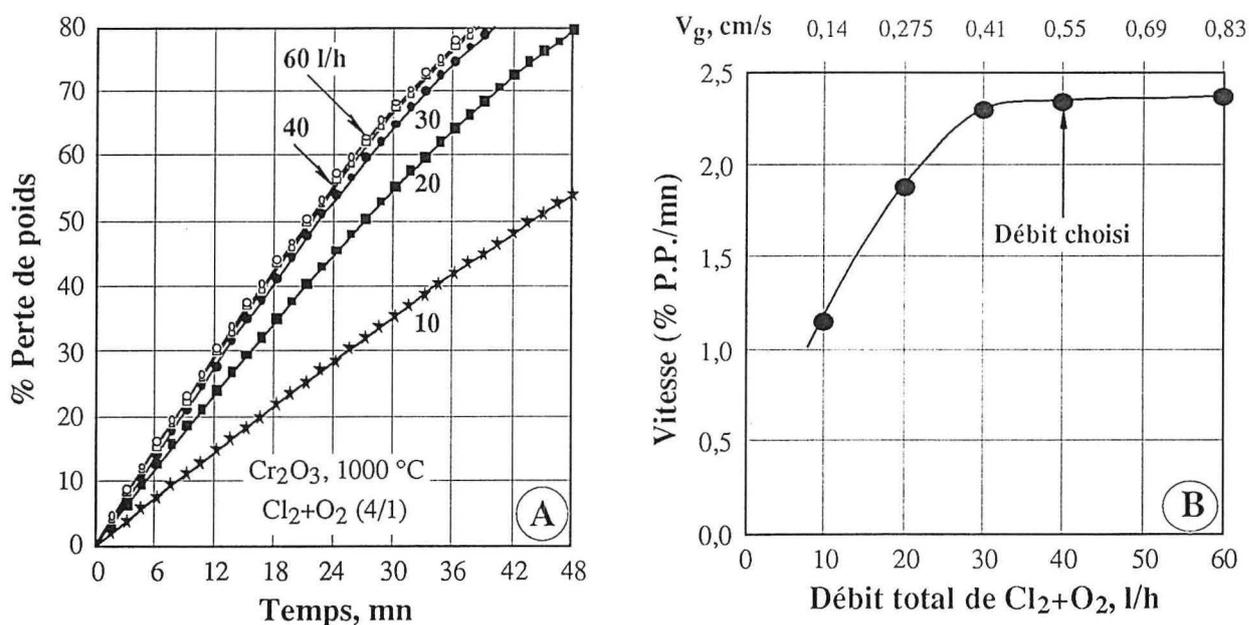


Figure VIII. 12 : Isothermes d'oxychloruration de Cr_2O_3 pour différents débits des gaz (A) et évolution de la vitesse initiale d'oxychloruration en fonction du débit (B).

VIII. 4. 2. Effet du rapport $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$:

Il a été étudié à 800°C en utilisant un mélange gazeux de Cl_2+O_2 ($V_g \approx 0,55 \text{ cm/s}$). Certaines des isothermes obtenues sont tracées dans la figure VIII. 13 A en fonction du temps pour différentes teneurs de Cl_2 dans le mélange gazeux. La vitesse initiale d'oxychloruration est représentée en fonction du rapport $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ dans la figure VIII. 13 B. Cette figure indique que la vitesse de réaction augmente avec l'augmentation de la teneur en chlore dans l'intervalle de 0 à 80 % Cl_2 (zone I de la figure VIII. 13 B). Ensuite la vitesse de réaction baisse avec l'accroissement de la teneur de Cl_2 (zone II de la figure VIII. 13 B). La vitesse maximale d'oxychloruration est atteinte pour un rapport volumique $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2) = 0,8$, équivalent au rapport Cl_2/O_2 égal à 4 (figure VIII. 13 B). Ceci confirme que l'oxychloruration de Cr_2O_3 se déroule selon l'équation globale VIII. 3.

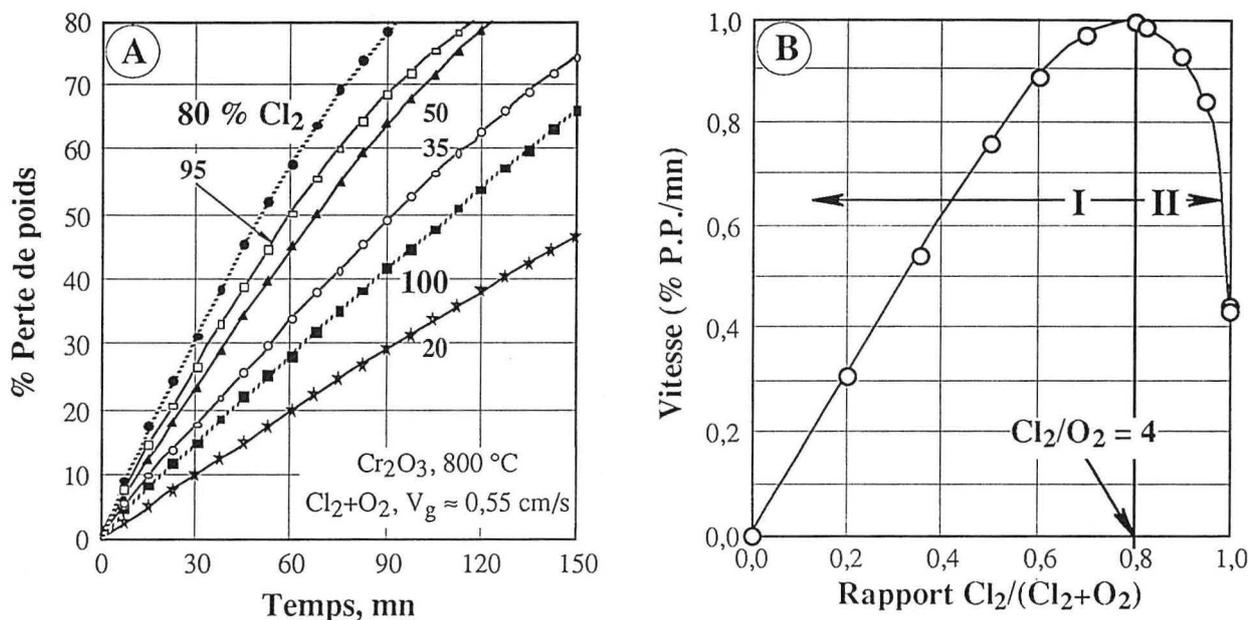


Figure VIII. 13 : Isothermes d'oxychloruration de Cr_2O_3 pour différentes teneurs en Cl_2 (A) et évolution de la vitesse d'oxychloruration en fonction de $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ (B).

VIII. 4. 3. Ordres apparents de réaction par rapport à Cl_2 et à O_2 :

L'objet de ce paragraphe est de corréliser la vitesse d'oxychloruration de Cr_2O_3 avec les pressions partielles de Cl_2 et d' O_2 du mélange gazeux.

Pour cela, deux séries d'expériences ont été réalisées. La première avec une pression partielle d'oxygène constante $P_{\text{O}_2} \approx 0,34 \text{ bar}$, en variant P_{Cl_2} de 0,14 à 0,53 bar. La deuxième série a été faite avec $P_{\text{Cl}_2} = \text{Cte} \approx 0,34 \text{ bar}$ en variant P_{O_2} de 0,14 à 0,53 bar. L'azote a été employé comme diluant pour les deux séries d'expériences.

L'effet de la pression partielle de chlore sur la vitesse d'oxychloruration de Cr_2O_3 par $\text{Cl}_2+\text{O}_2+\text{N}_2$ est illustré dans la figure VIII. 14. Les isothermes correspondantes sont reportées en annexe 22. Un ordre apparent de réaction de $1,08 \pm 0,02$ par rapport à Cl_2 a été calculé à partir de la pente de courbe de la figure VIII. 14.

De même, l'influence de la pression partielle de l'oxygène sur la vitesse d'oxychloruration de Cr_2O_3 est donnée en figure VIII. 15. Les courbes de pertes de poids en fonction du temps pour différentes pressions d'oxygène sont groupées en annexe 22. Un ordre apparent de réaction de $0,23 \pm 0,01$ par rapport à l'oxygène a été obtenu (figure VIII. 15). Les ordres apparents de réaction par rapport à Cl_2 et O_2 ont un rapport proche de 4 et semblent confirmer que l'oxychloruration de Cr_2O_3 se déroule selon la réaction VIII. 3.

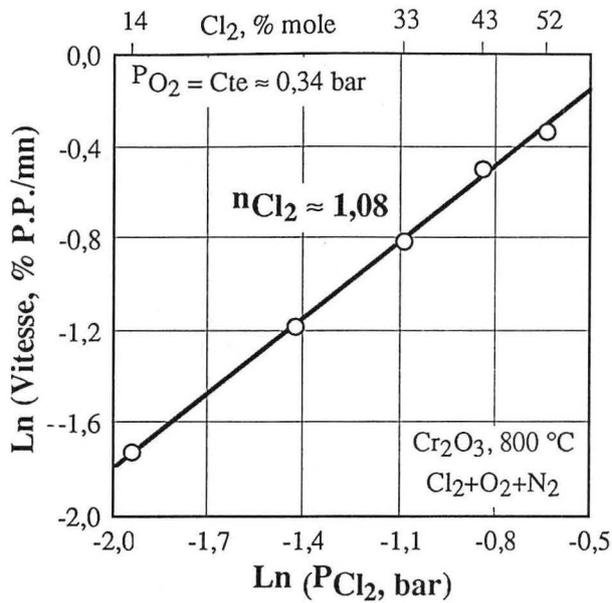


Figure VIII. 14 : Effet de P_{Cl_2} sur la vitesse d'oxychloruration de Cr_2O_3 .

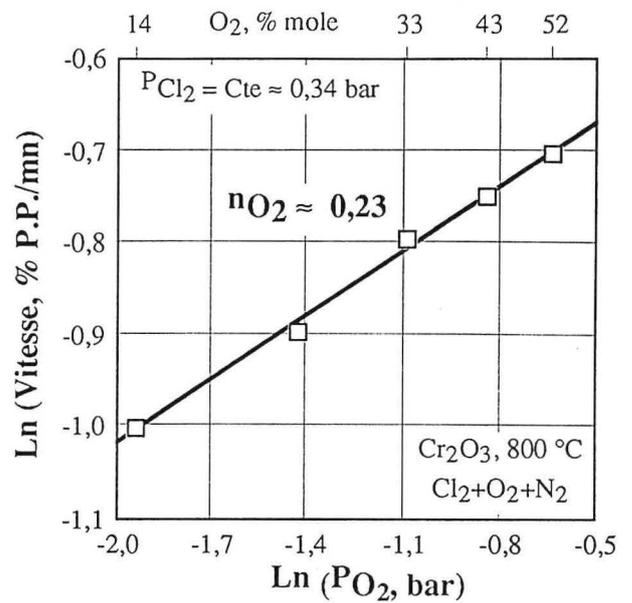


Figure VIII. 15 : Effet de P_{O_2} sur la vitesse d'oxychloruration de Cr_2O_3 .

VIII. 4. 4. Ordre apparent de réaction par rapport à Cl_2+O_2 :

L'ordre apparent de réaction par rapport à Cl_2+O_2 est déterminé à 800 °C en utilisant un mélange gazeux de $Cl_2+O_2+N_2$ ayant un rapport volumique de Cl_2/O_2 constant et égal à 4. Les isothermes concernées sont groupées en figure VIII. 16 A.

La figure VIII. 16 B décrit l'effet de la pression de Cl_2+O_2 sur la vitesse d'oxychloruration de Cr_2O_3 . Un ordre apparent de $1,29 \pm 0,01$ par rapport à Cl_2+O_2 a été déterminé. Soulignons que les ordres fractionnels apparents d'oxychloruration de Cr_2O_3 par rapport à Cl_2 et à O_2 sont $1,08 \pm 0,02$ et $0,23 \pm 0,01$, respectivement. Comme cela était prévisible, leur somme est proche de l'ordre total par rapport à Cl_2+O_2 .

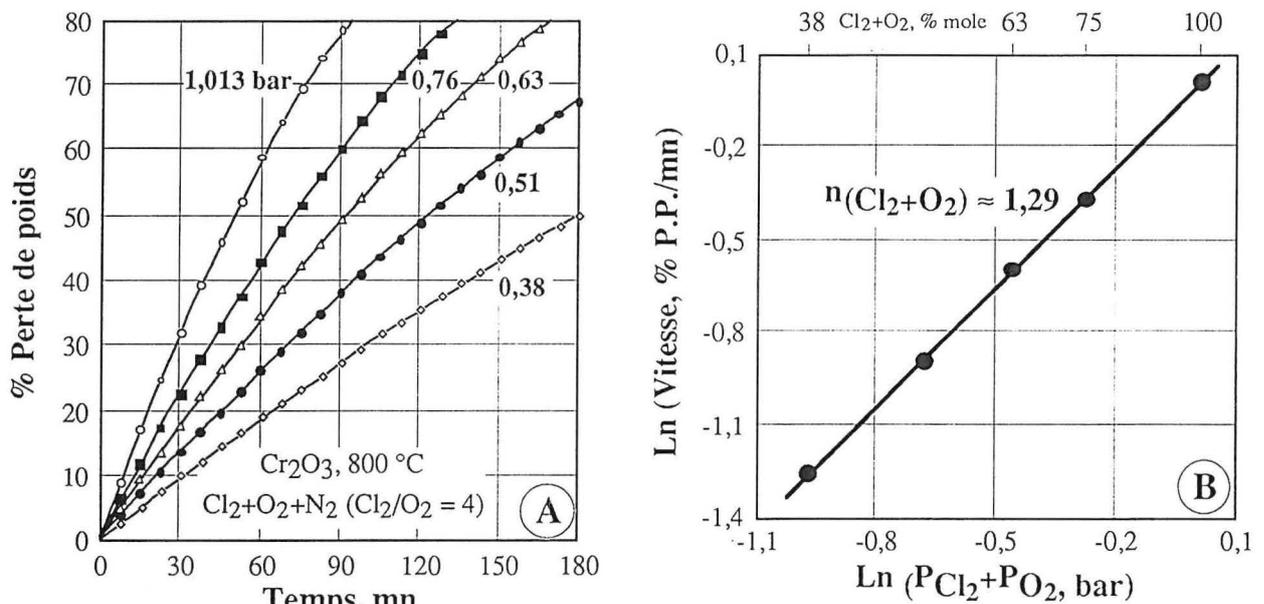


Figure VIII. 16 : Isothermes d'oxychloruration de Cr_2O_3 pour différentes $P(Cl_2+O_2)$ (A) et évolution de la vitesse d'oxychloruration en fonction de $P(Cl_2+O_2)$ (B).

Les résultats obtenus concernant les effets des réactifs sur la vitesse d'oxychloruration de Cr_2O_3 semblent confirmer que le produit de la réaction de Cr_2O_3 avec Cl_2+O_2 est CrO_2Cl_2 .

Les essais de l'oxychloruration de Cr_2O_3 aux températures de 800 à 1000 °C (annexe 12), dans le dispositif horizontal, ont montré qu'aucun condensat solide ne se forme lorsqu'on refroidit les gaz de sortie à la température ambiante. Par contre, un liquide rouge a été récupéré en refroidissant ces gaz à -35 °C. Ce liquide fume en présence d'air et explose au contact de l'alcool. D'après les propriétés physiques des oxychlorures de chrome, citées par Pascal P. (1959), il semble que le liquide récupéré soit l'oxychlorure de formule CrO_2Cl_2 .

Ces résultats sont en accord avec ceux de Sano N. et Belton G.R. (1974). Ces auteurs montrent que la réaction de Cr_2O_3 avec un mélange chlore-oxygène-argon, entre 627 et 977 °C, se déroule d'après la réaction VIII. 3 et que le maximum de pression de vapeur de CrO_2Cl_2 est atteint pour un rapport $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 4$.

VIII. 4. 5. Effet de la température :

Les résultats ci-dessus montrent que l'oxychloruration de Cr_2O_3 se déroule avec une vitesse maximale pour un rapport volumique de $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 4$. Un mélange gazeux ayant cette proportion a été employé pour étudier l'effet de la température sur l'oxychloruration de Cr_2O_3 . Les isothermes obtenues sont tracées en figure VIII. 17 A et B pour les intervalles de températures de 550 à 700 °C et de 750 à 1000 °C, respectivement.

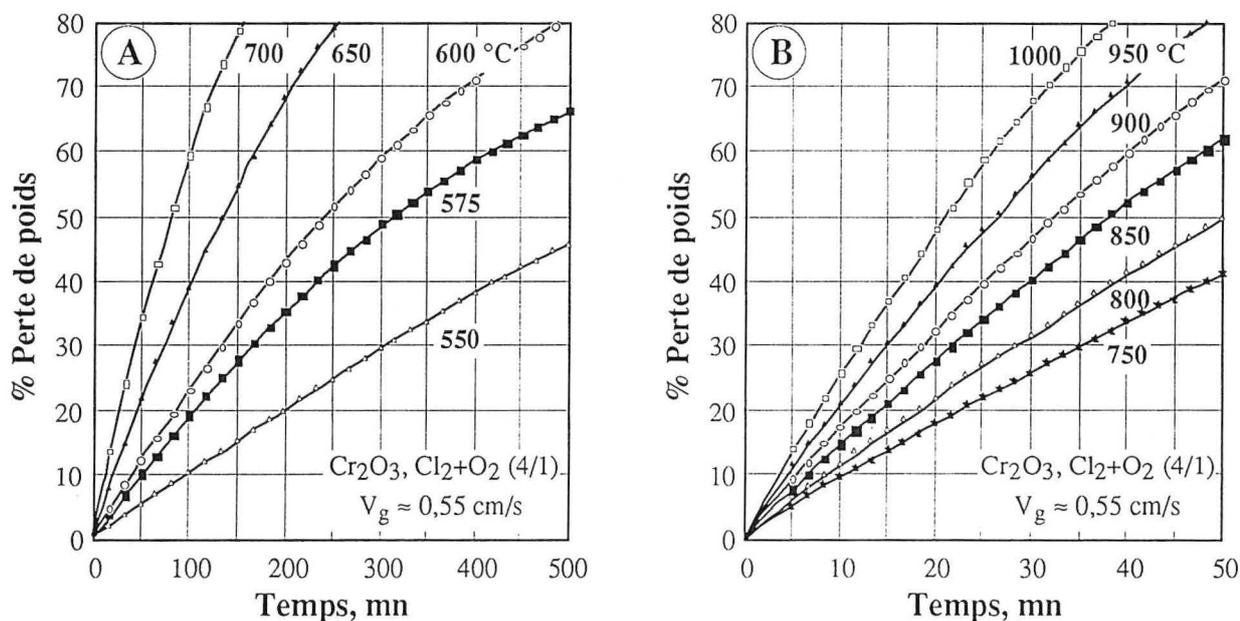


Figure VIII. 17 : Isothermes d'oxychloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+O_2 .

Le diagramme d'Arrhenius, établi à partir des données de ces isothermes, est représenté dans la figure VIII. 18. Entre 540 et 575 °C, une énergie d'activation apparente de $119 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ semble indiquer que la réaction chimique soit l'étape limitante, sa vitesse contrôlant ainsi celle de la chloruration de Cr_2O_3 .

Une énergie d'activation de $71 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ entre 575 et 700 °C peut être attribuée à l'influence des phénomènes de diffusion et à celle de la réaction chimique au cours de l'oxychloruration de l'oxyde de chrome.

Aux températures supérieures à 700 °C, une baisse de l'énergie d'activation à $46 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ a été observée. Elle peut être attribuée soit à la prédominance des phénomènes de transferts de masse soit à la décomposition de CrO_2Cl_2 . Il est probable que la stabilité thermique de l'oxychlorure de

chrome décroît avec l'augmentation de la température. Ainsi, les réactions (notamment la réaction VIII. 3) pourraient être réversibles à haute température, ce qui entraînerait une baisse de la vitesse de réaction avec la température. Cette hypothèse est confortée par le fait que Cr_2O_3 a été obtenu comme résidu de traitement de CrCl_3 par $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ à environ 630°C (figure VIII. 1). Pascal P. (1959) signale que CrO_2Cl_2 est peu stable vis-à-vis de la lumière et de la chaleur. Morozov I.S. et Fefelova G.F. (1971) mentionnent que la formation des oxychlorures de chrome au cours de la chloruration de Cr_2O_3 par Cl_2 , entre 700 et 1000°C , est peu probable, car ils sont instables au-dessus de $450\text{-}500^\circ\text{C}$.

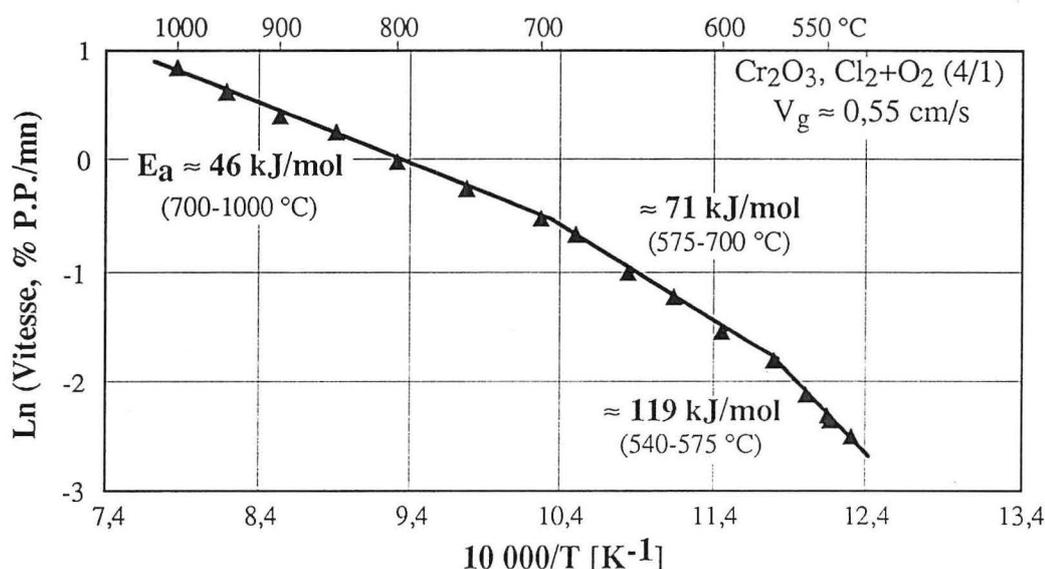


Figure VIII. 18 : Diagramme d'Arrhenius d'oxychloruration de Cr_2O_3 .

VIII. 5. Comparaison des paramètres cinétiques de chloruration de Cr_2O_3 par différents gaz :

Comme on l'a vu au chapitre VII (annexe 12), la chloruration de Cr_2O_3 peut générer soit les chlorures, soit les oxychlorures de chrome selon la pression d'oxygène dans le système. Durant le traitement de Cr_2O_3 et de CrCl_3 , en montée libre de température, il a été observé que la perte de poids de CrCl_3 était supérieure à celle de Cr_2O_3 , pour une même température. Dans le but de confirmer ces informations, la vitesse de 'volatilisation' de CrCl_3 et celle de sa formation à partir de Cr_2O_3 , en présence de $\text{Cl}_2 + \text{CO}$, sont déterminées à 550 , 600 et 650°C .

La figure VIII. 19 A trace les isothermes de traitement de Cr_2O_3 et de CrCl_3 entre 550 et 650°C , tandis que la figure VIII. 19 B compare les diagrammes d'Arrhenius du traitement de ces solides.

Il ressort de ces figures que la perte de poids de CrCl_3 sous $\text{Cl}_2 + \text{CO}$ est supérieure à celle de carbochloruration de Cr_2O_3 dans les mêmes conditions. Ceci peut confirmer que la vitesse de 'volatilisation' de CrCl_3 est supérieure à celle de sa formation aux températures considérées. Ainsi, le taux de carbochloruration est égal à la perte de poids obtenue dans les conditions de cette étude. De plus, cette tendance semble amplifiée à plus hautes températures (figure VIII. 19 B). Il est clair que cette hypothèse reste valable pour la chloruration par $\text{Cl}_2 + \text{N}_2$. A partir de cette évidence expérimentale, il semble possible de comparer les paramètres de chloruration de Cr_2O_3 pour les trois mélanges réactifs.

La comparaison des énergies d'activation apparentes de chloruration par différents mélanges gazeux est effectuée en figure VIII. 20. L'évolution des diagrammes d'Arrhenius pour la chloruration et la carbochloruration est presque similaire, tandis que celle de l'oxychloruration est

différente. Ceci confirme que les mécanismes réactionnels diffèrent. La variation de la pression d'oxygène dans le système est probablement à l'origine de ce changement de mécanisme de réaction. On observe, qu'aux températures supérieures à 575 °C, les énergies d'activation baissent avec l'augmentation de la pression d'oxygène du système.

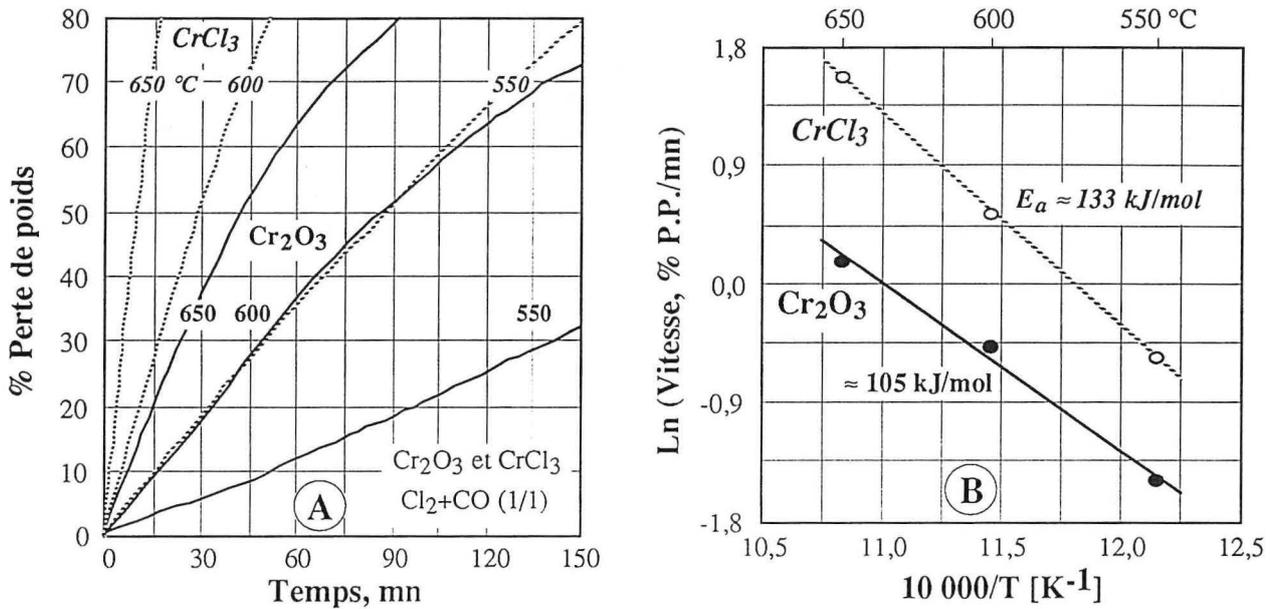


Figure VIII. 19 : Isothermes du traitement de Cr_2O_3 et $CrCl_3$ sous Cl_2+CO (A) et comparaison des vitesses de 'volatilisation' de ces solides (B).

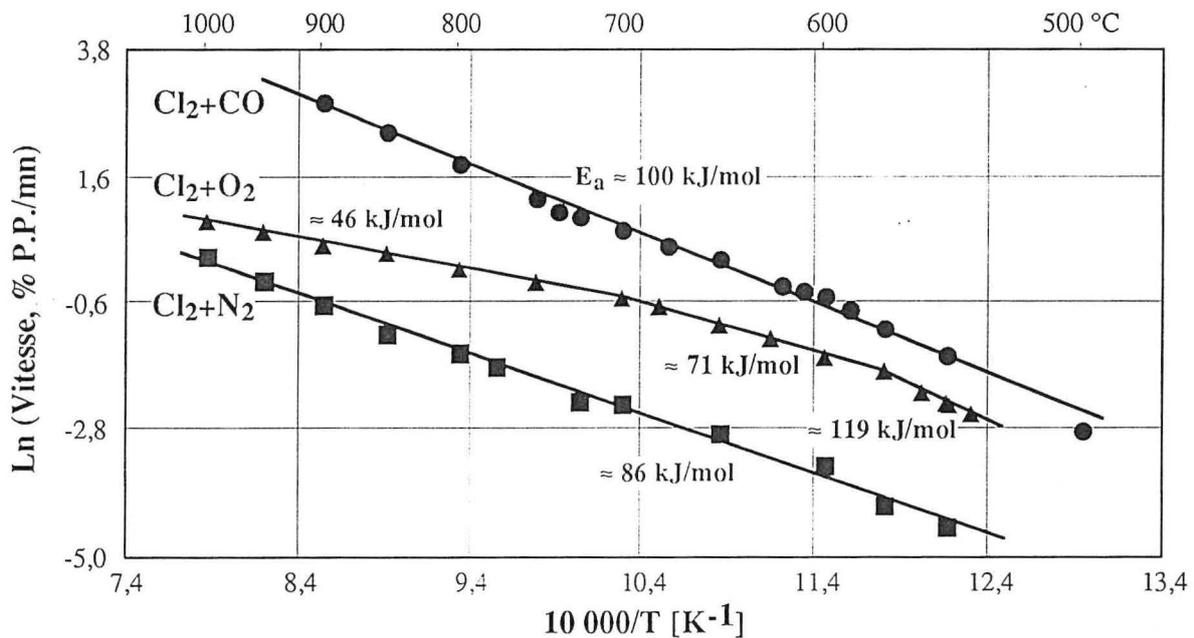


Figure VIII. 20 : Comparaison des énergies d'activation de chloruration, de carbochloruration et d'oxychloruration de Cr_2O_3 .

Le tableau VIII. 1 résume les ordres apparents de réaction (partiels et globaux) obtenus à 800 °C au cours de la chloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+CO+N_2 , Cl_2+N_2 et $Cl_2+O_2+N_2$. Comme prévu, l'effet de la pression partielle de Cl_2 est plus prédominant dans le cas de la chloruration par Cl_2+N_2 et baisse en passant de l'oxychloruration à la carbochloruration. Les effets de Cl_2 et de CO sont similaires dans le cas de la carbochloruration. L'effet de la pression d'oxygène est plus faible que celle du chlore dans le cas de l'oxychloruration.

Les vitesses de chloruration de Cr_2O_3 par les trois gaz en fonction de la température sont comparées dans le tableau VIII. 2. Comme le montre ce tableau, les vitesses de réaction de Cr_2O_3 avec les trois mélanges gazeux, aux températures considérées, peuvent être classées par ordre décroissant suivant : $V_{\text{Cl}_2+\text{CO}} > V_{\text{Cl}_2+\text{O}_2} > V_{\text{Cl}_2+\text{N}_2}$. Ainsi, la vitesse de carbochloruration est environ 20 fois supérieure à la vitesse de chloruration à 700 °C, alors que l'oxychloruration est d'environ 6 fois plus rapide que la chloruration à la même température.

Tableau VIII. 1 : Ordres apparents de réaction de la chloruration de Cr_2O_3 par différents mélanges gazeux à 800 °C.

Mélange gazeux	n_{Cl_2}	n_{CO}	n_{O_2}	$n_{(\text{Cl}_2+\text{CO})}$	$n_{(\text{Cl}_2+\text{O}_2)}$
Cl_2+N_2	$1,23 \pm 0,04$				
$\text{Cl}_2+\text{CO}+\text{N}_2$	$0,59 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$		$1,34 \pm 0,03$	
$\text{Cl}_2+\text{O}_2+\text{N}_2$	$1,08 \pm 0,02$		$0,23 \pm 0,01$		$1,29 \pm 0,01$

Tableau VIII. 2 : Vitesses de chloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+CO , Cl_2+N_2 , et Cl_2+O_2 à différentes températures.

T °C	Vitesse de réaction (% P.P./mn)		
	Cl_2+CO	Cl_2+N_2	Cl_2+O_2
550	0,224	0,012	0,101
600	0,621	0,034	0,217
650	1,202	0,060	0,373
700	1,993	0,098	0,606
800	6,340	0,235	0,996
850	11,280	0,337	1,308
900	18,738	0,553	1,518

VIII. 6. Conclusions :

De cette étude cinétique, les points suivants sont à retenir :

1. en montée continue de température, la chloruration de Cr_2O_3 par trois mélanges gazeux débute à des températures supérieures à 500 °C. La vitesse de chloruration par Cl_2+CO est la plus grande, celle de chloruration par Cl_2+N_2 est la plus faible, alors que la vitesse de chloruration par Cl_2+O_2 est intermédiaire,
2. la 'volatilisation' de CrCl_3 dépend de la pression d'oxygène dans le système. La décomposition de CrCl_3 en Cr_2O_3 se superpose à la volatilisation dans le cas des pressions élevées d'oxygène. Le taux de 'volatilisation' de CrCl_3 est supérieur à celui de la carbochloruration de Cr_2O_3 . Le taux de volatilisation de CrO_2Cl_2 est largement supérieur à celui de sa formation,
3. la chloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+N_2 est caractérisée par une énergie d'activation apparente d'environ 86 kJ/mol entre 550 et 1000 °C, et il est probable que la vitesse de chloruration soit contrôlée essentiellement par la vitesse de réaction chimique. A 800 °C l'ordre apparent de réaction par rapport à Cl_2 est d'environ 1,23 indiquant un mécanisme complexe pour la chloruration de cet oxyde,

4. la carbochloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+CO semble être contrôlée par la réaction chimique entre 500 et 900 °C avec une énergie d'activation apparente d'environ 100 kJ/mol. Un ordre apparent de réaction d'environ 1,34, par rapport à Cl_2+CO , a été trouvé entre 550 et 800 °C indiquant que le mécanisme réactionnel est le même dans cette gamme de températures. A 800 °C, les ordres partiels de réaction par rapport à Cl_2 et à CO ont la même valeur d'environ 0,59. Enfin, le maximum de la vitesse de carbochloruration de Cr_2O_3 à 800 °C est obtenu pour le rapport $\text{Cl}_2/\text{CO} = 1$,
5. l'oxychloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+O_2 génère l'oxychlorure de chrome. L'énergie d'activation apparente est environ 117 kJ/mol entre 540 et 575 °C, traduisant probablement une limitation de la vitesse d'oxychloruration par la vitesse de réaction chimique. Entre 575 et 700 °C, les phénomènes de diffusion réduisent la vitesse de réaction, ce qui explique la baisse de l'énergie d'activation à environ 72 kJ/mol. Dans l'intervalle de températures de 700 à 1000 °C, l'énergie d'activation baisse encore à environ 46 kJ/mol. Il est possible que la diffusion ou la décomposition thermique de l'oxychlorure soient responsables d'une telle valeur. L'ordre apparent de réaction par rapport à Cl_2+O_2 (4/1) est environ 1,29 à 800 °C, soit pratiquement la somme des ordres partiels par rapport à Cl_2 et à O_2 , à la même température. Ils sont d'environ 1,08 et 0,23, respectivement. La vitesse maximale d'oxychloruration de Cr_2O_3 à 800 °C est obtenue pour un rapport $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 4$. Le produit de l'oxychloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+O_2 semble être CrO_2Cl_2 .

CHAPITRE IX

CINÉTIQUE DE CHLORURATION DE LA CHROMITE

IX. 1. Introduction :

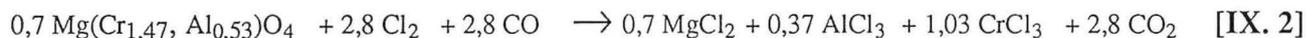
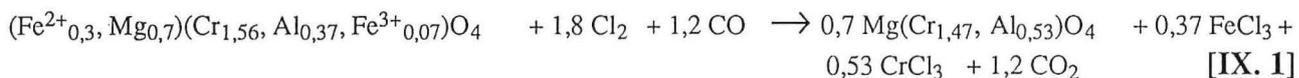
L'objectif de ce chapitre est d'étudier les paramètres cinétiques qui régissent la chloruration des minéraux porteurs de chrome. Une étude détaillée a été consacrée à l'oxychloruration de ce solide.

L'échantillon utilisé a été obtenu par des traitements successifs en milieu dense du concentré de chromite conduisant à l'élimination des silicates contenus dans le concentré. L'échantillon ainsi traité est constitué essentiellement d'un spinelle ayant la composition suivante $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ et désigné comme chromite.

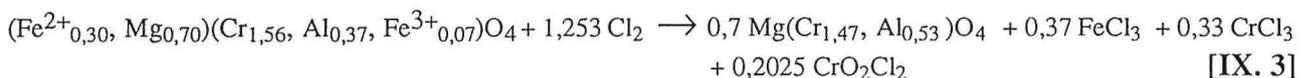
Les résultats de l'analyse de l'échantillon par la MSE indiquent que celui-ci peut être représenté par la formule : $(\text{Fe}^{2+}_{0,30}, \text{Mg}_{0,70})(\text{Cr}_{1,56}, \text{Al}_{0,37}, \text{Fe}^{3+}_{0,07})\text{O}_4$. Ce solide pourrait être représenté sous forme de spinelles simples de composition massique : 30,9 % FeCr_2O_4 , 51,0 % MgCr_2O_4 , 13,7 % MgAl_2O_4 et 4,4 % Fe_3O_4 . La présence de ces composés dans les minerais de chromite est mentionnée par d'autres chercheurs (Martirosyan V.A., 1978-b; Hussein M.K. et coll., 1974).

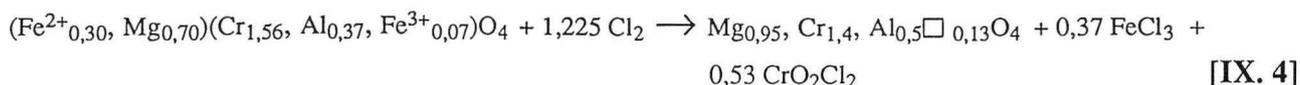
IX. 2. ATG de la chromite sous différentes atmosphères chlorurantes :

Les analyses thermogravimétriques en montée libre de température sous atmosphère de Cl_2+CO (1/1), Cl_2+N_2 (1/1) et de Cl_2+O_2 (4/1) sont groupées dans la figure IX. 1 A. La quasi totalité de l'échantillon est chlorurée et volatilisée aux températures inférieures à 1000 °C dans le cas de la carbochloruration. Il est probable que la carbochloruration se déroule successivement selon les équations IX. 1 et 2 et en accord avec les prévisions thermodynamiques (figure V. 5). En effet, la perte de poids 'P.P.' d'environ 35 % est proche de la limite calculée d'après l'équation IX. 1. D'autre part, les analyses qualitatives et quantitatives sont en accord avec ces équations.



A 1000 °C, environ 40 % d'échantillon ont réagi au cours de la chloruration par Cl_2+N_2 ou par Cl_2+O_2 . Il semble que la perte de poids due à la chloruration du fer des sites tétra- et octaédriques ainsi que du chrome correspondant dépasse la limite L_1^{Ch} sur la figure IX. 1A. Les équations IX. 3 et IX. 4 décrivent les réactions les plus probables compte tenu des observations expérimentales. Pour les mélanges Cl_2+N_2 ou Cl_2+O_2 , la chloruration de $\text{Mg}(\text{Cr}_{1,47} \text{Al}_{0,53}) \text{O}_4$ est caractérisée par une vitesse faible même à 1000 °C (figure IX. 1B). Il est intéressant de souligner que la chloruration de la chromite par Cl_2+N_2 génère des chlorures et des oxychlorures en proportions variables. Alors que l'oxychloruration n'aboutit qu'à la formation de CrO_2Cl_2 . Les variations du paramètre de spinelle en fonction du degré d'avancement de la réaction et de la température sont assez faibles et de même ordre de grandeur que la marge d'erreurs. La formule de spinelle lacunaire proposée dans l'équation IX. 4 est en accord avec les travaux de Lejus A.-M., 1964.





La vitesse de la chloruration en fonction de la température avec les différents mélanges gazeux est illustrée par la figure IX. 1 B. Des vitesses maximales ont été observées aux températures 655, 725 et 775 °C, pour la chloruration de la chromite par Cl_2+CO , Cl_2+N_2 et Cl_2+O_2 , respectivement.

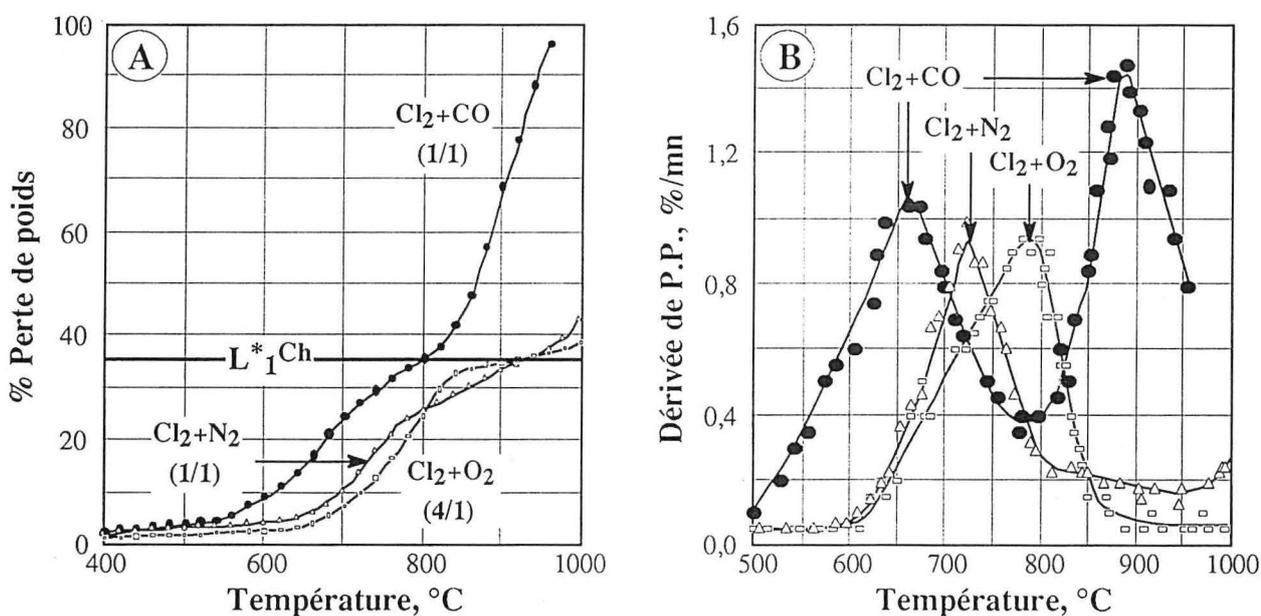
Aux températures supérieures à 800 °C, seule la vitesse de la carbochloruration augmente pour atteindre un pic aux environs de 900 °C. Les vitesses de la chloruration par Cl_2+N_2 et Cl_2+O_2 sont relativement faibles même à 1000 °C.

IX. 3. Cinétique d'oxychloruration de la chromite par Cl_2+O_2 :

IX. 3. 1. Oxychloruration de la chromite à 1050 °C :

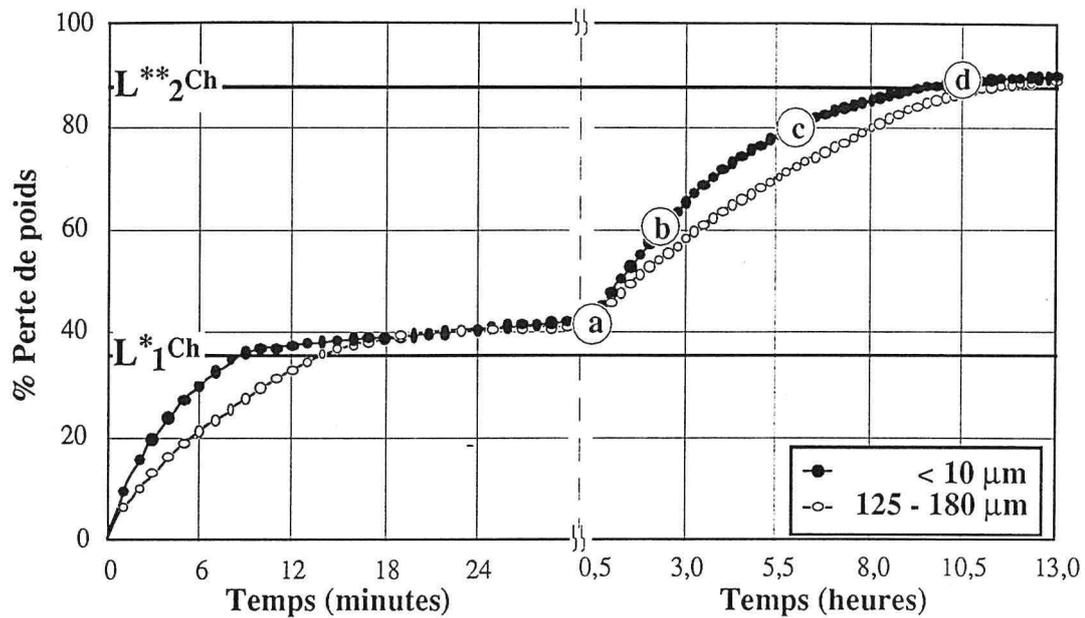
L'échantillon de la chromite en poudre ($< 10 \mu\text{m}$) a été chloruré à 1050 °C par un mélange gazeux Cl_2+O_2 (4/1). Son comportement vis-à-vis de ce mélange est comparé avec celui d'une tranche de 125-180 μm ayant la même composition chimique. L'évolution des pertes de poids en fonction du temps est montrée en figure IX. 2.

Afin de mieux montrer l'évolution du poids des échantillons en fonction de la durée, le temps est gradué en minutes pour la première demi-heure de traitement et en heures pour la suite du traitement. Sur cette figure, le comportement de la chromite vis-à-vis du mélange oxychlorurant est net. Environ 35 % de l'échantillon ont été chlorurés au cours des 15 premières minutes pour les deux tranches granulométriques. Au-delà de ces quinze premières minutes, la réaction de la chromite avec Cl_2+O_2 est caractérisée par une vitesse très faible. Ceci confirme que les différents constituants de la chromite se chlorurent avec des cinétiques différentes. Les pertes de poids calculées pour la chloruration de $(\text{FeCr}_2\text{O}_4+\text{Fe}_3\text{O}_4)$ (L_1^{Ch}) et de $(\text{FeCr}_2\text{O}_4+\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{MgCr}_2\text{O}_4)$ (L_2^{Ch}) sont en accord avec les pertes de poids expérimentales obtenues.



L_1^{Ch} : Pertes de poids calculées pour la chloruration de $(\text{FeCr}_2\text{O}_4+\text{Fe}_3\text{O}_4)$.

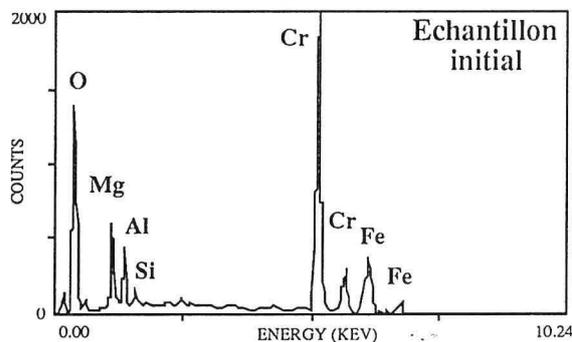
Figure IX. 1 : ATG de la chromite sous différents mélanges gazeux (A) et évolution de la vitesse de chloruration en fonction de la température (B).



L_1^{Ch} : Pertes de poids calculées pour la chloruration de $(\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4)$,

L_2^{Ch} : Pertes de poids calculées pour la chloruration de $(\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{MgCr}_2\text{O}_4)$.

Figure IX. 2 : Isothermes de l'oxychloruration de la chromite des deux tranches à 1050 °C.



a : résidu après environ 40 % de perte de poids,

b : résidu après environ 60 % de perte de poids,

c : résidu après environ 80 % de perte de poids,

d : résidu après environ 88 % de perte de poids.

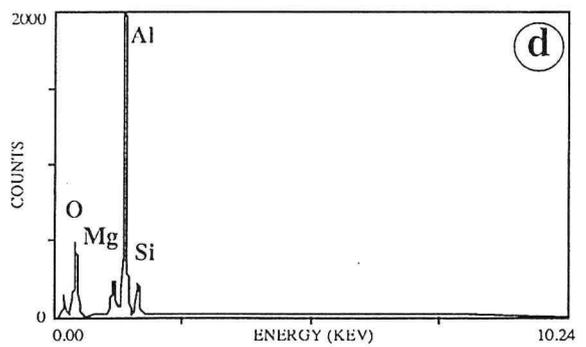
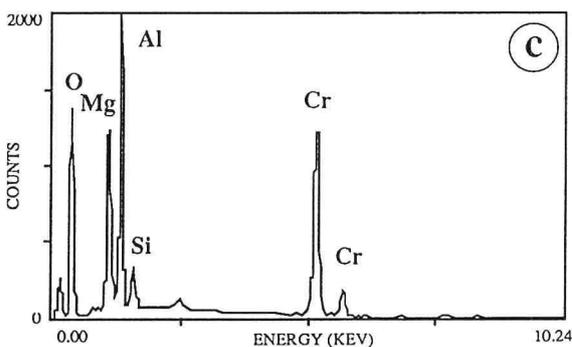
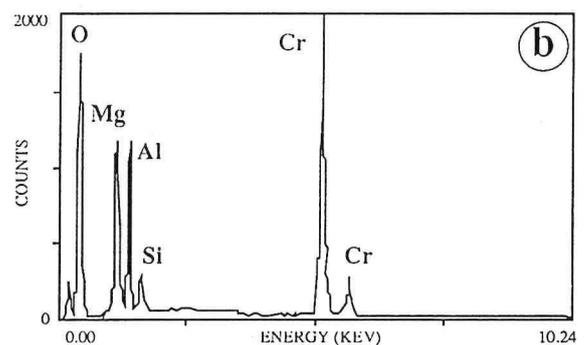
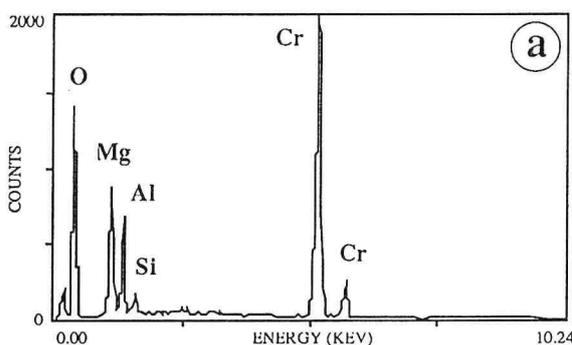


Figure IX. 3 : Résultats du MEB des résidus d'oxychloruration de la chromite à 1050 °C pour différents taux de réaction.

Les résidus de l'oxychloruration correspondant aux taux de réactions d'environ 40, 60, 80, et 88 % (figure IX. 2, points 'a', à 'd') ont été analysés par MEB. Les spectres du MEB sont groupés dans la figure IX. 3.

On observe que le résidu du point 'a' (d'un taux de réaction de 40 %) ne contient plus de fer. Seule la chloruration de FeCr_2O_4 & Fe_3O_4 et la volatilisation des produits formés peut expliquer une telle perte de poids. Comme schématisé sur la figure IX. 2, la perte de poids calculée de la chloruration de FeCr_2O_4 et Fe_3O_4 avec la volatilisation des produits formés coïncide avec la perte de poids expérimentale.

