
Exploitation du diagramme d'Ellingham : Pyrométallurgie

Table des matières

1	Principe de la pyrométallurgie	2
1.1	Définitions	2
1.2	Choix d'un réducteur	2
2	Pyrométallurgie du Zinc	2
2.1	Minerai	2
2.2	Obtention d'un concentré par flottation	2
2.3	Oxydation du concentré ou grillage	3
2.4	Pyrométallurgie	3
2.4.1	Diagramme d'Ellingham du zinc	3
2.4.2	Choix d'un réducteur	4
2.4.3	Réalisation expérimentale	5

1 Principe de la pyrométallurgie

1.1 Définitions

- ▶ **Minerai** : c'est la forme naturelle sous laquelle se trouve le métal(souvent oxyde métallique)
- ▶ **Pyrométallurgie** : c'est la préparation d'un métal à partir de son minerai par réduction thermique

1.2 Choix d'un réducteur

Pour déterminer le réducteur convenable il est nécessaire d'utiliser le diagramme d'Ellingham **en respectant les points de vue cinétique et économique** :

- ▶ le réducteur doit être peu coûteux
- ▶ le réducteur doit agir aux températures les plus basses possibles

d'où la nécessité de choisir un réducteur gazeux

- le dihydrogène est un réducteur gazeux, non polluant (H_2O/H_2) mais il coûte cher
- on lui préfère le monoxyde de carbone peu coûteux (CO_2/CO)
- le monoxyde de carbone ayant une droite d'Ellingham située assez haut dans le diagramme, ne peut réduire que les oxydes des métaux peu et moyennement électropositifs.

La réduction des oxydes des métaux très électropositifs se fait :

- soit par métallothermie en choisissant un métal encore plus électropositif, cela coûte cher et est réservé aux métaux de grande valeur.
- soit par carbothermie : le carbone est le seul réducteur dont la droite d'Ellingham a une pente négative, donc il réduit tous les oxydes aux températures élevées. Son coût reste modeste, mais il a les inconvénients de former des carbures parasites.

2 Pyrométallurgie du Zinc

2.1 Minerai

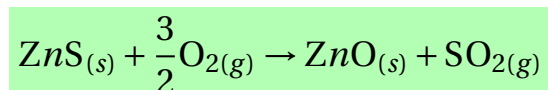
Le zinc se trouve dans la terre sous forme de sulfure de zinc ZnS appelé **blende**, celle-ci est associée à une gangue constituée par la calcite $CaCO_3$ et de la dolomie $MgCO_3$. Le zinc se trouve aussi sous forme d'un silicate appelé calamine.

2.2 Obtention d'un concentré par flottation

- ▶ Cette opération consiste à éliminer une partie de gangue
- ▶ Le minerai est finement broyé, puis cette poudre est mise en suspension dans de l'eau en présence de certains adjuvants (CaO pour ajuster le pH et pour produire des mousses), on insuffle alors de l'air, les bulles de l'air permettent à la blende de flotter alors que la plus grande partie de la gangue précipite. Cette opération permet d'enrichir le contenu du minerai par le zinc de 40% à 60% (soit de 60% à 90% de ZnS) c'est le **Concentré**.

2.3 Oxydation du concentré ou grillage

Le traitement du concentré de blende par l'air conduit à la réaction suivante



l'enthalpie libre standard de la réaction

$$\Delta_r G^0 = -439,1 + 0,073T \text{ en KJ.mol}^{-1}$$

On constate que cette réaction :

- est fortement exothermique $\Delta_r H^0 = -439,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$
- se fait avec augmentation d'ordre $\Delta_r n_{gaz} < 0$
- pour des raisons cinétique, on est obligé d'opérer vers 700°C
- la réaction est favorisée par la pression élevée
- la réaction est totale car à 700°C : $\Delta_r G^0 = -368,1 \text{ KJ.mol}^{-1} \Rightarrow K^0 = 6.10^{19}$

► réactions parasites

Il peut se produire essentiellement deux réactions

- $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4$: conduit au sulfate de zinc, cette réaction a lieu vers les 500 – 600°C, donc n'intervient pas dans notre domaine de température
- $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$: on obtient des fumées blanches de SO_3

► Choix industriels

le concentré est chauffé à 700°C, on observe le phénomène d'allumage c'est-à-dire que la réaction d'oxydation s'amorce, on obtient le concentré grillé qu'on l'appelle la calcine

2.4 Pyroméallurgie

Cette opération consiste à réduire ZnO constituant principale de la calcine.