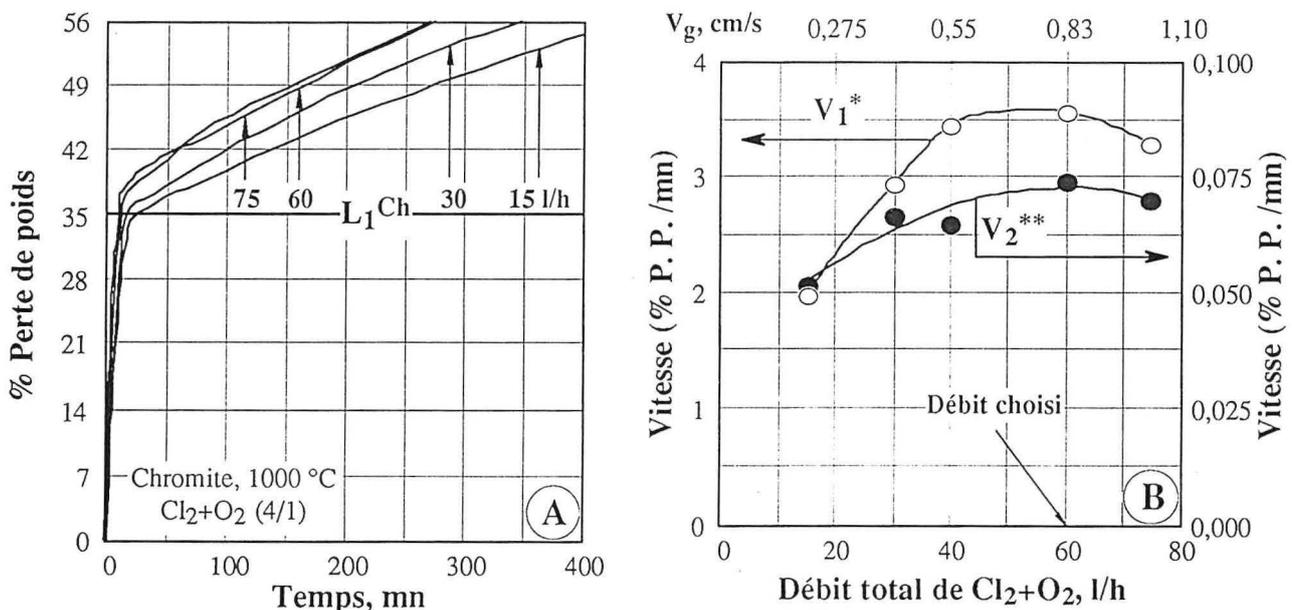
Les spectres du MEB des résidus d'oxychloruration des points 'b' et 'c' sont caractérisés par une diminution du pic de chrome, alors que les pics d'aluminium et magnésium augmentent. Le résidu du point 'd' ne contient plus de chrome. L'aluminium, comme élément majeur de ce résidu, est accompagné du magnésium et du silicium. Ces résultats de MEB et les pertes de poids obtenues, indiquent que les composés porteurs du chrome ont réagi. La perte de poids calculée pour la chloruration complète de $(\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{MgCr}_2\text{O}_4)$ coïncide avec la perte de poids expérimentale (figure IX. 2). De plus, les isothermes des deux tranches granulométriques sont assez semblables. La petite différence est probablement due à différentes valeurs des surfaces spécifiques des échantillons.

Les résidus d'oxychloruration ne contiennent pas des chlorures comme confirmé par le MEB (figure IX. 3). Ceci indique que la vitesse de la volatilisation des chlorures est supérieure à celle de leur formation. Ainsi, la perte de poids exprime le taux de réaction.

Il a été impossible de suivre l'évolution des phases dans les résidus par DRX en raison du faible changement des paramètres de la structure de la chromite au cours de sa chloruration.

IX. 3. 2. Effet du débit des gaz :

Il a été étudié à 1000°C en utilisant un mélange gazeux de $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ avec un rapport volumique de $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 4$. Les isothermes obtenues et l'évolution des vitesses de réactions en fonction du débit sont tracées dans la figure IX. 4 A et B, respectivement.



V_1 : Vitesse calculée pour des P.P. comprises entre 10 et 25 %, V_2 : Vitesse calculée pour des P.P. comprises entre 40 et 50 %.

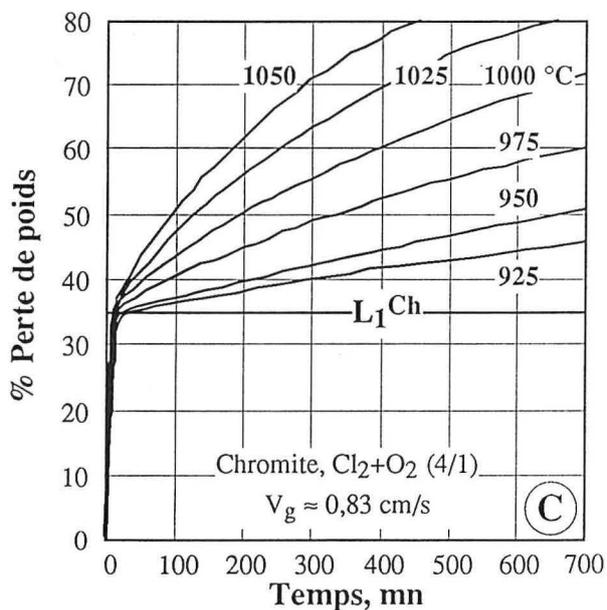
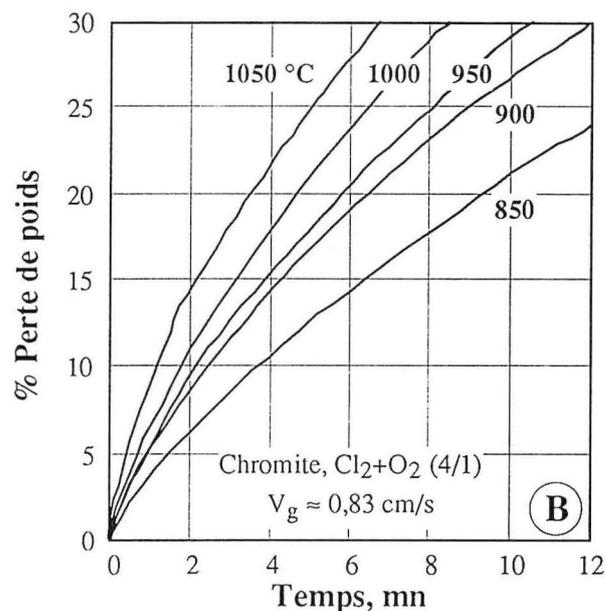
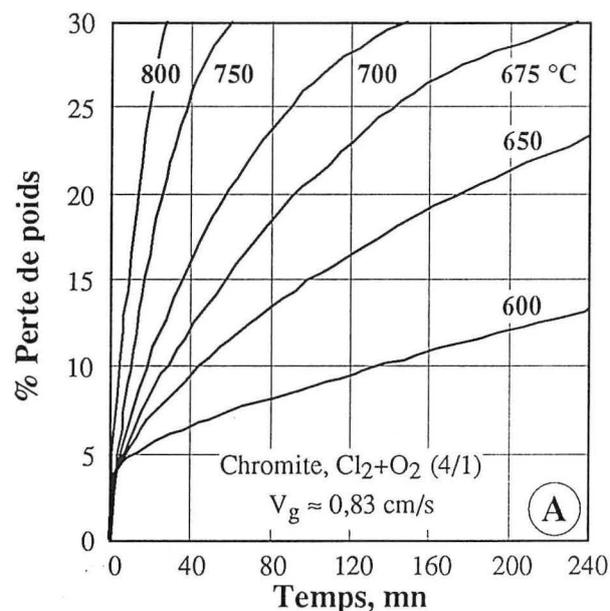
Figure IX. 4 : Isothermes de l'oxychloruration de la chromite pour différents débits de gaz (A) et évolution des vitesses de réactions en fonction du débit (B).

Comme le montre la figure IX. 4 A, l'allure des courbes obtenues est presque identique. La cassure des courbes à environ 35 % des pertes de poids est également observée.

La vitesse de réaction en fonction des débits des gaz est calculée pour les deux segments des courbes (V_1 et V_2 dans la figure IX. 4 B). On observe que les vitesses de réaction croissent peu avec le débit pour des valeurs supérieures à 40 l/h. Ainsi, un débit des gaz de 60 l/h ($V_g \approx 0,83$ cm/s) a été utilisé au cours de cette étude.

IX. 3. 3. Effet de la température :

L'influence de la température sur l'oxychloruration de la chromite est explorée entre 600 et 1050 °C. Certaines isothermes correspondant à un taux de réaction (rapport du poids de la fraction ayant réagi sur le poids initial) $X \leq 0,3$ sont groupées dans la figure IX. 5 A et B pour des températures de 600 à 800 et 850 à 1050 °C, respectivement. En raison de la faible vitesse de réaction pour des taux de réaction $X \geq 0,4$, l'oxychloruration a été étudiée dans la plage de 925 à 1050 °C. L'évolution des pertes de poids pour X atteignant 0,8 est tracée dans la figure IX. 5 C.



- A : 600 à 800 °C ($X \leq 0,3$),
- B : 850 à 1050 °C ($X \leq 0,3$),
- C : 925 à 1050 °C ($X \leq 0,8$).

Figure IX. 5 :

Isothermes de l'oxychloruration de la chromite par $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ (4/1).

Une grande différence est observée entre les vitesses de réaction dans la première et la deuxième partie des isothermes aux températures comprises entre 925 et 1050 °C. Par exemple le rapport des vitesses, de ces deux segments à 925 °C, est d'environ 200.

Il est intéressant de suivre l'effet de la température sur la vitesse de réaction pour différents taux de réaction. Ainsi, les vitesses de réactions sont calculées pour X compris entre 0,05 et 0,65. La vitesse pour un taux de réaction X correspond à la pente de la courbe de perte de poids dans l'intervalle $X_{0,05}$ à X. L'évolution de l'énergie d'activation apparente 'E_a' en fonction du taux de réaction d'oxychloruration de la chromite entre 925 et 1050 °C est tracée dans la figure IX. 6.

Cette figure montre que les énergies d'activation, pour X entre 0,05 et 0,30, sont en moyenne inférieures à 65 kJ/mol et ont tendance à baisser avec l'avancement de la réaction pour X ≤ 0,25. Puis, pour X > 0,3, l'énergie d'activation augmente brusquement pour atteindre des valeurs supérieures à 250 kJ/mol. Cette variation de l'énergie d'activation apparente semble indiquer que les mécanismes de chloruration de la chromite pour X < 0,30 sont différents de ceux correspondants à X > 0,35.

Un exemple des diagrammes d'Arrhenius d'oxychloruration de la chromite est présenté dans la figure IX. 7. On observe que l'oxychloruration de la chromite (X = 0,00 à 0,25), au-dessous de 825 °C, est caractérisée par une valeur de E_a de 151 ± 4 kJ/mol. Au-dessus de 825 °C, l'énergie d'activation apparente d'oxychloruration de chromite, pour X compris entre 0,00 et 0,25, est de 57 ± 2 kJ/mol. Une telle baisse de l'énergie d'activation suggère un changement des mécanismes de chloruration de la chromite à environ 825 °C pour un taux de réaction inférieur à 0,30.

Une énergie d'activation d'environ 120 kJ/mol a été obtenue pour l'oxychloruration de FeO (Fe₂O₃) entre 500 et 900 °C (figure 12. 3 B de l'annexe 12). Des valeurs de E_a proches à celles citées ont été trouvées par d'autres chercheurs pour la chloruration de FeO et de Fe₂O₃. Ainsi, Evdokimov et coll. (1985) ont trouvé une énergie d'activation de 140 kJ/mol pour la chloruration de FeO par Cl₂ dans l'intervalle de température de 690 à 780 °C. Les mêmes auteurs donnent des valeurs de 188 à 191 kJ/mol et de 100 kJ/mol pour la chloruration de Fe₂O₃ par Cl₂ entre 597 et 777 et aux températures supérieures à 777 °C, respectivement. Bien que le fer s'intègre dans la structure spinelle de la chromite, il est possible que la vitesse d'oxychloruration de fer contrôle celle d'oxychloruration de la chromite au-dessous de 825 °C.

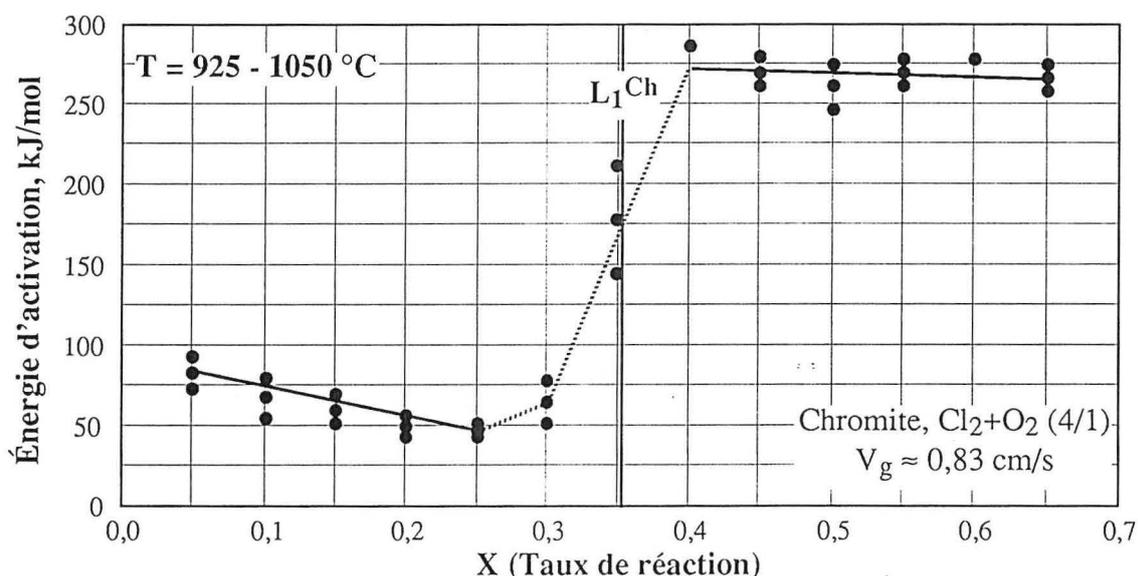


Figure IX. 6 : Évolution de l'énergie d'activation apparente en fonction du taux de réaction pour l'oxychloruration de la chromite.

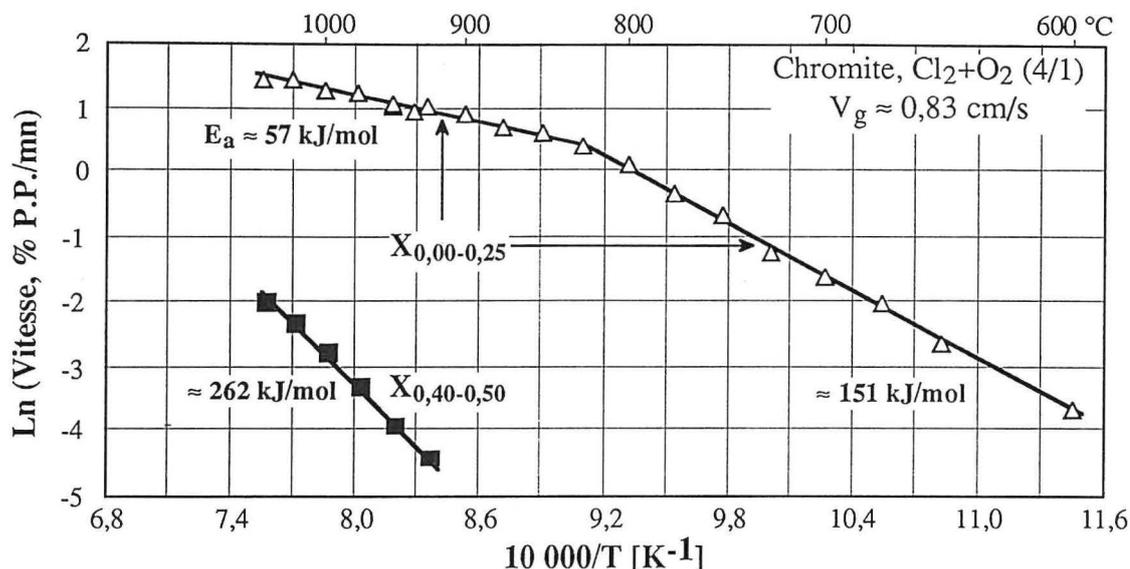


Figure IX. 7 : Diagrammes d'Arrhenius d'oxychloruration de la chromite.

Comme le montre la figure IX. 7, l'énergie d'activation d'oxychloruration de la chromite pour X compris entre 0,4 et 0,5 est de 262 ± 11 kJ/mol. Une valeur si élevée de E_a suggère que la vitesse d'oxychloruration de ce solide soit probablement contrôlée par la diffusion à l'état solide.

Une étude de l'influence d'autres paramètres sur la vitesse d'oxychloruration de la chromite, comme $\text{Cl}_2/\text{Cl}_2+\text{O}_2$, PCl_2 , PO_2 et $\text{P}(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$, peut expliquer d'avantage les mécanismes de cette réaction.

IX. 3. 4. Effet du rapport $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$, de PCl_2 , PO_2 et de $\text{P}(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$:

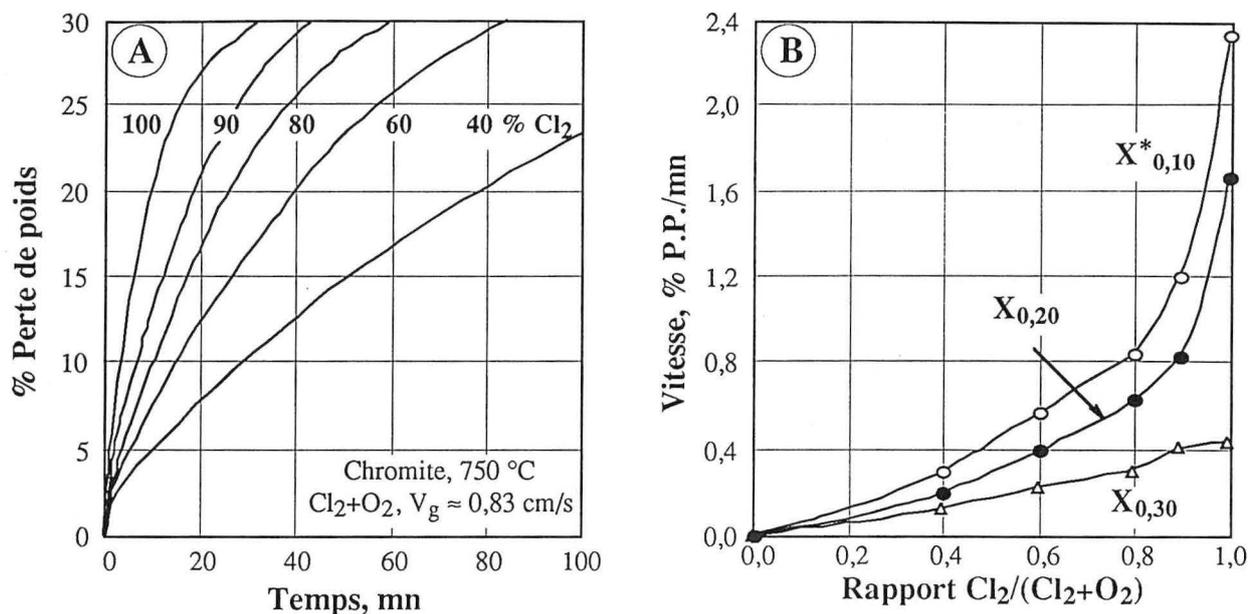
Leurs effets sont étudiés à 750 et 1000 °C en raison du changement des valeurs des énergies d'activation apparentes observé vers 825 °C. L'influence de ces paramètres sur la vitesse de réaction est examinée pour $X \leq 0,3$ et $X \leq 0,6$ à 750 et à 1000 °C, respectivement.

IX. 3. 4. 1. Étude à 750 °C :

Effet du rapport $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$: il est étudié en employant un mélange Cl_2+O_2 (60 l/h) pour différents rapports volumiques de $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$. La figure IX. 8 A trace l'évolution des pertes de poids de 0 à 30 % en fonction du temps pour différents teneurs en chlore dans le mélange gazeux au cours de l'oxychloruration de la chromite à 750 °C. Le temps nécessaire pour atteindre un taux de réaction de 30 % décroît en augmentant la teneur de Cl_2 de 40 à 100 % dans le mélange gazeux.

La figure IX. 8 B décrit l'évolution de la vitesse de réaction en fonction du rapport $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ pour différents taux de réaction. On observe que la vitesse de réaction croît avec le rapport $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$. Au cours de l'oxychloruration de Cr_2O_3 à 800 °C pour différents rapports $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ (figure VIII. 13 B), on observe que la vitesse maximale de réaction est atteinte pour un rapport $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 4$, ce qui correspond à la réaction stoechiométrique d'oxychloruration de Cr_2O_3 . Il en résulte que la chloruration de la chromite par Cl_2+O_2 à 750 °C est contrôlée, probablement, par une autre réaction que celle de l'oxychloruration de Cr_2O_3 . Il semble que la vitesse de chloruration du fer de la chromite régie la vitesse globale à cette température.

Effet de PCl_2 : un mélange gazeux $\text{Cl}_2+\text{O}_2+\text{N}_2$, ayant une pression d'oxygène constante $\text{P}_{\text{O}_2} \approx 0,34$ bar, est utilisé pour étudier l'effet de la pression partielle de chlore. La figure IX. 9 A groupe les isothermes obtenues à 750 °C pour des pressions de chlore variant de 0,10 à 0,68 bar. Comme le montre la figure IX. 9 B l'ordre de réaction partiel par rapport à Cl_2 est de $1,24 \pm 0,03$ pour un taux de réaction $X_{0,00-0,25}$.



$X_{0,10}$, $X_{0,20}$, $X_{0,30}$: Taux de réaction compris entre 0,0 et 0,1, 0,1 et 0,2 & 0,2 et 0,3, respectivement.

Figure IX. 8 : Effet de $Cl_2/(Cl_2+O_2)$ sur l'oxychloruration de la chromite à 750 °C.

Effet de P_{O_2} : il est étudié en utilisant un mélange $Cl_2+O_2+N_2$, ayant une pression de chlore constante $P_{Cl_2} \approx 0,34$ bar. La figure IX. 10 A indique une baisse du taux de réaction avec l'augmentation de la pression d'oxygène de 0,10 à 0,68 bar dans le mélange gazeux. L'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse de réaction est décrite dans la figure IX. 10. En terme d'ordre apparent de réaction, une valeur de $-0,30 \pm 0,01$ est obtenue pour $X_{0,00-0,25}$. Rappelons que l'ordre apparent de réaction par rapport à l'oxygène pour l'oxychloruration de Cr_2O_3 à 800 est d'environ 0,23 (figure VIII. 15). La valeur négative d'ordre apparent de réaction par rapport à l'oxygène conforte l'hypothèse que la vitesse de chloruration du fer contrôle probablement la vitesse d'oxychloruration de la chromite aux alentours de 750 °C.

Effet de $P(Cl_2+O_2)$: l'étude de cet effet sur l'oxychloruration de la chromite est réalisée en employant un mélange gazeux $Cl_2+O_2+N_2$ ayant un rapport volumique $Cl_2/O_2 = 4$. La figure IX. 11 A

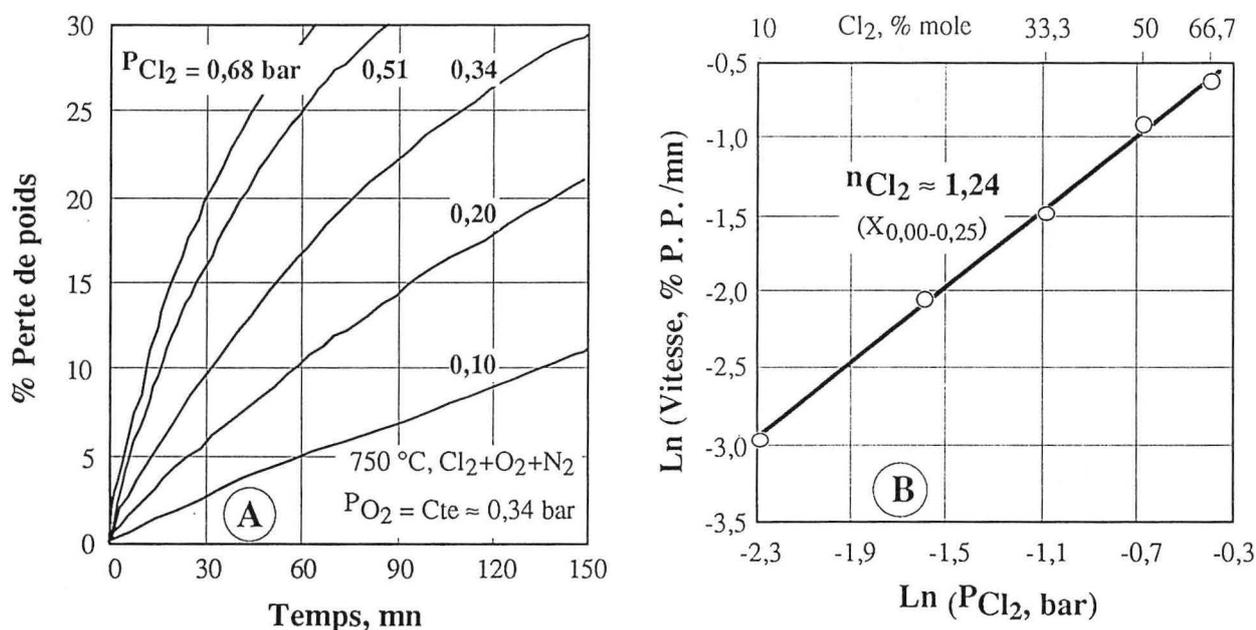


Figure IX. 9 : Effet de P_{Cl_2} sur l'oxychloruration de la chromite à 750 °C.

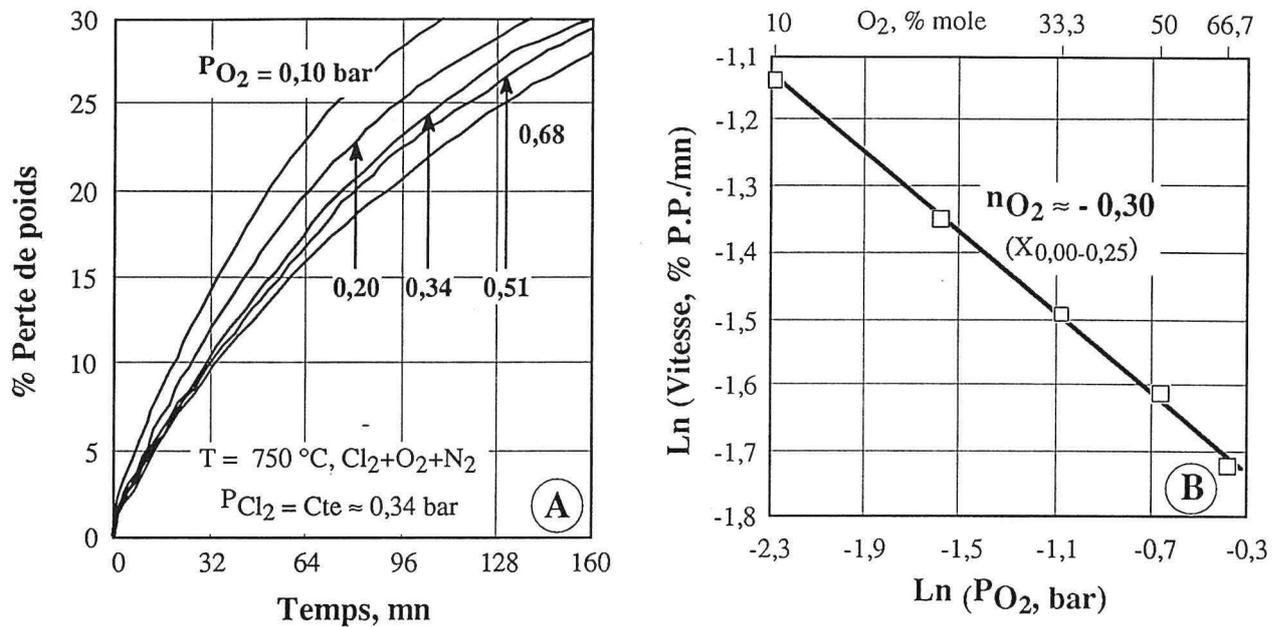


Figure IX. 10 : Effet de P_{O_2} sur l'oxychloruration de la chromite à 750 °C.

groupe les isothermes obtenues à 750 °C pour des pressions de $Cl_2 + O_2$ de 0,253 à 1,013 bar. L'évolution de $\ln V$ en fonction de $\ln(P_{Cl_2} + P_{O_2})$, pour $X_{0,00-0,25}$, est donnée dans la figure IX. 11 B. Un ordre apparent de réaction de $0,94 \pm 0,04$ par rapport à $Cl_2 + O_2$ a été obtenu.

La figure IX. 12 décrit l'évolution des ordres apparents de réactions par rapport à Cl_2 , O_2 et $Cl_2 + O_2$ en fonction du taux de réaction d'oxychloruration de la chromite à 750 °C. On constate que la somme algébrique de l'ordre apparent de réaction par rapport à Cl_2 et à O_2 est proche de l'ordre apparent de la réaction par rapport à $Cl_2 + O_2$.

Les résultats de l'étude de l'influence du rapport $Cl_2/(Cl_2 + O_2)$, de P_{Cl_2} , P_{O_2} et $P(Cl_2 + O_2)$ confirment que la présence de l'oxygène abaisse la vitesse d'oxychloruration de la chromite à 750 °C. Ces résultats corrélés avec l'énergie d'activation apparente d'environ 151 kJ/mol semblent confirmer que la vitesse la plus faible d'oxychloruration de la chromite, à des températures voisines de 750 °C, est celle de chloruration du fer contenu dans ce solide.

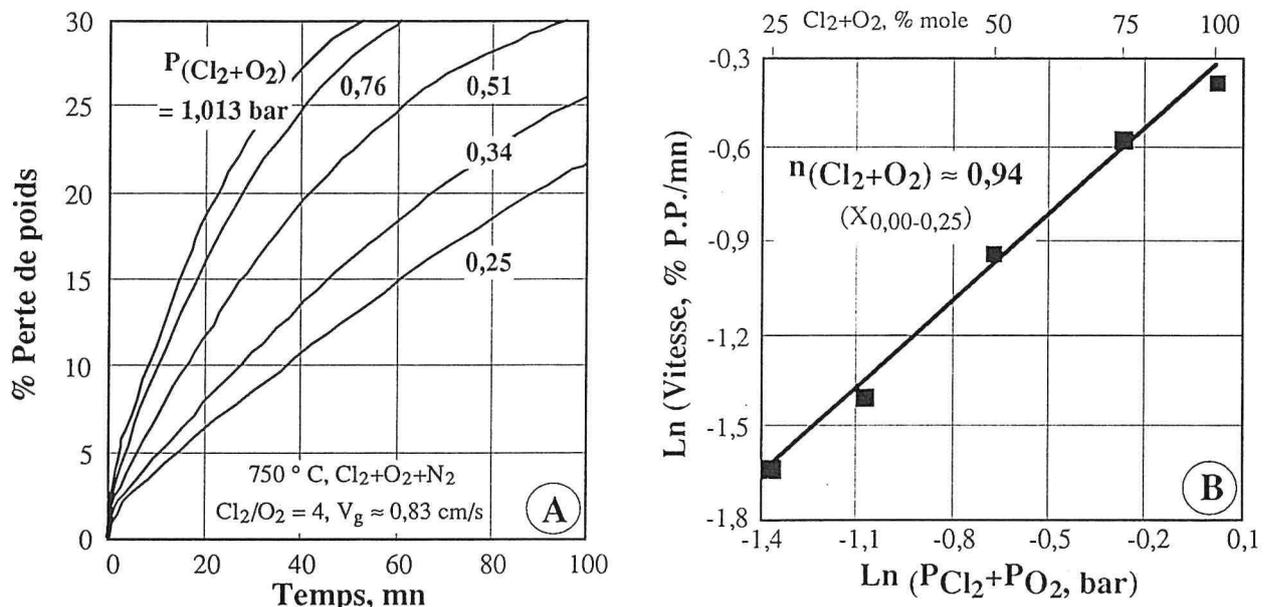


Figure IX. 11 : Effet de $P(Cl_2 + O_2)$ sur l'oxychloruration de la chromite à 750 °C.

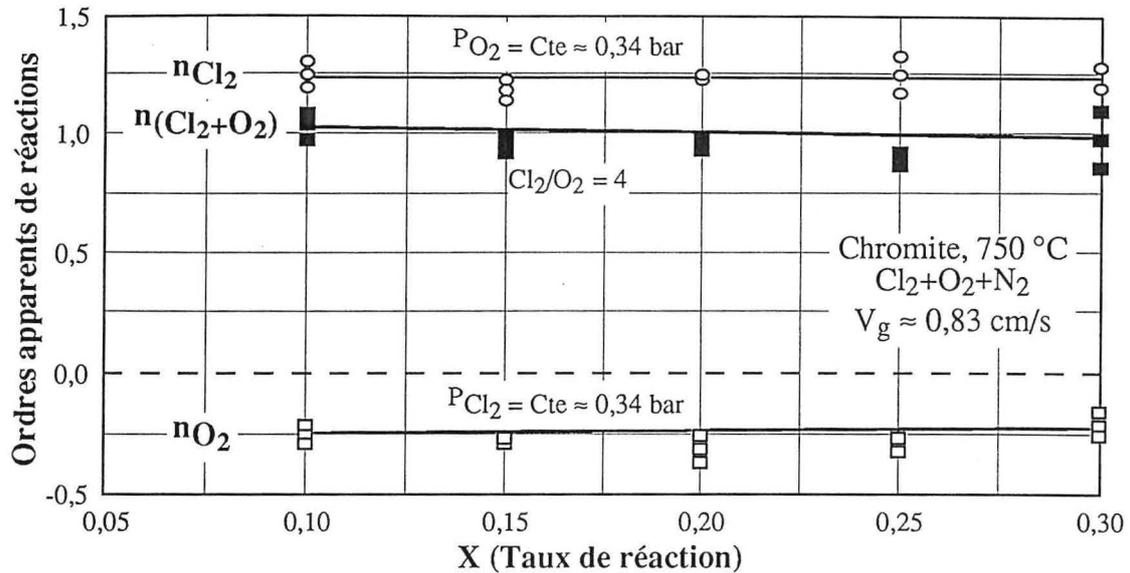


Figure IX. 12 : Évolution des ordres apparents en fonction du degré d'avancement de la réaction pour l'oxychloruration de la chromite à 750 °C.

IX. 3. 4. 2. Étude à 1000 °C :

Effet du rapport $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$: il est étudié en employant un mélange Cl_2+O_2 (60 l/h) pour différents rapports volumiques de $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$. La figure IX. 13 A trace l'évolution des pertes de poids ($X \leq 0,35$) en fonction du temps pour différentes teneurs en chlore dans le mélange gazeux. On observe que le temps nécessaire pour atteindre $X = 0,35$ baisse avec l'augmentation de la teneur du chlore dans le mélange gazeux pour des valeurs de Cl_2 allant jusqu'à 80 %. La courbe des pertes de poids, obtenue en utilisant 100 % Cl_2 , subit une cassure pour $X \approx 0,15$. Ainsi, le temps nécessaire pour atteindre $X = 0,35$ est proche de celui en utilisant 67 % Cl_2 dans le mélange gazeux. Il est probable que la cassure de la courbe de perte de poids, en utilisant 100 % Cl_2 , correspond à la chloruration du fer. La limite des pertes de poids calculées pour la chloruration des oxydes de fer (L_1^{Fe}) est d'environ 14 % et est proche de la valeur expérimentale du changement de la pente de la courbe de P.P. (figure IX. 13 A). L'évolution des pertes de poids ($X \leq 0,56$) en fonction du temps pour différentes teneurs du chlore dans le mélange gazeux est tracée dans la

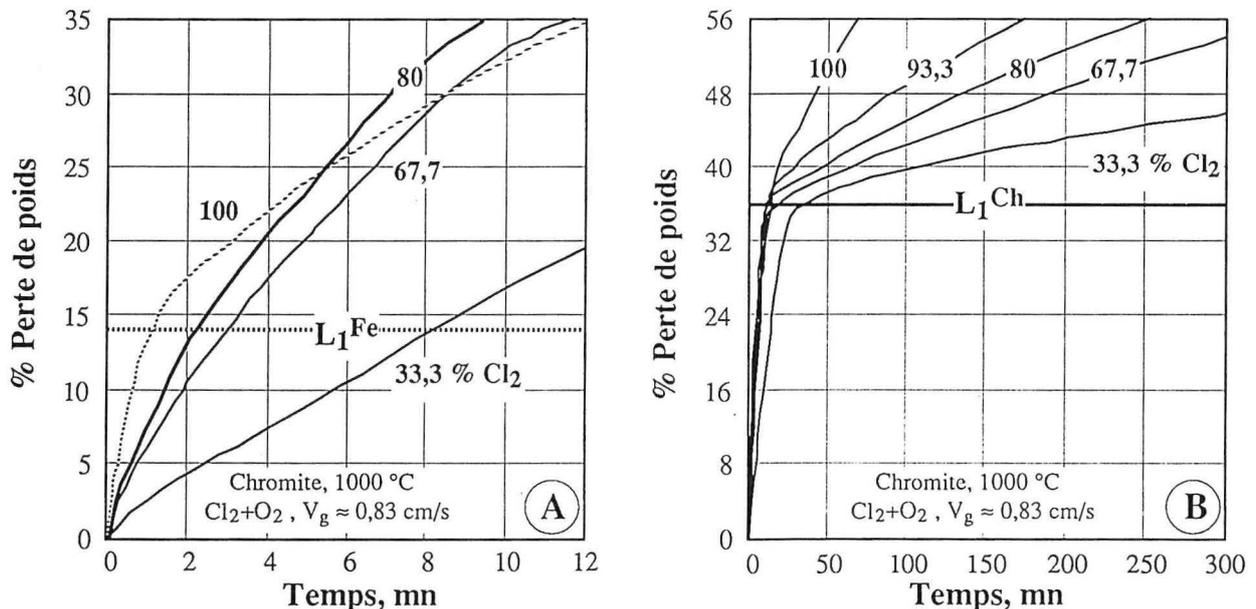


Figure IX. 13 : Effet de $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ sur l'oxychloruration de la chromite à 1000 °C.

figure IX. 13 B. On constate un deuxième changement de la pente des courbes de P.P. pour $X \approx 0,35$. Ceci coïncide avec la limite calculée (L_1^{Ch}) pour la chloruration de $FeCr_2O_4$.

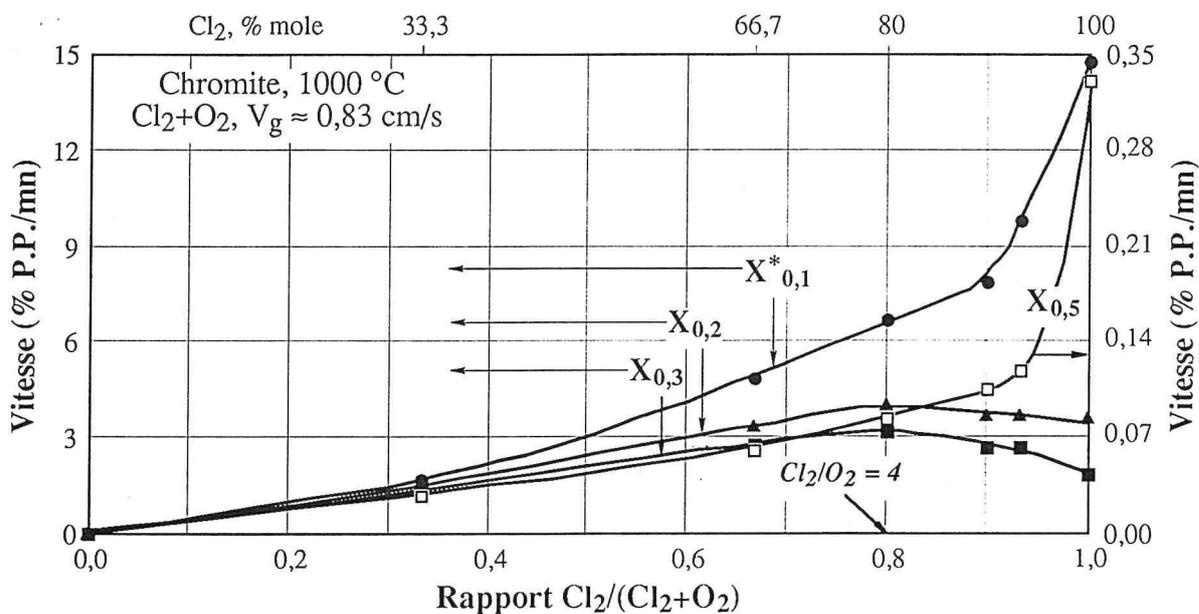
Les vitesses de réaction en fonction du rapport $Cl_2/(Cl_2+O_2)$, pour différents taux de réaction, sont tracées dans la figure IX. 14. Il en ressort que la vitesse initiale de la réaction ($X_{0,1}$) augmente avec le rapport $Cl_2/(Cl_2+O_2)$ pour atteindre la valeur maximale au cours de la chloruration en absence d'oxygène. Les vitesses de réaction pour X compris entre 0,1 et 0,2 & 0,2 et 0,3 passent par un maximum pour $Cl_2/(Cl_2+O_2) = 0,8$. Le même phénomène a été observé pour l'oxychloruration de Cr_2O_3 à 800 °C (figure VIII. 13 B). Ceci semble indiquer que l'oxychloruration du chrome contenu dans la chromite se produise essentiellement pour des taux de réaction compris entre 0,1 et 0,3. Comme le montre la figure IX. 14, (ordonnée de droite), la vitesse de réaction pour $X_{0,5}$ croît avec le rapport $Cl_2/(Cl_2+O_2)$ pour atteindre une valeur maximale en absence d'oxygène.

Effet de PCl_2 : un mélange gazeux $Cl_2+O_2+N_2$, ayant une pression d'oxygène constante $PO_2 \approx 0,34$ bar, est utilisé pour étudier l'effet de la pression partielle de chlore. La figure IX. 15 groupe les isothermes obtenues à 1000 °C pour des pressions de chlore variant de 0,10 à 0,68 bar.

Les ordres apparents de réaction sont calculés pour différents taux de réaction et sont rapportés dans la figure IX. 16. Des ordres $n_1 = 1,21 \pm 0,02$, $n'_1 = 1,03 \pm 0,02$ et $n_2 = 0,64 \pm 0,06$ ont été obtenus pour $X_{0,1}$, $X_{0,3}$, et $X_{0,5}$, respectivement. On observe que la teneur de chlore influe peu la vitesse de réaction pour X compris entre 0,4 et 0,5 ($X_{0,5}$).

Effet de PO_2 : il est étudié en utilisant un mélange $Cl_2+O_2+N_2$, ayant une pression de chlore constante $PCl_2 \approx 0,34$ bar. L'évolution de la vitesse d'oxychloruration en fonction de la pression d'oxygène est donnée dans la figure IX. 17.

Un ordre apparent de réaction de $-0,24 \pm 0,01$ est obtenu pour $X_{0,1}$ et pour des pressions d' O_2 comprises entre 0,068 et 0,68 bar. Pour $X_{0,3}$ et pour $PO_2 = 0,068$ à 0,51 bar, l'ordre apparent de réaction est de $0,16 \pm 0,01$. L'ordre apparent de réaction pour $X_{0,5}$ et pour $PO_2 = 0,068$ à 0,61 bar est de $-0,25 \pm 0,05$. Il faut souligner que n_{O_2} est légèrement positif pour un degré d'avancement de réaction compris entre 0,2 et 0,3.



$X_{0,1}$, $X_{0,2}$, $X_{0,3}$, $X_{0,5}$: Taux de réaction compris entre 0,0 et 0,1, 0,1 et 0,2, 0,2 et 0,3 & 0,4 et 0,5, respectivement.

Figure IX. 14 : Évolution de la vitesse d'oxychloruration de la chromite à 1000 °C en fonction du rapport $Cl_2/(Cl_2+O_2)$.

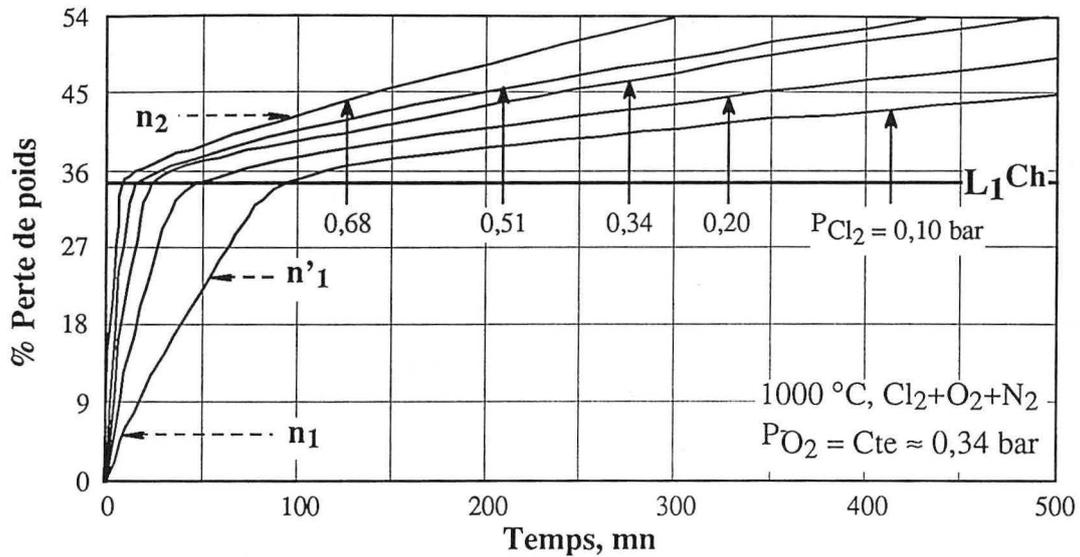
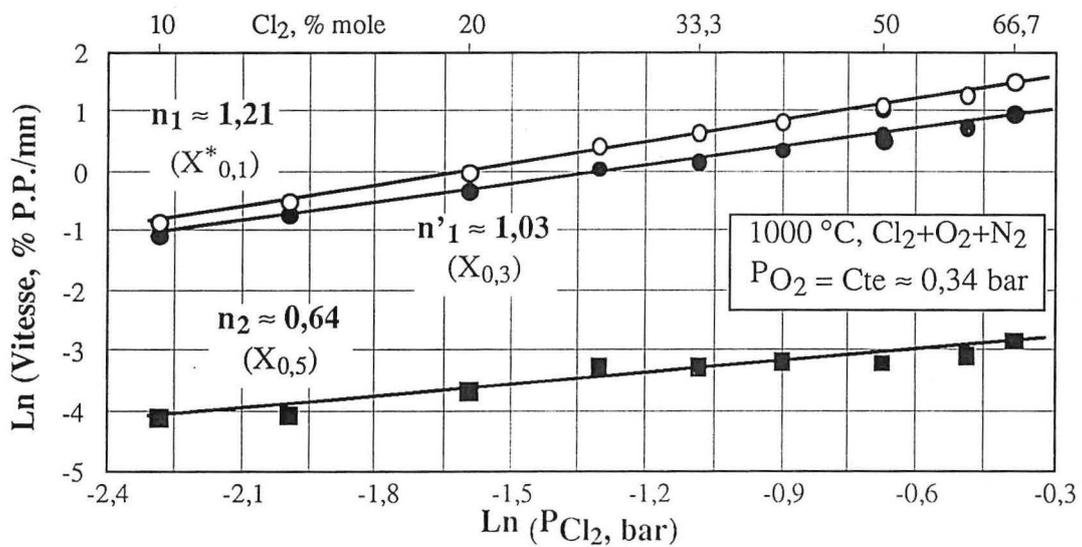
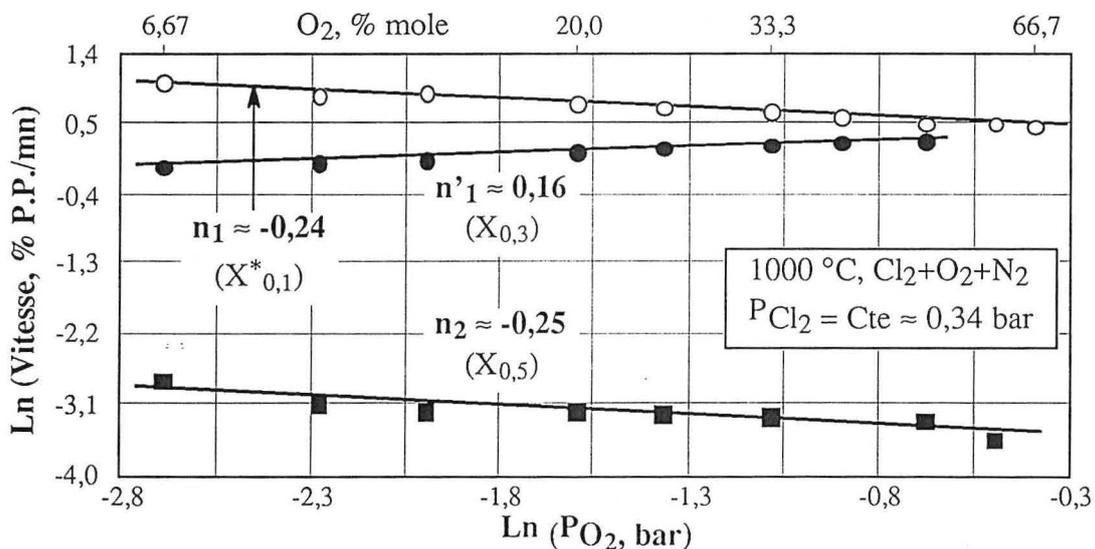


Figure IX. 15 : Isothermes d'oxychloruration de la chromite à 1000 °C pour différentes P_{Cl_2} .



$X_{0,1}$, $X_{0,3}$, $X_{0,5}$: Taux de réaction compris entre 0,0 et 0,1, 0,2 et 0,3 & 0,4 et 0,5, respectivement.

Figure IX. 16 : Effet de P_{Cl_2} sur la vitesse d'oxychloruration de la chromite à 1000 °C.



$X_{0,1}$, $X_{0,3}$, $X_{0,5}$: Taux de réaction compris entre 0,0 et 0,1, 0,2 et 0,3 & 0,4 et 0,5, respectivement.

Figure IX. 17 : Effet de P_{O_2} sur la vitesse d'oxychloruration de la chromite à 1000 °C.

Effet de $P(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$: un mélange gazeux de $\text{Cl}_2+\text{O}_2+\text{N}_2$ ayant un rapport volumique $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 4$ est utilisé pour étudier cet effet. La pression de Cl_2+O_2 est variée de 0,253 à 1,013 bar. Les isothermes obtenues sont tracées dans la figure IX. 18. L'évolution de la vitesse de réaction en fonction de la pression du mélange réactif pour différents taux de réaction est donnée dans la figure IX. 19. Les ordres de réaction par rapport à Cl_2+O_2 ont été désignés par n_1 , n'_1 et n_2 correspondant à X variant de 0,0 à 0,1, 0,2 à 0,3 et de 0,4 à 0,5, respectivement. Un ordre apparent de réaction de $1,04 \pm 0,02$ est obtenu pour $X_{0,1}$. L'ordre de réaction, pour $X_{0,3}$ est de $1,23 \pm 0,05$. Il est clair que l'ordre de réaction par rapport à Cl_2+O_2 à 1000°C est supérieur à celui obtenu à 750°C ($\approx 0,94$), tandis que les énergies d'activation suivent l'ordre inverse (≈ 151 kJ/mol aux environs de 750°C contre ≈ 57 kJ/mol vers 1000°C).

Pour l'oxychloruration de Cr_2O_3 à 800°C , $n(\text{Cl}_2+\text{O}_2) \approx 1,29$ (figure VIII. 16 B), valeur proche de $n(\text{Cl}_2+\text{O}_2) \approx 1,23$ pour l'oxychloruration de la chromite à 1000°C . En outre, ces ordres apparents de réactions sont calculés aux températures où les énergies d'activation apparentes sont proches. Ceci semble indiquer que le même mécanisme contrôle l'oxychloruration de Cr_2O_3 et de la chromite pour $X = 0,2$ à $0,3$.

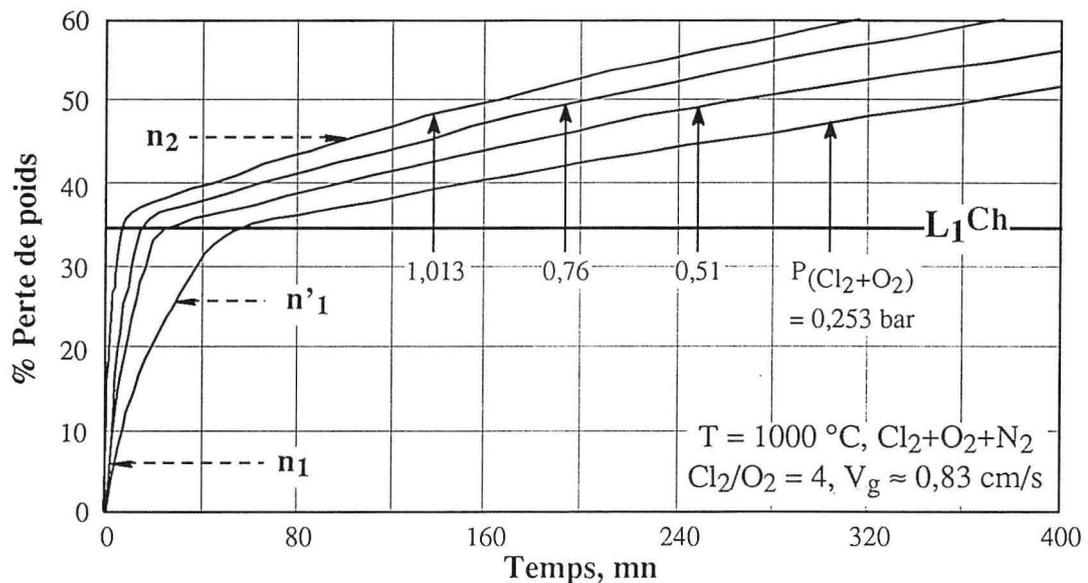
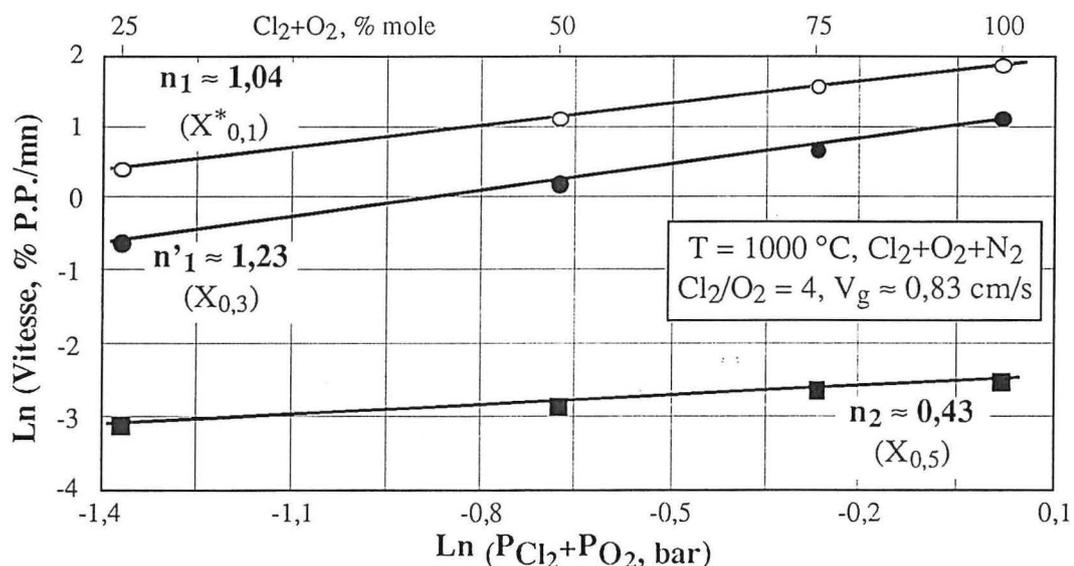


Figure IX. 18 : Isothermes d'oxychloruration de la chromite à 1000°C pour différentes $P_{\text{Cl}_2+\text{O}_2}$.



$X_{0,1}$, $X_{0,3}$, $X_{0,5}$: Taux de réaction compris entre 0,0 et 0,1, 0,2 et 0,3 & 0,4 et 0,5, respectivement.

Figure IX. 19 : Effet de $P(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ sur la vitesse d'oxychloruration de la chromite à 1000°C .

Un ordre de réaction de $0,43 \pm 0,03$ montre que la chloruration de la chromite est peu dépendante de la $P(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ pour X compris entre 0,4 et 0,5, mais elle est fortement influencée par la température, puisque l'énergie d'activation est de ≈ 262 kJ/mol.

La figure IX. 20 résume l'évolution des ordres apparents par rapport à Cl_2 , O_2 et à Cl_2+O_2 en fonction du taux de réaction d'oxychloruration de la chromite à 1000°C . On observe que le début de la réaction ($X < 0,12$) est caractérisé par $n_{\text{Cl}_2} > n_{(\text{Cl}_2+\text{O}_2)}$ et $n_{\text{O}_2} < 0$. Ceci aussi est observé à 750°C pour tous les $X \leq 0,30$ (figure IX. 12). Cette observation semble confirmer que la vitesse d'oxychloruration de la chromite aux environs de 750°C et celle du début de réaction vers 1000°C est contrôlée par la vitesse de chloruration du fer contenu dans la chromite.

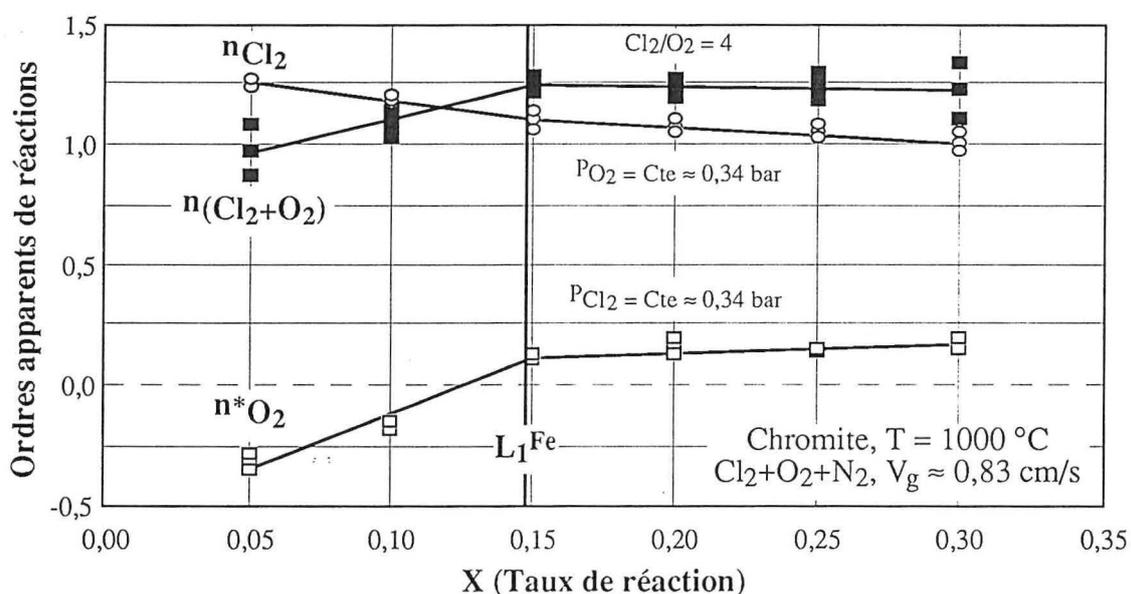
On observe que $n_{\text{Cl}_2} < n_{(\text{Cl}_2+\text{O}_2)}$ et $n_{\text{O}_2} > 0$ pour X compris entre 0,15 et 0,30. Ceci semble indiquer que la vitesse d'oxychloruration de la chromite est régie par la vitesse d'une réaction consommatrice d'oxygène. L'hypothèse de l'oxychloruration du chrome reste la plus plausible. En effet, l'ordre de réaction par rapport à l'oxygène pour l'oxychloruration de l'oxyde de chrome est environ 0,23 à 800°C (figure VIII. 15).

Des ordres apparents par rapport à Cl_2 et à Cl_2+O_2 inférieurs à 1 de l'oxychloruration la chromite pour $X > 0,4$ (figures IX. 16 et IX. 19) peuvent être expliqués par une éventuelle dissociation de Cl_2 en chlore monoatomique. Cependant, un autre phénomène, peu dépendant de la pression des gaz réactifs, peut contrôler l'oxychloruration de ce solide.

IX. 3. 5. Conclusions :

Les résultats de l'oxychloruration de la chromite permettent de formuler les conclusions suivantes :

1. la vitesse de l'oxychloruration de la chromite baisse après un taux de réaction d'environ 0,35. Il semble que la chloruration du fer et chrome constituant FeCr_2O_4 du spinelle est plus facile que celle du magnésium et de chrome constituant MgCr_2O_4 de ce solide. Ceci est probablement à l'origine du changement de la vitesse de chloruration. Ceci a été confirmé par le MEB,



* n_{O_2} est positif pour des pressions d'oxygène allant jusqu'à 0,34-0,41 bar.

Figure IX. 20 : Évolution des ordres apparents en fonction du degré d'avancement de la réaction pour l'oxychloruration de la chromite à 1000°C .

2. le coefficient de la température, en fonction du taux de réaction, subit une augmentation importante pour un taux de réaction $\geq 0,35$. Entre 925 et 1050 °C, ce coefficient passe d'environ 65 à 270 kJ/mol. Ce comportement peut être attribué à la chloruration sélective du constituant de fer et chrome par rapport à celui de magnésium et chrome du spinelle,
3. la chloruration du constituant de fer et chrome du spinelle est caractérisée par une valeur de E_a égale à 151 et 57 kJ/mol en dessous et au-dessus de 825 °C. Alors que l'énergie d'activation de la chloruration du constituant de magnésium et chrome du spinelle est de l'ordre de 262 kJ/mol entre 925 et 1050 °C,
4. La variation du rapport Cl_2/Cl_2+O_2 dans le mélange gazeux influe sur la vitesse de l'oxychloruration de chromite. Cette influence est fonction du degré d'avancement de la réaction. Pour des taux de réaction $\leq 0,1$ et $> 0,4$, la vitesse augmente en fonction de la pression partielle du chlore dans le mélange gazeux. Par contre, pour des degrés de réaction $\leq 0,3$, la vitesse de réaction passe par un maximum en fonction de la teneur du chlore dans les gaz. Ce maximum correspond à un rapport Cl_2/Cl_2+O_2 égale à 0,8 ($Cl_2/O_2 = 4$). Ceci est le rapport stoechiométrique pour la formation d'oxychlorure de chrome,
5. les ordres de réaction d'oxychloruration par rapport de Cl_2 , O_2 et Cl_2+O_2 sont environ 1,05, 0,15 et 1,25, respectivement. L'ordre global par rapport à Cl_2+O_2 est proche de la somme algébrique des ordres partiels.

IX. 4. Effet de la température sur la chloruration de la chromite par Cl_2 :

Comme déjà observé dans la figure IX. 13 A, la courbe de P.P. de chloruration de la chromite par Cl_2 à 1000 °C subit une cassure à $X \approx 0,15$. Afin d'obtenir plus d'informations sur le mécanisme de la chloruration de la chromite on a étudié l'effet de la température sur la chloruration de ce solide. La chloruration de la chromite par Cl_2 pur est effectuée entre 900 et 1040 °C en utilisant un débit de 60 l/h ($V_g \approx 0,83$ cm/s).

La figure IX. 21. A trace l'évolution des pertes de poids d'échantillon en fonction du temps au cours de la chloruration de la chromite par le chlore pour $X \leq 0,35$. L'ensemble des isothermes obtenues est donné dans la figure IX. 21 B. Comme le montre la figure IX. 21 A, l'allure des courbes change à environ 15 % de perte de poids pour toutes les isothermes obtenues. Ceci peut probablement traduire la chloruration du fer de la chromite (L_1Fe).

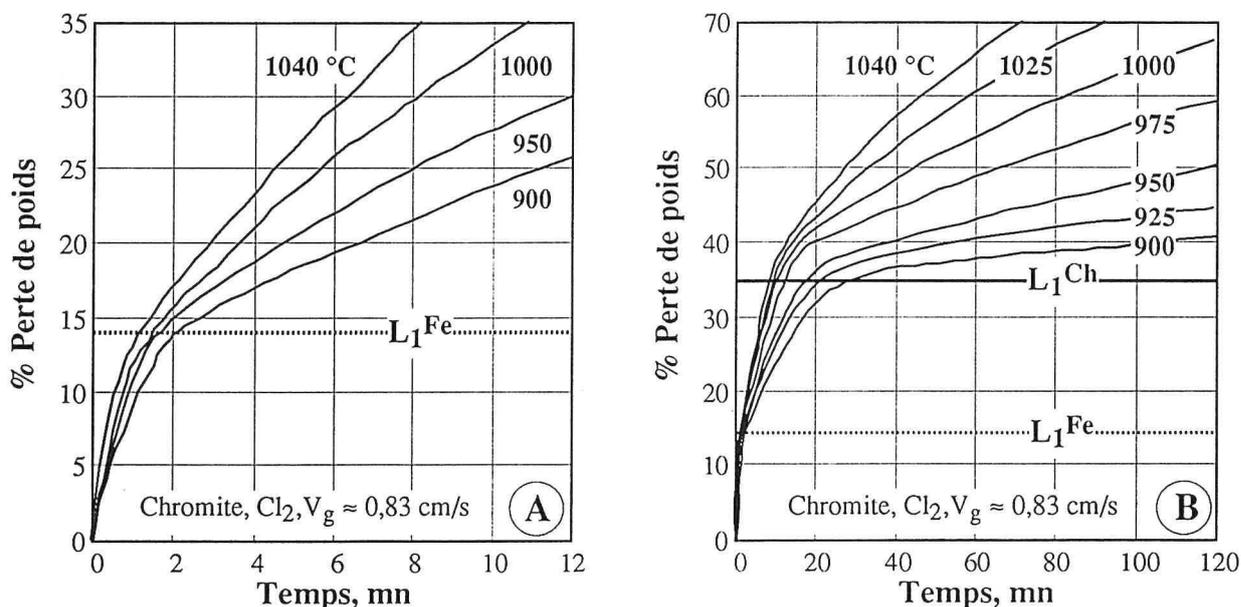


Figure IX. 21 : Effet de la température sur la chloruration de la chromite par Cl_2 .

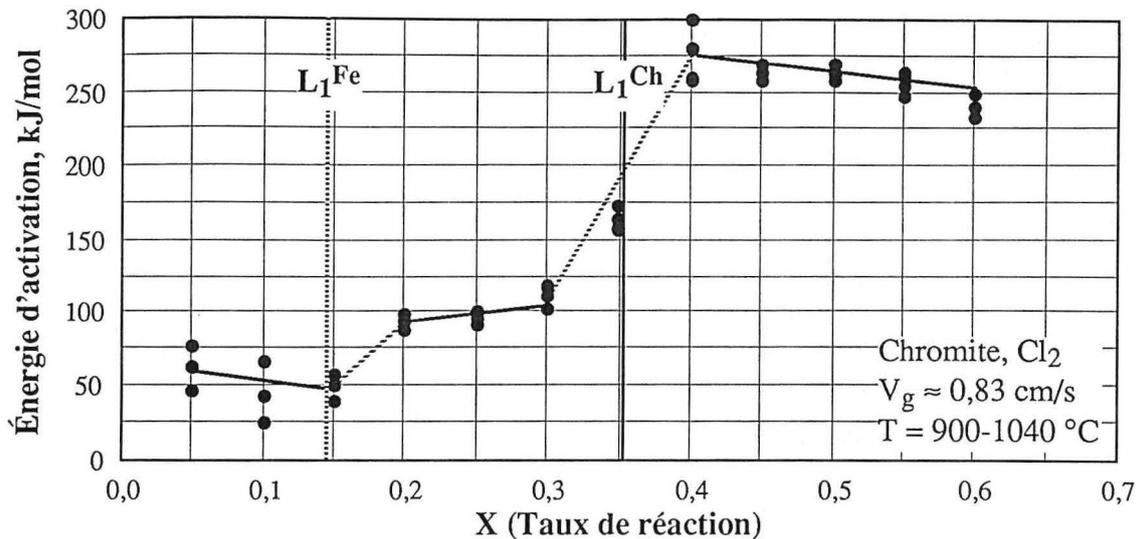
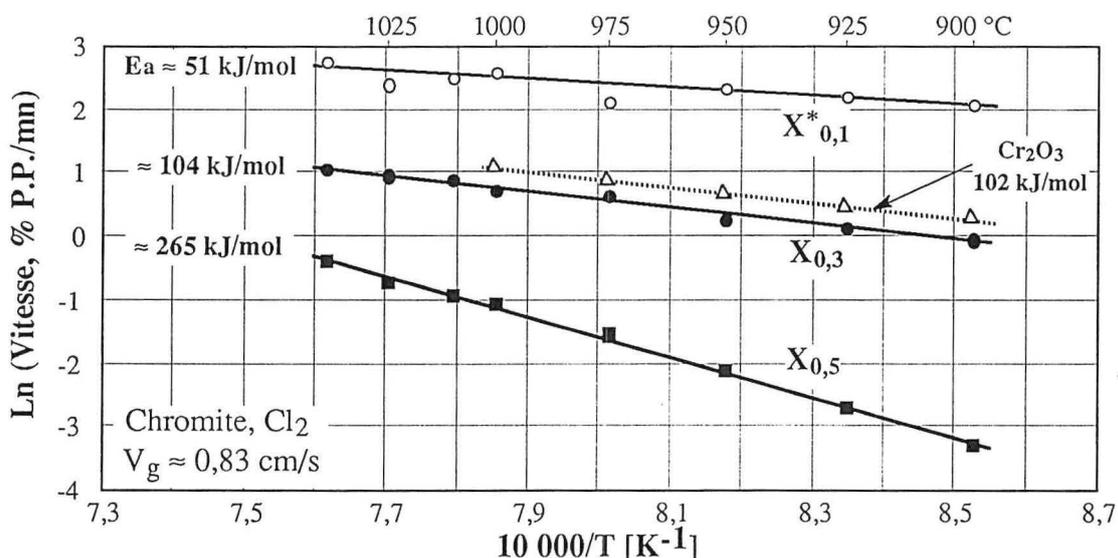


Figure IX. 22 : Évolution de l'énergie d'activation apparente en fonction du taux de réaction pour la chloruration de la chromite.

Un autre changement d'allure des courbes est observé à environ 35 % de P.P. (figure IX. 21 B). Tout comme dans le cas d'oxychloruration, la chloruration de la chromite semble s'effectuer avec des cinétiques différentes en fonction du taux de réaction.

La figure IX. 22 trace l'évolution de l'énergie d'activation apparente en fonction du taux de réaction entre 900 et 1040 °C. On observe que le début de réaction ($X \leq 0,15$) est caractérisé par des valeurs de E_a d'environ 50 kJ/mol. Par contre, l'énergie d'activation augmente à environ 100 kJ/mol pour $0,15 < X < 0,30$. On a observé que la tendance est inverse dans le cas de l'oxychloruration de la chromite (figure IX. 6). Des énergies d'activation apparentes supérieures à 250 kJ/mol ont été obtenues pour les taux de réaction supérieurs à 0,4.

Un exemple des diagrammes d'Arrhenius pour des taux de réaction compris entre 0,0 et 0,1, 0,2 et 0,3 et 0,4 et 0,5 est donné dans la figure IX. 23. Cette figure contient également le diagramme d'Arrhenius de chloruration de Cr_2O_3 par Cl_2 entre 900 et 1000 °C.



$X_{0,1}$, $X_{0,3}$, $X_{0,5}$: Taux de réaction compris entre 0,0 et 0,1, 0,2 et 0,3 & 0,4 et 0,5, respectivement.

Figure IX. 23 : Diagramme d'Arrhenius de chloruration de la chromite.

Une énergie d'activation apparente de 51 ± 14 kJ/mol est calculée pour un taux de réaction compris entre 0,0 et 0,1 ($X_{0,1}$). Cette valeur de l'énergie d'activation, corrélée avec la teneur des oxydes de fer et avec l'allure des courbes d'ATG (figure IX. 21 A), peut être attribuée à la chloruration du fer contenu dans la chromite.

Pour $X_{0,3}$ l'énergie d'activation augmente à 104 ± 5 kJ/mol. L'énergie d'activation de chloruration de Cr_2O_3 entre 900 et 1000 °C est de 102 ± 4 kJ/mol. Ainsi, il est probable que la chloruration du chrome s'effectue essentiellement entre $X = 0,2$ et $X = 0,3$. Ces observations semblent indiquer que le début du processus repose sur la réaction du fer de la chromite avec le chlore ($X_{0,1}$) suivi par la chloruration du chrome ($X_{0,3}$).

La valeur d'énergie d'activation obtenue pour $X_{0,5}$ est de 265 ± 5 kJ/mol. Une valeur proche de celle-ci a été obtenue pour l'oxychloruration de la chromite entre 925 et 1050 °C (262 kJ/mol, figure IX. 7). Ceci tend à montrer que les mêmes phénomènes contrôlent le processus de chloruration et d'oxychloruration de la chromite dans cette gamme de degré d'avancement de la réaction.

Ces résultats montrent que le fer contenu dans la chromite se chlorure sélectivement. D'autre part l'énergie d'activation apparente augmente en fonction du degré de chloruration. Elle est égale à 51, 104 et 265 kJ/mol pour les taux de réaction $\leq 0,1$, de 0,2 à 0,3 et de 0,4 à 0,5, respectivement. Ceci suggère que les différents constituants de spinelle soient chlorurés successivement.

IX. 5. Cinétique de carbochloruration de la chromite par Cl_2+CO :

IX. 5. 1. Effet du débit des gaz :

Il a été étudié à 1000 °C en utilisant un mélange gazeux équimolaire de Cl_2+CO . Quelques isothermes de la carbochloruration sont groupées dans la figure IX. 24 A. La figure IX. 24 B donne l'évolution de la vitesse initiale de réaction en fonction du débit des gaz. On observe que pour des débits supérieurs à 60 l/h, la vitesse de la carbochloruration en fonction de débit de gaz est constante. Un débit de 80 l/h ($V_g \approx 1,10$ cm/s) a donc été employé pour atténuer les effets des transferts de masse lors de la détermination des paramètres cinétiques de la carbochloruration de la chromite.

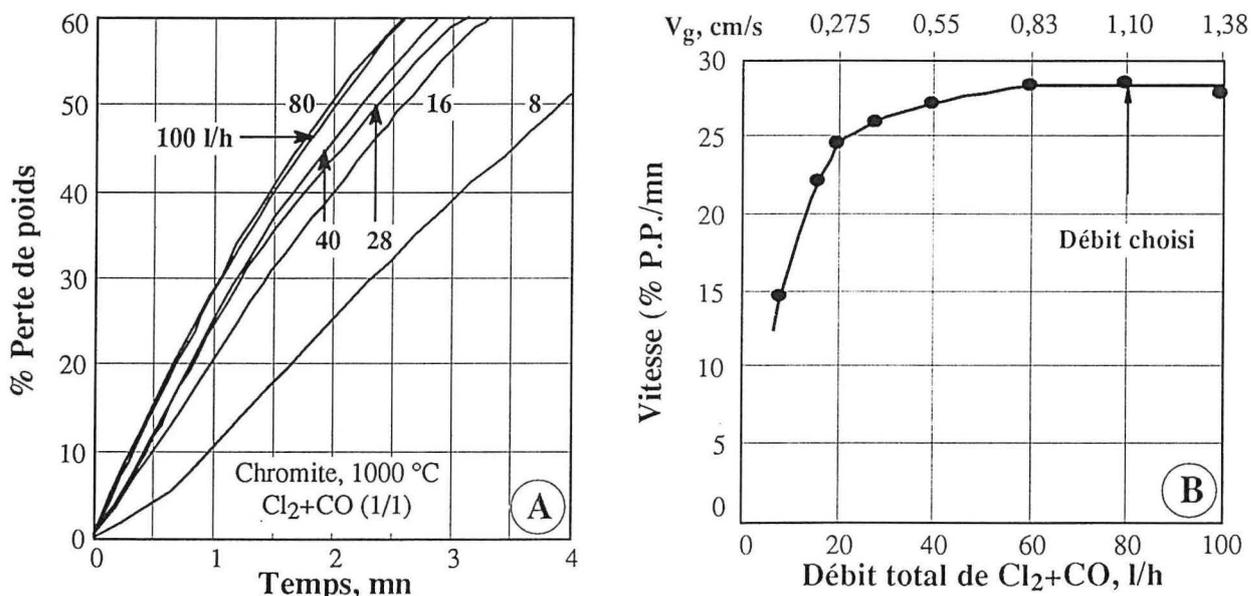


Figure IX. 24 : Isothermes de la carbochloruration de la chromite à 1000 °C pour différents débits des gaz (A) et l'effet du débit sur la vitesse de réaction (B).

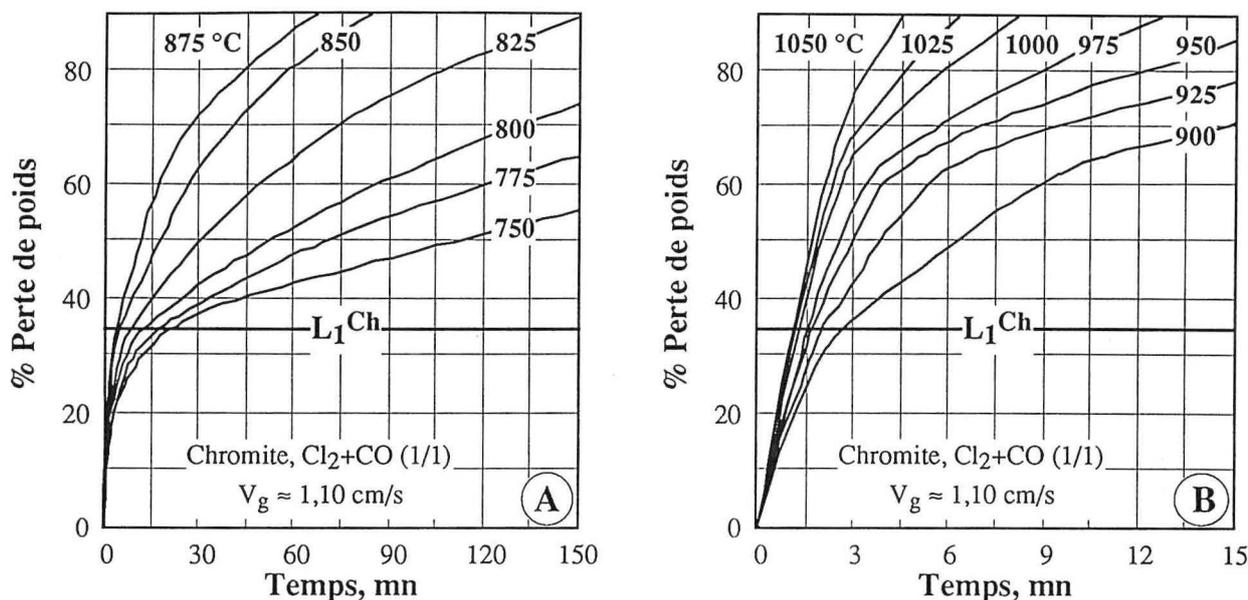


Figure IX. 25 : Isothermes de la carbochloruration de la chromite par Cl_2+CO entre 750 et 875 °C (A) et entre 900 et 1050 °C (B).

IX. 5. 2. Effet de la température :

Afin de déterminer l'effet de la température sur la carbochloruration de la chromite, des traitements en isothermes par Cl_2+CO ont été réalisés entre 750 et 1050 °C. Ces isothermes sont groupées dans la figure IX. 25 A et B correspondant aux températures de 750 à 875 °C et de 900 à 1050 °C, respectivement.

La carbochloruration de la chromite est très rapide par rapport à l'oxychloruration. A titre de comparaison, à 1000 °C, un temps de 7 minutes est suffisant pour atteindre un taux de réaction de 85 % dans le cas de carbochloruration, alors qu'il faut plus de 21 heures pour atteindre le même taux de réaction dans le cas d'oxychloruration.

Comme le montre la figure IX. 25 A et B, le phénomène de changement de la vitesse de réaction déjà observé pour l'oxychloruration et la chloruration est aussi observé dans le cas de la carbochloruration. Cependant, ce phénomène est peu marqué dans ce dernier cas. Par exemple, à 925 °C, le rapport de la vitesse pour $X_{0,1}$ sur la vitesse pour $X_{0,5}$ est d'environ 320 pour l'oxychloruration contre ≈ 2 pour la carbochloruration.

La présence du magnésium dans la chromite complique le processus de carbochloruration. Il peut être chloruré, mais il est possible qu'il demeure partiellement dans le résidu sous forme de $\text{MgCl}_2(l)$ (P.f. = 714 °C) et par conséquent les pertes de poids de l'échantillon aux différentes températures n'expriment pas de la même manière le taux de réaction. Pour cette raison, il semble prudent de considérer la perte de poids et non le taux de réaction pour caractériser l'évolution de la réaction. Ainsi, les diagrammes d'Arrhenius sont établis pour des pertes de poids de réaction comprises entre 0 et 10, 20 à 30 et 40 à 50. La figure IX. 26 trace ces diagrammes dans la plage de températures de 750 à 1050 °C.

Une énergie d'activation apparente de $41 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ a été obtenue pour une perte de poids comprise entre 0 et 10 %. Il convient de souligner qu'une énergie d'activation d'environ 53 kJ/mol a été calculée pour la carbochloruration de Fe_2O_3 (FeO) au-dessous de 550 °C (figure 12. 3 A de l'annexe 12). Bien que les énergies d'activation aient été calculées à des températures différentes, il semble que la chloruration du fer contenu dans la chromite se produit au début de la réaction de carbochloruration.

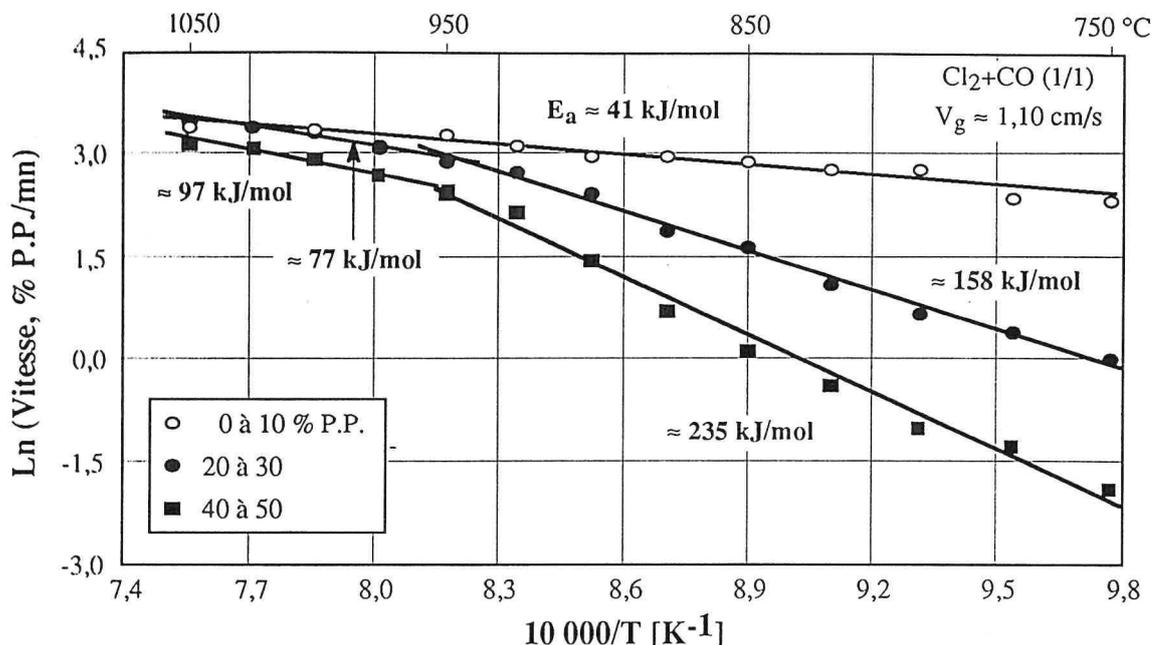


Figure IX. 26 : Diagrammes d'Arrhenius de la carbochloruration de la chromite.

Les énergies d'activation pour une perte de poids comprise 20 et 30 % sont de 158 ± 6 et 77 ± 11 kJ/mol pour les intervalles de températures de 750 à 950 et de 950 à 1050 °C. Il est possible que la réaction chimique contrôle le processus au-dessous de 950 °C, tandis qu'un régime mixte contrôle la vitesse de réaction au-dessus de 950 °C. Les valeurs de E_a , pour P.P. comprise entre 40 et 50 %, sont de 235 ± 10 et 97 ± 9 kJ/mol à des températures inférieures et supérieures à 950 °C, respectivement. Il est probable que la présence de $MgCl_2$ soit responsable d'une valeur si élevée d'énergie d'activation au-dessous de 950 °C. Le chlorure de magnésium possède une pression de vapeur faible au-dessous de 850 °C (figure V. 8). Ainsi, $MgCl_2$ formé demeure (partiellement) dans le résidu de chloruration et par conséquent la perte de poids observée est inférieure au taux de réaction pour des températures inférieures au moins à 900 °C. Entre 950 et 1050 °C, la carbochloruration procède avec une énergie d'activation ≈ 98 kJ/mol. La réaction chimique et la diffusion semblent contrôler le processus dans cette gamme de températures.

IX. 5. 3. Effet de la pression de Cl_2+CO :

L'étude de l'effet de $P(Cl_2+CO)$ sur la carbochloruration de la chromite est faite à 1000 °C en utilisant un mélange Cl_2+CO+N_2 de 80 l/h ayant un rapport volumique $Cl_2/CO = 1$. L'évolution des pertes de poids d'échantillon en fonction du temps pour des pressions de Cl_2+CO allant de 0,152 à 1,013 bar est tracée dans la figure IX. 27 A.

L'effet de la pression partielle sur la vitesse de réaction, pour des pertes de poids de 0 à 10, 20 à 30 et 40 à 50 %, est illustré par la figure IX. 27 B. Des ordres apparents de réaction de 0,95, 1,38 et 1,47, pour ces degrés d'avancement respectifs, ont été obtenus. On observe que l'ordre de réaction par rapport à Cl_2+CO croît avec le taux de réaction. Une telle évolution peut indiquer soit que l'on passe d'un processus affecté par la diffusion à un processus chimiquement contrôlé, soit un changement des espèces réagissantes.

IX. 5. 4. Effet du rapport $Cl_2/(Cl_2+CO)$:

Il a été étudié à 1000 °C en utilisant un mélange Cl_2+CO (80 l/h) et en variant la teneur de chlore de 10 à 90 %. Les isothermes pour des teneurs de Cl_2 de 10 à 50 et de 60 à 90 % sont tracées dans la figure IX. 28 A et B, respectivement.

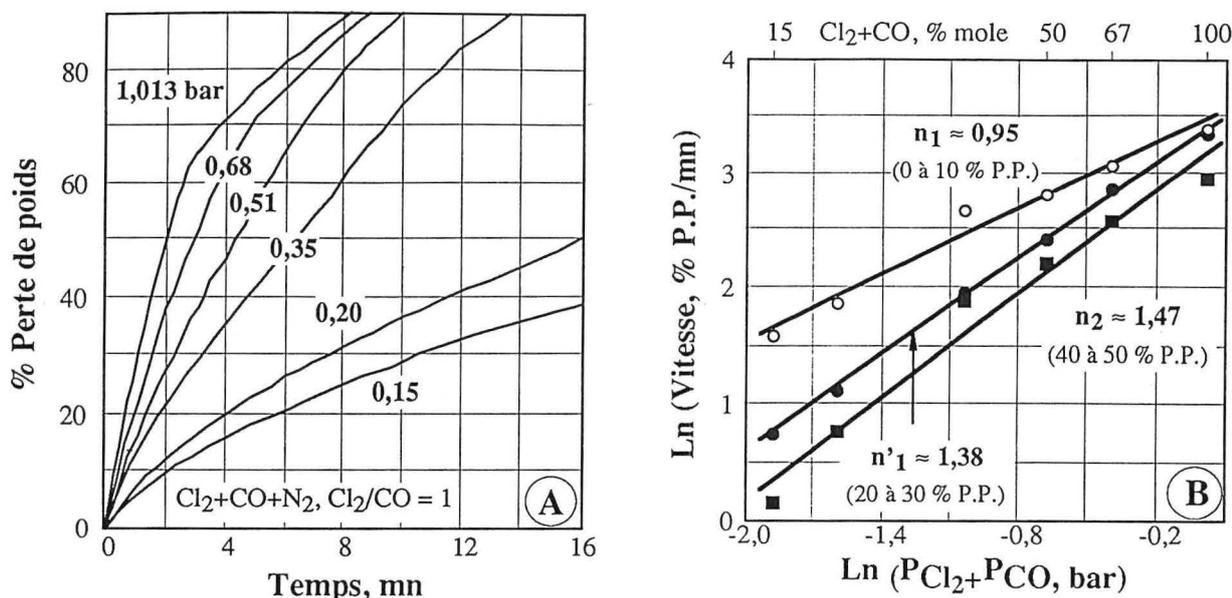


Figure IX. 27 : Isothermes de la carbochloruration de la chromite à 1000 °C pour différentes $P(\text{Cl}_2+\text{CO})$ (A) et ordres apparents de réaction par rapport à Cl_2+CO (B).

L'influence équimolaire de Cl_2 et CO sur la vitesse de la carbochloruration de la chromite est claire sur la figure IX. 28 C, et ce pour tous les degrés d'avancement. La vitesse maximale est obtenue pour le mélange chlorurant ayant un rapport Cl_2/CO égale à 1.

IX. 5. 5. Conclusions :

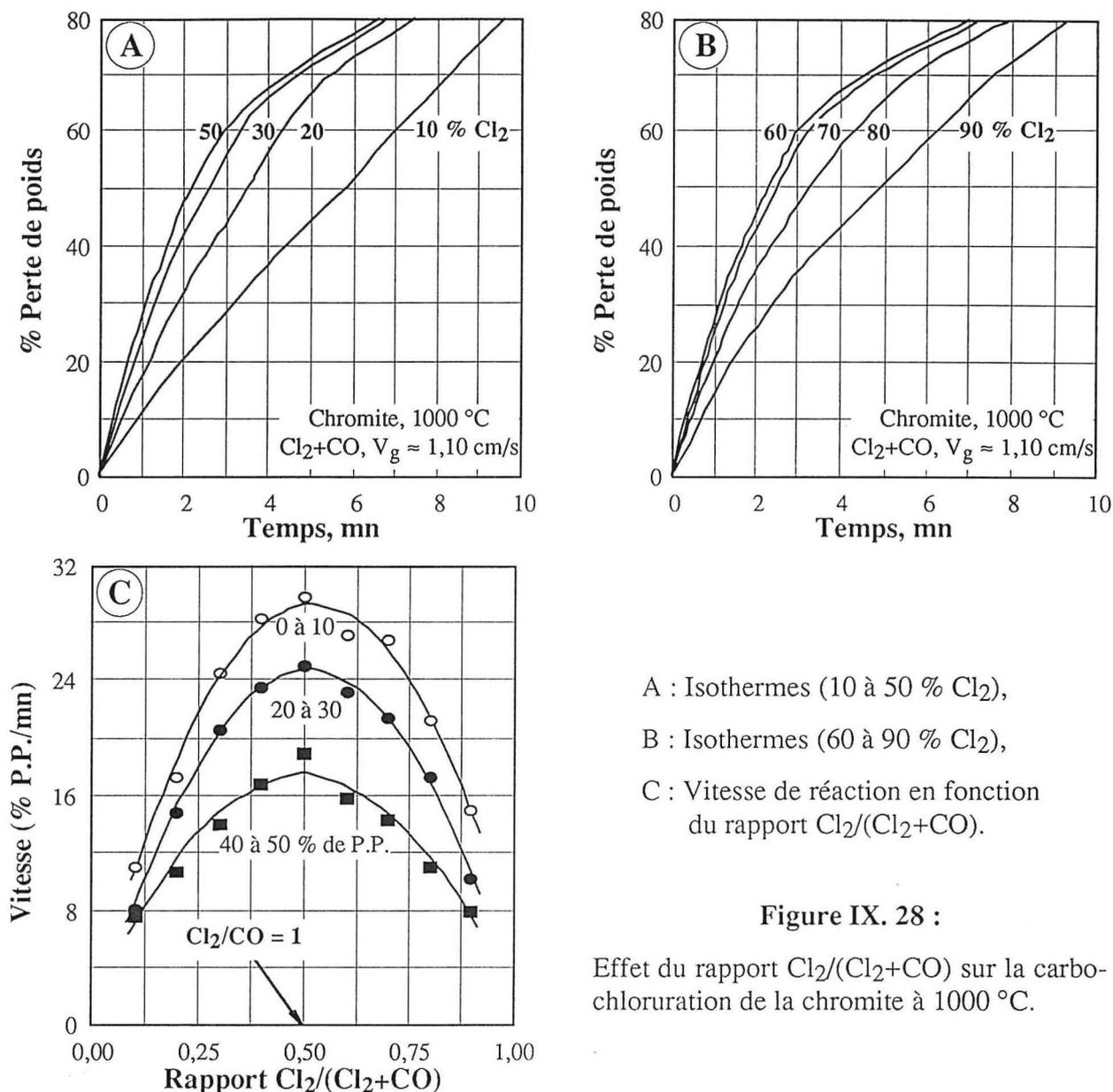
Les résultats de la carbochloruration de la chromite suggèrent les points suivants :

1. la cinétique de la carbochloruration de la chromite est plus rapide que celles de sa chloruration et de son oxychloruration,
2. entre 750 et 950 °C, l'énergie d'activation de la carbochloruration de la chromite augmente en fonction de la perte de poids. Elle est de 41, 158 et 235 kJ/mol pour des P.P. ≤ 10 , de 20 à 30 et de 40 à 50 %, respectivement. A des températures voisines de 1050 °C, l'énergie d'activation apparente est indépendante de la perte de poids,
3. l'ordre de réaction par rapport à Cl_2+CO à 1000 °C est fonction de la perte de poids. Il est égal à 0,95, 1,38 et 1,47 pour des P.P. ≤ 10 , de 20 à 30 et de 40 à 50 %, respectivement,
4. à 1000 °C, la vitesse de carbochloruration est maximale pour un mélange de Cl_2+CO ayant un rapport de Cl_2/CO égal à 1.

IX. 6. Comparaison de la chloruration de la chromite par différents mélanges gazeux :

Les isothermes de la chloruration de la chromite par différents mélanges gazeux à 925 °C pour des P.P. allant jusqu'à 35 et 100 % sont groupées dans la figure IX. 29 A et B, respectivement. On observe sur la figure IX. 29 A que le temps nécessaire pour atteindre 35 % de P.P. est environ 2 minutes dans le cas de la carbochloruration et dépasse 20 minutes en utilisant Cl_2 et/ou Cl_2+O_2 . Ceci montre l'influence du réducteur sur la réaction de la chromite avec le chlore. D'autre part, la cassure de la courbe de chloruration à environ 15 % de P.P. semble indiquer que deux constituants de la chromite se chlorurent différemment. La perte de poids calculée pour la chloruration du fer de la chromite coïncide bien avec la perte de poids expérimentale. Pour des P.P. > 35 % (figure IX. 29 B), le rôle de la pression d'oxygène devient plus important.

La figure IX. 30 A et B trace les isothermes de chloruration de la chromite à 1025 °C par Cl_2+CO , Cl_2 et Cl_2+O_2 pour des pertes de poids allant jusqu'à 100 %. On voit que la différence entre les courbes de P.P. jusqu'à 35 % en utilisant Cl_2 et Cl_2+O_2 est faible. Le même phénomène a été



A : Isothermes (10 à 50 % Cl₂),
 B : Isothermes (60 à 90 % Cl₂),
 C : Vitesse de réaction en fonction
 du rapport Cl₂/(Cl₂+CO).

Figure IX. 28 :

Effet du rapport Cl₂/(Cl₂+CO) sur la carbo-chloruration de la chromite à 1000 °C.

observé durant la chloruration et l'oxychloruration de Cr₂O₃. Ainsi, la différence entre la vitesse d'oxychloruration et de chloruration de Cr₂O₃ baisse en passant de 900 à 1000 °C (figure VIII. 20). Ceci semble indiquer que la chloruration du chrome peut avoir lieu pour des pertes de poids comprises entre 15 et 35 %.

La figure IX. 31 compare les énergies d'activation de chloruration de la chromite par différents mélanges gazeux. La comparaison est effectuée pour des pertes de poids de 0 à 10, 20 à 30 et 40 à 50 %. Comme le montre la figure IX. 31 A, l'énergie d'activation calculée pour une perte de poids de 0 à 10 % augmente avec l'augmentation de la pression d'oxygène.

Pour des pertes de poids compris entre 20 et 30 %, l'énergie d'activation de la chloruration par Cl₂ est supérieure à celle d'oxychloruration, tandis que les vitesses de réaction sont inverses. La chloruration de Cr₂O₃ par Cl₂+N₂ et Cl₂+O₂ donne lieu à la même observation (figure VIII. 20). De nouveau, ces similitudes semblent indiquer que la chloruration du chrome de la chromite se produit après un taux de réaction de 15 %.

La chloruration de la chromite par les trois mélanges gazeux pour des pertes de poids supérieures à 40 % est caractérisée par des énergies d'activation apparentes assez élevées.

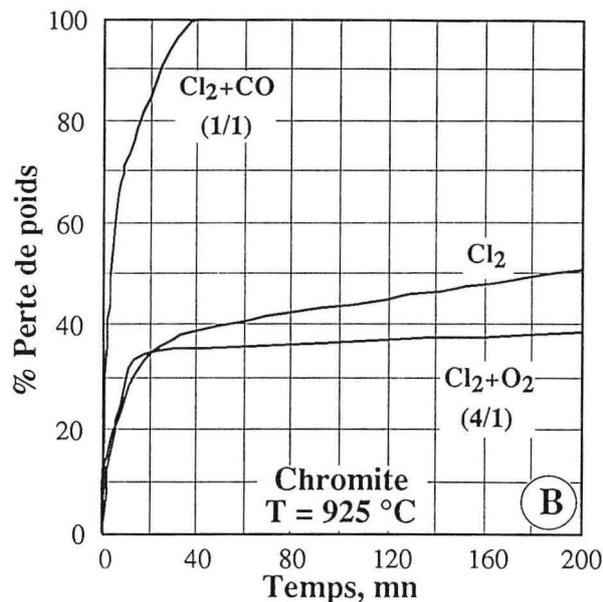
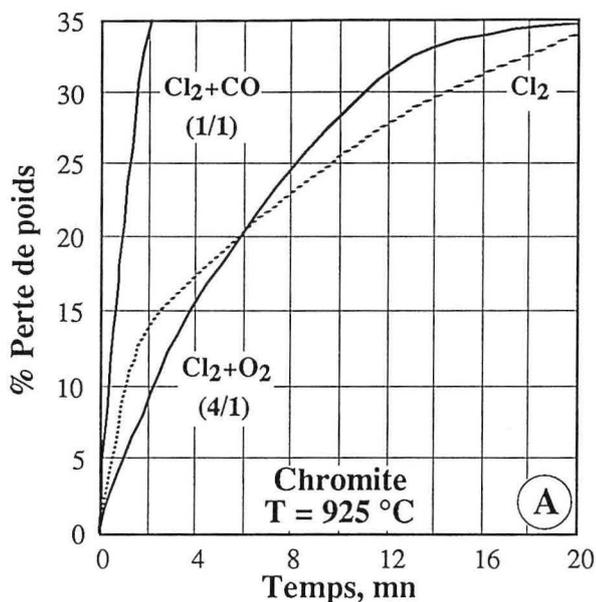


Figure IX. 29 : Isothermes de chloruration de la chromite à 925 °C par différents mélanges gazeux.

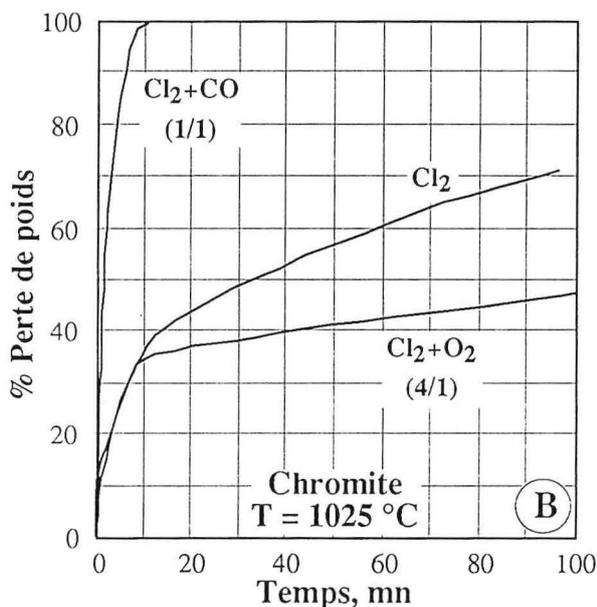
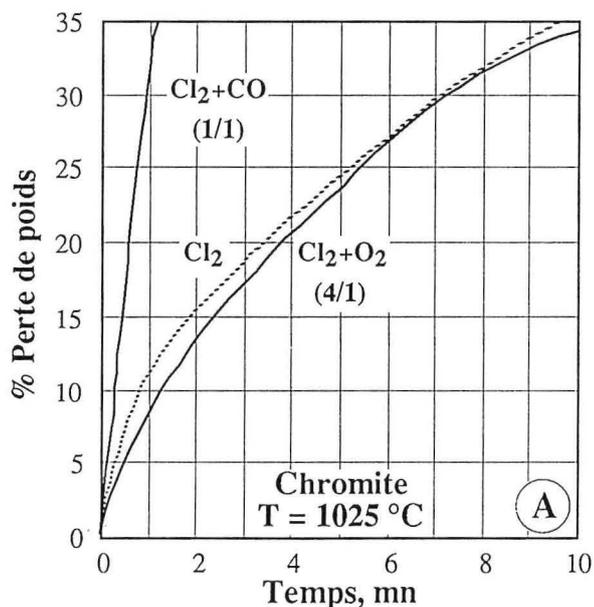
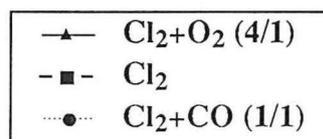
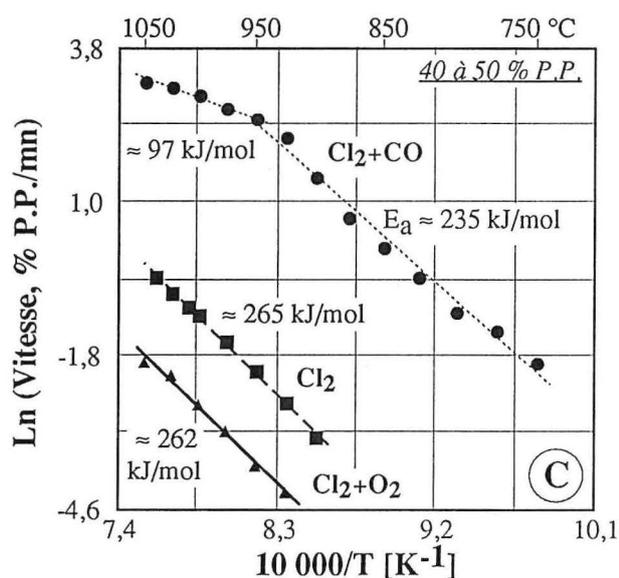
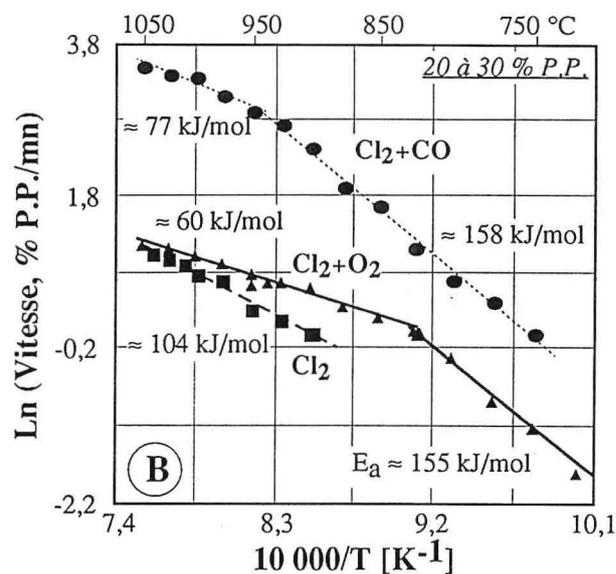
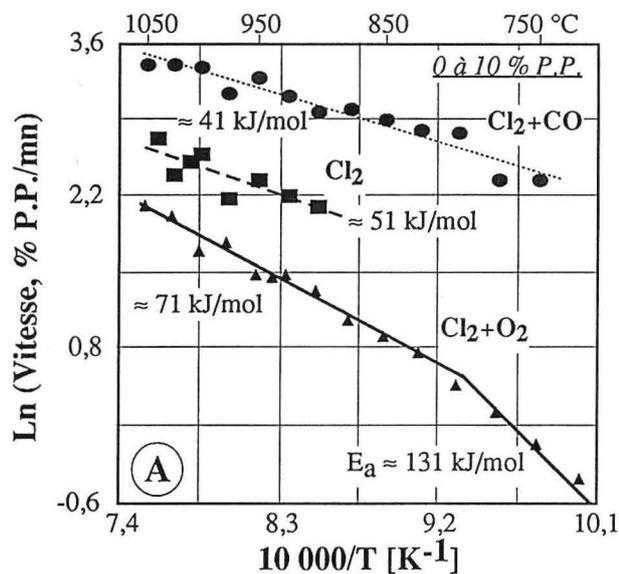


Figure IX. 30 : Isothermes de chloruration de la chromite à 1025 °C par différents mélanges gazeux.

La chloruration et l'oxychloruration procèdent presque avec la même énergie d'activation au-dessus de 900 °C. La valeur assez élevée d'énergie d'activation semble indiquer que la vitesse de réaction puisse être contrôlée par un autre phénomène que la réaction chimique. Il a été montré que le taux de réaction de la chromite avec Cl_2+O_2 à 1000 °C, pour X compris entre 0,4 et 0,5, est peu dépendant de la pression de Cl_2 , O_2 et de Cl_2+O_2 (figures IX. 16, IX. 17 et IX. 19, respectivement). Comme l'ordre de réaction par rapport à Cl_2 est environ 0,43, il est possible que des étapes intermédiaires, incluant la dissociation de Cl_2 en Cl , contrôlent la chloruration et l'oxychloruration de la chromite pour un taux de réaction supérieur à 0,4.

Le résidu d'oxychloruration de la chromite (125 à 180 μm) à 1050 °C, correspondant à un degré d'avancement de réaction de 0,6, a été analysé par MEB. La figure IX. 32 montre les aspects morphologiques et les analyses semi-quantitatives d'une particule de ce résidu. La configuration aciculaire suggère que la réaction se déroule le long des défauts cristallins.



A : 0 à 10 % de P.P.

B : 20 à 30 % de P.P.

C : 40 à 50 % de P.P.

Figure IX. 31 :

Diagrammes d'Arrhenius de chloruration de la chromite par différents mélanges gazeux.

Comme mentionné plus haut, l'énergie d'activation apparente est de l'ordre de 260 kJ/mol. Par ailleurs, la figure IX. 32 montre qu'il existe un gradient de concentration du chrome entre les zones sombres et les zones claires. Ceci suggère que la vitesse de l'oxychloruration de la chromite soit contrôlée par la diffusion du chrome dans la chromite vers les zones de réaction. Ceci semble être confirmé par la formulation mathématique illustrée par la figure IX. 33.

Les différentes relations cinétiques mentionnées au chapitre V (équations V. 66 à V. 70) ont été testées pour formuler l'avancement de la réaction dans les cas de l'oxychloruration et de la chloruration de la chromite entre 950 et 1050 °C. La progression de la réaction en fonction du temps exprimée par la formule $X+(1-X)\ln(1-X)$ est tracée dans la figure IX. 33 A et B respectivement pour l'oxychloruration et la chloruration. La relation est valable pour un taux de réaction compris entre 0,4 et 0,7. Rappelons que cette relation décrit un processus contrôlé par la diffusion à travers les pores dans le cas d'une réaction des solides poreux, ou bien non poreux avec formation de produits solides poreux pour des particules ayant une forme de cylindres longs. En effet, la forme des zones claires et sombres de la photo de la figure IX. 32 tend à confirmer la validité de la formulation mathématique citée plus haut. Il est possible que la diffusion à l'état solide obéisse à la même formulation.

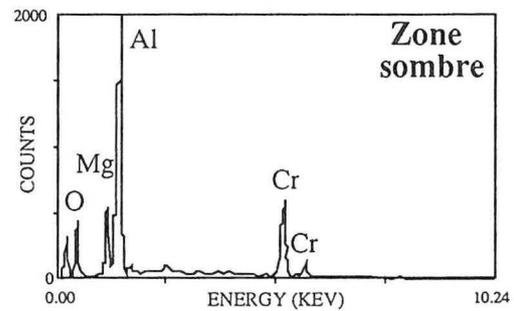
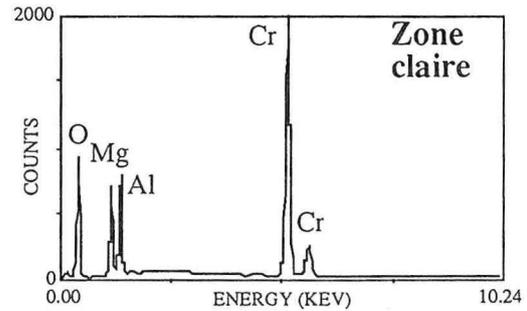
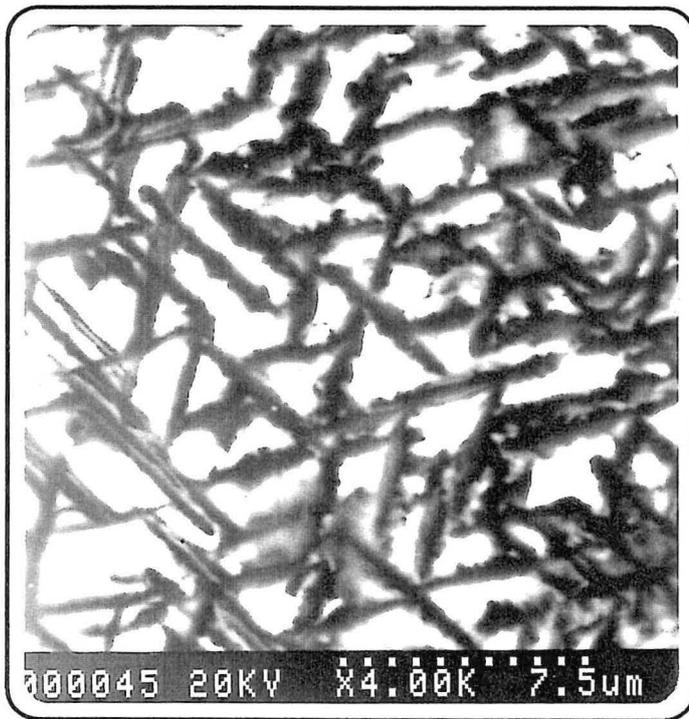


Figure IX. 32 : Aspects morphologiques et analyses semi-quantitatives (MEB) du résidu d'oxychloruration de la chromite à 1050 °C (X = 0,6).

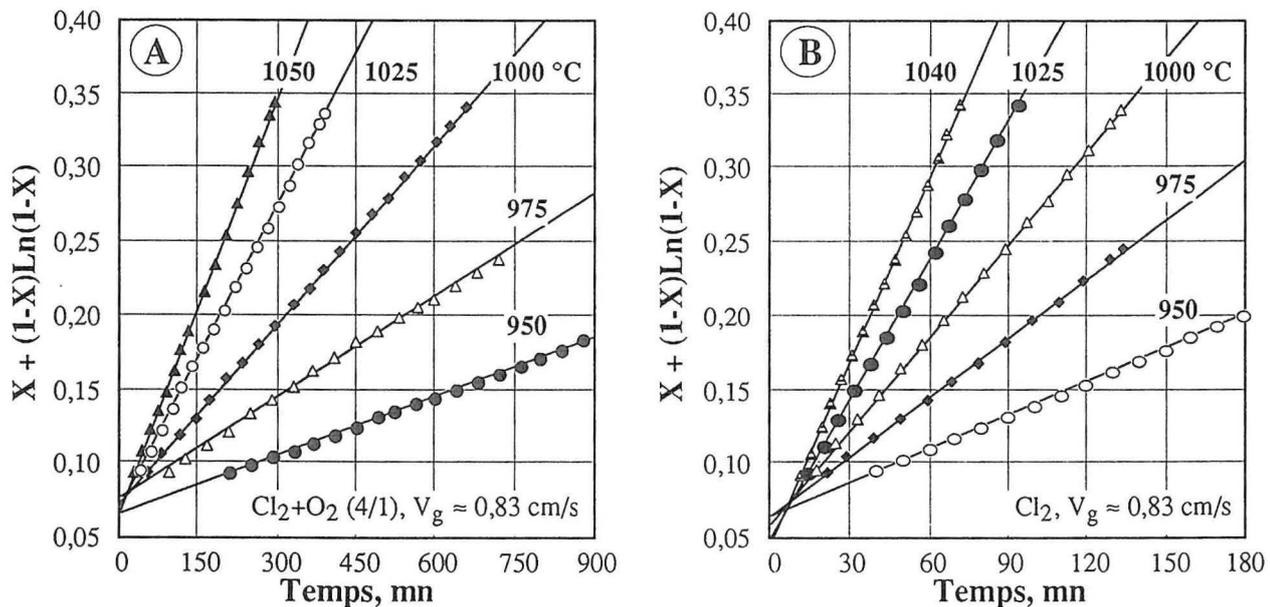


Figure IX. 33 : Formulation d'avancement de réaction d'oxychloruration (A) et de chloruration (B) de la chromite d'après l'équation $X + (1-X)\text{Ln}(1-X) = kt$ (X = 0,4 à 0,7).

IX. 6. 1. Conclusions :

La comparaison des résultats de l'étude cinétique effectuée sur la chloruration de la chromite par différents mélanges gazeux permet de formuler les conclusions suivantes :

1. les vitesses des réactions de la chromite avec différents mélanges chlorurants varient en fonction du degré d'avancement de la réaction à une température donnée,
2. la carbochloruration de la chromite est plus rapide que la chloruration et l'oxychloruration. Ceci est amplifié pour des taux de réaction supérieurs à 0,4,

3. les vitesses de chloruration et d'oxychloruration de la chromite sont proches pour des taux de réaction allant jusqu'à 0,35. Pour des taux de réaction supérieurs à 0,4, l'oxychloruration de ce solide est plus lente que sa chloruration,
4. l'influence de la température sur la vitesse de réaction change avec le taux de réaction. Le coefficient de la température augmente avec la pression d'oxygène pour des taux de réaction allant jusqu'à 0,1. L'influence de la température sur la vitesse d'oxychloruration de la chromite, pour un taux de réaction de 0,2 à 0,3, est faible au-dessus de 825 °C,
5. les vitesses de chloruration et d'oxychloruration de la chromite, pour des taux de réaction supérieurs à 0,4, sont fortement dépendantes de la température ce qui se traduit par une énergie d'activation d'environ 260 kJ/mol.

CHAPITRE X

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

X. 1. Chloruration sélective des concentrés de chalcoppyrite :

Deux concentrés de chalcoppyrite ont été chlorurés entre 25 et 750 °C par un mélange gazeux de chlore et azote. Les résultats montrent que :

1. les concentrés de sulfures réagissent avec le chlore dès la température ambiante. Cependant, la réactivité de ces solides devient plus importante à des températures supérieures à 150 °C. La chloruration conduit à la formation de CuCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 , PbCl_2 et de chlorures de soufre comme produits finaux du traitement. La chloruration des sulfures est exothermique. Le niveau de cette exothermicité dépend de la composition chimique du concentré de sulfures et de la teneur en chlore dans le mélange gazeux,
2. à partir de 275 °C, la quasi totalité des sulfures est chlorurée et les chlorures de fer et de soufre ainsi formés sont volatilisés. Les chlorures des métaux de valeur (CuCl_2 , PbCl_2 et ZnCl_2) sont essentiellement concentrés dans les résidus de chloruration. Les conditions optimales pour la chloruration sélective du concentré pauvre 'CP', au cours de nos essais, sont : $T \approx 300$ °C, $\% \text{Cl}_2 \approx 30$, $V_g \approx 0,8$ cm/s, temps de réaction d'environ 1 h. Pour le concentré riche 'CR', ces conditions sont : $T \approx 300$ °C, $\% \text{Cl}_2 \geq 40$, $V_g \approx 0,8$ cm/s et un temps de réaction d'environ 2 h. Le temps de réaction pour la chloruration du CR est plus grand que celui du CP à cause de l'agglomération des grains du concentré riche,
3. plus de 95 % du cuivre, contenu dans le concentré, se trouve dans le résidu de chloruration des deux concentrés à 300 °C sous forme de CuCl_2 soluble dans l'eau. Le reste de cuivre est transporté chimiquement dans les condensats. Ceci est dû à la formation des chlorures binaires gazeux entre les chlorures de cuivre et de fer. La volatilisation de CuCl_2 , ZnCl_2 , et PbCl_2 commence à 400, 450 et 500 °C, respectivement. La décomposition de CuCl_2 en CuCl est observée au-dessus de 550 °C,
4. la vitesse de chloruration du concentré pauvre jusqu'à 240 °C est peu dépendante de la température. A des températures supérieures à 250 °C, le coefficient de la température est de l'ordre de 94 kJ/mol. La chloruration du concentré riche est peu dépendante de la température. Il semble que l'agglomération des grains soit à l'origine des faibles valeurs d'énergie d'activation obtenues. Il est probable que les phénomènes de diffusion et/ou d'absorption contrôlent la chloruration du CR aux températures voisines de 300 °C.

Ces résultats suggèrent le schéma de procédé simplifié et résumé dans la figure X. 1. Selon ce schéma, le concentré de chalcoppyrite est chloruré dans un lit fixe entre 275 et 325 °C pour une durée d'environ 1 à 2 h. Cette durée est fonction de la composition initiale du concentré. Les gaz sortant du réacteur sont composés essentiellement des chlorures de fer et de soufre. Ils sont refroidis afin de condenser le chlorure ferrique. Le chlorure de soufre obtenu peut être utilisé pour la chloruration du concentré de chalcoppyrite dans un deuxième réacteur produisant les chlorures des métaux et le soufre élémentaire.

Le résidu de ce traitement est lixivié par de l'eau légèrement acidifiée afin de solubiliser les chlorures de cuivre, plomb et zinc à des températures de l'ordre de 80 °C. L'ensemble est filtré afin de séparer la solution de la gangue. Cette dernière est essentiellement composée de la silice et/ou de silicoaluminates et semble être inoffensive pour l'environnement.

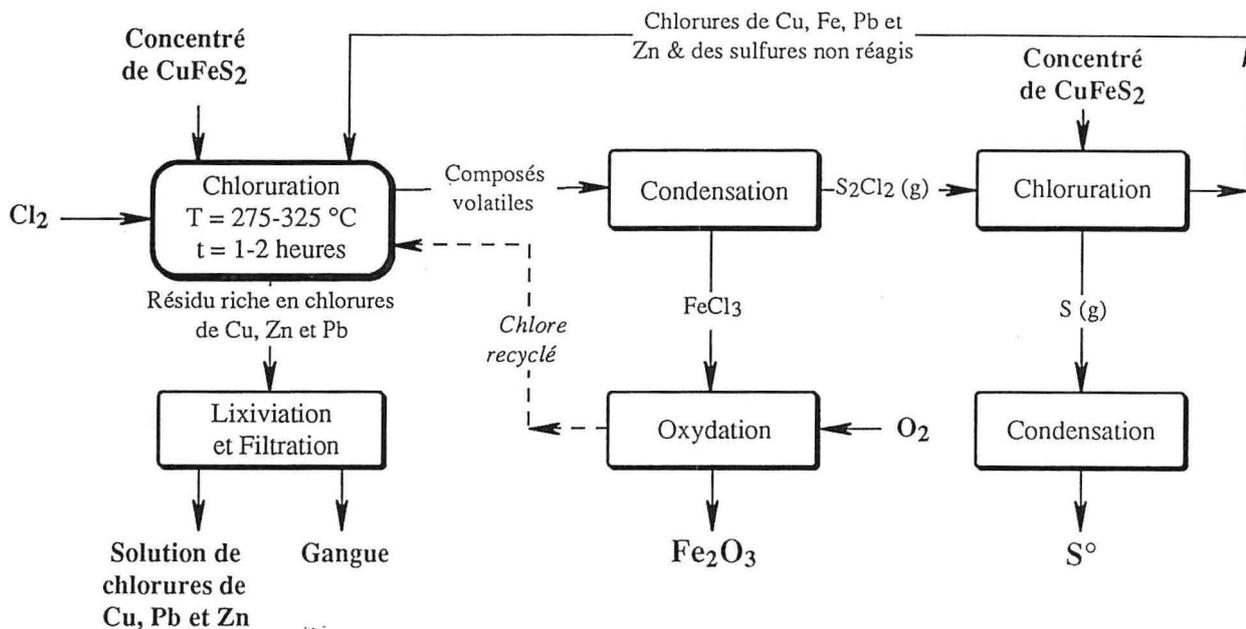


Figure X. 1 : Schéma proposé pour la chloruration du concentré de chalcopryrite.

Ce schéma simplifié a les avantages suivants :

- a. une température de réaction basse se traduisant par une faible consommation énergétique,
- b. flexibilité vis-à-vis de variations de la composition du concentré alimentant le réacteur,
- c. le rendement de récupération des métaux de valeur est supérieur à 90 %,
- d. la séparation des chlorures de métaux de valeur de la gangue est facilitée par leurs solubilités dans l'eau chaude,
- e. le chlorure de soufre est utilisé comme agent chlorurant des sulfures générant le soufre élémentaire (Smith E.A., 1898; Landsberg A. et coll., 1975; Titi-Manyaka R. et Iwasaki I., 1976; Allain E., 1995),
- f. le chlorure ferrique est converti en oxyde, susceptible d'être recyclé. D'autre part, le chlore formé au cours de ce traitement est réutilisé (Henderson A.W. et coll., 1972),
- g. la quantité de gangue générée par ce procédé est inférieure à celle des procédés classiques. D'autre part, cette gangue est inoffensive à l'environnement et peut être mise en décharge de la classe III (site perméable recevant uniquement les déchets inertes).

Cependant, la chloruration des sulfures est peu appréciée par les industriels en raison des problèmes techniques. Ainsi, la corrosion des équipements, l'absence de détecteur de la pression partielle de chlore dans les gaz, les difficultés liées à opérer la chloruration en continu, etc., sont à considérer. D'autres méthodes de traitements des concentrés de chalcopryrite sont suggérées. On peut citer l'oxydation en autoclave de la chalcopryrite par l'oxygène dans un milieu acide (Habashi F. 1995). Ainsi, le cuivre passe en solution tandis que le fer se trouve dans le résidu sous forme de FeOOH et le soufre est obtenu comme soufre élémentaire. Cependant, peu d'informations sont publiées concernant la performance d'un tel procédé à l'échelle industrielle.

X. 2. Chloruration du concentré de chromite :

La chloruration du concentré de chromite a été testée entre 500 et 1050 °C en utilisant différents mélanges chlorurants ayant une pression d'oxygène variable. Les résultats obtenus montrent que :

1. la chloruration totale du concentré de chromite est seulement possible en utilisant un mélange gazeux de $\text{Cl}_2 + \text{CO}$ à des températures supérieures à 875 °C pendant deux heures générant FeCl_3 , CrCl_3 , MgCl_2 et AlCl_3 . Ces chlorures se trouvent dans les condensats à des températures supérieures à 600 °C,

2. au cours de la carbochloruration du concentré de chromite, à 500 °C, le rapport Cr/Fe est doublé traduisant une sélectivité de la chloruration du fer contenu dans ce solide par rapport au chrome. Pour un temps de réaction de 8 h, la quasi-totalité de chrome, fer et aluminium a été chlorurée et volatilisée à 800 °C en employant Cl_2+CO ,
3. à 1000 °C et pour une durée de 2 heures, la chloruration du concentré de chromite par Cl_2+N_2 n'est que partielle (P.P. < 30 %). Les produits de cette réaction sont $\text{Mg}(\text{Cr}_{1,47}\text{Al}_{0,53})\text{O}_4$, CrCl_3 , CrO_2Cl_2 et FeCl_3 et des traces de AlCl_3 et MgCl_2 . En diminuant le temps de réaction à 30 minutes, plus de 80 et 10 % de fer et de chrome sont extraits, respectivement,
4. l'oxychloruration du concentré de chromite, à 1000 °C pendant 2 h, est partielle et aboutit à la formation de CrO_2Cl_2 , FeCl_3 et des traces de MgCl_2 . L'oxychlorure de chrome est obtenu presque pur par le refroidissement des gaz de sortie à - 35 °C,
5. à 800 °C, la chloruration de chromite par le mélange gazeux $\text{AlCl}_3+\text{CO}+\text{N}_2$ est possible. Elle permet d'extraire la quasi-totalité de fer et < 40 % du chrome contenus dans ce solide,
6. la réactivité de la chromite, $(\text{Fe}^{2+}_{0,3}, \text{Mg}_{0,7})(\text{Cr}_{1,56}, \text{Al}_{0,37}, \text{Fe}^{3+}_{0,07})\text{O}_4$, vis-à-vis des mélanges chlorurants décroît en augmentant la pression d'oxygène. La carbochloruration de la chromite est complète alors que sa chloruration et son oxychloruration sont partielles,
7. pour l'ensemble des mélanges chlorurants, la vitesse de la chloruration de la chromite baisse après un taux de réaction d'environ 0,35. Ce phénomène est plus accentué dans le cas du mélange Cl_2+O_2 . Il semble que la chloruration du fer et chrome constituant FeCr_2O_4 du spinelle est plus facile que celle du magnésium et du chrome constituant MgCr_2O_4 .

Ces résultats suggèrent deux options pour les traitements du concentré de chromite. La première permet d'améliorer la qualité du concentré en augmentant la teneur de picochromite (MgCr_2O_4) dans le résidu du traitement par la chloruration sélective de la chromite (FeCr_2O_4). Un tel traitement contribue à une meilleure stabilité thermique, mécanique et chimique des réfractaires et de sables de fonderies. D'autre part, l'augmentation du rapport Cr/Fe du concentré de chromite facilitera la fabrication de ferrochrome et de baisser le coût de sa production. La deuxième option consiste en la carbochloruration complète du concentré et l'obtention des chlorures du chrome et magnésium relativement purs pour la fabrication de Cr_2O_3 ou de magnésium.

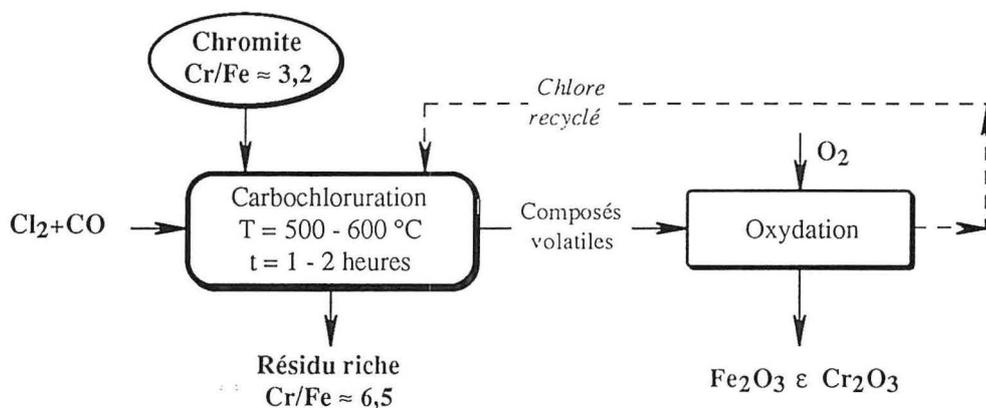


Figure X. 2 : Schéma proposé pour l'amélioration du concentré de chromite ou le traitement des matériaux usés contenant de la chromite.

La figure X. 2 décrit une alternative possible pour la première option. Le schéma de procédé consiste en la carbochloruration du concentré de chromite entre 500 et 600 °C pendant une à deux heures. Les gaz sortant contiennent des chlorures volatiles composés essentiellement de FeCl_3 et de

faibles quantités de CrCl_3 ($< 3\%$). Ces chlorures peuvent être oxydés et le chlore est recyclé. Ainsi le rapport Cr/Fe du résidu du traitement est doublé. Il est clair qu'un tel traitement peut être appliqué à :

- a. des concentrés de minerais pauvres ayant un rapport de Cr/Fe < 2 . Ceci permet de valoriser les minerais pauvres,
- b. des réfractaires usés produits par l'industrie métallurgique ainsi que les sables de fonderies. En effet, l'élimination de traces métalliques de ces déchets favorisera leur recyclage.

La deuxième alternative de la première option est illustrée par la figure X. 3. Le concentré de chromite est oxychloruré entre 900 et 950 °C pendant 1 à 2 h. Seuls l'oxychlorure de chrome et le chlorure ferrique se trouvent dans la phase gazeuse. Ils représentent environ 80 et 20 % du fer et du chrome contenus dans l'échantillon, respectivement. Le refroidissement des gaz de sortie à la température ambiante permet la condensation sélective de FeCl_3 . Puis, il faut atteindre environ -35 °C pour liquéfier CrO_2Cl_2 . L'oxydation de ces deux composés chlorurés permet de former les oxydes de fer et de chrome et le recyclage de chlore généré. Il est à noter que la conversion de l'oxychlorure de chrome en oxyde peut être réalisée directement en phase gazeuse par son interaction avec l'air évitant l'étape de liquéfaction de CrO_2Cl_2 .

Il semble important de souligner que l'oxyde de chrome obtenu est de haute pureté. Son prix est d'environ 100 à 150 fois celui du concentré. Le résidu du traitement est enrichi en chrome, magnésium et aluminium. Ceci contribue à l'amélioration de la qualité du concentré comme mentionné plus haut. Ainsi, un tel traitement aboutit à une augmentation de la valeur ajoutée du concentré pour un coût relativement faible. D'autre part, l'hématite est inoffensive pour l'environnement. Enfin, ce schéma peut être appliqué pour le traitement du concentré pauvre de chromite ou des déchets contenant de la chromite.

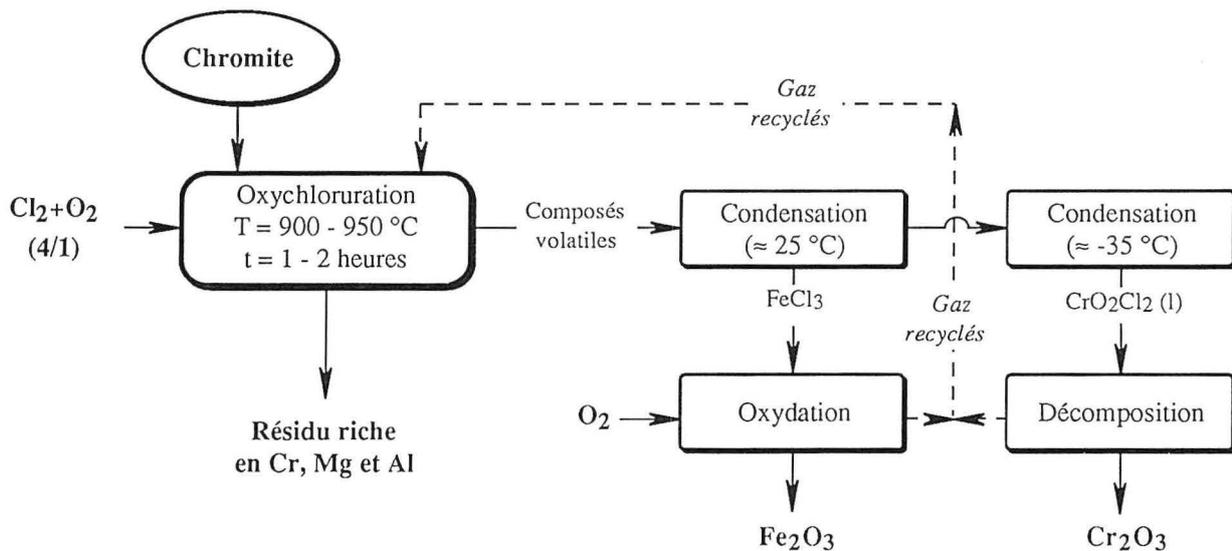


Figure X. 3 : Idem figure X. 2.

Le choix entre ces deux alternatives dépendra de la composition du solide à traiter ainsi que de l'évolution de l'offre et de la demande des différents produits dérivés du concentré de chromite.

Ces mêmes considérations peuvent être appliquées pour le choix de la deuxième option illustrée par la figure X. 4. Ce schéma permet la séparation des éléments du concentré de chromite par sa carbochloruration à 900 °C pendant deux heures. La condensation sélective de composés volatiles permet la séparation du chlorure de chrome de ceux de fer et d'aluminium. La lixiviation du

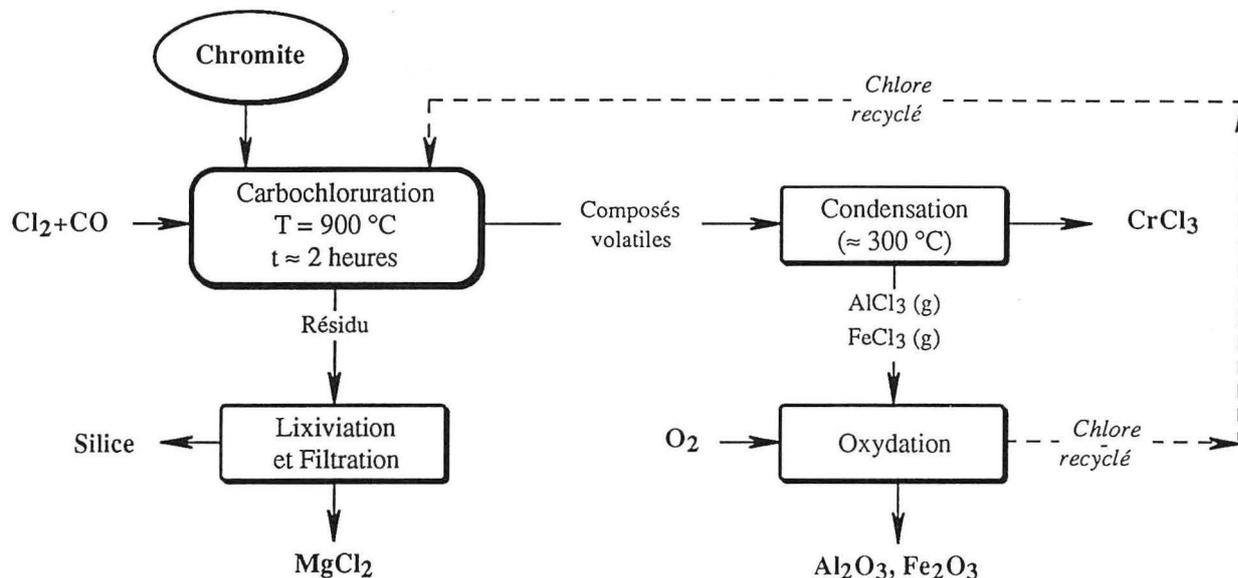


Figure X. 4 : Schéma proposé pour la chloruration totale du concentré de chromite.

résidu du traitement permet l'extraction du chlorure de magnésium relativement pur. L'oxydation des chlorures de chrome, fer et aluminium permet la formation de leurs oxydes respectifs et le recyclage du chlore.

PERSPECTIVES

L'extension de cette étude pourrait porter sur les points suivants :

1. Une expérimentation à plus grande échelle afin de vérifier l'impact des réactions secondaires sur les résultats du laboratoire,
2. Établir les bilans de matière et d'énergie des schémas des procédés proposés,
3. Récupérer le soufre élémentaire par la décomposition de ses chlorures en utilisant des méthodes physico-chimiques,
4. Appliquer les conditions optimales obtenues pour la chloruration des concentrés de chalcopyrite afin d'étudier la chloruration du concentré du nickel,
5. Élargir l'étude de la chloruration de la chromite par AlCl_3 ,
6. Tester la chloruration des concentrés pauvres de chromite par des gaz issus de la pyrolyse des déchets contenant de chlore, par exemple le PVC, afin d'augmenter la teneur en chrome de ces concentrés,
7. Tester les procédés proposés pour la décontamination et/ou le recyclage des réfractaires usés et de sables de fonderies usagés contenant de la chromite.

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS

- ATG** : Analyse ThermoGravimétrique,
CGCM : Composés Gazeux Chlorurés de Métaux,
CP : Concentré pauvre de sulfures,
CR : Concentré riche de sulfures,
 ΔG : Énergie libre de la réaction,
 ΔG° : Énergie libre standard de la réaction,
 ΔH° : Enthalpie standard de la réaction,
DRX : Diffraction des Rayons X,
 E_a : Énergie d'activation apparente,
 F_p : Facteur de forme d'une particule,
 L_1 : Limite calculée de la chloruration sélective du concentré pauvre de sulfures,
 L_2 : Limite calculée de la chloruration sélective du concentré riche de sulfures,
 L_1^{Ch} : Limite calculée de la chloruration de ($FeCr_2O_4+Fe_3O_4$) de la chromite,
 L_2^{Ch} : Limite calculée de la chloruration de ($FeCr_2O_4+Fe_3O_4+MgCr_2O_4$) de la chromite,
 L_1^{Fe} : Limite calculée de la chloruration du fer de la chromite,
MEB : Microscope Électronique à Balayage,
MH : Montage horizontal,
MSE : Microsonde Électronique,
 n_A : Ordre apparent de réaction par rapport au réactif gazeux 'A',
 P_A : Pression partielle du réactif gazeux 'A',
R : Constante des gaz parfaits,
T : Température, en K ou en °C selon indication,
t : Temps de réaction, en secondes, minutes ou en heures selon indication,
V : Vitesse de réaction, en % de perte de poids par unité du temps,
 V_g : Vitesse linéaire du mélange gazeux, en centimètre par seconde,
X : Taux de réaction (rapport du poids de la fraction ayant réagi sur le poids initial),
% P.P. : Pourcentage de perte de poids.
- Carbochloruration** : Chloruration par Cl_2+CO ,
Chloruration : Chloruration par Cl_2 (Cl_2+N_2),
Oxychloruration : Chloruration par Cl_2+O_2 .

RÉFÉRENCES

Aits M. and Schäfer H., 1974,

Electronic spectrum and enthalpy of formation of the gaseous complexe CrAl_2Cl_8 ,
Z. anorg. allg. Chem., 408, pp. 37-41, 1974.

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.

Allain E., 1995,

Communication privée, Octobre 1995.

Anonymes, 1986

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

Anonymes, 1993

Émissions de SO_x , par source, 1970-1991,
Données OCDE sur l'environnement, OECD publications, pp. 17-19, 1993.

Anonymes, 1994

Matières premières minérales, Ministère de l'Industrie, des Postes et Télécommunications et du Commerce Extérieur, 1994.

Anundskäs A. and Øye H.A., 1975,

Gas complexes between aluminium chloride and vanadium chloride,
J. inorg. nucl. Chem., 37, pp. 1609-1619, 1975.

Barin I., 1989,

Thermochemical data of pure substances,
Part I and II, VCH, 1989.

Bertoti I., Pap I.S., Szekely T. and Babievskaya I.Z., 1987,

Comparative thermogravimetric study of chlorinations of hematite and wüstite,
J. Therm. Anal., 32 (1), pp. 281-292, 1987.

Bertoti I., Pap I.S., Szekely T., Babievskaya I.Z. and Bottyan L., 1985,

TG studies on the reactions of hematite, magnetite and wüstite with CCl_4 ,
Thermochim. Acta, 85, pp. 87-90, 1985.

Binnewies M., 1977-a,

Mass spectrometric investigations on the systems $\text{FeCl}_2/\text{AlCl}_3$ and $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$,
Z. anorg. allg. Chem., 437, pp. 19-24, 1977.

Binnewies M., 1977-b,

Gas complexes MAlCl_5 and MAl_2Cl_8 ($\text{M} = \text{Cr, Mn, Co, Ni, Mg, Ca, Sr}$),
Z. anorg. allg. Chem., 437, pp. 25-32, 1977.

Binnewies M., 1977-c,

Mass spectrometric investigations on the systems $\text{MCl}_2/\text{AlCl}_3$ ($\text{M} = \text{Cr, Co, Pd}$),
Z. anorg. allg. Chem., 435, pp. 156-160, 1977.

Boghosian S., Papatheodorou G.N., Berg R.W. and Bjerrum N.J., 1986,

Raman spectroscopic studies of vapor complexation in the $\text{MCl}_4\text{-POCl}_3$ and $\text{MCl}_4\text{-AlCl}_3$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) binary systems,
Polyhedron, 5 (9), pp. 1393-1403, 1986.

- Carnall W.T., Hessler J.P., Hoekstra H.R. and Williams C.W., 1978,**
The absorption spectra and excited state relaxation properties of lanthanide and actinide halide vapor complexes. I. $\text{ErCl}_3(\text{AlCl}_3)_x$,
J. Chem. Phys., 68 (9), pp. 4304-4309, 1978.
- Chenevier H., 1988,**
Métallurgie de ferro-alliages,
Techniques de l'ingénieur, 1988.
- Cosandey M. and Emmenegger F.P., 1979,**
Gaseous complexes of gadolinium chloride with aluminium and iron chlorides,
J. Electrochem. Soc., 126 (9), pp. 1601-1603, 1979.
- Daradimos G. and Kuxmann U., 1971,**
Chlorination of SnO_2 and Fe_2O_3 with chlorine gas in the temperature range from 700 to 1050 °C,
Erzmetall, 24 (4), pp. 163-172, 1971.
- Déchaux J.-C., Delfosse L., Perche A. et Sawerysyn J.-P., 1980,**
Problèmes de cinétique chimique,
(Masson, Paris), 1980, 191 pages.
- Dell'Anna A. and Emmenegger F.P., 1975,**
Gas complexes between cobalt chloride and aluminum chloride,
Helv. Chim. Acta., 58, pp. 1145-1161, 1975.
- Dewing E.W., 1970,**
Gaseous complexes formed between trichlorides (AlCl_3 and FeCl_3) and dichlorides,
Met. Trans., 1 (8), pp. 2169-2174, 1970.
- Dienstbach F. and Emmenegger F.P., 1977-a,**
Gas complexes between cobaltchloride and indiumchloride,
Helv. Chim. Acta., 60, pp. 166-177, 1977.
- Dienstbach F. and Emmenegger F.P., 1977-b,**
Gas complexes of nickel chloride with indium chloride,
Inorg. Chem., 16 (11), pp. 2957-2959, 1977.
- Dienstbach F. and Emmenegger F.P., 1978,**
Stepwise formation of gaseous complexes with indium chloride,
J. inorg. nucl. Chem., 40, pp. 1299-1303, 1978.
- 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.
- Donaldson J.G. and Kershner K.K., 1962,**
Chloridization of certain mineral sulfides,
USBM RI 6052, 1962, 18 pages.
- Eggers H.-H., Ollmann D., Heinz D., Drobot D.W. and Nikolajew A.W., 1986,**
Sublimation and desublimation in $\text{AlCl}_3 - \text{FeCl}_3$,
Z. phys. Chemie, 267 (2), pp. 353-363, 1986.
- Emmenegger F.P., 1972,**
Gaseous complexes - their role in chemical transport,
J. Cryst. Growth, 17, pp. 31-37, 1972.
- Emmenegger F.P., Favre P. and Kluczkowski M., 1982,**
Gaseous complexes of nickel chloride with aluminum chloride and gallium chloride,
Inorg. Chem. 21 (8), pp. 2934-2938, 1982.
- Emmenegger F.P., 1977,**
Stability of gaseous complexes between two- and three- valent metal halides,
Inorg. Chem., 16 (2), pp. 343-348, 1977.

Evdokimov V.I., Babievskaya I.Z., Drobot N.F., Bertoti I., Pap I. and Szekely T., 1985,
The reaction of iron oxides with chlorine,
Zh. Neorg. Khim., 30 (6), pp. 1507-1512, 1985.

Ferquel S., 1994,
L'industrie des métaux non ferreux et l'environnement,
Réalités industrielles (dossier : minerais et métaux non ferreux), pp. 51-55, Février 1994.

Flörke U. and Schäfer H., 1979,
Gas molecules Pd₂Al₂Cl₁₀ and PdAlCl₅ as accompanists of PdAl₂Cl₈,
Z. anorg. allg. Chem., 459, pp. 140-144, 1979.

Fowler R.M. and Melford S.S., 1976,
FeAlCl₆, a volatile molecule formed by the reaction of aluminum chloride and ferric chloride,
Inorg. Chem., 15 (2), pp. 473-474, 1976.

Fruehan R.J. and Martonik L.J., 1973,
Rate of chlorination of metals and oxides: Part III. Rate of chlorination of Fe₂O₃ and NiO in Cl₂
and HCl,
Met. Trans., 4 (12), pp. 2793-2797, 1973.

Gaballah I. et Kanari N., 1990,
A survey of binary chloride compounds M_xN_yCl_z (M = R.E., R.M., P.M., T.M.*, etc),
Proceeding of the '7th National conference on metallurgical science and technology'. Madrid,
Spain, vol. I. pp. 377-386, October 1990.

Gaballah I., Allain E., Meyer-Joly M.-Ch. and Malau K., 1992,
A possible method for the characterization of amorphous slags : Recovery of refractory metal
oxides from tin slag,
Met. Trans. B, 23B, pp. 249-259, 1992.

Gaballah I. and Allain E., 1994,
Recycling of strategic metals from industrial slag by a hydro - and pyro - metallurgical process,
Resources Conservation and Recycling, pp. 75-85, 1994.

Gaballah I. and Djona M., 1994,
Processing of spent catalysts by selective chlorination,
Met. and Mater. Trans. B, 25B, pp. 481-490, 1994.

Gaballah I., Allain E., Meyer-Joly M.-Ch. and Malau K., 1994-a,
Thermal treatment of complex sulfide ores in N₂ and H₂ atmospheres : A new approach for the
extraction of their valuable elements,
Met. Trans. B, 25B (4), pp. 193-205, 1994.

Gaballah I., Djona M., Mugica J.C., Solozábal R., Donato M., Mergalli L. et Sentimenti E., 1994-b,
Nouveau procédé de récupération de métaux à partir de catalyseurs usés,
Brevet français N° 2. 694. 280, 49 pages, publié le 4 Février 1994.

Gaballah I., Djona M., Mugica J.C. and Solozabal R., 1994-c,
Valuable metal recovery from spent catalysts by selective chlorination,
Resources Conservation and Recycling, pp. 87-96, 1994.

Gaballah I., Menad N., Hartmann D., Lyaudet G. and Michel P., 1994-d,
Decontamination as important step towards recycling,
Resources Conservation and Recycling, pp. 107-116, 1994.

Gaballah I. and Djona M., 1995,
Recovery of Co, Ni, Mo and V from unroasted spent hydrorefining catalysts by selective
chlorination,
Met. and Mater. Trans. B, 26B, pp. 41-50, 1995.

Gaballah I., Djona M. and Allain E., 1995,
Kinetics of chlorination and carbochlorination of vanadium pentoxide,
Met. and Mater. Trans. B, 26B, pp. 711-718, 1995.

Gaballah I., Menad N., García F., Ferreira S. y Siguín D., 1995-a,
Eliminación de arsénico. Etapa indispensable en el reciclado de residuos
Rev. Metal. Madrid, 1995, 31(3), pp. 143-149, 1995.

Gaballah I., Menad N., Allain E., Lyaudet G. and Michel P., 1995-b,
Decontamination of toxic wastes by thermal treatment under controlled atmospheres,
Treatment and minimization of heavy metal-containing wastes, Edited by Hager J.P., Mishra B.,
Davidson C.F. and Litz J.L., Published by TMS, pp. 181-200, 1995.

Gruen D.M. and McBeth R.L., 1969,
Vapor complexes of uranium pentachloride and uranium tetrachloride with aluminum chloride. The
nature of gaseous uranium pentachloride,
Inorg. Chem., 8 (12), pp. 2625-2633, 1969.

Habashi F., 1974,
Zur behandlung von Chalkopyrit,
Erzmetall, 65 (6), pp. 269-273, 1974.

Habashi F., 1986,
Extractive metallurgy, volume 3 : Pyrometallurgy,
Gordon and Breach Science Publishers, pp. 221-222, 1986, 479 pages.

Habashi F., 1995,
The future of copper metallurgy,
Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 15, pp. 5-12, 1995.

Hager J.P. and Hill R.B., 1970,
Thermodynamic properties of the vapor transport reaction in the Au-Cl system by a transpiration-
mass spectrometric technique,
Met. Trans., 1 (10), pp. 2723-2731, 1970.

Harben P.W., 1995,
The industrial minerals handybook,
2nd edition, CRC Press, Published by Industrial Minerals Divisions, Metal Bulletin PLC, London,
United Kingdom, pp. 47-51, 1995.

Henderson A.W., Campbell T.T. and Block F.E., 1972,
Dechlorination of ferric chloride with oxygen,
Met. Trans., 3 (10), pp. 2579-2583, 1972.

Hussein M.K. and El-Barawi K., 1971,
Study of the chlorination and beneficiation of Egyptian chromite ores,
Trans.-Inst. Min. Metall., Sect. C, 80, pp. C7-C11, 1971.

Hussein M.K., Winterhager H., Kammel R. and El-Barawi K., 1974,
Chlorination behaviour of the main oxide components chromite ores,
Trans.-Inst. Min. Metall., Sect. C, 83, pp. C154-C160, 1974.

Ingraham T.R. and Parsons H.W., 1967,
Kinetics of the chlorination of Cu₂S with Cl₂ gas,
Can. Metallurg. Q., 8 (4), pp. 291-295, 1967.

Ishii T., Furuichi R. and Kobayashi Y., 1974,
Thermoanalytical study on the chlorination of magnesium-containing ores. An application of a
simple gas-flow differential thermal analysis technique,
Thermochim. Acta, 9, pp. 39-53, 1974.

Ishii T., Furuichi R., Kobayashi Y. and Shimada S., 1974,
Rate of the chlorination reaction of magnesium oxide,
Hokkaido Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku, 71, pp. 151-161, 1974.

Ivanaj S. and Gaballah I., 1994,
Oxidation of chalcopyrite by 'in-situ' electrogenerated Fe^{III} and Cu^{II} using an ion exchange membrane,
Separation processes : Heavy Metals, Ions and Minerals. Edited by M. Misra. The Minerals, Metals
& Materials, pp. 235-245, 1994.

Ivanaj S., 1995,

Rôle de l'électrochimie au cours de la dissolution sélective des minerais et/ou des concentrés de chalcopirite,

Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, Juillet 1995, 154 pages.

Ivashentsev Ya.I., Ryumin A.I. and Savel'eva L.I., 1977,

Chlorination of nickel and iron oxides by hydrogen chloride,

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall., 2, pp. 83-86, 1977.

Jacobson N.S., McNallan M.J. and Lee Y.Y., 1989,

Mass spectrometric observations of metal oxychlorides produced by oxidation-chlorination reactions, Metall. Trans. A, 20A (8), pp. 1566-1568, 1989.

Jena P.K. and Brocchi E.A., 1992,

Extraction of copper from dry Salobo (Brazil) chalcopirite concentrate and aqueous slurries thereof by chlorination with Cl₂ gas,

Trans.-Inst. Min. Metall., Sect. C, 101, pp. C48-C51, 1992.

Kershner K.K. and Donaldson J.G., 1961,

Chloridizing the sulfides of lead, zinc, and copper,

USBM RI 5894, 1961, 19 pages.

Krebs B., Janssen H., Bjerrum N.J., Berg R.W. and Papatheodorou G.N., 1984,

NbAlCl₈: a molecular dinuclear complex in the solid, melt, and vapor phases. Synthesis, crystal structure and Raman spectra,

Inorg. Chem., 23, pp. 164-171, 1984.

Kucera G.H. and Papatheodorou G.N., 1979,

Vapor - complex equilibria in the cobalt (II) chloride - indium (III) chloride system,

J. Phys. Chem., 83 (25), pp. 3213-3218, 1979.

Kuffa T., Ponevsky N. and Skrobian M., 1985,

The chlorination kinetics of the chromic oxide,

Thermochim. Acta, 92, pp. 201-204, 1985.

Kumar M.L., Kun Li and Warren G.W., 1985,

Gas - phase chlorination of chalcopirite,

Can. Metallurg. Q., 24 (4), pp. 335-343, 1985.

Kumar M.L., Kun Li and Warren G.W., 1987,

Kinetics and modeling of the gas - phase chlorination of chalcopirite - I. Reactions with powder,

Can. Metallurg. Q., 26 (1), pp. 29-36, 1987.

Landsberg A., Adams A. and Schaller J.L., 1975,

Chlorination kinetics of selected metal sulfides,

USBM RI 8002, 1975, 15 pages.

Latina Z.I. and Furman A.A., 1970,

Interaction of iron chloride with iron oxide,

Zh. Prikl. Khim., 43 (4), pp. 830-834, 1970.

Lejus A.-M., 1964,

Sur la formation à haute température de spinelles non stoechiométriques et de phases dérivées dans plusieurs systèmes d'oxydes à base d'alumine et dans le système alumine - nitrure d'aluminium,

Thèse Doctorat es Sciences Physiques, Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pp. 3-4, 1964.

Lenhard W. and Schäfer H., 1981,

Gaseous complexes NiAl₂Cl₈ and NiAl₃Cl₁₁,

Z. anorg. allg. Chem., 482, pp. 167-172, 1981.

Levin E.M., Robbins C.R. and McMurdie H.F., 1985,

Phase diagrams for Ceramists,

Edited by Reser M.K., Volume I, fifth printing, p. 375, 1985.

- Martirosyan V.A., 1978-a,**
Thermodynamics of the chlorination of individual oxides in chromium ores with hydrogen chloride,
Arm. Khim. Zh., 31 (2-3), pp. 93-99, 1978.
- Martirosyan V.A., 1978-b,**
Thermodynamics of the chlorination of complex oxides in chromium ores with hydrogen chloride,
Arm. Khim. Zh., 31 (2-3), pp. 100-106, 1978.
- Menad N., Djona M., Allain E. and Gaballah I., 1995,**
Combined thermal treatment of industrial wastes for the elimination of toxic elements and the concentration of valuable metals,
Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Clear Point, AL, USA., November 1995.
- Meyer-Joly M.-Ch., 1988,**
Valorisation du concentré mixte d'Echassières,
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, Septembre 1988, 154 pages.
- Morozov I.S. and Fefelova G.F., 1971,**
Equilibrium of the chlorination of chromium and iron oxides,
Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 44 (5), pp. 1161-1163, 1971.
- Murase K., Machida K. and Adachi G., 1995,**
Recovery of rare metals from scrap of rare earth intermetallic material by chemical vapor transport,
J. Alloys Compd. 217 (2), pp. 218-225, 1995.
- Murase K., Shinozaki K., Hirashima Y., Machida K. and Adachi G., 1993,**
Rare earth separation using a chemical vapor transport process mediated by vapor complexes of the $\text{LnCl}_3\text{-AlCl}_3$ system,
J. Alloys Compd. 198 (1-2), pp. 31-38, 1993.
- Murase K., Shinozaki K., Machida K. and Adachi G., 1992,**
Mutual separation characteristics and mechanism for lanthanoid elements via gas phase complexes with alkaline metal and/or aluminum chlorides,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 65 (10), pp. 2724-2728, 1992.
- Okahara Y. and Iwasaki. I., 1970,**
Chlorination of manganiferous iron ores,
Trans. Soc. Mining Eng. AIME, 247, pp. 73-80, 1970.
- Olsen R.S., Yee D.H., Hundley G.L., Mussler R.E. and Block F.E., 1973,**
Chlorination process for the recovery of copper from chalcopyrite,
Trans. Soc. Mining Eng. AIME, 254, pp. 301-305, 1973.
- Øye H.A. and Gruen D.M., 1969,**
Neodymium chloride - aluminium chloride vapor complexes,
J. Am. Chem. Soc., 91 (9), pp. 2229-2236, 1969.
- Paige J.I., Robidart G.B., Harris H.M. and Campbell T.T., 1975,**
Recovery of chlorine and iron oxide from ferric chloride,
J. Met., 27 (11), pp. 12-16, 1975.
- Pap I.S., Bertoti I., Szekely T., Babievskaya I.Z. and Bottyan L., 1985,**
TG studies on the reactions of hematite, magnetite and wüstite with COCl_2 and $\text{CO}+\text{Cl}_2$,
Thermochim. Acta, 92, pp. 587-590, 1985.
- Papatheodorou G.N. and Capote M.A., 1978,**
Resonance Raman spectra of inorganic salt vapor. I. Palladium (II) and copper (II) chloroaluminates,
J. Chem. Phys., 69 (5), pp. 2067-2075, 1978.
- Papatheodorou G.N. and Kucera G.H., 1979,**
Vapor complexes of samarium (III) and samarium (II) chlorides with aluminum (III) chloride,
Inorg. Chem., 18 (2), pp. 385-389, 1979.

Papatheodorou G.N., 1973-a,

A spectrophotometric study of the palladium (II) chloride - aluminum chloride vapor complex, J. Phys. Chem., 77 (4), pp. 472-477, 1973.

Papatheodorou G.N., 1973-b,

Spectrophotometric study of the platinum (II) chloride - aluminum chloride vapor complex, Inorg. Chem. 12 (8), pp. 1899-1902, 1973.

Papatheodorou G.N., 1975,

Spectra and thermodynamic of the cobalt (II) chloride - aluminum chloride gaseous complexes, Z. anorg. allg. Chem., 411, pp. 153-162, 1975.

Papatheodorou G.N., Meisenhelder J. and Loutfy R., 1981,

Vapor complexes of iron (II) chloride with aluminum chloride, J. inorg. nucl. Chem., 43, pp. 1056-1059, 1981.

Pascal P., 1957,

Nouveau traité de chimie minérale,
(Masson et C^{ie}, Éditeurs, Paris) Tome III, p. 155, 1957.

Pascal P., 1959,

Nouveau traité de chimie minérale,
(Masson et C^{ie}, Éditeurs, Paris) Tome XIV, pp. 33 et 135-157, 1959.

Perrin R. et Scharff J.P., 1993,

Chimie industrielle,
(Masson, Paris), Tome 1, 1993.

Petruci R.H., 1982,

General Chemistry, third edition, pp. 414-415, 1982.

Plies V., 1991,

Mass-spectrometric investigations of the reactions of Cl₂ with Cr₂O₃ and CrOCl at high temperatures; the heat of formation CrOCl₂, g,
Z. anorg. allg. Chem., 602, pp. 97-104, 1991.

Prades F., 1994,

L'arrivée massive des métaux non ferreux de la CEI vers la CEE,
Réalités industrielles (dossier : minerais et métaux non ferreux), pp. 17-20, Février 1994.

Radloff P.L. and Papatheodorou G.N., 1980,

High-temperature Raman spectroscopic studies of indium halide vapors and molten salts : InX, InX₂, InX₃ and InAlX₄ (X = Cl, Br),
J. Chem. Phys., 72 (2), pp. 992-1000, 1980.

Robinson M. and Crosby A.D., 1983,

Production of metal chlorides,
Eur. Pat. Appl. EP, N° 0 096 241, 21 December 1983, 25 pages.

Roine A., 1994,

Outokumpu HSC chemistry for windows, version 2.0,
Outokumpu Research, Pori, Finland, June 1994.

Saeki Y., Matsuzaki R. and Morita H. 1971,

Chlorination of chromic oxide,
Kogyo Kagaku Zasshi, 74 (3), pp. 344-348, 1971.

Sano N. and Belton G.R., 1974,

The thermodynamics of volatilization of chromic oxide: Part II. The species CrO₂Cl₂,
Met. Trans., 5 (10), pp. 2151-2154, 1974.

Schäfer H. and Becker-Kaiser R., 1985,

Formation of CoAl₃Cl₁₁ at higher Al₂Cl₆ pressures,
Z. anorg. allg. Chem., 525, pp. 157-162, 1985.

Schäfer H. and Flörke U., 1980,

Mass spectrometric investigation of the equilibrium $\text{CoCl}_{2,s} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} = \text{CoAl}_3\text{Cl}_{11,g}$,
Z. anorg. allg. Chem., 469, pp. 172-178, 1980.

Schäfer H. and Flörke U., 1981-a,

Mass spectroscopic measurements of the stability of the gaseous complexes MAl_2Cl_8 (M = Be, Fe, Zn, Cd, Pt). Connection between the stability of the complexes MAl_2Cl_8 and the coordination of M and Cl in the solid dichloride,
Z. anorg. allg. Chem., 478, pp. 57-64, 1981.

Schäfer H. and Flörke U., 1981-b,

HgAlCl_5,g - formula type of the gaseous complexes $\text{MCl}_2 \cdot n\text{AlCl}_3$ and coordination in solid dichloride,
Z. anorg. allg. Chem., 479, pp. 84-88, 1981.

Schäfer H. and Flörke U., 1981-c,

Gaseous complexes of trichlorides, tetrachlorides, and pentachlorides with aluminium chloride,
Z. anorg. allg. Chem., 479, pp. 89-98, 1981.

Schäfer H. and Lenhard W., 1981,

Equilibrium $\text{CrCl}_{2,f} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} = \text{CrAl}_2\text{Cl}_{8,g}$ and remarks on the system $\text{CrCl}_3/\text{Al}_2\text{Cl}_{6,g}$,
Z. anorg. allg. Chem., 482, pp. 163-166, 1981.

Schäfer H. and Trenkel M., 1977,

The meaning of the gas molecules MGa_2Cl_8 , MGaCl_5 , and MCl_2 (M = Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Pd) in the chemical transport of $\text{MCl}_{2,f}$, with $\text{GaCl}_3/\text{Ga}_2\text{Cl}_6$,
Z. anorg. allg. Chem., 437, pp. 10-18, 1977.

Schäfer H., 1975,

Gas complexes with AlCl_3 , AlI_3 (or FeCl_3) their abundance and stability,
Z. anorg. allg. Chem., 414, pp. 151-159, 1975.

Schäfer H., Flörke U. and Trenkel M., 1981,

Mass spectroscopic observations and chemical transport experiments with the systems $\text{VCl}_3/\text{Al}_2\text{Cl}_6$ and $\text{VCl}_2/\text{Al}_2\text{Cl}_6$,
Z. anorg. allg. Chem., 478, pp. 191-197, 1981.

Schläpfer C.W. and Rohrbasser C., 1978,

Resonance Raman spectra and structure of the vapor complexes formed by $\text{CuCl}_2(g)$ and $\text{LCl}_3(g)$ (L = Al, Ga, In),
Inorg. Chem., 17 (6), pp. 1623-1629, 1978.

Sharma B.P. and Shelton R.A.J., 1976,

Aluminum trichloride as a combined chloridizing and chemical transport agent,
Trans.-Inst. Min. Metall., Sect. C, pp. C109-C110, 1976.

Shieh Ch.-F. and Gregory N.W., 1975,

Spectrophotometric study of the vapor of iron (III) chloride and of mixtures of iron (III) chloride and aluminum chloride. Evidence for formation of mixed metal dimer molecules,
J. Phys. Chem., 79 (8), pp. 828-833, 1975.

Smith C.S., 1977,

Experimental studies of the high temperature gas-solid-reaction system $\text{MgO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{O}_2$,
Report, TID-28437, 1977, 28 pages.

Smith E.A., 1898,

Action of sulfur monochloride upon minerals,
Jour. Am. Chem. Soc., 20, pp. 289-293, 1898.

Sørli M. and Øye H.A., 1978,

Complexation and reduction - oxidation equilibria of titanium chlorides in gaseous aluminum chloride,
Inorg. Chem., 17 (9), pp. 2473-2484, 1978.

- Sowden R.E. and Rigg T., 1980,**
Production of anhydrous chromic chloride,
Brit. Patent N° 1 567 841, 21 May 1980, 3 pages.
- Steidl G., Bäechmann K. and Dienstbach F., 1983-a,**
Radiochemical investigation of thulium chloride - aluminum chloride and gadolinium chloride - aluminum chloride vapor complexes,
J. Phys. Chem., 87 (24), pp. 5010-5015, 1983.
- Steidl G., Dienstbach F. and Bächmann K., 1983-b,**
A radiochemical investigation of $\text{YbCl}_3 - (\text{AlCl}_3)_n$ complexes in the gas phase,
Polyhedron, 2 (8), pp. 727-734, 1983.
- Szekely J., Evans J.W. and Sohn H.Y., 1976,**
Gas-solid reactions,
Academic Press, Inc. New York, 1976, 400 pages.
- Thiriart J., Guébels A. et Troch P., 1981,**
Métallurgie du cuivre,
Techniques de l'ingénieur, 1981.
- Thistlethwaite P.J. and Ciach S., 1975,**
Spectrophotometric study of the cobalt chloride - aluminum chloride vapor complex,
Inorg. Chem. 14 (6), pp. 1430-1432, 1975.
- Titi-Manyaka R. and Iwasaki I., 1972,**
Thermogravimetric investigation of the chlorination behaviors of some common metals and their oxides,
Trans. Soc. Mining Eng. AIME, 252, pp. 307-313, 1972.
- Titi-Manyaka R. and Iwasaki I., 1973,**
Chlorination behaviors of some metal sulfides as investigated by thermogravimetric analysis,
Trans. Soc. Mining Eng. AIME, 254, pp. 37-42, 1973.
- Titi-Manyaka R. and Iwasaki I., 1976,**
Chlorination behaviors of complex iron, copper and nickel sulfides,
Trans. Soc. Mining Eng. AIME, 260, pp. 282-288, 1976.
- Vil'nyanskii Ya.E. and Martirossyan V.A., 1973-a,**
Kinetics of the high-temperature chlorination of oxides by hydrogen chloride,
Prom. Arm., (12), pp. 25-27, 1973.
- Vil'nyanskii Ya.E. and Martirossyan V.A., 1973-b,**
Kinetics of selective chlorination of chromite ores by hydrogen chloride,
Arm. Khim. Zh., 26 (11), pp. 881-888, 1973.
- von Hahn Hardwin E.A., 1986,**
Chlorination of copper, lead, zinc, iron, silver and gold,
U.S. patent, 4 576 812, 18 March 1986, 4 pages.
- Wächter H. and Schäfer H., 1980,**
Equilibrium $\text{CuCl}_{2,f} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} = \text{CuAl}_2\text{Cl}_{8,g}$ and the side reactions,
Z. anorg. allg. Chem., 471, pp. 38-58, 1980.
- Waychunas G.A., 1991,**
Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides,
Oxide minerals : petrologic and magnetic significance. Reviews in mineralogy, 25, pp. 18-27, 1991.
- Yee D.H., Olsen R.S. and Campbell T.T., 1977,**
Chlorination of chalcopyrite,
USBM RI 8229, 1977, 17 pages.
- Zvarova T.S. and Zvara I., 1969,**
Separation of rare earth elements by gas chromatography of their chlorides,
J. Chromatogr., 44, pp. 604-608, 1969.

BIBLIOGRAPHIE

Rapports des contrats :

Gaballah I., Djona M. et Kanari N., 1990,

Recovery of cobalt, molybdenum and nickel contained in spent catalysts,
Rapport de fin de contrat de l'Union Européenne N° MA1R-0014-C (A), Février 1990.

Gaballah I., Kanari N. et Allain E., 1990,

Caractéristiques physico - chimiques des résidus d'incinération des déchets industriels, Partie I,
Rapport du contrat de la société EMC Service - TREDI, Mars 1990.

Gaballah I., Ivanaj S. et Kanari N., 1991,

Caractéristiques physico - chimiques des résidus d'incinération des déchets industriels, Partie II,
Rapport du contrat de la société EMC Service - TREDI, Mars 1991.

Gaballah I., Ivanaj S. et Kanari N., 1991,

New approach for the selective concentration of valuable elements from concentrates and industrial wastes,
Rapport N° 1 du contrat de l'Union Européenne N° MA2M-CT90-0008, October 1991.

Gaballah I., Kanari N. et Bonazébi A., 1993,

New approach for valuable elements recovery from concentrates & wastes by selective chlorination through binary chlorides,
Rapport N° 1 du contrat de l'Union Européenne N° BRE2-CT92-0173, Juin 1993.

Gaballah I., Kanari N., Menad N. et Bonazébi A., 1993,

New approach for valuable elements recovery from concentrates & wastes by selective chlorination through binary chlorides,
Rapport N° 2 du contrat de l'Union Européenne N° BRE2-CT92-0173, Novembre 1993.

Gaballah I., Kanari N., Menad N. et Bonazébi A., 1994,

New approach for valuable elements recovery from concentrates & wastes by selective chlorination through binary chlorides,
Rapport à mi-échéance du contrat de l'Union Européenne N° BRE2-CT92-0173, Mai 1994.

Gaballah I., Kanari N., Menad N. et Bonazébi A., 1994,

New approach for valuable elements recovery from concentrates & wastes by selective chlorination through binary chlorides,
Rapport N° 3 du contrat de l'Union Européenne N° BRE2-CT92-0173, Novembre 1994.

Gaballah I., Kanari N., Menad N. et Bonazébi A., 1995,

New approach for valuable elements recovery from concentrates & wastes by selective chlorination through binary chlorides,
Rapport N° 4 du contrat de l'Union Européenne N° BRE2-CT92-0173, Janvier 1995.

Rapports importants non publiés :

Kanari N. et Gaballah I., 1988,

Étude bibliographique des diagrammes ternaires de chlorures,
CRVM - PRD, Novembre 1988, 232 pages.

Kanari N. et Gaballah I., 1989,

Étude bibliographique des diagrammes binaires de chlorures,
CRVM - PRD, Février 1989, 187 pages.

Actes de congrès :

Kanari N., Bonazébi A. et Gaballah I., 1995,

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,

Trace and reactive metals : Processing and Technology, Edited by Reddy R.G. and Mishra B.,
Published by TMS, pp. 187-206, 1995.

Communications :

Gaballah I. et Kanari N., 1991,

Nouvelle méthode pour l'extraction de cuivre à partir du concentré de chalcopirite basée sur la formation des composés chlorurés,

Conférence, Laç (Albanie), Mai 1991.

Gaballah I., Allain E. et Kanari N., 1991,

Caractérisation des résidus d'incinération des déchets industriels,

Séminaire du LEM, Décembre 1991.

Gaballah I., Kanari N. et Bonazébi A., 1994,

Chloruration sélective des concentrés de sulfures à basses températures,

Séminaire du LEM, Février 1994.

Kanari N., Gaballah I. et Bonazébi A., 1994,

Chloruration sélective des concentrés de sulfures à basses températures,

15^e Réunion des Sciences de la Terre, Nancy, Avril 1994.

Bonazébi A., Kanari N. et Gaballah I., 1995,

Réactivité de Cr_2O_3 vis-à-vis de l'oxychloruration par Cl_2+O_2 ,

Séminaire du LEM, Février 1995.

Kanari N., Bonazébi A. et Gaballah I., 1995,

Réactivité de Cr_2O_3 vis-à-vis de chloruration par Cl_2+N_2 et Cl_2+CO ,

Séminaire du LEM, Février 1995.

Kanari N., Bonazébi A. et Gaballah I., 1995,

Chloruration sélective de la chromite. Récupération du chrome,

Séminaire du LEM, Février 1995.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT PROPOS	2
RÉSUMÉ	4
INTRODUCTION	5
CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS	8
I. 1. Historique du cuivre et du chrome	8
I. 2. Abondance du cuivre et du chrome dans la croûte terrestre. Sources et réserves	8
I. 2. 1. Abondance dans la croûte terrestre	8
I. 2. 2. Sources	8
I. 2. 3. Réserves	8
I. 3. Production de cuivre et de chrome	10
I. 4. Marché du cuivre et du chrome	11
I. 5. Utilisation du cuivre et du chrome	12
I. 6. Métallurgie extractive du cuivre et du ferrochrome	12
I. 6. 1. Cuivre	12
I. 6. 2. Ferrochrome	14
I. 7. Conclusions	14
CHAPITRE II : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	15
II. 1. Généralités	15
II. 2. Chloruration des sulfures	15
II. 2. 1. Chalcopryrite	15
II. 2. 2. Chalcosite et covellite	20
II. 2. 3. Sulfures de plomb et de zinc	21
II. 2. 4. Sulfures de fer	22
II. 2. 5. Conclusions	23
II. 3. Chloruration de la chromite	24
II. 3. 1. Oxydes de fer	24
II. 3. 2. Oxyde de chrome	29
II. 3. 3. Oxyde de magnésium	30
II. 3. 4. Oxyde d'aluminium	31
II. 3. 5. Concentré de chromite	31
II. 3. 6. Conclusions	33
II. 4. Utilité des chlorures de fer et de soufre	33
II. 5. Formation des Composés Gazeux Chlorurés de Métaux (CGCM)	34
II. 5. 1. Type de CGCM	34
II. 5. 2. Rôle des CGCM	37

CHAPITRE III : APPAREILLAGES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	39
III. 1. Analyse ThermoGravimétrique (ATG)	39
III. 1. 1. Appareillages d'ATG	39
III. 1. 2. Protocole expérimental	39
III. 2. Chloruration en Montage Horizontal (MH)	40
III. 2. 1. Dispositif de chloruration	40
III. 2. 2. Protocole expérimental	40
III. 3. Méthodes de caractérisation	41
III. 3. 1. Microscope Électronique à Balayage (MEB)	41
III. 3. 2. Diffraction des Rayons X (DRX)	42
III. 3. 3. Analyse Chimique	42
III. 3. 4. Microsonde Électronique (MSE)	42
III. 3. 5. Mesure de la granulométrie	42
III. 3. 6. Mesure de la surface spécifique	42
CHAPITRE IV : CARACTÉRISTIQUES PHYSICO - CHIMIQUES DES ÉCHANTILLONS	43
IV. 1. Analyses semi - quantitatives et morphologiques par MEB	43
IV. 2. Analyse radiocristallographique par DRX	44
IV. 3. Compositions chimiques	45
IV. 3. 1. Concentrés de sulfures	45
IV. 3. 2. Concentré de chromite	45
IV. 4. Analyses granulométriques	46
IV. 5. Analyses des surfaces spécifiques	47
IV. 6. Caractéristiques physico-chimiques des composés purs	47
IV. 7. Conclusions	47
CHAPITRE V : CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LA CHLORURATION	49
V. 1. Introduction	49
V. 2. Chloruration des sulfures	50
V. 2. 1. Évolution de l'énergie libre standard en fonction de la température	50
V. 2. 2. Diagrammes de stabilité des phases Métal - S - Cl	50
V. 2. 3. Tensions de vapeur des principaux chlorures	52
V. 2. 4. Conclusions	53
V. 3. Chloruration du concentré de chromite	53
V. 3. 1. Évolution de l'énergie libre standard en fonction de la température	53
V. 3. 2. Diagrammes de stabilité des phases M - O - Cl (M = Cr, Fe, Mg, Al, Si) ...	54
V. 3. 3. Tensions de vapeur des principaux chlorures	54
V. 3. 4. Conclusions	58
V. 4. Contribution des CGCM à la volatilisation des chlorures de métaux	59
V. 5. Quelques éléments sur la cinétique des réactions de chloruration	59

V. 5. 1. Notions élémentaires sur les réactions solides - gaz	59
V. 5. 2. Analyse thermogravimétrique en montée continue de température	60
V. 5. 3. Effet du débit des mélanges gazeux sur la vitesse de réaction	61
V. 5. 4. Détermination des ordres apparents de réaction	61
V. 5. 5. Détermination de l'énergie d'activation apparente des réactions	61
V. 5. 6. Géométrie d'interface (facteur de forme)	62
CHAPITRE VI : CHLORURATION DES CONCENTRÉS DE SULFURES	63
VI. 1. Chloruration des concentrés de sulfures en montage horizontal	63
VI. 1. 1. Tests préliminaires de chloruration du concentré pauvre	63
VI. 1. 2. Possibilité de la chloruration sélective et limites calculées de la sélectivité ..	64
VI. 1. 3. Effet du débit des gaz sur la chloruration des concentrés de sulfures	65
VI. 1. 4. Effet de la température sur la chloruration pendant 2 heures	65
VI. 1. 5. Examen des produits de réaction	67
VI. 1. 5. 1. Analyse par MEB	67
VI. 1. 5. 2. Analyse par DRX	73
VI. 1. 5. 3. Analyse chimique	73
VI. 1. 6. Chloruration à différentes températures et influence du temps de réaction ..	78
VI. 1. 7. Effet de la composition des gaz	79
VI. 1. 8. Exothermicité de la chloruration des sulfures	80
VI. 1. 9. Conclusions	82
VI. 2. Cinétique de chloruration des concentrés de sulfures	83
VI. 2. 1. ATG de chloruration des sulfures en montée libre de température	83
VI. 2. 2. Effet du débit des gaz sur la vitesse de chloruration	84
VI. 2. 3. Effet de la pression partielle de chlore	84
VI. 2. 4. Effet de la température	86
VI. 2. 5. Conclusions	91
CHAPITRE VII : CHLORURATION DU CONCENTRÉ DE CHROMITE	
EN MONTAGE HORIZONTAL	92
VII. 1. Chloruration par différents mélanges gazeux pendant 2 heures	92
VII. 2. Carbochloruration du concentré de chromite pour différents temps	95
VII. 3. Chloruration à 1000 °C par Cl ₂ et Cl ₂ +N ₂	99
VII. 4. Chloruration en présence d'AlCl ₃	100
VII. 5. Discussions	102
VII. 6. Conclusions	104
CHAPITRE VIII : CINÉTIQUE DE CHLORURATION DE	
L'OXYDE DE CHROME (Cr₂O₃)	106
VIII. 1. ATG de Cr ₂ O ₃ et CrCl ₃ sous différentes atmosphères chlorurantes	106
VIII. 2. Cinétique de chloruration de Cr ₂ O ₃ par Cl ₂ +N ₂	107
VIII. 2. 1. Effet du débit des gaz	107
VIII. 2. 2. Ordre apparent de réaction par rapport à Cl ₂	108
VIII. 2. 3. Effet de la température	108
VIII. 3. Cinétique de carbochloruration de Cr ₂ O ₃ par Cl ₂ +CO	109

VIII. 3. 1. Effet du débit des gaz	109
VIII. 3. 2. Ordre apparent de réaction par rapport à Cl_2+CO	110
VIII. 3. 3. Effets de PCl_2 , de PCO et du rapport $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{CO})$	110
VIII. 3. 4. Effet de la température	111
VIII. 4. Cinétique d'oxychloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+O_2	112
VIII. 4. 1. Effet du débit des gaz	112
VIII. 4. 2. Effet du rapport $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$	113
VIII. 4. 3. Ordres apparents de réaction par rapport à Cl_2 et à O_2	113
VIII. 4. 4. Ordre apparent de réaction par rapport à Cl_2+O_2	114
VIII. 4. 5. Effet de la température	115
VIII. 5. Comparaison des paramètres cinétiques de chloruration de Cr_2O_3 par différents gaz	116
VIII. 6. Conclusions	118
CHAPITRE IX : CINÉTIQUE DE CHLORURATION DE LA CHROMITE	120
IX. 1. Introduction	120
IX. 2. ATG de la chromite sous différentes atmosphères chlorurantes	120
IX. 3. Cinétique d'oxychloruration de la chromite par Cl_2+O_2	121
IX. 3. 1. Oxychloruration de la chromite à 1050 °C	121
IX. 3. 2. Effet du débit des gaz	123
IX. 3. 3. Effet de la température	124
IX. 3. 4. Effet du rapport $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$, de PCl_2 , PO_2 et de $\text{P}(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$	126
IX. 3. 4. 1. Étude à 750 °C	126
IX. 3. 4. 2. Étude à 1000 °C	129
IX. 3. 5. Conclusions	133
IX. 4. Effet de la température sur la chloruration de la chromite par Cl_2	134
IX. 5. Cinétique de carbochloruration de la chromite par Cl_2+CO	136
IX. 5. 1. Effet du débit des gaz	136
IX. 5. 2. Effet de la température	137
IX. 5. 3. Effet de la pression de Cl_2+CO	138
IX. 5. 4. Effet du rapport $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{CO})$	138
IX. 5. 5. Conclusions	139
IX. 6. Comparaison de la chloruration de la chromite par différents mélanges gazeux	139
IX. 6. 1. Conclusions	143
CHAPITRE X : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	145
X. 1. Chloruration sélective des concentrés de chalcopryrite	145
X. 2. Chloruration du concentré de chromite	146
LISTE DES DÉFINITIONS	150
RÉFÉRENCES	151
BIBLIOGRAPHIE	160
ANNEXES	173

LISTE DES FIGURES

Figure	I. 1	: Répartition des réserves mondiales de cuivre et de chrome par continent ...	9
Figure	I. 2	: Production minière et consommation de cuivre à l'échelle mondiale	10
Figure	I. 3	: Production minière de chrome (Cr_2O_3) à l'échelle mondiale	10
Figure	I. 4	: Bilan mondial par zone géopolitique des réserves, de la production minière et des métaux (Cu, Fe-Cr) en 1992	11
Figure	I. 5	: Évolution du prix du cuivre entre 1980 et 1992	12
Figure	I. 6	: Évolution du prix d'un minerai de chromite pour la métallurgie entre 1980 et 1992	12
Figure	I. 7	: Secteurs d'utilisation du cuivre et du chrome	13
Figure	II. 1	: Procédé de chloruration pour l'extraction de cuivre à partir de la chalcopryrite	17
Figure	II. 2	: Schéma pour l'extraction du cuivre et du fer de la chalcopryrite par la chloruration	18
Figure	II. 3	: Variation schématique de la pression apparente de MAl_2Cl_8 avec la température	38
Figure	III. 1	: Schéma des appareillages d'analyse thermogravimétrique	39
Figure	III. 2	: Schéma du dispositif horizontal de chloruration	40
Figure	III. 3	: Profil thermique du four et lieu de prélèvement des condensats	41
Figure	IV. 1	: Analyses semi - quantitatives et morphologiques des trois échantillons utilisés	43
Figure	IV. 2	: Diffractogrammes des trois échantillons utilisés	44
Figure	IV. 3	: Composition minéralogique des concentrés de sulfures	46
Figure	IV. 4	: Aspects morphologiques et analyse semi - quantitative du concentré de chromite	46
Figure	V. 1	: Évolution des énergies libres de chloruration par Cl_2 des composés contenus dans les concentrés des sulfures en fonction de la température	51
Figure	V. 2	: Diagrammes de stabilité des phases des systèmes (Cu, Fe, Pb, Zn) - S - Cl à 300 °C	52
Figure	V. 3	: Pressions de vapeur de quelques composés chlorurés pertinents aux concentrés de sulfures	52
Figure	V. 4	: Évolution des énergies libres de chloruration par Cl_2 et Cl_2+O_2 des composés contenus dans le concentré de chromite en fonction de la température	55
Figure	V. 5	: Évolution des énergies libres de chloruration en présence de monoxyde de carbone des principaux composés contenus dans le concentré de chromite ..	56
Figure	V. 6	: Comparaison des énergies libres de chloruration des composés de chrome par divers agents chlorurants	57
Figure	V. 7	: Diagrammes de stabilité des phases des systèmes (Cr, Fe, Mg, Al, Si) - O - Cl à 600 °C	58
Figure	V. 8	: Pressions de vapeur de quelques composés chlorurés pertinents au concentré de chromite	59
Figure	V. 9	: Représentation schématique d'une réaction endothermique solide - gaz	60

Figure VI. 1	: Résultats du MEB et de la DRX des résidus de la chloruration de CP à 350 °C par Cl ₂ +N ₂ pour des temps de réaction de 30 et 70 secondes	63
Figure VI. 2	: Effet du débit des gaz sur la chloruration des concentrés de sulfures à 300 °C	65
Figure VI. 3	: Évolution du poids des concentrés de sulfures et de leurs constituants majeurs en fonction de la température au cours de la chloruration pendant 2 heures ..	66
Figure VI. 4	: Diffractogrammes des résidus de chloruration du concentré pauvre à différentes températures	74
Figure VI. 5	: Diffractogrammes des résidus de chloruration du concentré riche à différentes températures	75
Figure VI. 6	: Évolution du taux d'extraction de Cu & Fe et perte de poids de l'échantillon en fonction de la température pour la chloruration de CP par Cl ₂ +N ₂ pendant 2 heures	77
Figure VI. 7	: Évolution du taux d'extraction de Cu & Fe et perte de poids de l'échantillon en fonction de la température pour la chloruration de CR par Cl ₂ +N ₂ pendant 2 heures	77
Figure VI. 8	: Chloruration du concentré pauvre (A) et riche (B) à différentes températures pour des durées de 0,25 à 4,00 heures	78
Figure VI. 9	: Influence de la pression partielle de chlore et de la vitesse des gaz sur la chloruration du concentré pauvre pour des durées de 30 et 60 minutes	79
Figure VI. 10	: Influence de la pression partielle de chlore et de la vitesse des gaz sur la chloruration du concentré riche pour des durées de 30 et 60 minutes	79
Figure VI. 11	: Évolution de la température de l'échantillon de concentré pauvre en fonction du temps pour différentes teneurs en chlore dans le mélange gazeux	81
Figure VI. 12	: Évolution de la température de l'échantillon de concentré riche en fonction du temps pour différentes teneurs en chlore dans le mélange gazeux	81
Figure VI. 13	: ATG de quelques sulfures et des concentrés de sulfures sous atmosphère de Cl ₂ +N ₂	84
Figure VI. 14	: Influence du débit des gaz sur la vitesse initiale de chloruration à 300 °C du concentré pauvre (A) et riche (B)	85
Figure VI. 15	: Effet de la teneur en chlore sur la chloruration du concentré pauvre (A) et riche (B) à 300 °C pour différents temps	85
Figure VI. 16	: Effet de PCl ₂ sur la vitesse initiale de la chloruration des concentrés de sulfures	86
Figure VI. 17	: Effet de la température sur la chloruration du concentré pauvre	86
Figure VI. 18	: Effet de la température sur la chloruration du concentré riche	87
Figure VI. 19	: Effet de la température sur la chloruration du concentré pauvre (A) et riche (B) pour des temps de réaction de 5, 10, 20 et 30 minutes	88
Figure VI. 20	: Diagramme d'Arrhenius de la chloruration de CP (A), de CR et du soufre (B)	88
Figure VI. 21	: Diffractogramme du résidu de la chloruration de la chalcopirite à 260 °C, t ≤ 20 secondes	89
Figure VI. 22	: Diagramme des phases du système CuCl-FeCl ₃	89
Figure VI. 23	: Comportement du résidu de chloruration du concentré riche, du soufre et de FeCl ₃ à 200 °C sous azote	90
Figure VI. 24	: Diffractogramme du résidu de chloruration du concentré riche à 200 °C pendant 10 minutes (lixivié à pH ≈ 2)	90

Figure VII. 1 :	Évolution des pertes de poids en fonction de la température au cours de la chloruration du concentré de chromite par Cl_2+N_2 , Cl_2+CO et Cl_2+air pendant 2 heures	92
Figure VII. 2 :	Évolution des taux d'extraction de Fe (A) et de Cr (B) en fonction de la température au cours de la chloruration du concentré de chromite par Cl_2+CO et Cl_2+air	95
Figure VII. 3 :	Évolution de P.P. (A) et des taux d'extraction de Cr et de Fe (B) en fonction de la température et du temps de carbochloruration du concentré de chromite ..	95
Figure VII. 4 :	Analyses semi-quantitatives des résidus de carbochloruration du concentré de chromite à différentes températures pour des durées de 2 et de 8 heures	97
Figure VII. 5 :	Analyses semi-quantitatives du premier condensat de carbochloruration du concentré de chromite à différentes températures pour des durées de 2 et de 8 h	98
Figure VII. 6 :	Évolution de P.P. (A) et du taux d'extraction de Cr et Fe (B) en fonction du temps de chloruration du concentré de chromite par Cl_2+N_2 et Cl_2 à 1000°C	100
Figure VII. 7 :	Évolution de P.P. (A) et du taux d'extraction de Cr et Fe (B) en fonction du temps de chloruration du concentré de chromite par Cl_2 et $\text{Cl}_2+\text{AlCl}_3$ à 1000°C	101
Figure VII. 8 :	Taux d'extraction de Fe, Cr et Mg au cours de la chloruration de la chromite par $\text{AlCl}_3+\text{CO}+\text{N}_2$	102
Figure VII. 9 :	Comparaison de la carbochloruration des oxydes et de la chromite	103
Figure VII.10 :	Représentation schématique de la structure spinelle de $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$	104
Figure VII.11 :	Oxychloruration par Cl_2+O_2 (2/1) de Cr_2O_3 , MgO et du concentré de chromite à 1000°C	104
Figure VIII. 1 :	ATG de Cr_2O_3 et de CrCl_3 sous différentes atmosphères chlorurantes	107
Figure VIII. 2 :	Isothermes de chloruration de Cr_2O_3 pour différents débits des gaz (A) et évolution de la vitesse initiale de chloruration en fonction du débit (B)	107
Figure VIII. 3 :	Effet de PCl_2 sur la chloruration de Cr_2O_3	108
Figure VIII. 4 :	Isothermes de chloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+N_2	108
Figure VIII. 5 :	Diagramme d'Arrhenius de chloruration de Cr_2O_3	109
Figure VIII. 6 :	Isothermes de carbochloruration de Cr_2O_3 pour différents débits des gaz (A) et évolution de la vitesse initiale de carbochloruration en fonction du débit (B)	109
Figure VIII. 7 :	Effet de $\text{P}(\text{Cl}_2+\text{CO})$ sur la vitesse de carbochloruration de Cr_2O_3 par $\text{Cl}_2+\text{CO}+\text{N}_2$ à différentes températures	110
Figure VIII. 8 :	Effet de PCl_2 et de PCO sur la vitesse de réaction	111
Figure VIII. 9 :	Effet du rapport $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{CO})$ sur la vitesse de réaction	111
Figure VIII.10 :	Isothermes de carbochloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+CO	111
Figure VIII.11 :	Diagramme d'Arrhenius de carbochloruration de Cr_2O_3	112
Figure VIII.12 :	Isothermes d'oxychloruration de Cr_2O_3 pour différents débits des gaz (A) et évolution de la vitesse initiale d'oxychloruration en fonction du débit (B) ...	112
Figure VIII.13 :	Isothermes d'oxychloruration de Cr_2O_3 pour différents teneurs en Cl_2 (A) et évolution de la vitesse d'oxychloruration en fonction de $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ (B)	113
Figure VIII.14 :	Effet de PCl_2 sur la vitesse d'oxychloruration de Cr_2O_3	114
Figure VIII.15 :	Effet de PO_2 sur la vitesse d'oxychloruration de Cr_2O_3	114
Figure VIII.16 :	Isothermes d'oxychloruration de Cr_2O_3 pour différentes $\text{P}(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ (A) et évolution de la vitesse d'oxychloruration en fonction de $\text{P}(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ (B)	114

Figure VIII. 17	: Isothermes d'oxychloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+O_2	115
Figure VIII. 18	: Diagramme d'Arrhenius d'oxychloruration de Cr_2O_3	116
Figure VIII. 19	: Isothermes du traitement de Cr_2O_3 et CrCl_3 sous Cl_2+CO (A) et comparaison des vitesses de 'volatilisation' de ces solides (B)	117
Figure VIII. 20	: Comparaison des énergies d'activation de chloruration, de carbochloruration et d'oxychloruration de Cr_2O_3	117
Figure IX. 1	: ATG de la chromite sous différents mélanges gazeux (A) et évolution de la vitesse de chloruration en fonction de la température (B)	121
Figure IX. 2	: Isothermes de l'oxychloruration de la chromite des deux tranches à 1050 °C	122
Figure IX. 3	: Résultats du MEB des résidus d'oxychloruration de la chromite à 1050 °C pour différents taux de réaction	122
Figure IX. 4	: Isothermes de l'oxychloruration de la chromite pour différents débits de gaz (A) et évolution des vitesses de réactions en fonction du débit (B)	123
Figure IX. 5	: Isothermes de l'oxychloruration de la chromite par Cl_2+O_2 (4/1)	124
Figure IX. 6	: Évolution de l'énergie d'activation apparente en fonction du taux de réaction pour l'oxychloruration de la chromite	125
Figure IX. 7	: Diagrammes d'Arrhenius d'oxychloruration de la chromite	126
Figure IX. 8	: Effet de $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ sur l'oxychloruration de la chromite à 750 °C	127
Figure IX. 9	: Effet de PCl_2 sur l'oxychloruration de la chromite à 750 °C	127
Figure IX. 10	: Effet de PO_2 sur l'oxychloruration de la chromite à 750 °C	128
Figure IX. 11	: Effet de $\text{P}(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ sur l'oxychloruration de la chromite à 750 °C	128
Figure IX. 12	: Évolution des ordres apparents en fonction du degré d'avancement de la réaction pour l'oxychloruration de la chromite à 750 °C	129
Figure IX. 13	: Effet de $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ sur l'oxychloruration de la chromite à 1000 °C	129
Figure IX. 14	: Évolution de la vitesse d'oxychloruration de la chromite à 1000 °C en fonction du rapport $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$	130
Figure IX. 15	: Isothermes d'oxychloruration de la chromite à 1000 °C pour différentes PCl_2	131
Figure IX. 16	: Effet de PCl_2 sur la vitesse d'oxychloruration de la chromite à 1000 °C	131
Figure IX. 17	: Effet de PO_2 sur la vitesse d'oxychloruration de la chromite à 1000 °C	131
Figure IX. 18	: Isothermes d'oxychloruration de la chromite à 1000 °C pour différentes PCl_2+PO_2	132
Figure IX. 19	: Effet de $\text{P}(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ sur la vitesse d'oxychloruration de la chromite à 1000 °C	132
Figure IX. 20	: Évolution des ordres apparents en fonction du degré d'avancement de la réaction pour l'oxychloruration de la chromite à 1000 °C	133
Figure IX. 21	: Effet de la température sur la chloruration de la chromite par Cl_2	134
Figure IX. 22	: Évolution de l'énergie d'activation apparente en fonction du taux de réaction pour la chloruration de la chromite	135
Figure IX. 23	: Diagramme d'Arrhenius de chloruration de la chromite	135
Figure IX. 24	: Isothermes de la carbochloruration de la chromite à 1000 °C pour différents débits des gaz (A) et l'effet du débit sur la vitesse de réaction (B)	136
Figure IX. 25	: Isothermes de la carbochloruration de la chromite par Cl_2+CO entre 750 et 875 °C (A) et entre 900 et 1050 °C (B)	137
Figure IX. 26	: Diagrammes d'Arrhenius de la carbochloruration de la chromite	138
Figure IX. 27	: Isothermes de la carbochloruration de la chromite à 1000 °C pour différentes $\text{P}(\text{Cl}_2+\text{CO})$ (A) et ordres apparents de réaction par rapport à Cl_2+CO (B) ...	139

Figure IX.28	: Effet du rapport $Cl_2/(Cl_2+CO)$ sur la carbochloruration de la chromite à 1000 °C	140
Figure IX.29	: Isothermes de chloruration de la chromite à 925 °C par différents mélanges gazeux	141
Figure IX.30	: Isothermes de chloruration de la chromite à 1025 °C par différents mélanges gazeux	141
Figure IX.31	: Diagrammes d'Arrhenius de chloruration de la chromite par différents mélanges gazeux	142
Figure IX.32	: Aspects morphologiques et analyses semi-quantitatives (MEB) du résidu d'oxychloruration de la chromite à 1050 °C ($X = 0,6$)	143
Figure IX.33	: Formulation d'avancement de réaction d'oxychloruration (A) et de chloruration (B) de la chromite d'après l'équation $X+(1-X)Ln(1-X) = kt$ ($X = 0,4$ à $0,7$)	143
Figure X. 1	: Schéma proposé pour la chloruration du concentré de chalcoppyrite	146
Figure X. 2	: Schéma proposé pour l'amélioration du concentré de chromite ou le traitement des matériaux usés contenant de la chromite	147
Figure X. 3	: Idem figure X. 2	148
Figure X. 4	: Schéma proposé pour la chloruration totale du concentré de chromite	149

LISTE DES PLANCHES

Planche VI. 1	: Analyse par MEB des résidus de chloruration par Cl_2+N_2 du concentré pauvre	69
Planche VI. 2	: Analyse par MEB des produits de chloruration par Cl_2+N_2 du concentré pauvre	70
Planche VI. 3	: Analyse par MEB des résidus de chloruration par Cl_2+N_2 du concentré riche	71
Planche VI. 4	: Analyse par MEB des produits de chloruration par Cl_2+N_2 du concentré riche	72

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1	: Ordre d'abondance des éléments dont la teneur est supérieure à 10 grammes/tonne dans la croûte terrestre	9
Tableau I. 2	: Principaux minéraux de cuivre	9
Tableau II. 1	: Résumé des travaux sur la chloruration de CuFeS_2	19
Tableau II. 2	: Résumé des travaux sur la chloruration de la wüstite	27
Tableau II. 3	: Résumé des travaux sur la chloruration de la magnétite et de l'hématite ...	28
Tableau II. 4	: Résumé des travaux sur la chloruration de Cr_2O_3	30
Tableau II. 5	: CGCM entre différents chlorures de métaux	35
Tableau II. 6	: Types de composés gazeux chlorurés de métaux	36
Tableau II. 7	: Quelques données sur les CGCM	37
Tableau IV. 1	: Composition chimique et minéralogique des concentrés de sulfures	45
Tableau IV. 2	: Résultats des analyses de MSE et chimique du concentré de chromite	47
Tableau IV. 3	: Analyses par MEB et DRX des composés purs étudiés	48
Tableau V. 1	: États physiques de quelques chlorures susceptibles d'être formés au cours de la chloruration des concentrés de sulfures et de chromite	59
Tableau VI. 1	: Pertes de poids limites calculées pour la chloruration sélective de CP et de CR	65
Tableau VI. 2	: Composition qualitative des résidus de chloruration des concentrés de sulfures	67
Tableau VI. 3	: Composition qualitative des condensats de chloruration des concentrés de sulfures	68
Tableau VI. 4	: Phases identifiées par DRX dans les résidus de chloruration des concentrés de sulfures en fonction de la température	76
Tableau VI. 5	: ΔH° des réactions de chloruration à 300 °C et de sulfatation à 700 °C des sulfures	80
Tableau VII. 1	: Résultats du MEB des produits de la chloruration du concentré de chromite par différents mélanges gazeux en fonction de la température	93
Tableau VII. 2	: Résultats du MEB et de la DRX des produits de la carbochloruration du concentré de chromite en fonction de la température et du temps	96
Tableau VII. 3	: Évolution du rapport Cr/Fe dans les résidus de carbochloruration du concentré de chromite en fonction des conditions de traitement	99
Tableau VII. 4	: Résultats du MEB des produits de chloruration du concentré de chromite par Cl_2 et par Cl_2+N_2 à 1000 °C en fonction du temps	100
Tableau VII. 5	: Résultats de MEB des produits de chloruration du concentré de chromite par Cl_2 et $\text{Cl}_2+\text{AlCl}_3$ à 1000 °C	101
Tableau VIII. 1	: Ordres apparents de réaction de la chloruration de Cr_2O_3 par différents mélanges gazeux à 800 °C	118
Tableau VIII. 2	: Vitesses de chloruration de Cr_2O_3 par Cl_2+CO , Cl_2+N_2 , et Cl_2+O à différentes températures	118

LISTE DES ANNEXES

Annexe	1 : Production de Cu et de Cr par zone géopolitique et par pays en 1991 et 1992	173
Annexe	2 : Analyse détaillée par MEB des concentrés de sulfures	175
Annexe	3 : Analyse par microsonde électronique du concentré de chromite	176
Annexe	4 : Analyses granulométriques des échantillons utilisés	188
Annexe	5 : Résultats du MEB et de la DRX des différents corps purs	179
Annexe	6 : DRX des résidus de chloruration du concentré pauvre entre 20 et 700 °C ...	180
Annexe	7 : DRX des résidus de chloruration du concentré riche entre 20 et 700 °C	182
Annexe	8 : Variation de la température de l'échantillon en fonction de la teneur en chlore au cours de la chloruration des concentrés de sulfures à 300 °C	184
Annexe	9 : Traitement du soufre en montée libre de température et isothermes de sa chloruration entre 170 et 240 °C	185
Annexe	10 : Isothermes de la chloruration des concentrés de sulfures à 300 °C pour différents débits de gaz de Cl ₂ +N ₂ (1/1)	186
Annexe	11 : Isothermes de la chloruration des concentrés de sulfures à 300 °C pour différentes teneurs de chlore dans le mélange Cl ₂ +N ₂	187
Annexe	12 : Chloruration de quelques oxydes et silicates par différents mélanges gazeux pendant 2 heures à différentes températures	188
Annexe	13 : Récupération de l'oxychlorure de chrome à ≈ -35 °C	200
Annexe	14 : Résultats du MEB des résidus de la carbochloruration du concentré de chromite à différentes températures pendant 2 heures	201
Annexe	15 : Résultats du MEB des résidus de la carbochloruration du concentré de chromite à différentes températures pendant 8 heures	202
Annexe	16 : Résultats du MEB des résidus et des condensats de la carbochloruration du concentré de chromite à 500 °C pendant 2 et 8 heures	203
Annexe	17 : Résultats du MEB des résidus et des condensats de la carbochloruration du concentré de chromite à 600 °C pendant 2 et 8 heures	204
Annexe	18 : Résultats du MEB des résidus et des condensats de la carbochloruration du concentré de chromite à 700 °C pendant 2 et 8 heures	205
Annexe	19 : Résultats du MEB des résidus et des condensats de la carbochloruration du concentré de chromite à 800 °C pendant 2 et 8 heures	206
Annexe	20 : Isothermes de la carbochloruration de Cr ₂ O ₃ par Cl ₂ +CO+N ₂ (80 l/h) à différentes températures en fonction de la pression de Cl ₂ +CO (1/1)	207
Annexe	21 : Effet de PCl ₂ , de PClO et de Cl ₂ /(Cl ₂ +CO) sur la carbochloruration de Cr ₂ O ₃ à 800 °C	208
Annexe	22 : Isothermes de l'oxychloruration de Cr ₂ O ₃ à 800 °C en fonction de PCl ₂ et de PO ₂	209

Annexe 1

Production de Cu et de Cr par zone géopolitique et par pays en 1991 et 1992

Tableau A 1. 1 : Cuivre (Source: Matières Premières Minérales, 1994).

PAYS	Production de minerais de cuivre			Production de cuivre raffiné		
	1991	1992		1991	1992	
	kt*	kt*	%	kt	kt	%
PIEM total	3285	3413	36,88	5558	5889	53,08
États-Unis	1631	1761	19,02	1995	2154	19,41
Canada	811	764	8,26	538	539	4,86
Australie	324	378	4,08	252	303	2,73
Afrique de Sud	193	198	2,14	127	120	1,08
<i>UE total</i>	169	160	1,73	1219	1242	11,19
<i>Portugal</i>	158	151	1,63	0	0	0,00
<i>Espagne</i>	10	10	0,11	190	179	1,61
<i>Allemagne</i>	0	0	0,00	522	582	5,24
<i>Belgique-Luxembourg</i>	0	0	0,00	298	306	2,76
Divers	157	153	1,65	1427	1531	13,80
PEP total	1777	1736	18,75	2295	2307	20,79
U.R.S.S. (ex-)	840	800	8,64	1120	1080	9,73
Pologne	341	332	3,59	379	387	3,49
Chine	295	309	3,34	560	622	5,61
Divers	301	295	3,19	237	218	1,96
PDV total	4039	4106	44,36	2838	2899	26,13
Chili	1814	1933	20,88	1228	1242	11,20
Zambie	423	433	4,67	395	472	4,25
Pérou	382	369	3,99	244	251	2,26
Indonésie	219	292	3,16	0	0	0,00
Mexique	293	291	3,14	159	191	1,72
Papouasie	205	193	2,09	0	0	0,00
Divers	703	595	6,43	811	743	6,70
TOTAL MONDIAL	9101	9255		10691	11096	

* En mille tonnes métriques de Cu contenu.

Tableau A 1. 2 : Chrome (Source: Matières Premières Minérales, 1994).

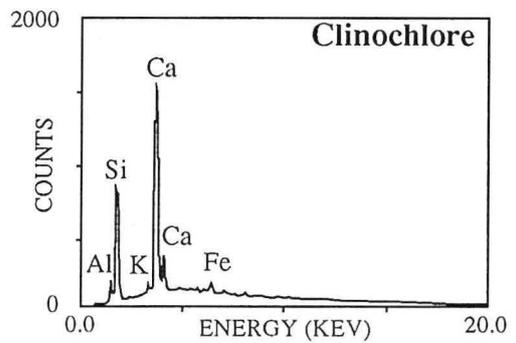
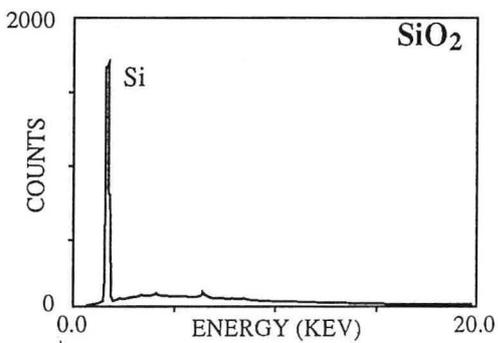
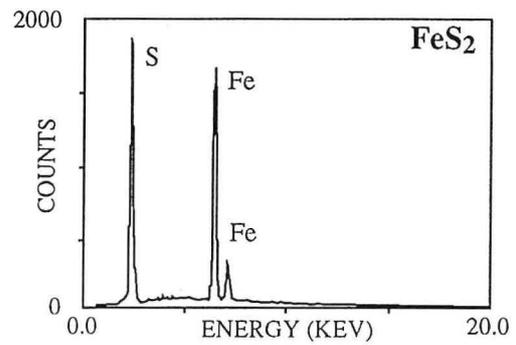
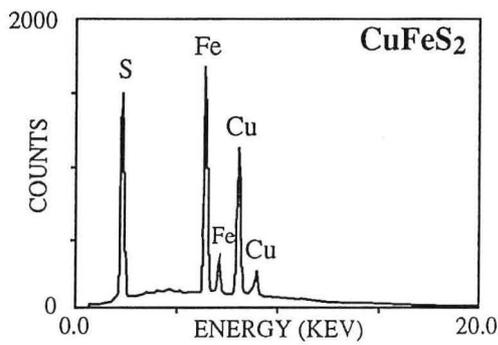
PAYS	Production de minerais de chrome			Production de ferrochrome		
	1991	1992		1991	1992	
	kt*	kt*	%	kt	kt	%
PIEM total	6968	4879	42,84	2103	1654	52,14
Afrique du Sud	5100	3364	29,53	1127	665	20,96
Turquie	1382	1000	8,78	86	83	2,62
Finlande	458	499	4,38	196	197	6,21
Japon	8	8	0,07	279	276	8,69
Suède	0	0	0,00	118	133	4,19
<i>UE total</i>	20	0	0,00	147	137	4,32
<i>Allemagne</i>	0	0	0,00	71	70	2,21
<i>Italie</i>	0	0	0,00	47	60	1,89
Divers	0	8	0,07	151	163	5,15
PEP total	4429	4284	37,61	1062	1081	34,08
U.R.S.S. (ex-)	3800	3700	32,49	925	900	28,37
Albanie	587	550	4,83	25	22	0,68
Divers	42	34	0,29	112	160	5,03
PDV total	2448	2226	19,55	417	437	13,78
Inde	995	1000	8,78	130	130	4,10
Zimbabwe	564	522	4,58	179	186	5,87
Brésil	337	300	2,63	82	91	2,87
Philippines	210	113	1,00	24	91	0,86
Divers	342	291	2,55	3	27	0,08
TOTAL MONDIAL	13845	11388		3582	3173	

* En mille tonnes métriques de Cr₂O₃ contenu.

Annexe 2

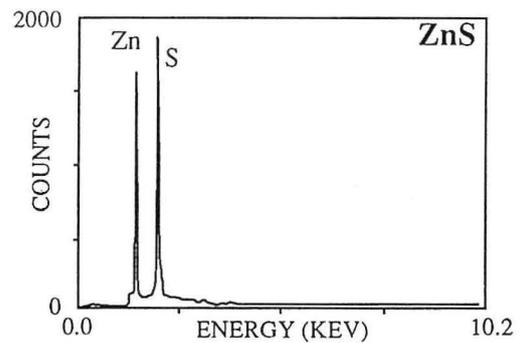
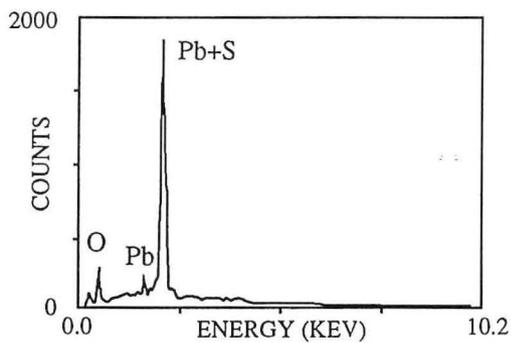
Analyse détaillée par MEB des concentrés de sulfures

Concentré pauvre*



* Analysé par MEB N° 1

Concentré riche**



** Analysé par MEB N° 2

Annexe 3

Analyse par microsonde électronique du concentré de chromite

Tableau A 3. 1 : Analyse de la chromite.

Oxyde	N° du point analysé														
	2	3	4	7	14	17	18	19	20	21	24	26	28	31	35
ZnO	3,93*	0,00	0,05	0,00	0,01	0,00	0,10	0,02	0,17	0,12	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00
NiO	0,08	0,13	0,03	0,00	0,29	0,11	0,03	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,01
CoO	0,37	0,11	0,01	0,04	0,00	0,04	0,12	0,13	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,06	0,00
FeO	11,63	14,28	12,92	13,90	12,16	13,17	12,51	15,22	15,83	14,07	18,23	18,98	13,22	11,59	14,69
MnO	0,13	0,17	0,22	0,29	0,29	0,00	0,16	0,22	0,21	0,09	0,05	0,26	0,27	0,00	0,15
Cr ₂ O ₃	54,11	59,30	60,14	58,18	60,08	62,61	59,26	58,07	58,42	59,32	60,75	60,50	60,76	61,43	60,24
V ₂ O ₅	0,22	0,00	0,19	0,21	0,26	0,30	0,05	0,36	0,30	0,07	0,21	0,00	0,21	0,00	0,26
Na ₂ O	0,00	0,00	0,04	0,04	0,00	0,00	0,06	0,01	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
MgO	14,06	14,41	15,93	16,17	15,38	13,58	14,87	13,30	13,62	14,61	11,03	11,10	14,52	16,08	13,07
Al ₂ O ₃	7,46	9,73	9,78	10,54	10,44	9,46	10,69	9,82	10,20	9,99	7,54	7,14	9,34	9,79	9,56
SiO ₂	0,17	0,02	0,00	0,04	0,01	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
TiO ₂	0,14	0,00	0,15	0,17	0,09	0,03	0,17	0,07	0,07	0,16	0,06	0,04	0,05	0,18	0,00
CaO	0,04	0,06	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,14	0,00	0,00	0,07	0,02	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,06	0,00	0,05	0,01	0,00
Σ	92,48	98,20	99,47	99,65	99,05	99,34	98,07	97,52	98,88	98,42	98,10	98,23	98,41	99,35	97,99

Tableau A 3. 1 : Analyse de la chromite (suite).

Oxyde	N° du point analysé											Moy.	Min	Max
	38	39	42	44	45	47	48	50	51	54	55			
ZnO	0,00	0,13	0,00	0,40	0,00	0,00	0,05	0,00	0,58	0,00	0,00	0,22	0,00	3,93
NiO	0,35	0,00	0,05	0,12	0,83	0,00	0,22	0,11	0,11	0,19	0,03	0,12	0,00	0,83
CoO	0,04	0,00	0,52	0,16	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,15	0,01	0,08	0,00	0,52
FeO	17,01	12,75	12,31	12,93	12,89	13,70	12,82	10,96	17,52	13,45	12,49	13,89	10,96	18,98
MnO	0,19	0,10	0,33	0,14	0,29	0,09	0,12	0,07	0,23	0,33	0,06	0,17	0,00	0,33
Cr ₂ O ₃	58,23	58,92	55,41	61,02	60,84	59,80	61,37	57,27	57,89	58,99	60,65	59,37	54,11	62,61
V ₂ O ₅	0,28	0,07	0,13	0,18	0,11	0,11	0,01	0,00	0,18	0,84	0,00	0,18	0,00	0,84
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,01	0,00	0,11	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,11
MgO	11,65	14,84	12,89	15,00	15,24	15,53	15,85	18,57	11,01	14,60	13,28	14,24	11,01	18,57
Al ₂ O ₃	10,84	10,63	9,34	9,05	9,28	10,62	8,75	8,66	10,93	8,72	8,84	9,51	7,14	10,93
SiO ₂	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	2,72	0,03	0,00	0,03	0,12	0,00	2,72
TiO ₂	0,11	0,06	0,01	0,00	0,00	0,04	0,18	0,22	0,17	0,16	0,02	0,09	0,00	0,22
CaO	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,08
P ₂ O ₅	0,02	0,00	0,57	0,08	0,22	0,11	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,57
Σ	98,73	97,49	91,63	99,09	99,76	100,0	99,58	98,77	98,67	97,43	95,43	98,07		

* La teneur des oxydes est exprimée en % poids.

Tableau A 3. 2 : Analyse de la gangue.

Oxyde	N° du point analysé												
	5	9	10	12	13	22	23	25	27	29	30	33	34
ZnO	0,00*	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,22	0,16	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00
NiO	0,00	0,44	0,08	0,52	0,45	0,77	0,54	0,30	0,88	0,11	0,15	0,43	0,22
CoO	0,00	0,00	0,10	0,01	0,06	0,00	0,00	0,00	0,12	0,03	0,00	0,04	0,00
FeO	5,18	2,67	3,78	4,96	2,69	1,32	2,63	1,13	5,65	0,76	0,60	7,53	3,30
MnO	0,02	0,07	0,08	0,09	0,13	0,00	0,07	0,00	0,20	0,00	0,04	0,11	0,00
Cr ₂ O ₃	0,89	0,15	0,00	0,14	0,28	0,36	0,01	3,15	0,17	0,61	1,11	0,46	1,83
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,18	0,04	0,00	0,17	0,00	0,01	0,00	0,25	0,09	0,00	0,29
Na ₂ O	0,03	0,02	0,08	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,03	0,05	0,00	0,00
MgO	33,87	40,67	43,96	52,27	39,38	40,32	37,63	35,99	51,14	40,14	40,47	49,13	39,49
Al ₂ O ₃	0,97	0,00	0,00	0,02	0,00	0,09	0,11	11,87	0,03	0,37	0,82	0,00	0,12
SiO ₂	56,12	35,09	31,41	42,17	38,05	37,44	35,26	33,52	40,49	39,75	39,70	39,95	38,59
TiO ₂	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
CaO	0,70	0,19	0,15	0,09	0,04	0,04	0,03	0,01	0,12	0,02	0,00	0,01	0,06
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,09	0,05	0,00	0,00	0,01	0,12	0,04	0,00	0,07	0,00	0,04
Σ	97,78	79,31	79,91	100,4	81,08	80,60	76,53	86,28	98,84	82,07	83,28	97,66	83,94

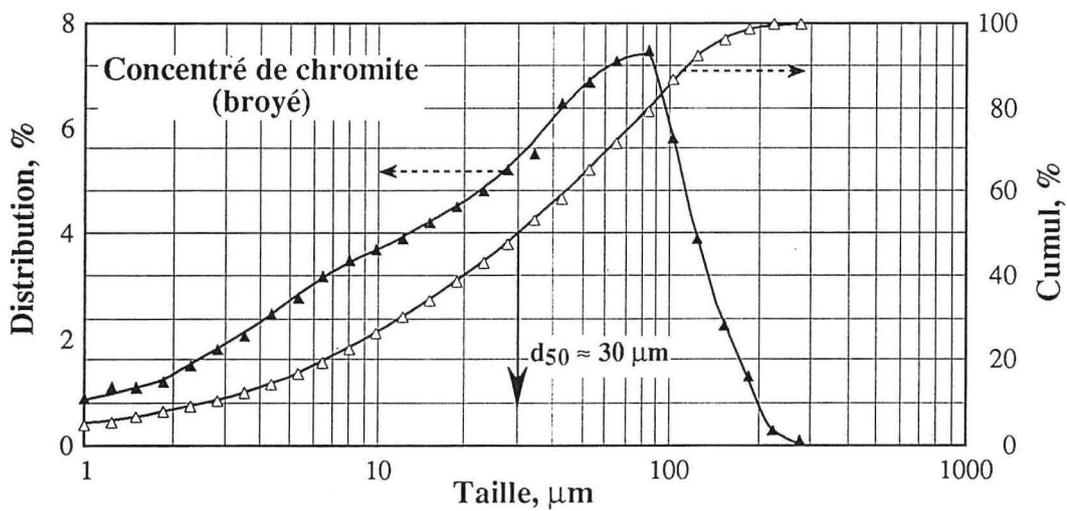
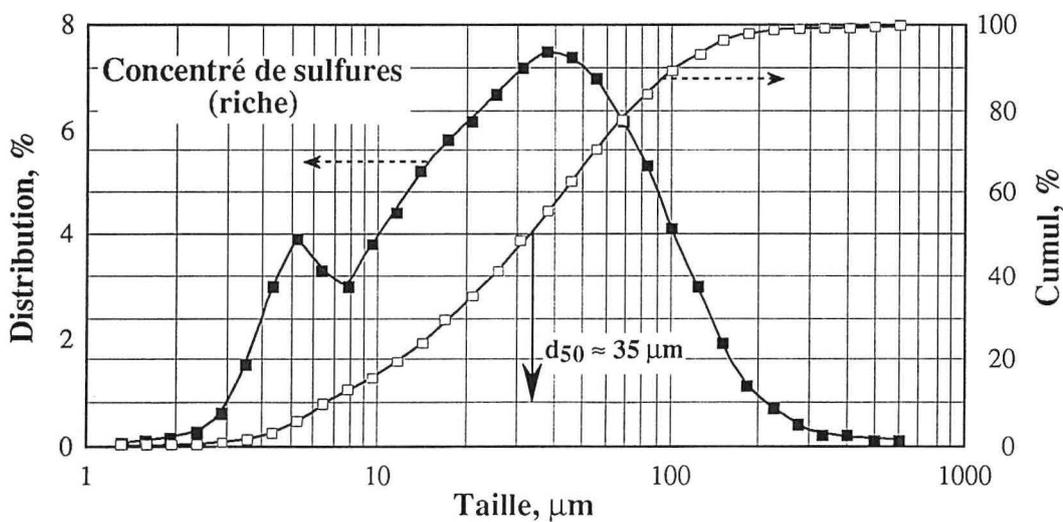
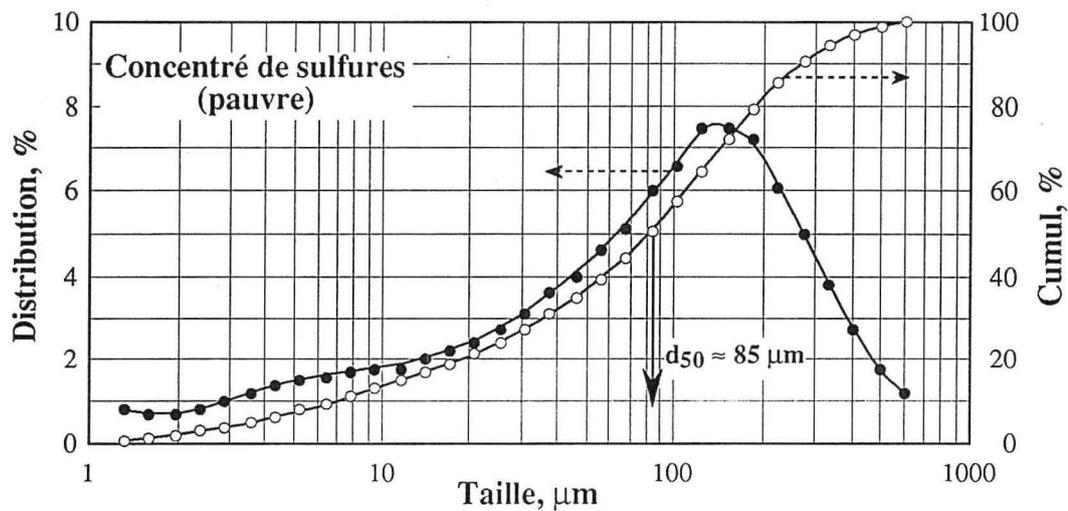
Tableau A 3. 2 : Analyse de la gangue (suite).

Oxyde	N° du point analysé										
	36	37	40	41	43	46	49	53	Moy.	Min	Max
ZnO	0,12	0,00	0,22	0,31	0,00	0,15	0,07	0,06	<i>0,07</i>	0,00	0,31
NiO	0,00	0,17	0,54	0,35	0,47	0,30	0,40	0,62	<i>0,37</i>	0,00	0,88
CoO	0,06	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,03	<i>0,03</i>	0,00	0,12
FeO	4,64	5,06	4,64	7,42	4,78	3,42	1,93	3,27	3,68	0,60	7,53
MnO	0,17	0,00	0,09	0,14	0,52	1,20	0,08	0,21	<i>0,15</i>	0,00	1,20
Cr ₂ O ₃	0,87	0,36	0,09	0,64	0,15	0,46	1,79	0,16	<i>0,65</i>	0,00	3,15
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,35	0,09	0,00	<i>0,08</i>	0,00	0,35
Na ₂ O	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,03	0,01	0,05	<i>0,02</i>	0,00	0,08
MgO	34,34	35,46	51,63	47,46	51,45	44,26	35,85	37,90	42,04	33,87	52,27
Al ₂ O ₃	0,84	0,42	0,00	0,00	0,00	0,01	12,83	0,13	<i>1,36</i>	0,00	12,83
SiO ₂	55,56	39,85	40,40	39,27	40,51	36,30	32,08	41,18	39,65	31,41	56,12
TiO ₂	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	<i>0,01</i>	0,00	0,07
CaO	0,44	0,05	0,10	0,03	0,07	0,04	0,06	0,00	<i>0,11</i>	0,00	0,70
P ₂ O ₅	0,07	0,01	0,01	0,10	0,04	0,00	0,00	0,05	<i>0,03</i>	0,00	0,12
Σ	97,11	81,44	97,74	95,74	98,36	86,52	85,19	83,67	88,26		

* La teneur des oxydes est exprimée en % poids.

Annexe 4

Analyses granulométriques des échantillons utilisés



Annexe 5

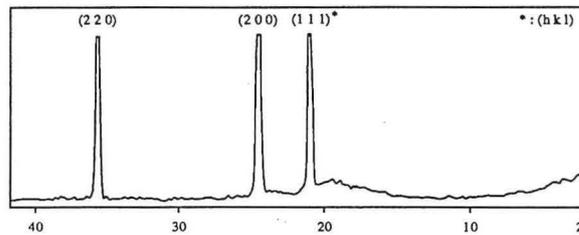
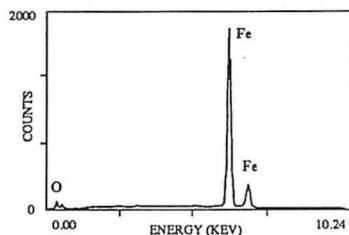
Résultats du MEB et de la DRX des différents corps purs

Composé

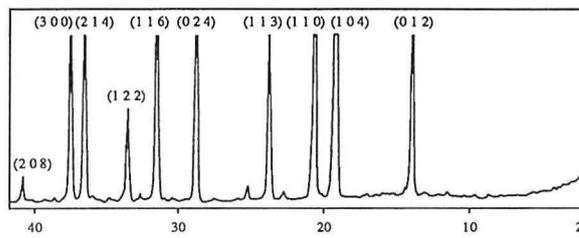
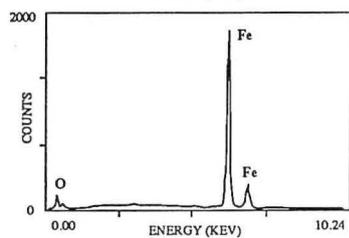
MEB

DRX

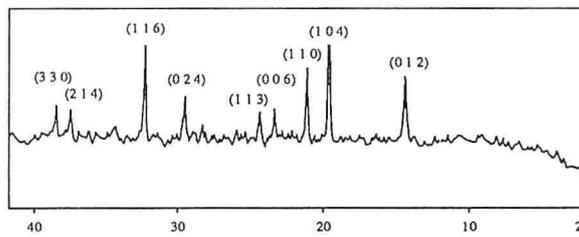
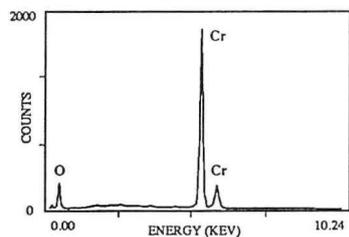
$\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$



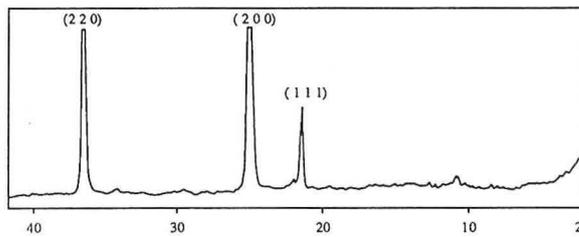
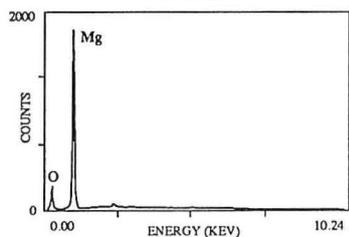
Fe_2O_3



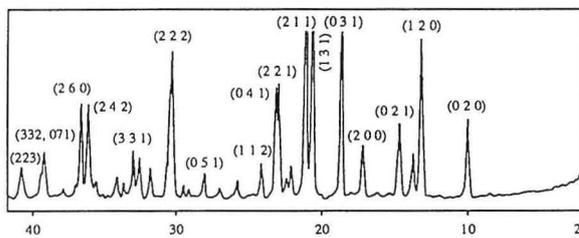
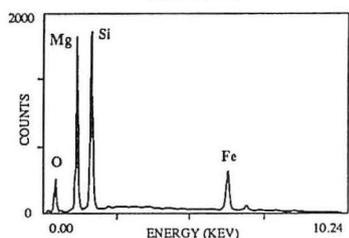
Cr_2O_3



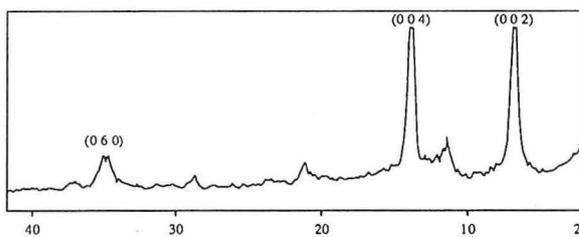
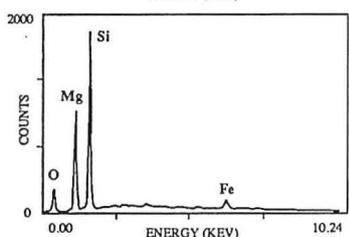
MgO



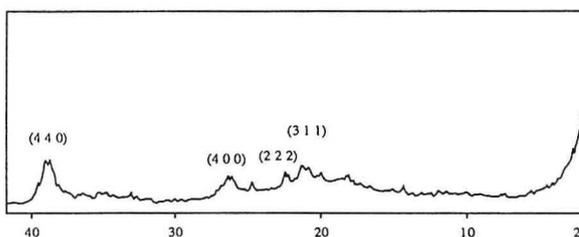
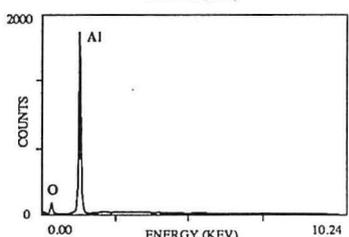
Mg_2SiO_4



$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

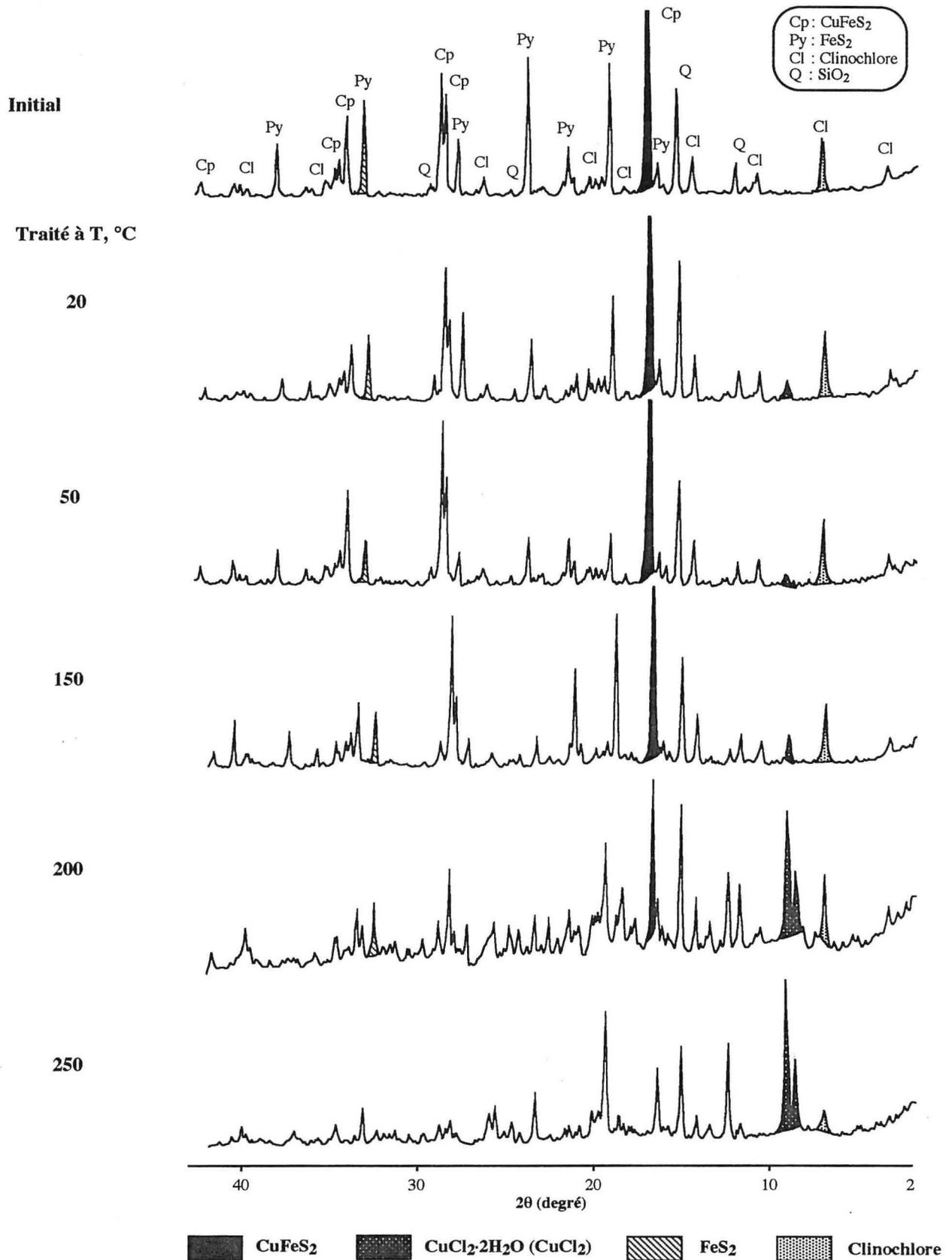


$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Annexe 6

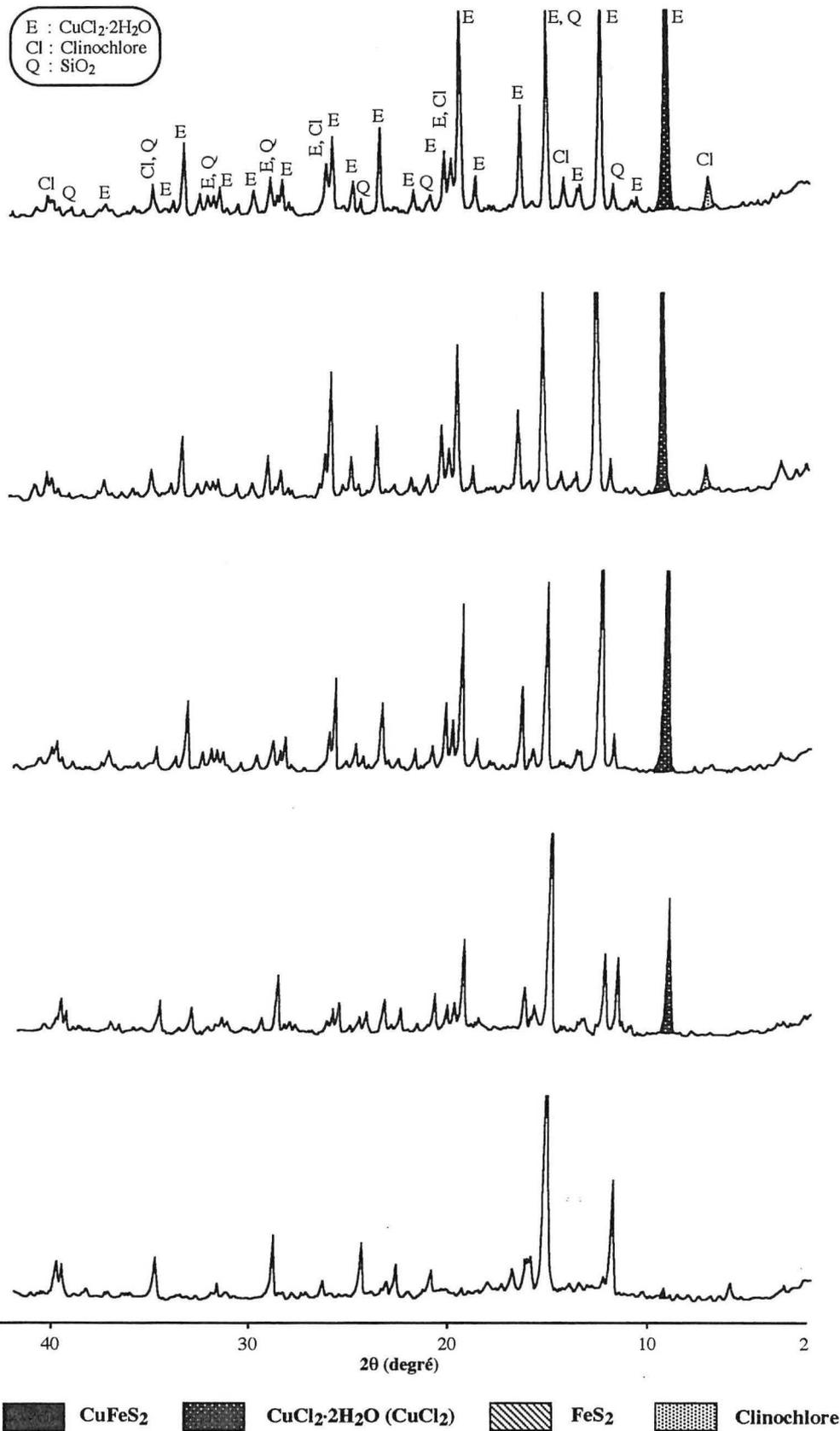
DRX des résidus de chloruration du concentré pauvre entre 20 et 250 °C



Annexe 6 (suite)

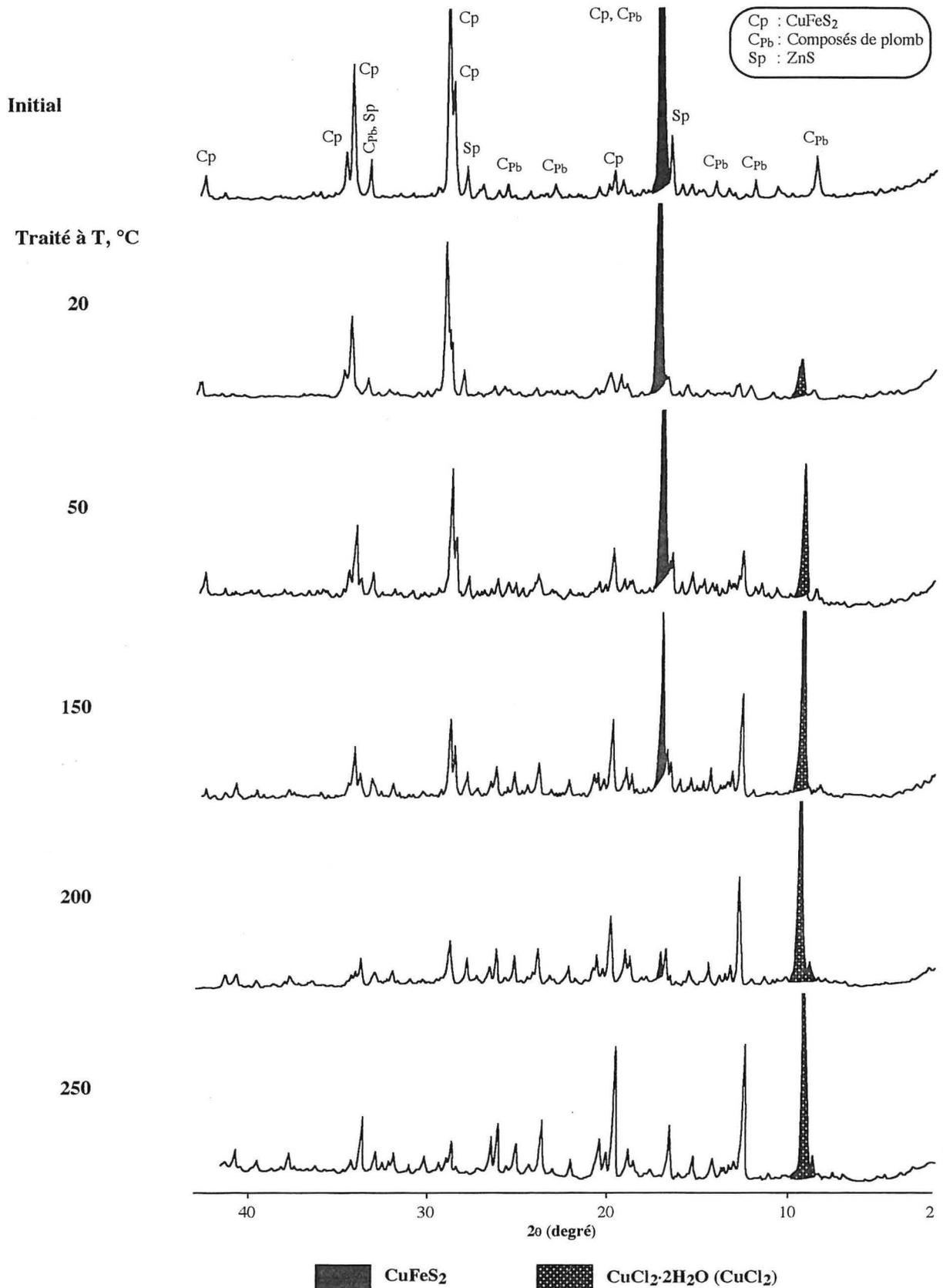
DRX des résidus de chloruration du concentré pauvre entre 300 et 700 °C

Traité à T, °C



Annexe 7

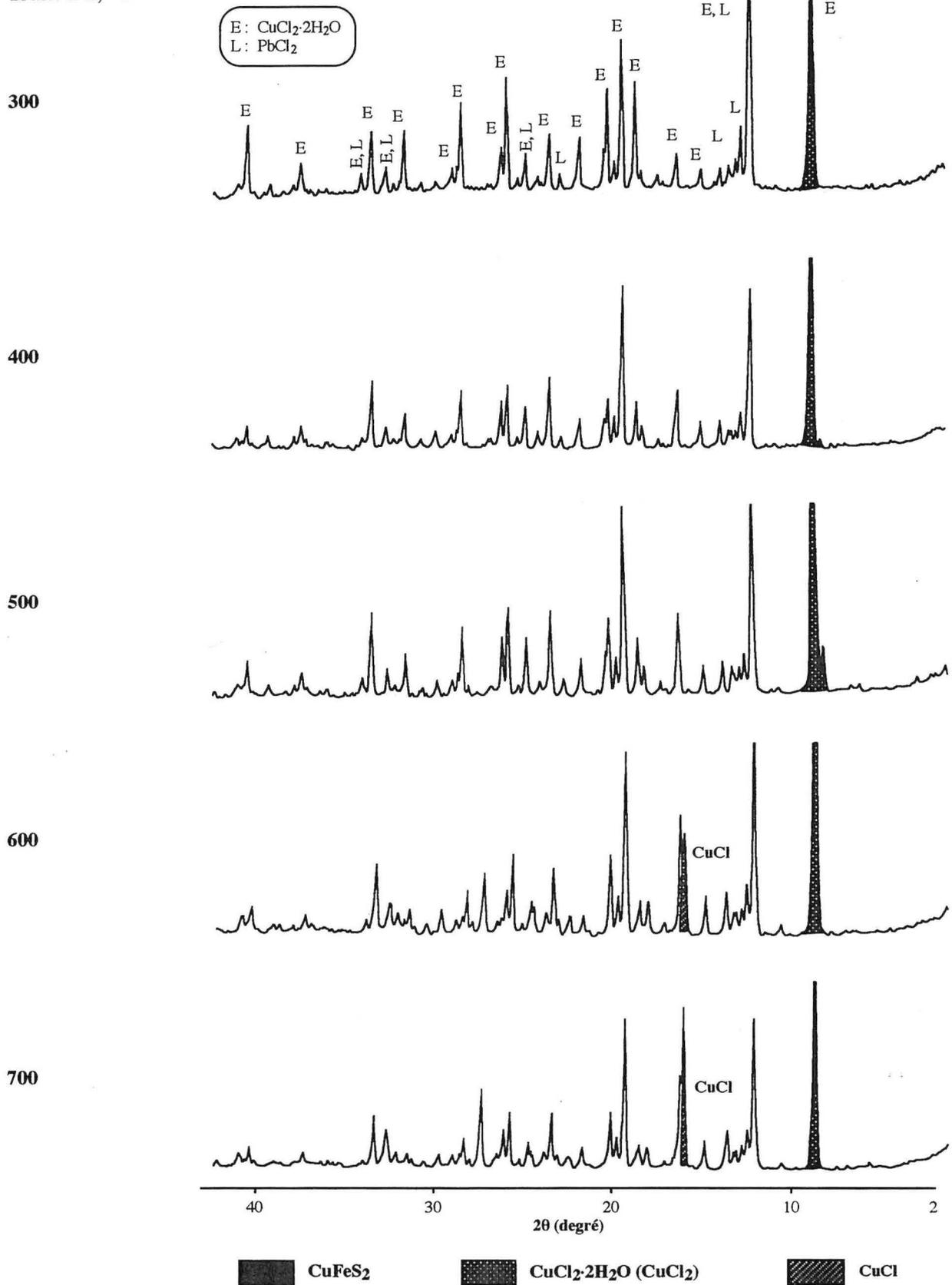
DRX des résidus de chloruration du concentré riche entre 20 et 250 °C



Annexe 7 (suite)

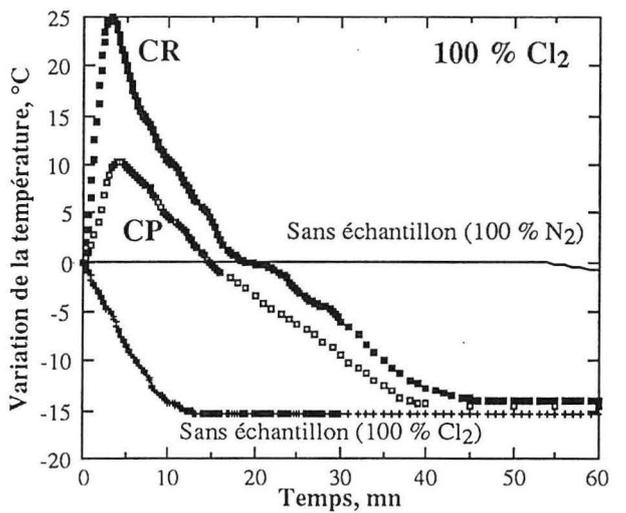
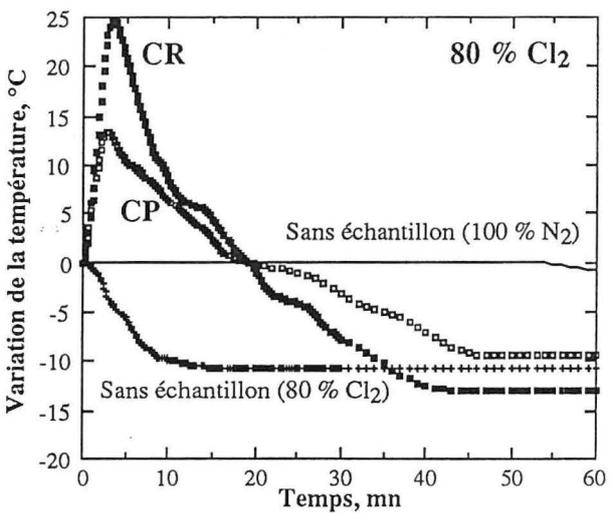
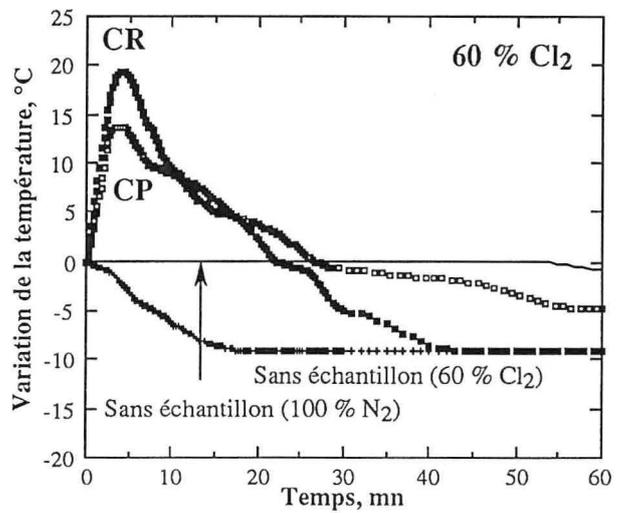
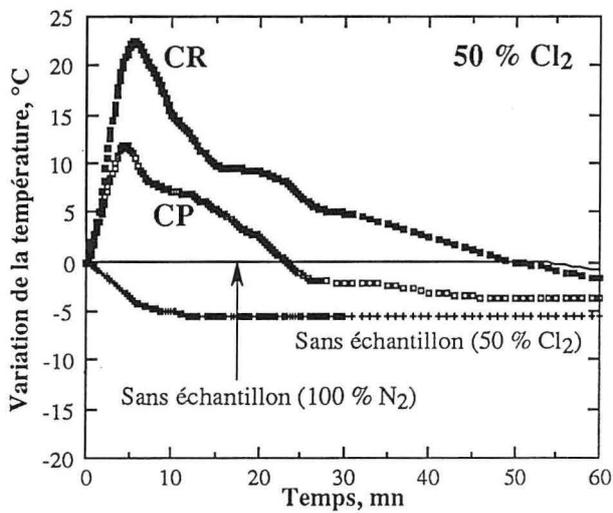
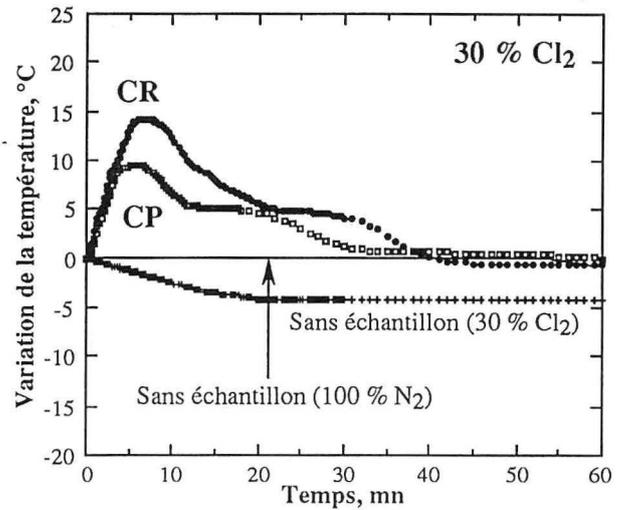
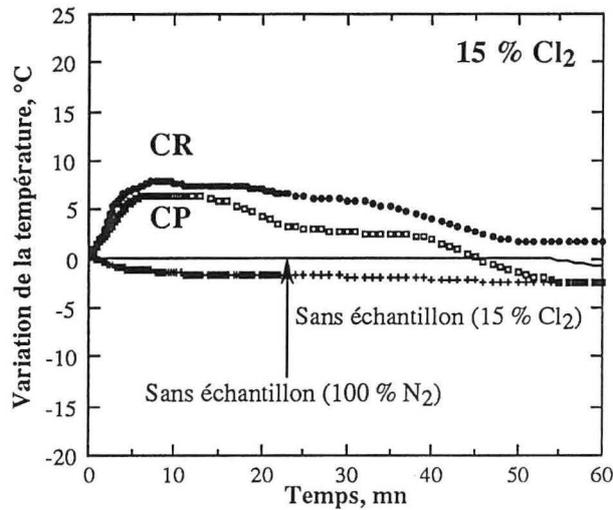
DRX des résidus de chloruration du concentré riche entre 300 et 700 °C

Traité à T, °C



Annexe 8

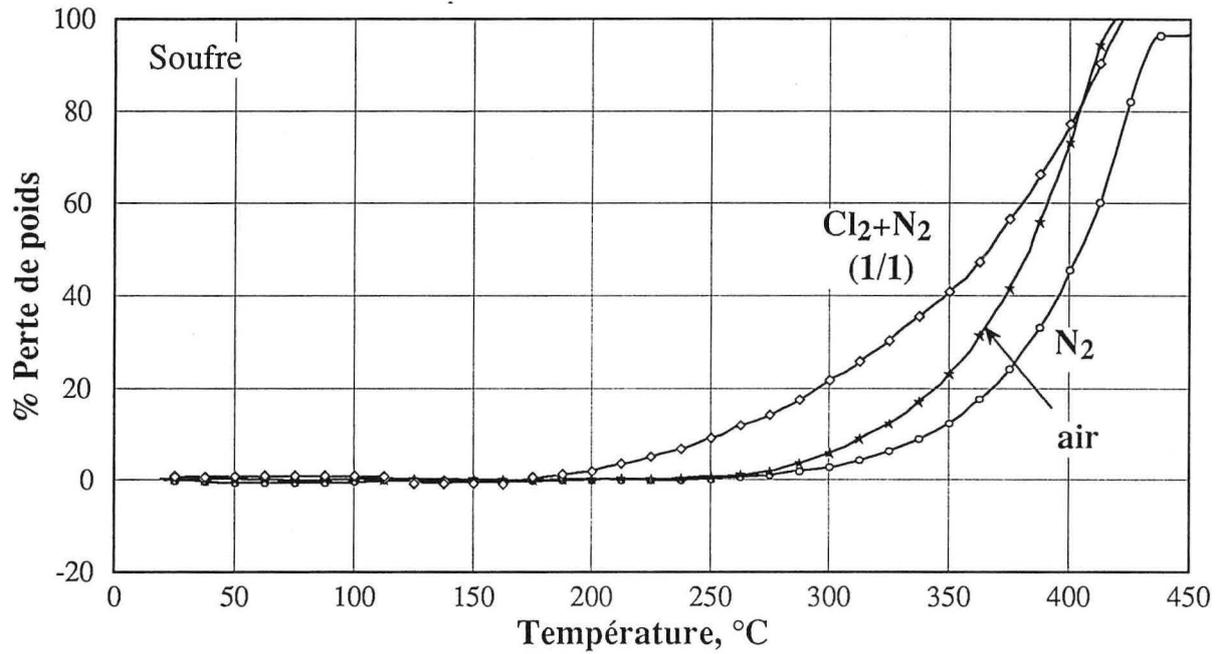
Variation de la température de l'échantillon en fonction de la teneur en chlore au cours de la chloruration des concentrés de sulfures à 300 °C



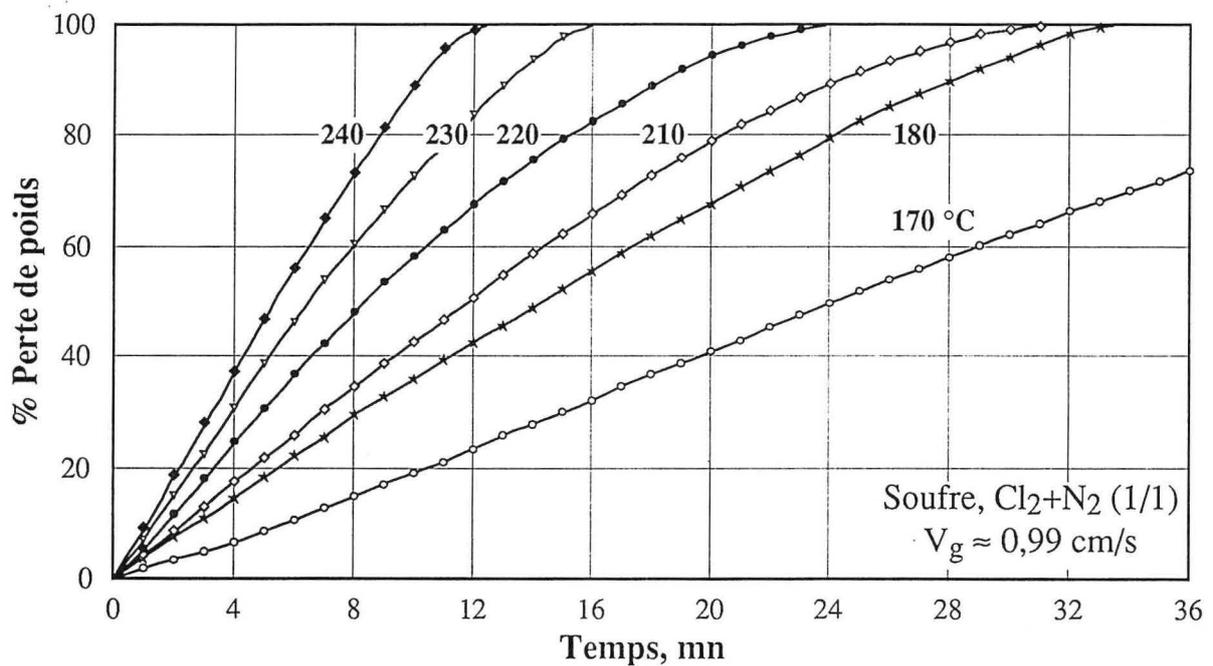
Annexe 9

Traitement du soufre en montée libre de température et isothermes de sa chloruration entre 170 et 240 °C

Montée libre de température



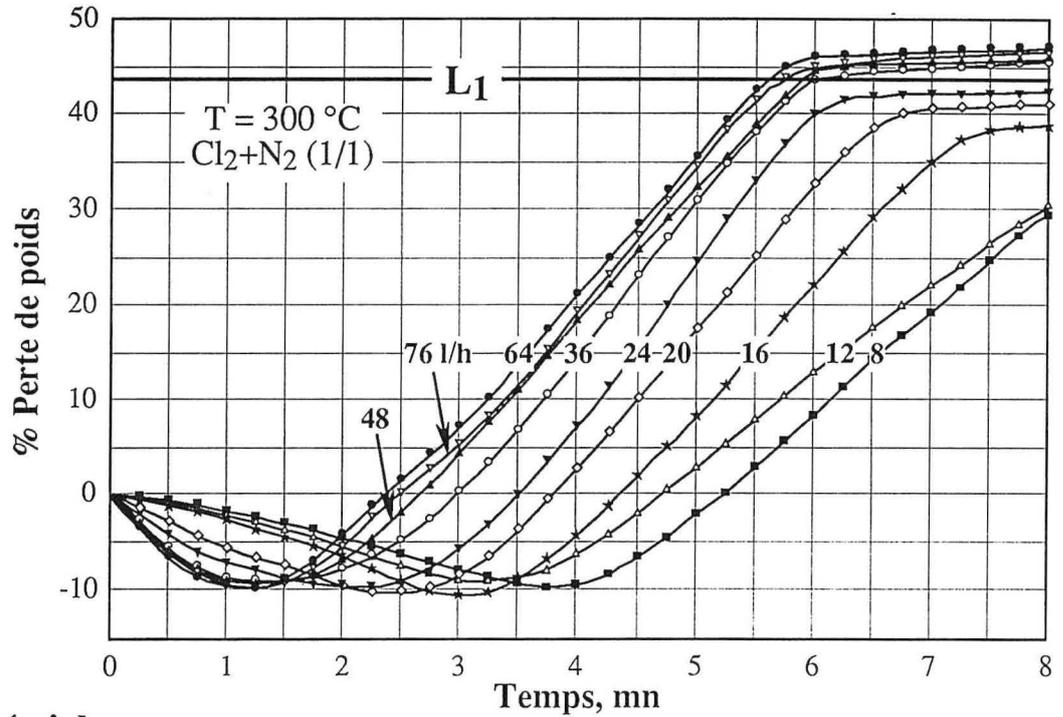
Isothermes



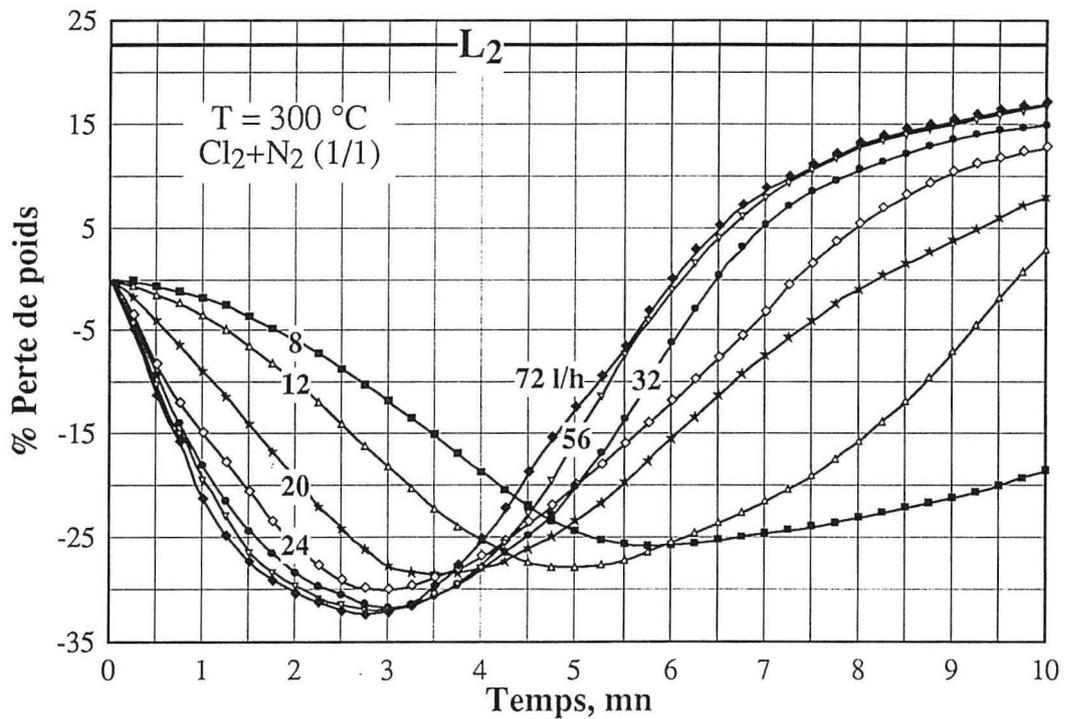
Annexe 10

Isothermes de la chloruration des concentrés de sulfures
à 300 °C pour différents débits de gaz de Cl₂+N₂ (1/1)

Concentré pauvre



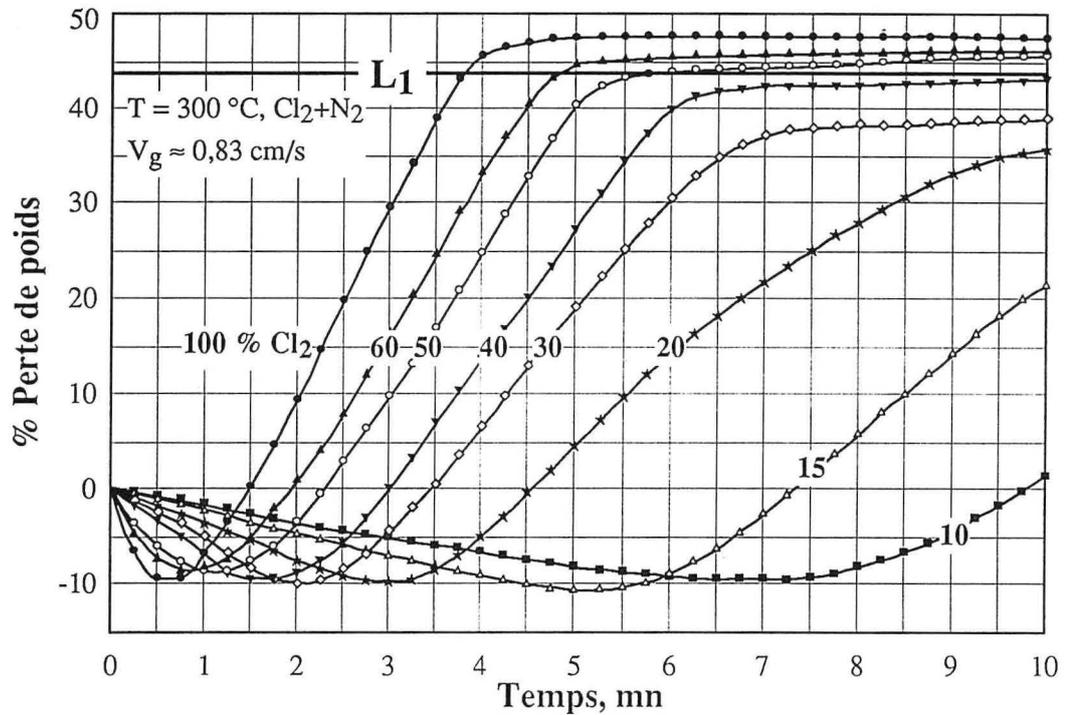
Concentré riche



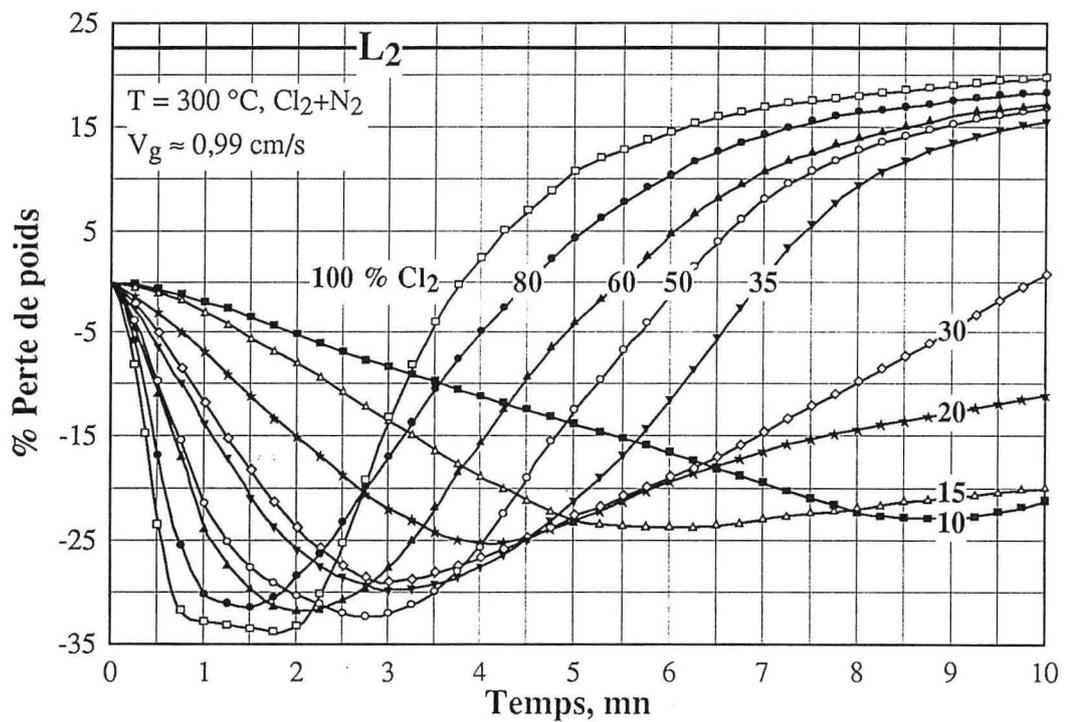
Annexe 11

Isothermes de la chloruration des concentrés de sulfures à 300 °C pour différentes teneurs de chlore dans le mélange Cl₂+N₂

Concentré pauvre



Concentré riche



Annexe 12

Chloruration de quelques oxydes et silicates par différents mélanges gazeux pendant 2 heures à différentes températures

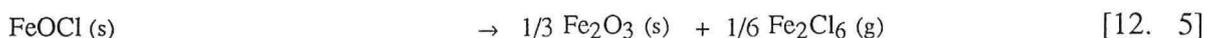
La chloruration de Cr_2O_3 , $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$, Fe_2O_3 , MgO , Mg_2SiO_4 et de $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ a été étudiée entre 350 à 1000 °C pour un temps de réaction de 2 heures. Trois mélanges gazeux de Cl_2+CO (1/1), Cl_2+N_2 (1/1) et Cl_2+air (1/1) d'un débit total de 40 l/h ($V_g \approx 0,84$ cm/s) ont été employés pour cette étude. Comme les résultats de chloruration par Cl_2+N_2 sont intermédiaires entre la carbochloruration et l'oxychloruration, seuls les résultats de ces dernières sont discutés ci-après. Les données sur la chloruration par Cl_2+N_2 et les résultats de la DRX des résidus du traitement sont groupés en appendice 12. 1.

12. 1. Carbochloruration :

L'évolution des pertes de poids 'P.P.' des échantillons de $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$, Fe_2O_3 et Cr_2O_3 au cours de la carbochloruration des oxydes de fer et de chrome est donnée dans la figure 12. 1 A. Les résultats de la DRX des résidus de chloruration sont consignés dans le tableau 12. 1.

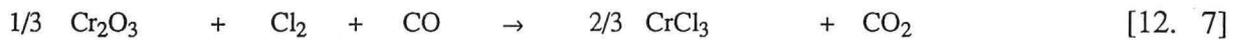
L'oxyde ferreux se chlorure partiellement à 350 °C par Cl_2+CO . La DRX révèle la présence de Fe_2O_3 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et/ou Fe_3O_4 comme phases majeures identifiées dans le résidu de traitement. Au-dessus de 450 °C, les courbes d'évolution des pertes de poids de $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ et de Fe_2O_3 se superposent. L'hématite est la seule phase identifiée dans les résidus de la carbochloruration de ces deux solides à 500 °C. La chloruration et la volatilisation complète des produits de réaction de wüstite et hématite avec Cl_2+CO sont atteintes au bout de 2 heures de traitement à 550 °C. Les condensats obtenus sont amorphes, la présence du fer et du chlore dans les condensats est confirmée par le MEB indiquant que le produit final de réaction est FeCl_3 .

La formation de Fe_3O_4 ou de Fe_2O_3 comme phases intermédiaires de la carbochloruration de la wüstite est déjà observée par d'autres chercheurs. Ainsi, Pap I.S. et coll. (1985), étudient la chloruration de la wüstite par Cl_2+CO en montée continue de température et ils analysent par DRX les résidus de traitement à différentes températures. Ces auteurs proposent les réactions suivantes (12. 1 à 12. 6) pour la carbochloruration de FeO par Cl_2+CO . Ils suggèrent que le monoxyde de carbone joue un rôle important dans la carbochloruration au-dessus de 577 °C, lorsque Fe_2O_3 commence à réagir en présence de CO.



Une étude plus détaillée de la chloruration de la wüstite par Cl_2+CO et Cl_2+N_2 en ATG est rapportée en appendice 12. 2. Cet appendice traite aussi la chloruration de $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ par FeCl_3 dans une atmosphère neutre (N_2) et réductrice (CO). On observe que le chlorure ferrique peut oxyder la wüstite en Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ même dans une atmosphère réductrice (tableau A. 12. 2. 1 et figures A. 12. 2. 1 & A. 12. 2. 3).

La carbochloruration de Cr₂O₃ débute aux environs de 450 °C. La prise de poids (figure 12. 1 A) jusqu'à 600 °C est due à la formation de CrCl₃. En effet, les résultats de DRX des résidus de carbochloruration (tableau 12. 1) montre que CrCl₃ coexiste avec Cr₂O₃ non réagi dans ces résidus à 500 et 600 °C. Ceci montre que la vitesse de la carbochloruration de Cr₂O₃ est plus élevée que celle de la volatilisation de CrCl₃ dans les conditions expérimentales employées. La carbochloruration complète de Cr₂O₃ est atteinte à 750 °C après 2 heures de traitement. L'analyse des condensats par DRX montre bien la présence de CrCl₃ comme phase majeure. Ces résultats semblent indiquer que la carbochloruration de Cr₂O₃ se déroule d'après la réaction suivante :



La formation de CrCl₃ comme produit de réaction de Cr₂O₃ avec le chlore est aussi signalée par d'autres études. Ainsi, Saeki Y., Matsuzaki R. et Morita H. (1971) obtiennent CrCl₃ au cours de la chloruration de Cr₂O₃ par Cl₂+C. Ces auteurs affirment un taux de conversion de Cr₂O₃ en CrCl₃ de 38 et 98 % à 600 et 850 °C, respectivement. La gazéification de CrCl₃ est respectivement < 1, 36 et 71 % pour les températures 600, 850 et 950 °C, d'après ces auteurs.

La carbochloruration de MgO par Cl₂+CO est illustrée dans la figure 12. 1 B. Le taux de carbochloruration de MgO en fonction de la température est également tracé dans cette figure. Le taux de la carbochloruration est calculé à partir de la quantité de MgO non réagi durant le traitement, après avoir lixivié le résidu de carbochloruration obtenu aux différentes températures.

Plus de 45 % de MgO ont réagi au cours de sa carbochloruration à 350 °C. La formation de MgCl₂ comme produit de réaction, demeurant sous forme solide dans le résidu du traitement, est confirmé par DRX (tableau 12. 1). Le poids augmente avec la température jusqu'à 400 °C. Une anomalie est observée entre 400 et 500 °C où le taux de la carbochloruration baisse avec l'augmentation de la température. L'étude n'a pas été approfondie pour pouvoir expliquer la raison rigoureuse de cette anomalie. Cependant, il est probable que la quantité de MgCl₂ (s), formée au début de carbochloruration de MgO entre 400 et 500 °C, soit suffisante pour créer une couche compacte autour des grains de MgO, empêchant la diffusion de Cl₂ et CO vers la zone de réaction. Des températures supérieures à 500 °C sont probablement nécessaires pour améliorer la diffusion des gaz réactifs vers la zone de réaction et par conséquent pour augmenter le taux de réaction.

La diminution de la vitesse de réaction de chloruration de MgO, attribuée à la formation de MgCl₂ solide, est mentionnée par d'autres chercheurs. Ainsi, Ishii T., Furuichi R. et Kobayashi Y. (1974) étudient la chloruration de MgO par Cl₂+C à 500 °C pour différents rapports C/MgO. Ces auteurs montrent que les taux de conversion de MgO en MgCl₂ sont élevés au début de réaction pour des rapports de C/MgO = 1 et 2. La suite de réaction est caractérisée par des taux de réaction assez faibles et ils convergent vers 60 %. Ils proposent que la formation de MgCl₂ solide puisse être la cause du ralentissement de la suite de la réaction de carbochloruration de MgO par Cl₂+C.

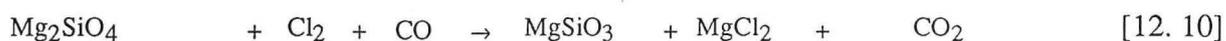
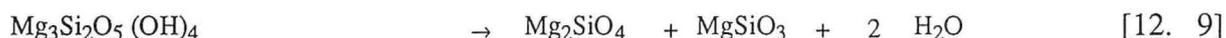
Comme le montre la figure 12. 1 B, au-dessus de 500 °C, le taux de réaction augmente à nouveau avec la température. Ainsi, à 600 °C, environ 80 % de l'échantillon sont chlorurés. Une chute du taux de chloruration de MgO est observée aux alentours de 700 °C. Ceci coïncide avec la température de fusion de MgCl₂ (P.f. = 714 °C). La présence de MgCl₂ fondu est probablement à l'origine de la baisse de taux de réaction aux alentours de 700 °C. Au-dessus de 700 °C, le taux de réaction augmente avec la température pour atteindre la valeur d'environ 87 % à 1000 °C. L'augmentation de la perte de poids entre 900 et 1000 °C est probablement due à la volatilisation partielle de MgCl₂. L'analyse par le MEB des condensats révèle la présence de Mg et de Cl comme éléments majeurs.

Il convient de noter que MgO et MgCl₂ sont identifiés par DRX comme phases majeures dans tous les résidus de carbochloruration de ce solide entre 350 et 1000 °C. Ces résultats suggèrent que la carbochloruration de MgO par Cl₂+CO est décrite par la réaction 12. 8.



La présence de MgCl₂ dans les résidus de carbochloruration de MgO est probablement attribuée à une vitesse de carbochloruration de MgO supérieure à celle de la volatilisation de MgCl₂. En effet, la pression de vapeur de MgCl₂ à 1000 °C est assez faible (figure V. 8).

L'évolution du poids de l'échantillon d'olivine et de serpentine en fonction de la température au cours de leur carbochloruration est illustrée dans la figure 12. 1 C. Ces composés réagissent avec le mélange Cl₂+CO à des températures supérieures à 400 °C. Le produit de réaction dans les deux cas est MgCl₂ (tableau 12. 1). Les phases Mg₂SiO₄ et MgSiO₃ ont été identifiées dans les résidus de la carbochloruration. Elles sont probablement des produits de la décomposition thermique de Mg₃Si₂O₅(OH)₄ d'après la réaction 12. 9. De plus, dans le cas de l'olivine, MgSiO₃ est probablement le produit de la réaction de Mg₂SiO₄ avec Cl₂+CO (réaction 12. 10).



Il a été observé que le poids de l'échantillon ne change pas entre 600 et 700 °C au cours de la carbochloruration de l'olivine. Cette observation semble être conforme au travail de Ishii T., Furuichi R. et Kobayashi Y. (1974) sur la chloruration des silicates de magnésium. Ces auteurs étudient par ATD la chloruration de l'olivine par Cl₂+C jusqu'à 1000 °C. Ils suggèrent que trois types de magnésium ayant différentes réactivités vis-à-vis de la chloruration existent dans l'olivine.

La carbochloruration des deux solides aux températures supérieures à 800 °C est accompagnée par la volatilisation du chlorure de magnésium.

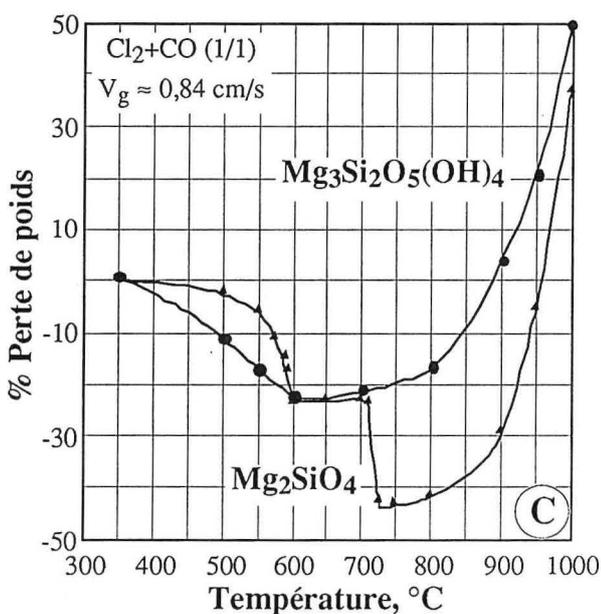
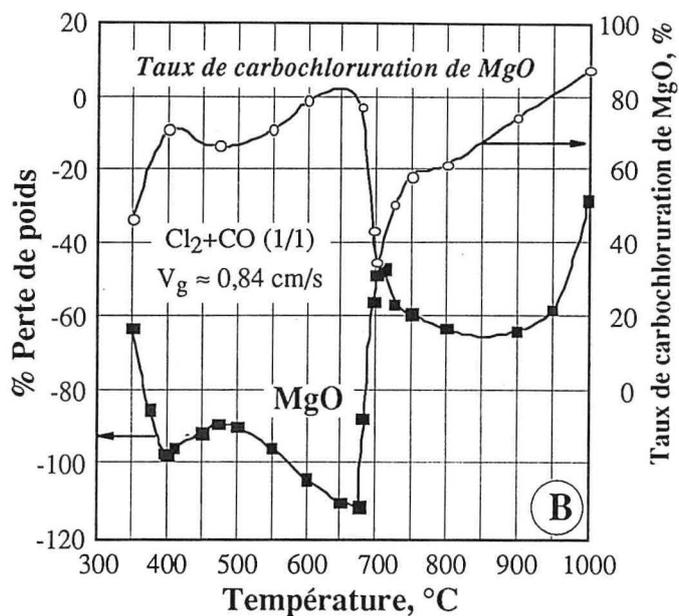
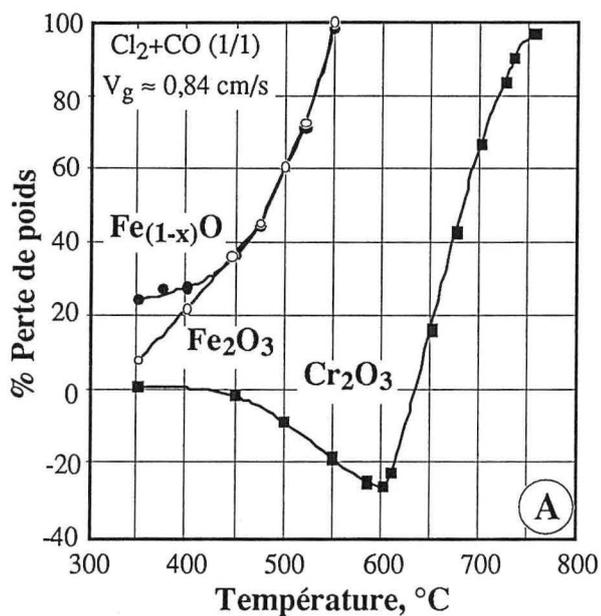
12. 2. Oxychloruration :

La figure 12. 2 A groupe l'évolution des poids des échantillons de Fe_(1-x)O, Fe₂O₃ et Cr₂O₃, en fonction de la température au cours de leur traitement par Cl₂+air pour un temps de réaction de deux heures. Les phases identifiées par DRX dans les résidus de chloruration de ces solides sont groupées dans le tableau 12. 2.

Une perte de poids d'environ 16 % est obtenue durant l'oxychloruration de la wüstite à 350 °C. Le résidu du traitement à cette température est constitué de Fe₂O₃, FeOCl, γ-Fe₂O₃ et/ou Fe₃O₄. Aux températures supérieures à 500 °C, le comportement de la wüstite est identique à celui de l'hématite. La seule phase majeure identifiée dans les résidus d'oxychloruration de ces solides aux températures supérieures à 600 °C est Fe₂O₃. La quasi totalité de ces solides est chlorurée et volatilisée à environ 900 °C.

L'oxyde de chrome commence à réagir avec le mélange Cl₂+air à des températures supérieures à 550 °C. La vitesse de réaction augmente peu avec la température. Ainsi, seuls 35 % d'échantillon ont été chlorurés et volatilisés à 1000 °C au bout de deux heures. Les résidus du traitement sont constitués de Cr₂O₃ (tableau 12. 2).

Aucun condensat n'a été observé sur le réacteur au cours de l'oxychloruration de Cr₂O₃ par Cl₂+air entre 800 et 1000 °C. Le refroidissement des gaz de sortie à -35 °C fournit un liquide rouge. Ce liquide se volatilise à la température ambiante. Il réagit avec l'air et s'inflamme au contact de l'alcool. Les propriétés du liquide obtenu sont conformes à celles citées par Pascal P. (1959) pour CrO₂Cl₂.



- A : Oxydes de chrome et de fer,
- B : Oxyde de magnésium,
- C : Olivine et serpentine.

Figure 12. 1 :

Carbochloruration de quelques oxydes et silicates à différentes températures pendant 2 heures.

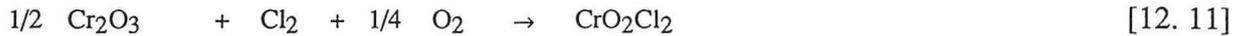
Tableau 12. 1 : Phases identifiées dans les résidus de carbochloruration par Cl₂+CO.

Solide	Température du traitement, °C				
	350	500	600	800	1000
Fe _(1-x) O	Fe ₂ O ₃ , γ-Fe ₂ O ₃ *, ?	Fe ₂ O ₃			
Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , CrCl ₃	Cr ₂ O ₃ , CrCl ₃		
MgO	MgO, MgCl ₂ **	MgO, MgCl ₂	MgO, MgCl ₂	MgO, MgCl ₂	MgO, MgCl ₂
Olivine		Mg ₂ SiO ₄ , MgCl ₂	Mg ₂ SiO ₄ , MgCl ₂	Mg ₂ SiO ₄ , MgSiO ₃ , MgCl ₂	MgCl ₂
Serpentine		Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	MgCl ₂	Mg ₂ SiO ₄ , MgSiO ₃ , MgCl ₂	Mg ₂ SiO ₄ , MgSiO ₃

* Les pics de γ-Fe₂O₃ se superposent à ceux de Fe₃O₄,

** MgCl₂ est identifié comme MgCl₂·6H₂O.

Il semble donc que ce liquide soit CrO_2Cl_2 , formé au cours de l'oxychloruration de Cr_2O_3 d'après la réaction 12. 11. La décomposition de ce liquide fournit un solide marron qui est amorphe vis-à-vis de la DRX. L'analyse par MEB du solide montre la présence du chrome et de l'oxygène.



Le comportement des solides contenant du magnésium au cours de l'oxychloruration est illustré par la figure 12. 2 B. L'oxyde de magnésium commence à réagir avec Cl_2 +air à des températures supérieures à 800 °C. Une perte de poids d'environ 21 % est obtenue à 1000 °C au bout de 2 heures de traitement. La seule phase majeure identifiée dans tous les résidus d'oxychloruration est MgO (tableau 12. 2). D'après l'analyse du MEB, les condensats sont constitués essentiellement de Mg et de Cl. Ceci peut indiquer que le taux d'oxychloruration de MgO est inférieur à celui de la volatilisation de MgCl_2 .

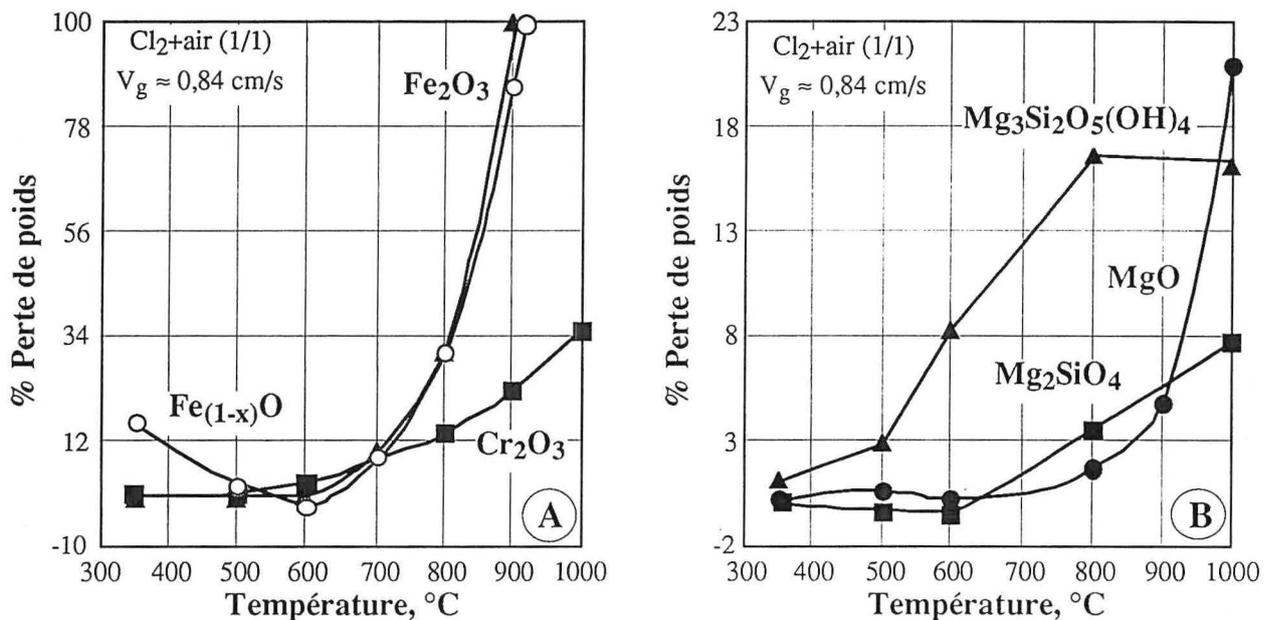


Figure 12. 2 : Oxychloruration des oxydes de chrome et de fer (A) et de l'oxyde de magnésium et de ses silicates (B) à différentes températures pendant 2 heures.

L'olivine réagit avec le mélange de Cl_2 +air au-dessus de 600 °C. Une perte de poids de 8 % à 1000 °C est probablement due à la chloruration du fer contenu dans ce solide. Ceci est conforté par le fait que l'analyse par MSE indique la présence d'environ 9 % de FeO dans l'olivine. Seul Mg_2SiO_4 a été identifié par DRX dans tous les résidus de traitement de l'olivine jusqu'à 1000 °C (tableau 12. 2).

La quasi totalité des pertes de poids obtenues au cours de l'oxychloruration de la serpentine entre 600 et 800 °C est due à sa décomposition (réaction 12. 9). De plus, il est probable que le fer contenu dans ce solide soit chloruré et volatilisé. Les phases Mg_2SiO_4 et MgSiO_3 (tableau 12. 2) ont été identifiées dans les résidus d'oxychloruration à 800 et 1000 °C. Elles sont probablement des produits de la décomposition de la serpentine d'après l'équation 12. 9.

Les interactions de l'olivine et de la serpentine avec le mélange Cl_2 +air sont faibles. Ainsi, ces solides seront presque inertes au cours de l'oxychloruration de la chromite. Seuls les oxydes de fer peuvent probablement se chlorurer par le mélange Cl_2 +air.

Tableau 12. 2 : Phases identifiées dans les résidus d'oxychloruration par Cl₂+air.

Solide	Température du traitement, °C				
	350	500	600	800	1000
Fe _(1-x) O	Fe ₂ O ₃ , γ-Fe ₂ O ₃ *, FeOCl	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , ?	Fe ₂ O ₃	
Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
MgO		MgO	MgO	MgO	MgO
Olivine		Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ SiO ₄
Serpentine		Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Mg ₂ SiO ₄ , MgSiO ₃	Mg ₂ SiO ₄ , MgSiO ₃

* Les pics de γ-Fe₂O₃ se superposent à ceux de Fe₃O₄.

A titre comparatif, les diagrammes d'Arrhenius ont été établis pour la carbochloruration et l'oxychloruration de ces solides. Ces diagrammes sont établis à partir des taux de réaction obtenus pendant 2 heures de traitement. Les énergies d'activation 'E_a' sont approximatives, car les taux de réaction sont variables d'un solide à l'autre. Les diagrammes d'Arrhenius pour la chloruration de Fe₂O₃, Cr₂O₃ et MgO par Cl₂+CO et Cl₂+air sont tracés dans la figure 12. 3 A et B, respectivement.

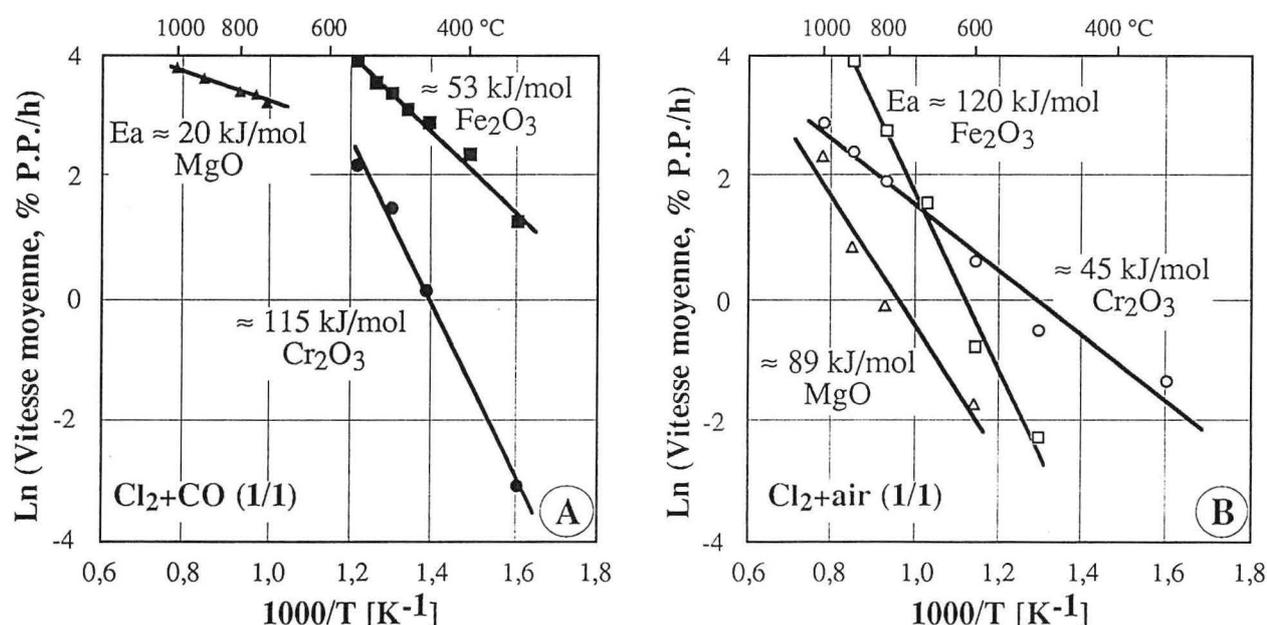


Figure 12. 3 : Diagramme d'Arrhenius de la carbochloruration (A) et de l'oxychloruration (B) des oxydes de chrome, fer et magnésium.

Une énergie d'activation apparente de 53 ± 3 kJ/mol a été calculée pour la carbochloruration de Fe₂O₃ entre 350 et 550 °C. Il semble que le transfert de masse soit l'étape limitante de la vitesse de carbochloruration de l'hématite. La carbochloruration de Cr₂O₃ procède avec une énergie d'activation de 115 ± 6 kJ/mol entre 350 et 550 °C. Ceci peut indiquer que la vitesse de la réaction chimique est la plus lente au cours de la carbochloruration de Cr₂O₃. Une valeur de $E_a \approx 20 \pm 2$ kJ/mol est obtenue pour la carbochloruration de MgO par Cl₂+CO entre 725 et 1000 °C. La présence de MgCl₂ liquide dans le résidu du traitement est probablement à l'origine de la faible valeur de l'énergie d'activation.

L'oxychloruration de l'hématite par Cl₂+air est caractérisée par une E_a de 121 ± 7 kJ/mol entre 500 et 900 °C, indiquant que la vitesse globale est probablement contrôlée par celle de la

réaction chimique. Une valeur de E_a égale à 45 ± 4 kJ/mol a été obtenue pour l'oxychloruration de Cr_2O_3 par Cl_2 +air dans la gamme de températures de 350 à 1000 °C. Il est bien possible que les phénomènes de transfert de masse soient à l'origine de cette valeur de l'énergie d'activation apparente. Enfin, la valeur de E_a pour l'oxychloruration de MgO est de 89 ± 16 kJ/mol entre 600 et 1000 °C. On peut supposer qu'un régime mixte contrôle la vitesse d'oxychloruration de MgO .

12. 3. Conclusions :

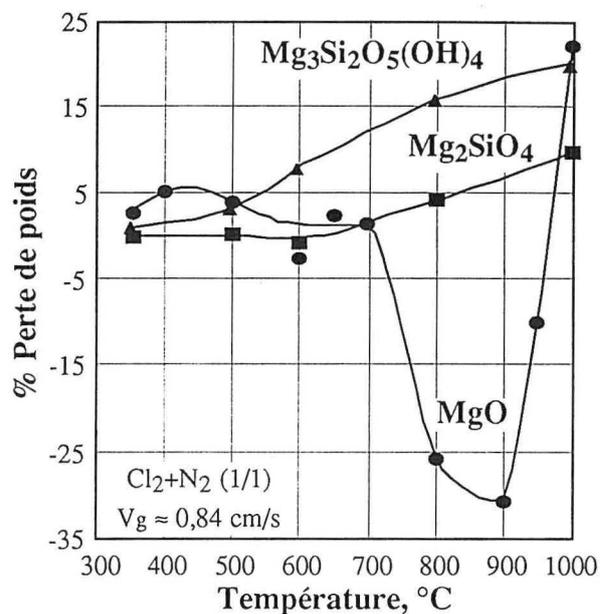
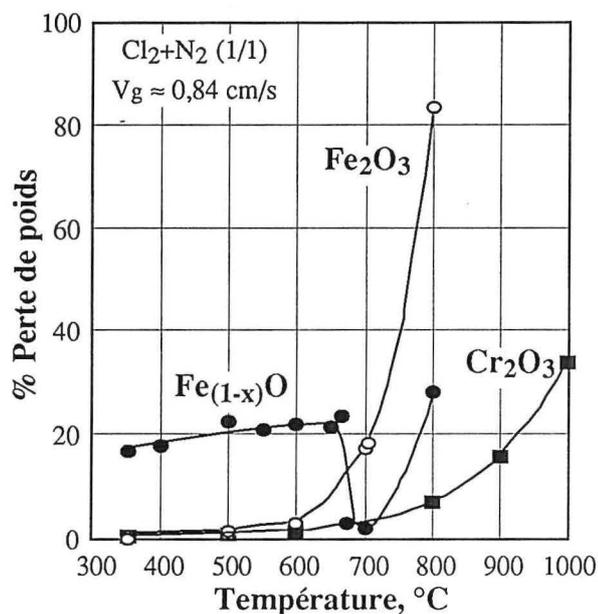
Les résultats de la chloruration des oxydes simples des éléments contenus dans le concentré de chromite par différents mélanges gazeux conduisent aux conclusions suivantes :

1. la wüstite se chlorure partiellement par Cl_2 +CO et Cl_2 +air entre 350 et 400 °C. Elle s'oxyde en Fe_2O_3 , même durant sa carbochloruration. Pour cette raison, la chloruration de $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ et de Fe_2O_3 est identique au-dessus de 450 °C. La chloruration et la volatilisation des produits de réaction de ces oxydes, en utilisant Cl_2 +CO et Cl_2 +air, sont complètes aux environs de 550 et de 900 °C, respectivement. Les valeurs des énergies d'activation apparentes de la carbochloruration et de l'oxychloruration de l'hématite sont d'environ 53 et 121 kJ/mol, respectivement. Ces valeurs suggèrent que la vitesse de la carbochloruration et celle de l'oxychloruration sont contrôlées par la vitesse de la diffusion et de la réaction chimique, respectivement,
2. la carbochloruration de Cr_2O_3 par Cl_2 +CO commence à des températures supérieures à 450 °C. Cette réaction est complète à environ 750 °C et génère CrCl_3 . L'oxychloruration de cet oxyde à 1000 °C pendant 2 heures est partielle. CrO_2Cl_2 semble être le produit final de la réaction de Cr_2O_3 avec Cl_2 +air. Une valeur de E_a d'environ 115 kJ/mol pour la carbochloruration de Cr_2O_3 entre 350 et 550 °C suggère que la vitesse globale est limitée par celle de la réaction chimique. L'oxychloruration de Cr_2O_3 procède avec une énergie d'activation de ≈ 45 kJ/mol. Les phénomènes de diffusion semblent être à l'origine de la faible valeur du coefficient de température,
3. la réactivité de MgO vis-à-vis de Cl_2 +CO est importante même à 350 °C, par contre, l'oxychloruration ne commence qu'à 650 °C. Il semble que la vitesse de formation de MgCl_2 soit supérieure à celle de sa volatilisation. La fusion de MgCl_2 est à l'origine de la baisse du taux de carbochloruration de MgO à environ 700 °C. MgO est la phase majeure identifiée dans les résidus de l'oxychloruration de MgO . L'énergie d'activation est de ≈ 20 kJ/mol pour la carbochloruration de MgO entre 725 et 1000 °C. Ceci peut être attribué à la présence de MgCl_2 fondu constituant une barrière à l'avancement de la réaction. L'oxychloruration de MgO est caractérisée par une E_a d'environ 89 kJ/mol. Ceci suggère que la vitesse globale est contrôlée par un régime mixte entre 600 et 1000 °C,
4. l'olivine et la serpentine commencent à réagir à des températures supérieures à 400 °C avec les mélanges Cl_2 +CO et Cl_2 +air. Leurs réactions avec ces mélanges chlorurants sont complexes à cause de la présence de plusieurs éléments dans ces solides. Toutefois, la chloruration n'est pas complète même à 1000 °C. Le chlorure de magnésium aussi bien que Mg_2SiO_4 et MgSiO_3 ont été identifiés comme les produits de réaction de la serpentine et de l'olivine avec Cl_2 +CO.

La chloruration de ces oxydes et silicates par Cl_2 +CO et Cl_2 +air montre que le taux de la réaction est dépendant de la pression d'oxygène. Seule la carbochloruration peut aboutir à une chloruration complète des oxydes de fer et de chrome aux températures inférieures à 700 °C, tandis que la carbochloruration des composés de Mg n'est effective qu'à de plus hautes températures.

Appendice 12. 1

Chloruration de quelques oxydes et silicates par Cl_2+N_2 pendant 2 heures à différentes températures



Évolution de la perte des poids des échantillons en fonction de la température au cours de la chloruration des oxydes et des silicates par Cl_2+N_2 pendant 2 heures.

Phases identifiées dans les résidus de chloruration par Cl_2+N_2 .

Solide	Température du traitement, °C				
	350	500	600	800	1000
Fe _(1-x) O	Fe ₂ O ₃ , γ-Fe ₂ O ₃ *, ?	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , ?	Fe ₂ O ₃	
Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Cr ₂ O ₃			Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
MgO	MgO		MgO, MgCl ₂ **	MgO, MgCl ₂ **	MgO, MgCl ₂ **
Olivine			Mg ₂ SiO ₄ , MgCl ₂ **	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ SiO ₄ , MgSiO ₃
Serpentine		Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Mg ₂ SiO ₄ , MgSiO ₃	Mg ₂ SiO ₄ , MgSiO ₃

* Les pics de γ-Fe₂O₃ se superposent à ceux de Fe₃O₄,

** MgCl₂ est identifié comme MgCl₂·6H₂O.

La courbe de la carbochloruration de la wüstite par Cl_2+CO (courbe 4 de la figure A 12. 2. 1) est presque la même que celle de sa chloruration jusqu'à 550 °C. Il semble que la réactivité de $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ vis-à-vis de Cl_2 et Cl_2+CO soit la même entre 25 et 550 °C en montée continue de la température. Au-dessus de 550 °C, la carbochloruration de la wüstite est plus rapide que sa chloruration.

De plus, on observe que pour des températures supérieures à ≈ 600 °C, l'allure des courbes de la chloruration de $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ et de Fe_2O_3 par Cl_2+N_2 est similaire (figure A 12. 2. 2 a). De même, les courbes des pertes de poids de la carbochloruration de $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ et Fe_2O_3 sont semblables au-dessus de 600 °C (figure A 12. 2. 2 b). Ces observations semblent indiquer que Fe_2O_3 se soit formé au cours du traitement de la wüstite par Cl_2+N_2 et Cl_2+CO au-dessous de 600 °C.

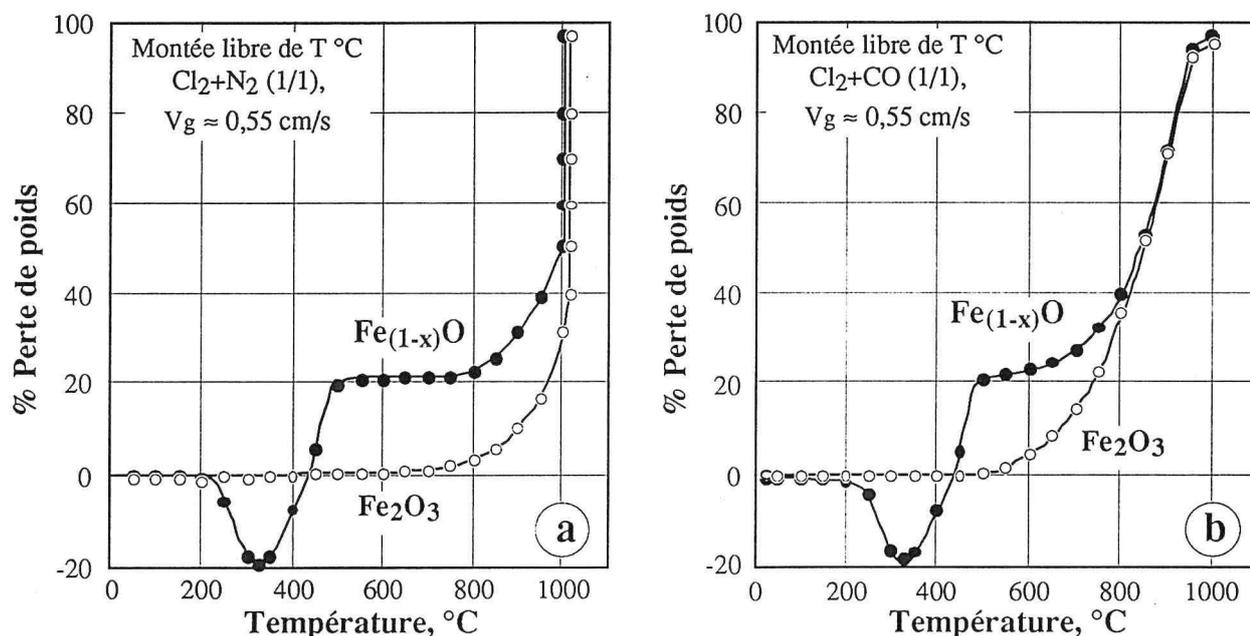


Figure A 12. 2. 2 : ATG de $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ et Fe_2O_3 sous Cl_2+N_2 (a) et Cl_2+CO (b).

La chloruration et la carbochloruration de la wüstite ont été arrêtées à 600 °C, et les résidus obtenus ont été analysés par la DRX. Comme le montre le tableau A 12. 2. 1 et la figure A 12. 2. 3, seule l'hématite est identifiée comme phase majeure des résidus du traitement de cet oxyde à 600 °C par Cl_2+N_2 et par Cl_2+CO .

Tableau A 12. 2. 1 : Résultats de la DRX sur les résidus des traitements de la wüstite par différents réactifs.

N°	Échantillon	Gaz	Résultats de la DRX	
			600 °C	1000 °C
1*	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$	N_2		
2	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$	CO		
3	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$	Cl_2+N_2	Fe_2O_3	
4	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$	Cl_2+CO	Fe_2O_3	
5	FeCl_3	N_2		
6	FeCl_3	CO		
7	42,83 % $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ + 57,17% FeCl_3	N_2	$\text{Fe}_3\text{O}_4^{**}$, FeCl_2 , $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$	Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$
8	43,09 % $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ + 56,91% FeCl_3	CO	Fe_3O_4 , FeCl_2 , $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$	Fe , $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$

* Les numéros correspondent à ceux marqués dans les courbes de la figure A 12. 2. 1,

** Les pics de Fe_3O_4 se superposent à ceux de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Les courbes d'ATG et les résultats de la DRX aboutissent à l'idée que la présence de CO n'affecte pas la chloruration de la wüstite en montée libre de température jusqu'à ≈ 600 °C. Ainsi, il semble que la réaction totale de la wüstite avec les deux mélanges gazeux est la suivante :



Plusieurs phases intermédiaires peuvent se former durant le traitement de la wüstite par Cl_2+N_2 et Cl_2+CO jusqu'à 600 °C. Il convient de citer les phases identifiées par Bertoti I. et coll. (1987). Ces chercheurs traitent la wüstite par Cl_2 et Cl_2+CO en montée continue de température et analysent les résidus du traitement par la DRX, après avoir arrêté les expériences à différentes températures. Une synthèse des phases détectées par ces auteurs dans les résidus de chloruration est donnée dans le tableau A 12. 2. 2. Ces mêmes auteurs proposent que CO joue un rôle important dans la chloruration seulement à des températures supérieures à 577 °C. C'est à cette température que Fe_2O_3 commence à réagir avec Cl_2 en présence de CO.

Tableau A 12. 2. 2 : Composition des résidus de chloruration de la wüstite.

Système	T, °C	Phases détectées par la DRX
FeO+Cl ₂	27	FeO, FeCl ₂ , Fe ₃ O ₄ , α -Fe
	202	FeCl ₃ , FeCl ₂ , FeOCl, Fe ₂ O ₃
	327	FeOCl, Fe ₂ O ₃
	447	Fe ₂ O ₃
FeO+Cl ₂ +CO	167	FeCl ₃ , FeOCl, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃
	297	FeOCl, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃
	577	Fe ₂ O ₃

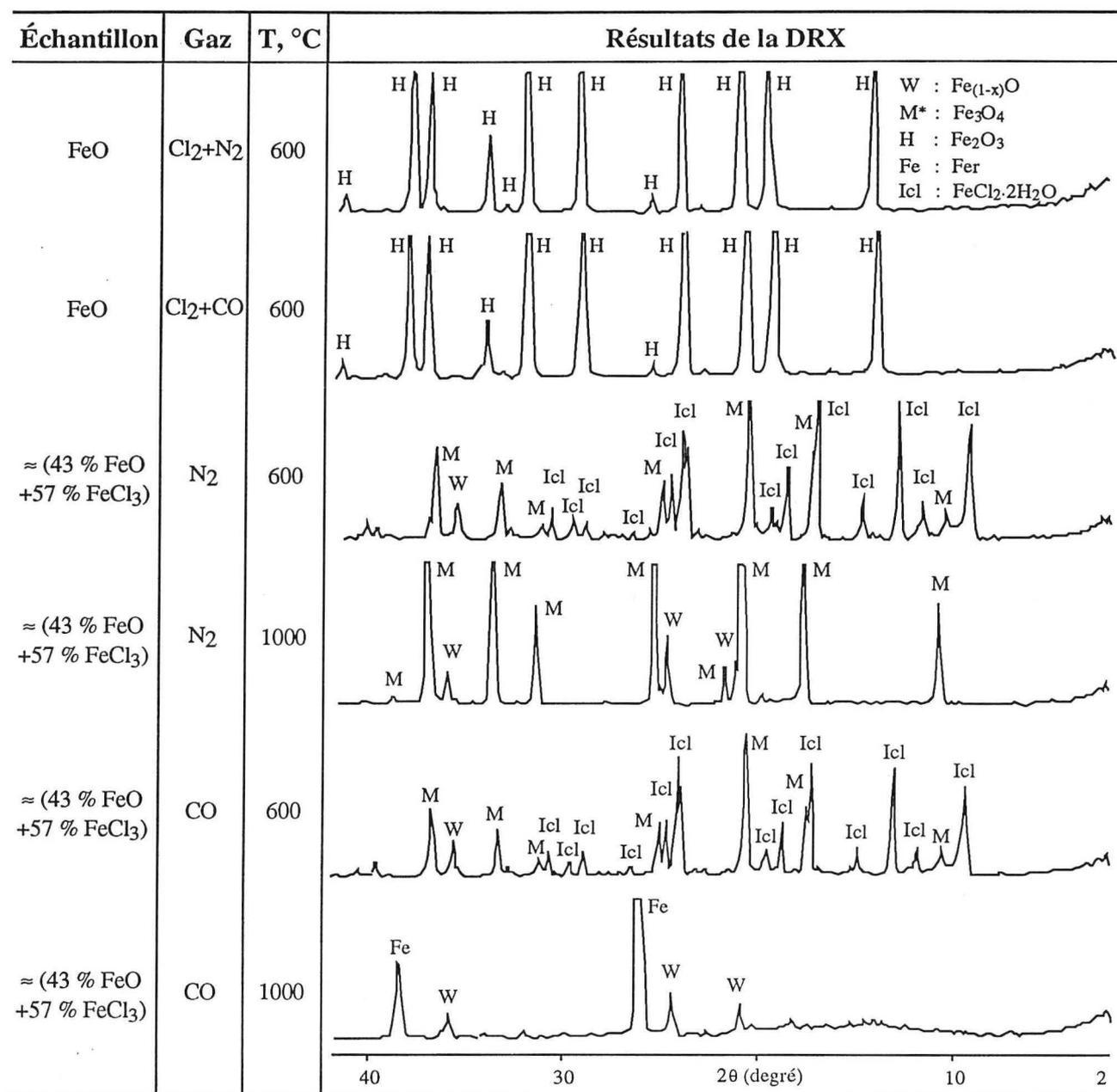
De plus, il est probable que le chlorure ferrique transforme la wüstite en oxydes de plus hautes valences. L'analyse thermogravimétrique de FeCl_3 sous N_2 et CO en montée continue de température montre qu'environ 80 % de l'échantillon de FeCl_3 ont été volatilisés à ≈ 375 °C (courbe 5 et 6 de la figure A 12. 2. 1).

L'ATG d'un mélange d'environ (43 % $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}+57$ % FeCl_3), dans les mêmes conditions que pour FeCl_3 seul, montre une perte de poids d'environ 20 % à environ 350 °C et la perte de poids est stable jusqu'à ≈ 700 °C (courbes 7 et 8 de la figure A 12. 2. 1). Les expériences ont été arrêtées à 600 °C et les résidus de traitement ont été analysés par la DRX. Les phases FeCl_2 , Fe_3O_4 (ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ ont été identifiées dans les résidus des traitements sous N_2 et sous CO (tableau A 12. 2. 1 et figure A 12. 2. 3). Il faut noter que les raies de la wüstite sont de faible intensité. Ceci tend à montrer que le chlorure ferrique réagit avec la wüstite en aboutissant à la formation des oxydes de fer de plus hautes valences. Il semble que l'effet de CO soit négligeable jusqu'à 600 °C. D'après ces observations, il est possible que les réactions globales de FeCl_3 avec $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ soient celles décrites ci-dessous :



C'est à des températures supérieures à 700 °C que la perte de poids des deux échantillons augmente avec la température pour atteindre des valeurs d'environ 57 et 61 % à 1000 °C sous atmosphère neutre et réductrice, respectivement. La perte de poids obtenue entre 700 et 950 °C peut être attribuée à la volatilisation de FeCl_2 formé d'après les réactions 12. 2 et 12. 3. On rappelle que FeCl_2 commence à se volatiliser à des températures supérieures à 700 °C (figure V. 8).

L'analyse par DRX du résidu final (à 1000 °C) du traitement de ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}+\text{FeCl}_3$) sous azote montre que ce résidu est constitué essentiellement de Fe_3O_4 (ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de la wüstite qui n'a pas réagi avec FeCl_3 (tableau A 12. 2. 1 et figure A 12. 2. 3). Par contre, le résidu du traitement de ce même mélange ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}+\text{FeCl}_3$) sous CO à 1000 °C est composé du fer et de la wüstite.



* Les pics de Fe₃O₄ se superposent à ceux de γ-Fe₂O₃.

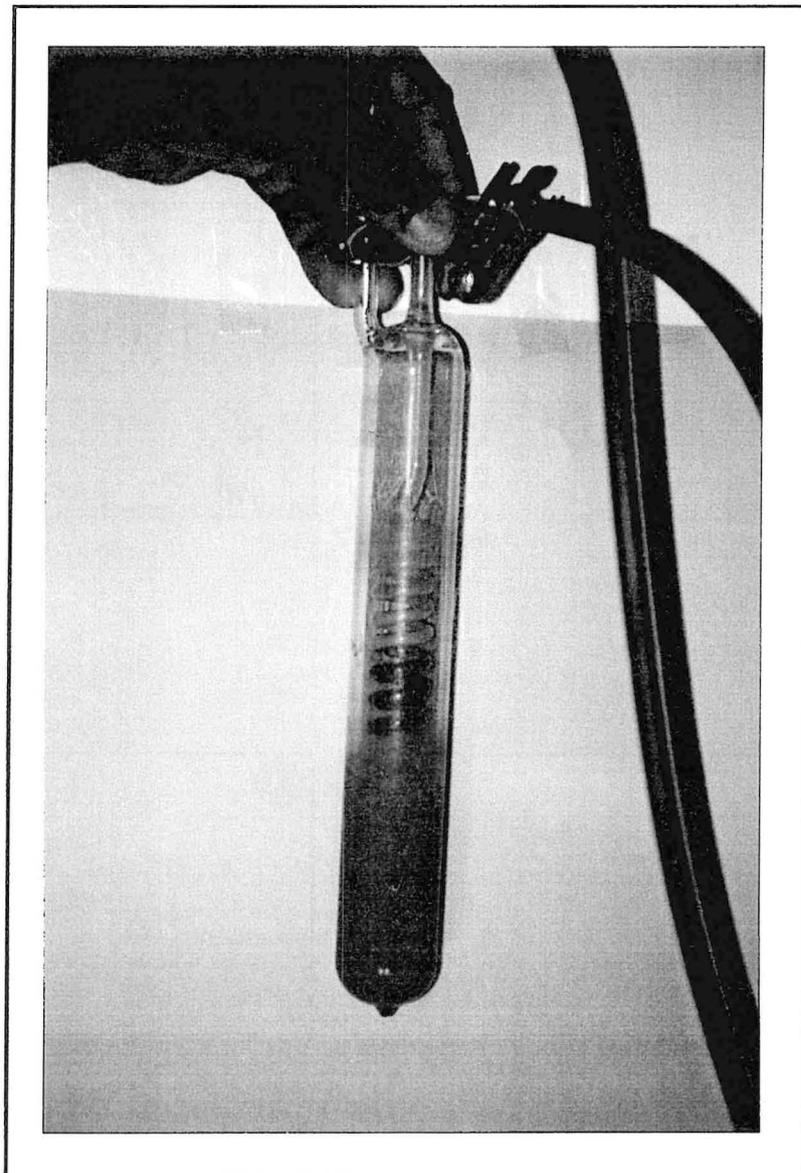
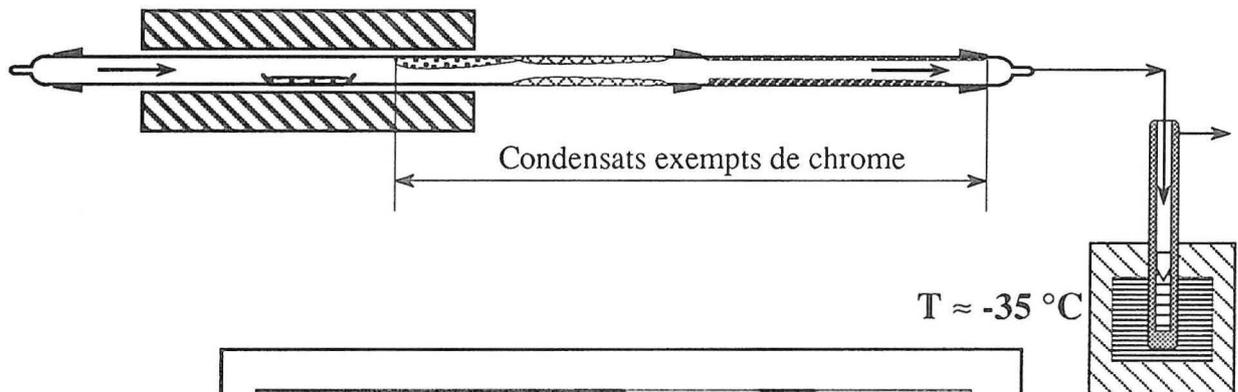
Figure A 12. 2. 3 : Analyse par DRX des résidus de traitements de la wüstite.

Les résultats obtenus indiquent que la chloruration de la wüstite, en montée continue de température, n'est pas affectée par la présence de CO pour des températures inférieures à 600 °C. L'hématite est le produit solide final de chloruration de la wüstite par Cl₂+N₂ et Cl₂+CO. Le chlorure ferrique peut réagir avec la wüstite en aboutissant à la formation de Fe₃O₄ et/ou de Fe₂O₃. Ces résultats suggèrent que la chloruration totale par le chlore d'oxyde ferreux contenu dans un solide est pratiquement impossible à basses températures.

Annexe 13

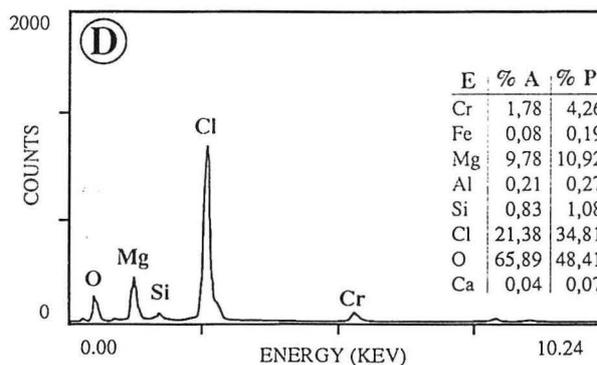
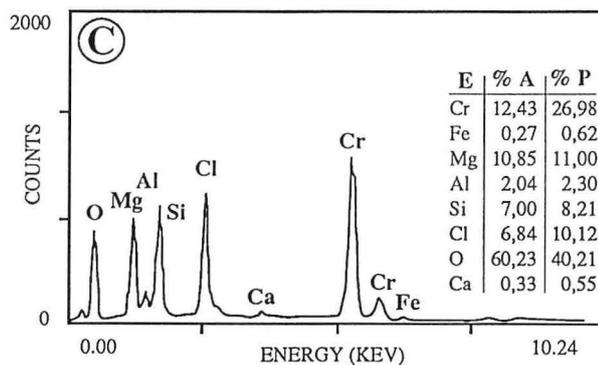
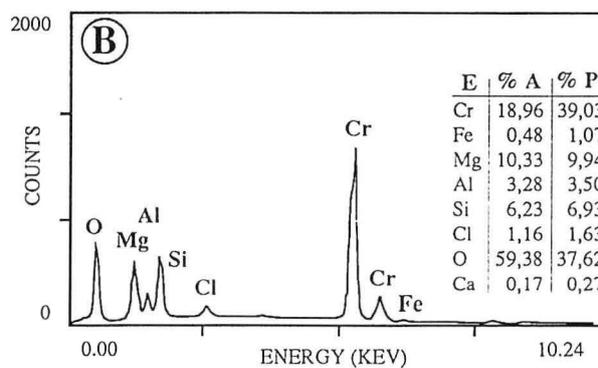
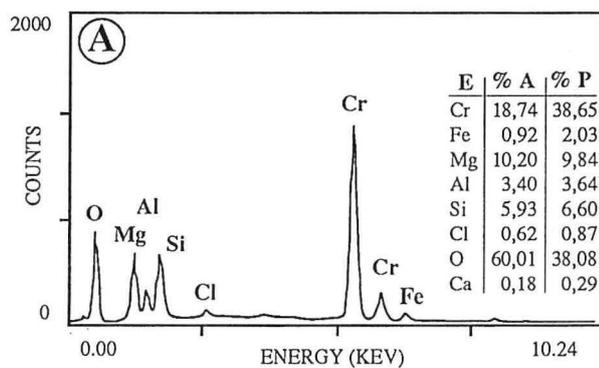
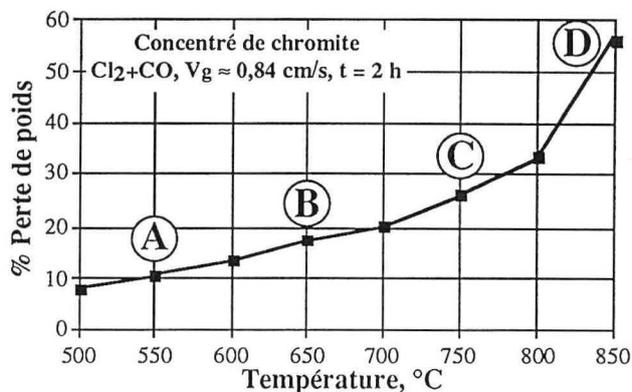
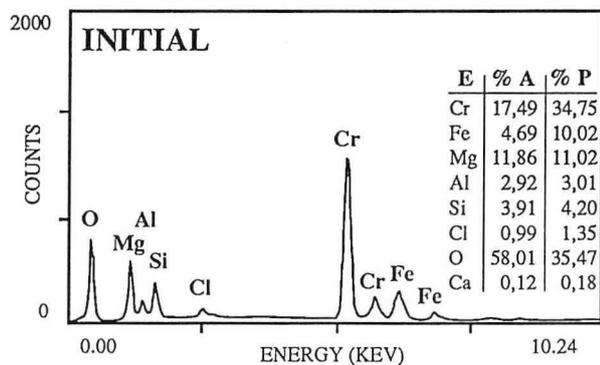
Récupération de l'oxychlorure de chrome à $\approx -35\text{ }^{\circ}\text{C}$

Concentré de chromite, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Cl}_2 + \text{air}$ (1/1), $V_g \approx 0,84\text{ cm/s}$, $t = 2\text{ h}$



Annexe 14

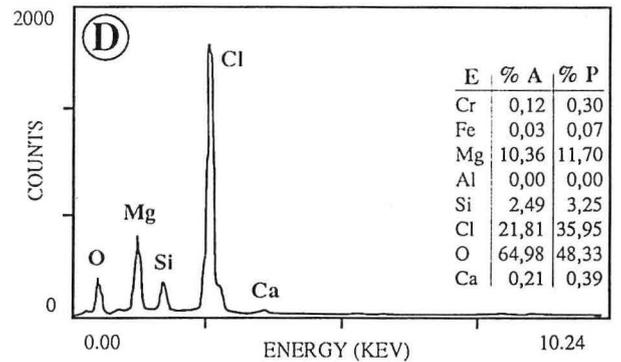
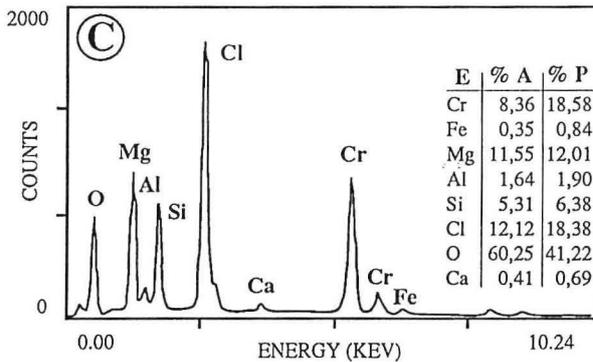
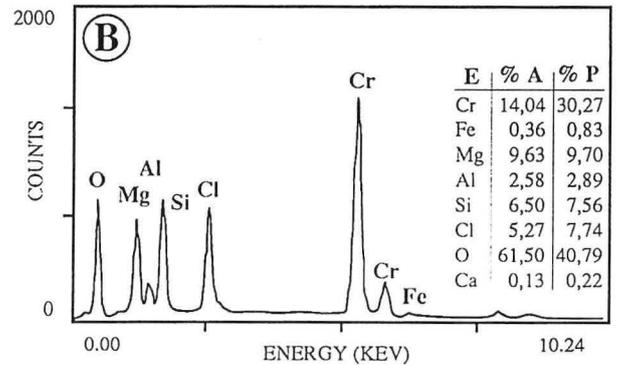
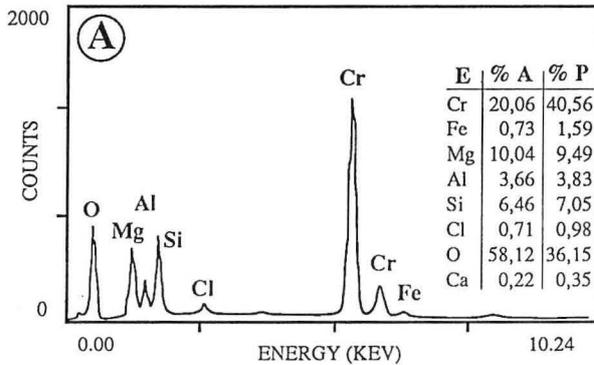
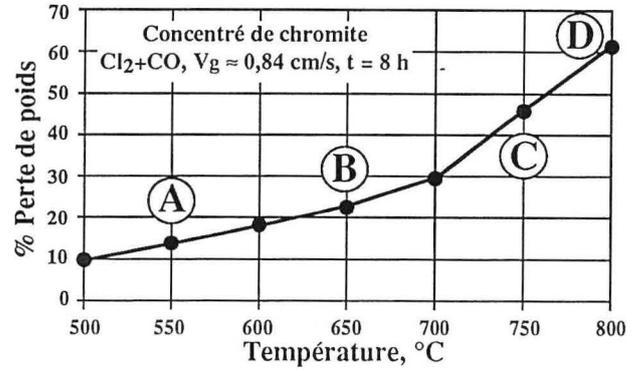
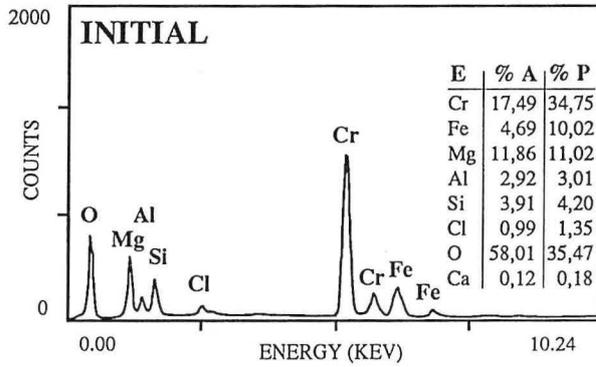
Résultats du MEB des résidus de la carbochloruration du concentré de chromite à différentes températures pendant 2 heures



E : Élément, % A : % Atomique, % P : % Poids.

Annexe 15

Résultats du MEB des résidus de la carbochloruration du concentré de chromite à différentes températures pendant 8 heures



E : Élément, % A : % Atomique, % P : % Poids.

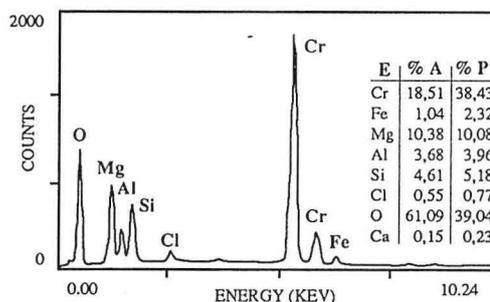
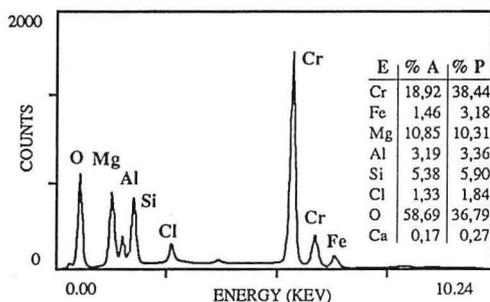
Annexe 16

Résultats du MEB des résidus et des condensats de la carbochloruration du concentré de chromite à 500 °C pendant 2 et 8 heures

t = 2 heures

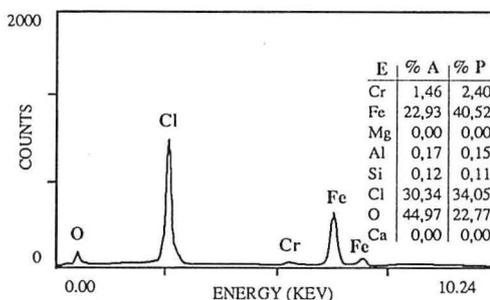
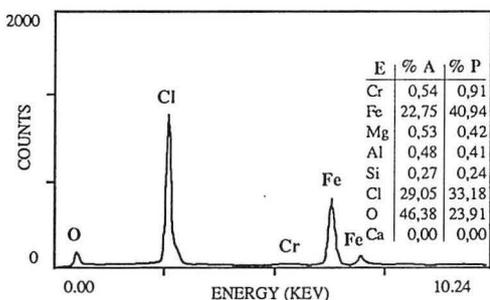
t = 8 heures

Résidus

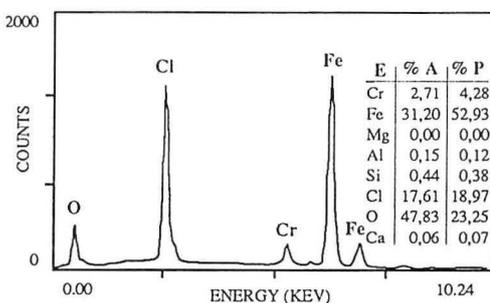
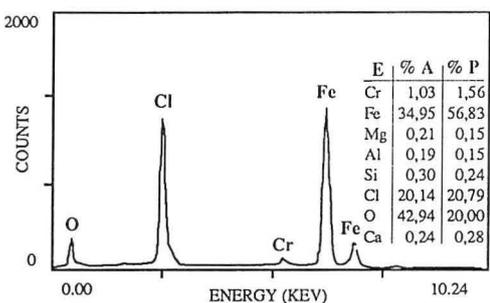


Condensats

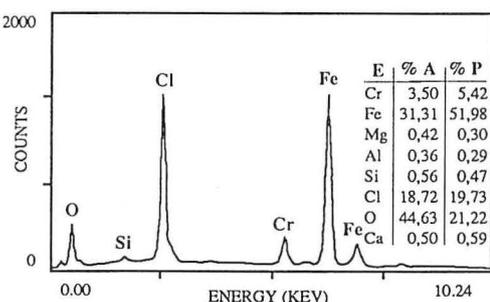
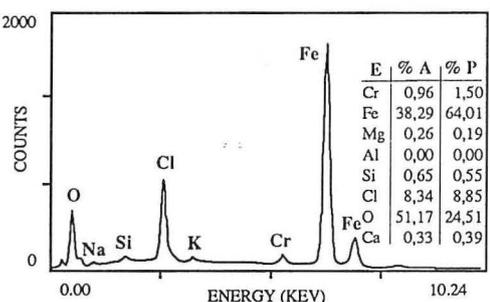
C₁



C_{g1}



C_{g2}



E : Élément, % A : % Atomique, % P : % Poids;
 C₁ : Condensat N° 1, C_{g1} : Condensat général N° 1, C_{g2} : Condensat général N° 2.

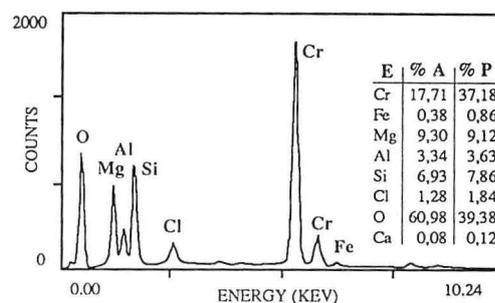
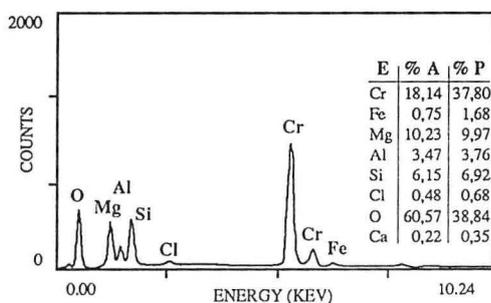
Annexe 17

Résultats du MEB des résidus et des condensats de la carbochloruration du concentré de chromite à 600 °C pendant 2 et 8 heures

t = 2 heures

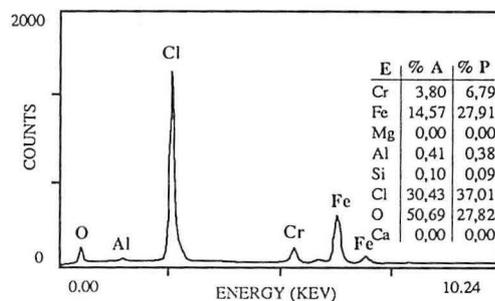
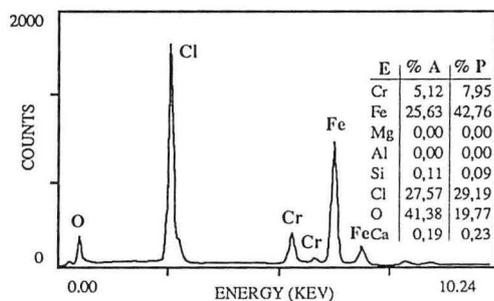
t = 8 heures

Résidus

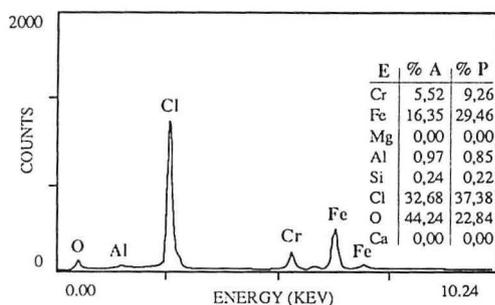
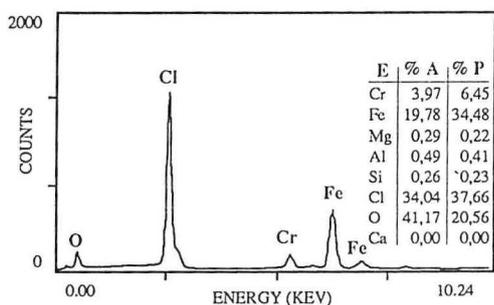


Condensats

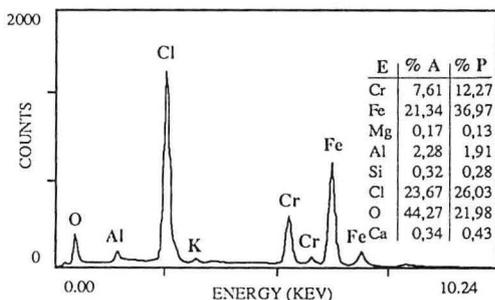
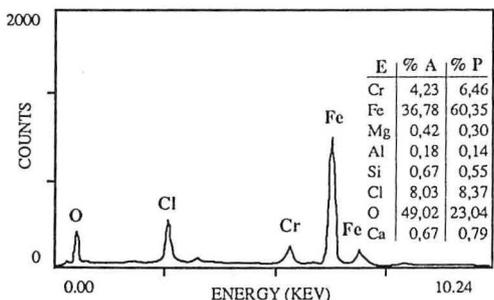
C₁



C₂



C_g



E : Élément, % A : % Atomique, % P : % Poids;
 C₁ : Condensat N° 1, C₂ : Condensat N° 2, C_g : Condensat général.

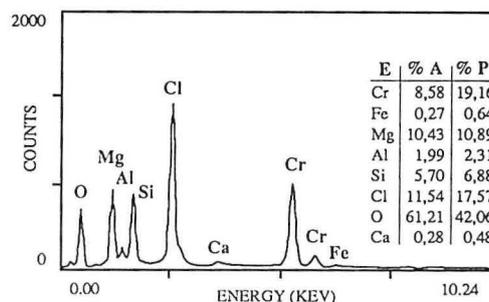
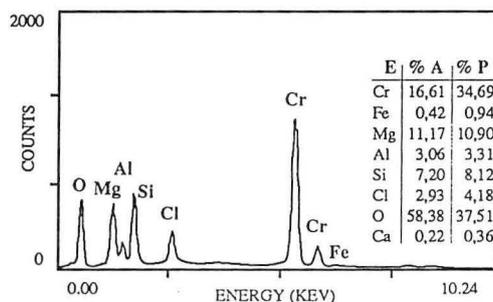
Annexe 18

Résultats du MEB des résidus et des condensats de la carbochloruration du concentré de chromite à 700 °C pendant 2 et 8 heures

t = 2 heures

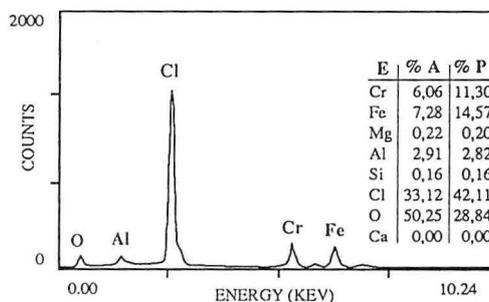
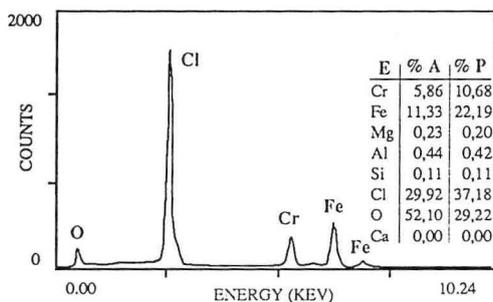
t = 8 heures

Résidus

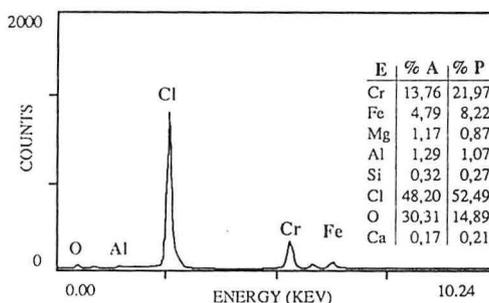
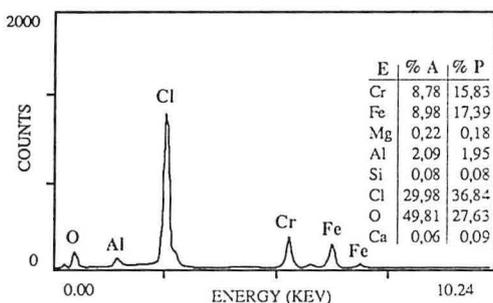


Condensats

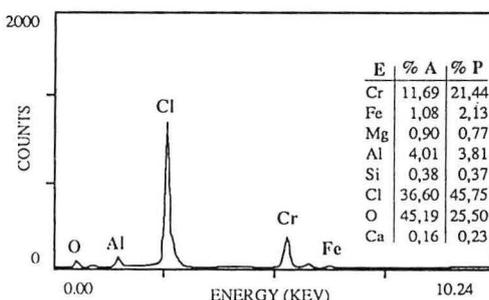
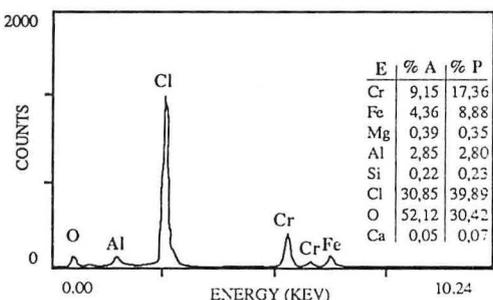
(C₁)



(C₂)



(C₃)



E : Élément, % A : % Atomique, % P : % Poids;
 C₁ : Condensat N° 1, C₂ : Condensat N° 2, C₃ : Condensat N° 3.

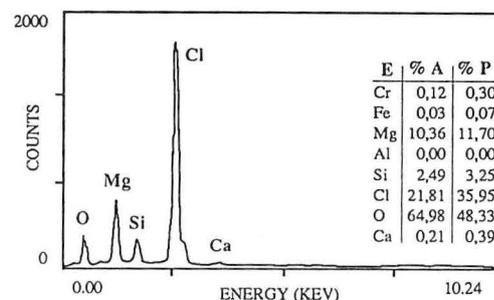
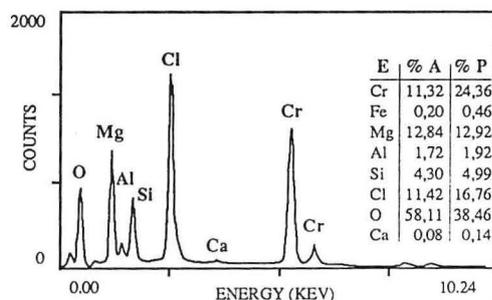
Annexe 19

Résultats du MEB des résidus et des condensats de la carbochloruration du concentré de chromite à 800 °C pendant 2 et 8 heures

t = 2 heures

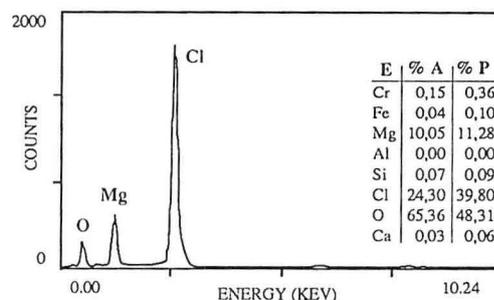
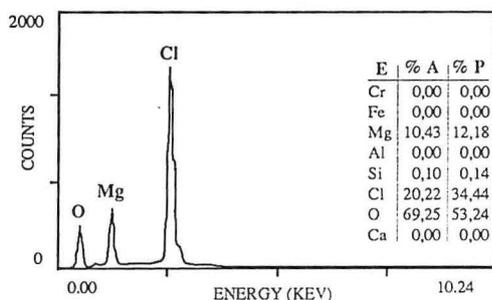
t = 8 heures

Résidus

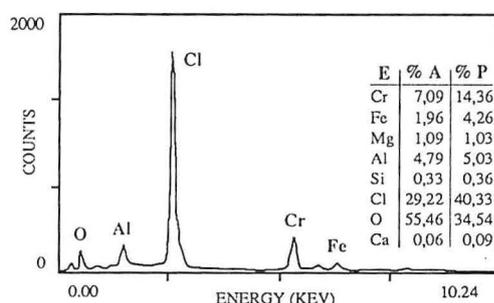
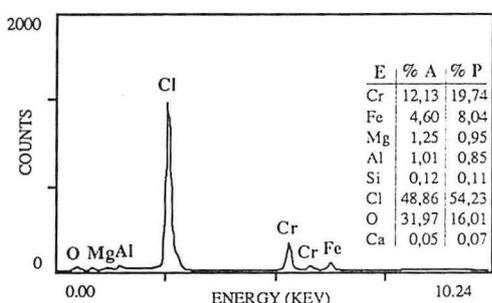


Condensats

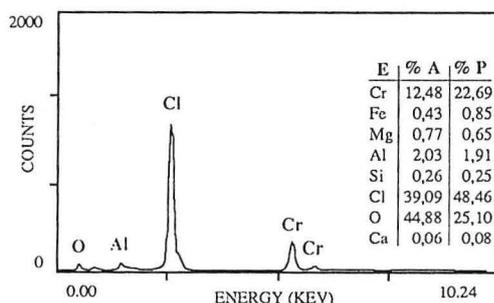
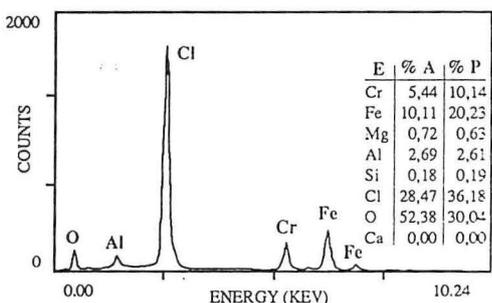
C₁



C₂



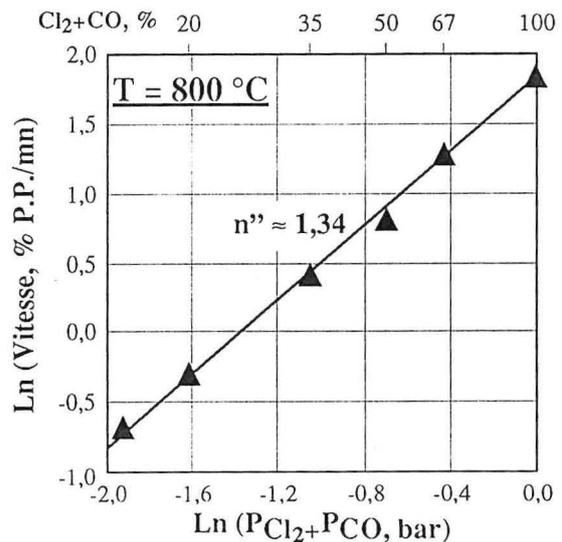
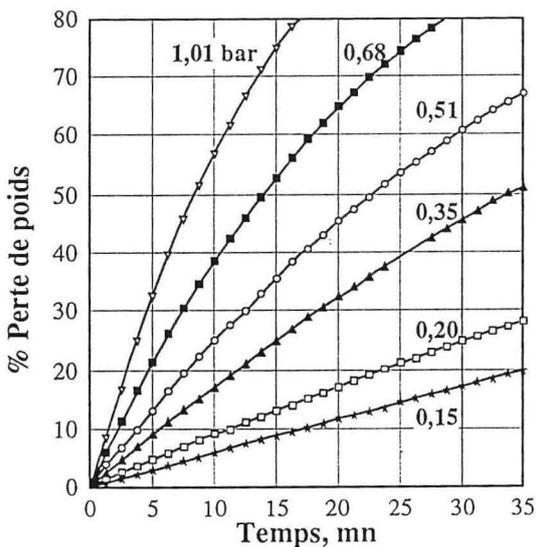
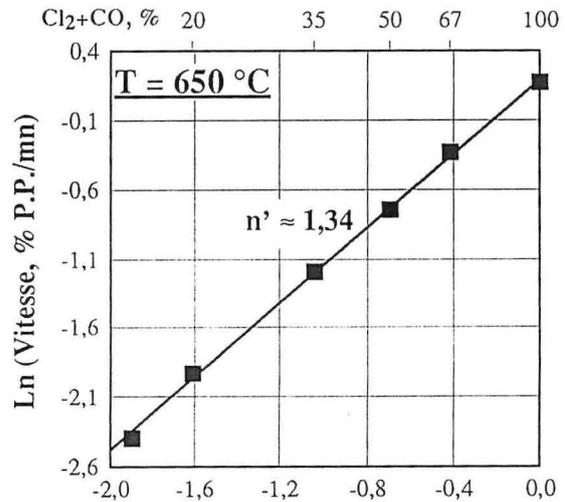
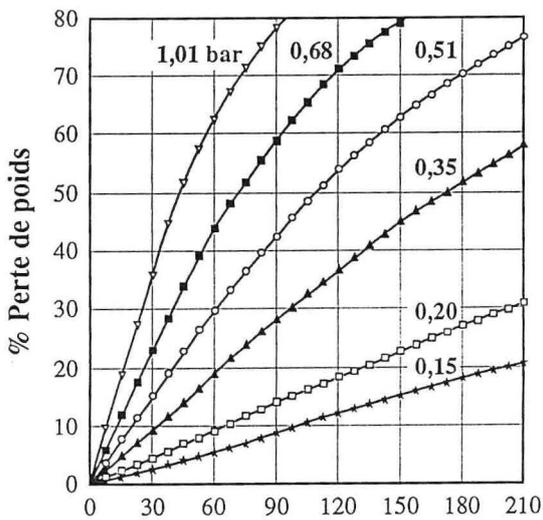
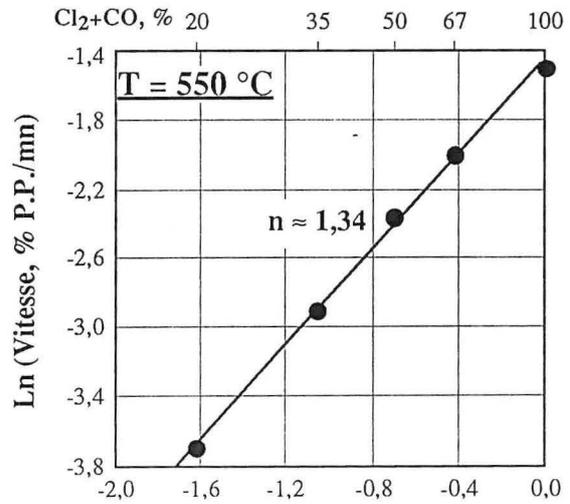
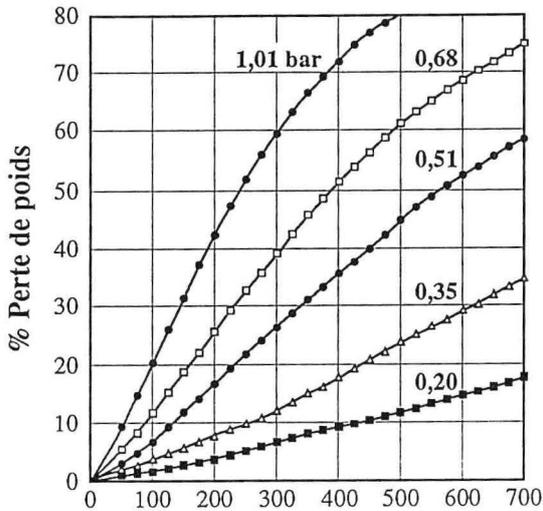
C₃



E : Élément, % A : % Atomique, % P : % Poids;
 C₁ : Condensat N° 1, C₂ : Condensat N° 2, C₃ : Condensat N° 3.

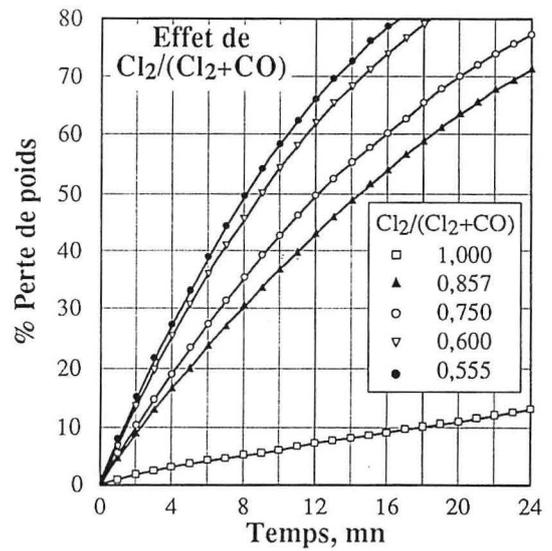
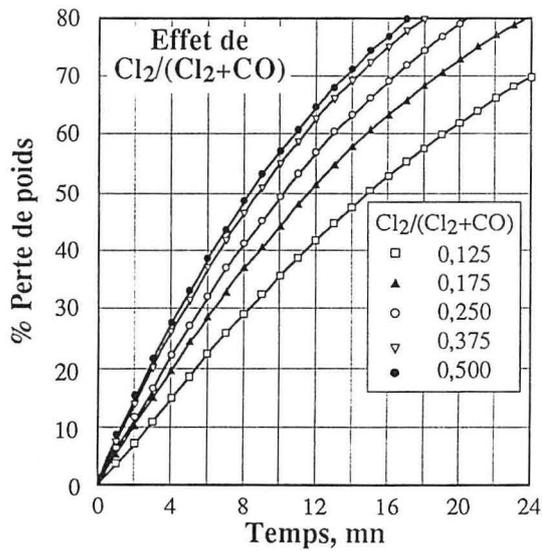
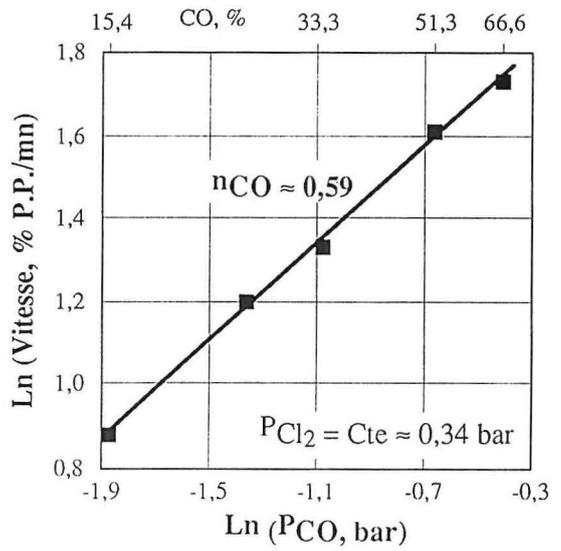
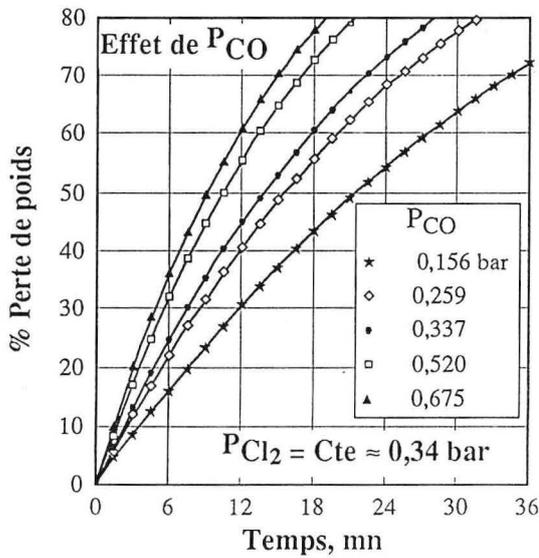
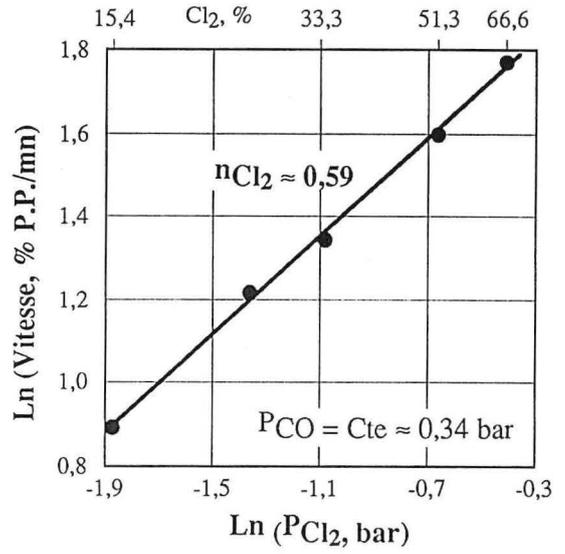
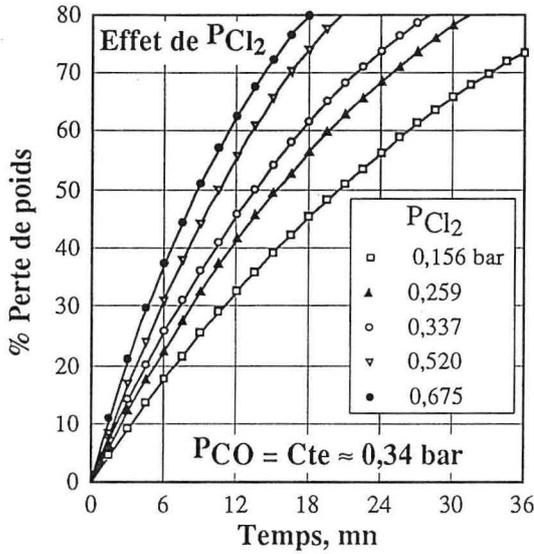
Annexe 20

Isothermes de la carbochloruration de Cr_2O_3 par $\text{Cl}_2+\text{CO}+\text{N}_2$ (80 l/h) à différentes températures en fonction de la pression de Cl_2+CO (1/1)



Annexe 21

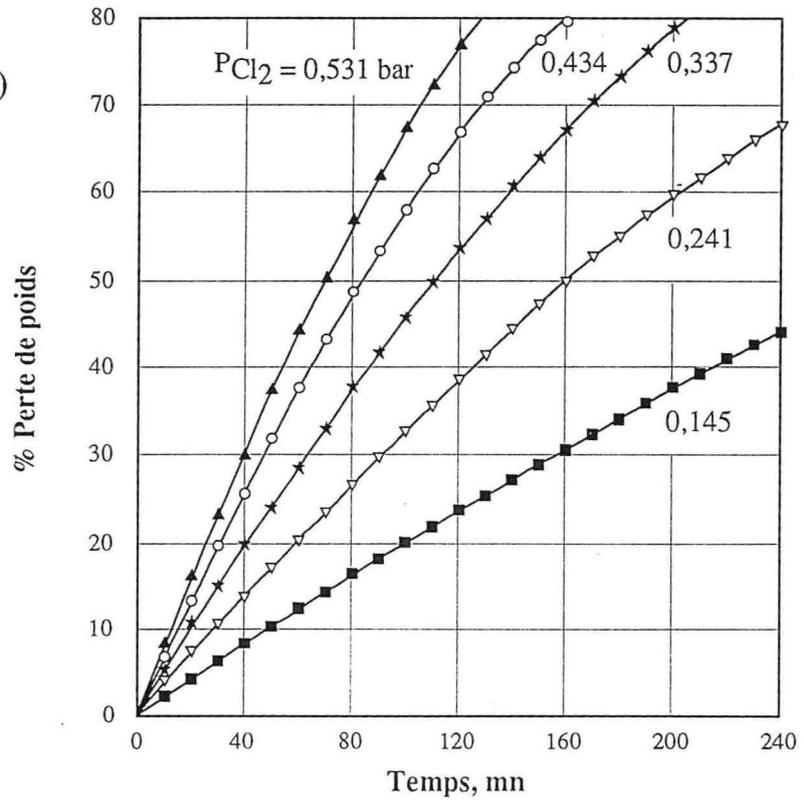
Effet de P_{Cl_2} , de P_{CO} et de $Cl_2/(Cl_2+CO)$ sur la carbochloruration de Cr_2O_3 à $800\text{ }^\circ\text{C}$



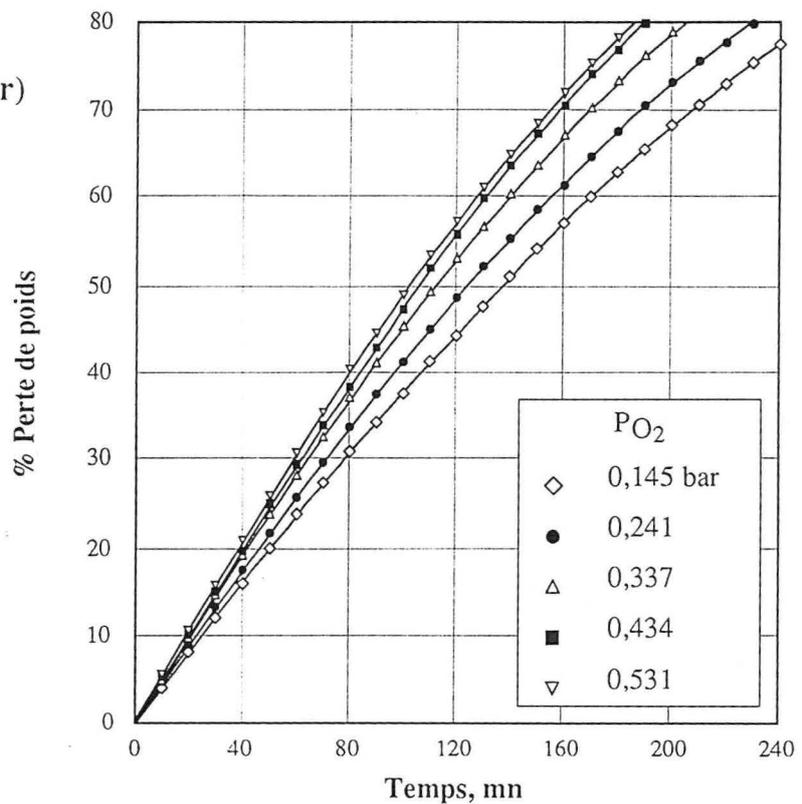
Annexe 22

Isothermes de l'oxychloruration de Cr_2O_3 à $800\text{ }^\circ\text{C}$
 en fonction de P_{Cl_2} et de P_{O_2}

Effet de P_{Cl_2}
 ($P_{\text{O}_2} = \text{Cte} \approx 0,34\text{ bar}$)



Effet de P_{O_2}
 ($P_{\text{Cl}_2} = \text{Cte} \approx 0,34\text{ bar}$)



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur COELHO CALDEIRA, Chercheur, INETI Lisbonne
(Portugal),**

**Monsieur DUFOUR, Directeur de Recherche CNRS, Université de
Dijon,**

Monsieur HABASHI, Professeur, Université Laval-Québec (Canada),

**Monsieur NIKA, Professeur, Université Polytechnique Tirana
(Albanie).**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur KANARI Ndue

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Extraction des métaux de valeur des concentrés de chalcopirite et de
chromite par chloruration".**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GEOSCIENCES"**

**Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois**

Fait à Vandoeuvre le, **23 Octobre 1995**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE
FORET-DE-HA
BOITE POSTALE
F - 5 4 5 0
VANDŒUVRE CEI

PERMBLEDHJE

Metalurgjia ekstraktive e metaleve me ngjyra si bakri, etj. gjeneron gaze dhe lëngje ndotëse e mbetje të ngurta. Megjithë përpjekjet e bëra nga ky sektor prodhimi, hedhja edhe e pjeseshme e këtyre produkteve, paraqet probleme për mjedisin rrethues.

Ky studim është përqëndruar në mundësinë e klorifikimit selektiv të koncentrateve të kalkopiritit e të kromitit me qëllim që të rikuperohen ose të koncentrohen metalet me vlerë. Dy koncentrate kalkopiriti e një koncentrat kromiti janë përdorur. Klorifikimi i tyre është realizuar në një furrë horizontale e një vertikale e paisur me analizën gravimetrike 'ATG'. Karakterizimi fiziko-kimik i kampioneve fillestare dhe i produkteve të reaksionit është realizuar me Mikroskopie Elektronike me fshirje 'MEF', Difraksion me rreze X 'DRX', MikroSondë Elektronike 'MSE' e analizë kimike.

Klorifikimi i koncentrateve të kalkopiritit me perzierjen gazore Cl_2+N_2 është i mundur në $300\text{ }^\circ\text{C}$ e çon në klorifikimin pothuajse të plotë të sulfureve e në avullimin komplet të klorureve të hekurit e të sqfurit. Më tepër se 95 % e bakrit të kalkopiritit është koncentruar në mbetjen e klorifikimit. Një skemë për trajtimin e koncentratit të kalkopiritit është propozuar e cila çon në marrjen e klorurit të bakrit e të sqfurit elementar e që përfshin gjithashtu kthimin në cikël të klorit.

Marrja totale e kromit është e mundur me anë të karboklorifikimit të koncentratit të kromitit në temperatura të përaferta me $900\text{ }^\circ\text{C}$. Pothuajse komplet hekuri dhe një pjesë e kromit mund të merren ose me anë të klorifikimit në prani të oksigjenit në $950\text{ }^\circ\text{C}$ ose me anë të karboklorifikimit në $550\text{ }^\circ\text{C}$. Disa skema të procesit janë propozuar. Këto skema mund të aplikohen gjithashtu për trajtimin e kthimin në cikël të materialeve kromëmbajtëse si katalizatorët, tullat refraktare të përdorura, dherat e fondërive, etj.

RESUMO

A metalurgia extractiva dos metais não ferrosos tais como o cobre, etc. gera efluentes gasosos e líquidos bem como resíduos sólidos. Apesar dos esforços feitos por este sector de actividade, estes resíduos, mesmo parciais, causam problemas para o ambiente.

Este trabalho está centrado na possibilidade da cloração selectiva da calcopirite e da cromite com o objectivo de recuperar ou concentrar os metais de valor. Dois concentrados de calcopirite e um concentrado de cromite foram testados. A cloração destes sólidos foi realizada tanto em montagem horizontal como em ATG. A caracterização fisico-química das amostras iniciais e dos produtos da reacção foi feita por MEV, DRX, microsonda e análise química.

A cloração dos concentrados de calcopirite por uma mistura Cl_2+N_2 é possível a $300\text{ }^\circ\text{C}$, e conduz à cloração quase total dos sulfuretos e à volatilização dos cloretos de ferro e enxofre. Mais de 95 % do cobre da calcopirite fica no resíduo. É proposto um diagrama de processo para o tratamento do concentrado de calcopirite, permitindo a recuperação do cloreto de cobre e do enxofre elementar, bem como a reciclagem do cloro.

A extracção total do crómio é possível por carbocloração do concentrado de cromite a cerca de $900\text{ }^\circ\text{C}$. A quase totalidade de ferro e uma parte do crómio podem ser extraídos tanto por oxicloração a $950\text{ }^\circ\text{C}$ como por carbocloração a $550\text{ }^\circ\text{C}$. São propostos diagramas de processo. Estes diagramas podem ser aplicados ao tratamento e reciclagem de resíduos contendo crómio como os catalisadores, refractários usados, areias de fundição, etc.

RÉSUMÉ

La métallurgie extractive des métaux non ferreux tels que le cuivre, etc. génère des effluents gazeux et liquides ainsi que des déchets solides. Malgré les efforts faits par ce secteur d'activité, ces rejets, même partiels, posent des problèmes pour l'environnement.

Ce travail est focalisé sur la possibilité de la chloruration sélective des concentrés de chalcopirite et de chromite dans le but de récupérer ou de concentrer les métaux de valeur. Deux concentrés de chalcopirite et un concentré de chromite ont été utilisés. La chloruration de ces solides est réalisée en montage horizontal et en ATG. La caractérisation physico-chimique des échantillons de départ et des produits de réaction est réalisée par MEB, DRX, MSE et analyse chimique.

La chloruration des concentrés de chalcopirite par le mélange Cl_2+N_2 est possible à 300 °C et aboutit à la chloruration quasi totale de sulfures et à la volatilisation complète des chlorures de fer et de soufre. Plus de 95 % du cuivre de la chalcopirite se trouvent dans le résidu. Un schéma de procédé est proposé pour le traitement du concentré de chalcopirite permettant la récupération de chlorure de cuivre et de soufre élémentaire ainsi que le recyclage du chlore.

L'extraction totale du chrome est possible par la carbochloruration du concentré de chromite aux environs de 900 °C. La quasi-totalité du fer et une partie du chrome peuvent être extraits soit par oxychloruration à 950 °C soit par carbochloruration à 550 °C. Des schémas de procédés sont proposés. Ces schémas peuvent être appliqués pour le traitement et le recyclage de déchets contenant du chrome comme les catalyseurs, les réfractaires usés, les sables de fonderies, etc.

MOTS - CLÉS

Concentrés de chalcopirite - Concentré de chromite - Carbochloruration - Chloruration - Oxychloruration - Thermodynamique - Cinétique - Recyclage.

ABSTRACT

The extractive metallurgy of non-ferrous metals such as copper, etc., generates gaseous and liquid effluents as well as solid wastes. In spite of efforts made by this sector of activity, these wastes, even partial, cause problems for the environment.

This work is focalized on the possibility of selective chlorination of chalcopirite and chromite concentrates to recover or to concentrate valuable metals. Two concentrates of chalcopirite and a chromite one were used in this study. The chlorination of these solids was realized by using a horizontal experimental set and a TGA set. The physico-chemical characterization of initial samples and reactions' products was made by SEM, XRD, microprobe and chemical analyses.

Chlorination of chalcopirite's concentrates by a mixture of Cl_2+N_2 is possible at 300 °C. It leads to almost full chlorination of sulfides and the volatilization of iron and sulfur chlorides. More than 95 % of the chalcopirite's copper are concentrated in the treatment's residue. A flow-sheet is suggested for the treatment of chalcopirite concentrate allowing the recovery of copper chloride, elemental sulfur as well as the recycling of chlorine.

Total extraction of chromium is possible by the carbochlorination of the chromite concentrate at about 900 °C. The quasi-totality of iron and a part of chromium compounds could be extracted either by oxychlorination at 950 °C or by carbochlorination at 550 °C. Different flow-sheets are suggested. They can be applied for the retreatment and recycling of wastes containing chromite such as spent catalysts, refractory bricks, foundry sands, etc.