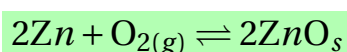
2.4.1 Diagramme d'Ellingham du zinc

Données thermodynamiques

	$\text{Zn}_{(s)}$	$\text{ZnO}_{(s)}$	O_2
$\Delta_f H^0, \text{KJ.mol}^{-1}$	0	-350,5	0
$S_m^0, \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	41,6	43,6	205

Pour Zn :

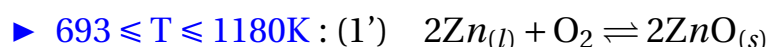
- $T_F = 693\text{K}; L_F = 6,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$
- $T_E = 1180\text{K}; L_E = 114,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$
- la réaction d'oxydation



► $T \leq 693\text{K}$: (1) $2\text{Zn}_{(s)} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{ZnO}_{(s)}$

$$\Delta_r G_1^0 = -701 + 0,201T; \text{KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_1^0(693K) = -561,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$$



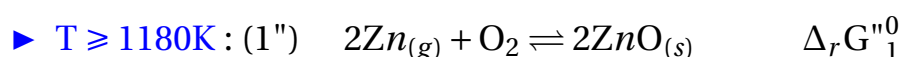
- la fusion de Zn : (α) $Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn_{(l)}$ $\Delta_r G_\alpha^0$
 $\Delta_r H_\alpha^0 = L_F = 6,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S_\alpha^0 = \frac{\Delta_r H_\alpha^0}{T_F} = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ KJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r G_\alpha^0 = 6,7 - 9,7 \cdot 10^{-3} T \text{ en KJ.mol}^{-1}$$

- (1') = (1) - 2(α) donc $\Delta_r G_1'^0 = \Delta_r G_1^0 - 2\Delta_r G_\alpha^0$

$$\Delta_r G_1'^0 = -714,4 + 0,2204 T \text{ en KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_1'^0 = \begin{cases} -561,7 \text{ KJ.mol}^{-1} & \text{pour } T = 693K \\ -454,4 \text{ KJ.mol}^{-1} & \text{pour } T = 1180K \end{cases}$$



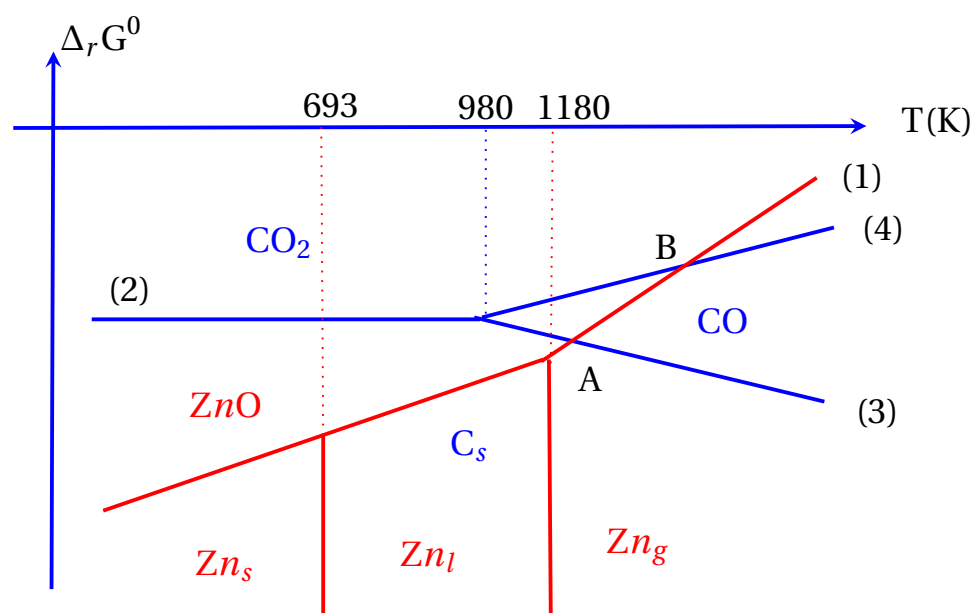
- la vaporisation du zinc : (β) $Zn_{(l)} \rightleftharpoons Zn_{(g)}$ $\Delta_r G_\beta^0$
- $\Delta_r H_\beta^0 = L_E = 114,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r S_\beta^0 = \frac{\Delta_r H_\beta^0}{T_E} = 0,0973 \text{ KJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r G_\beta^0 = 114,8 - 0,0973 T \text{ en KJ.mol}^{-1}$$

- (1'') = (1') - 2(β) donc $\Delta_r G_1''^0 = \Delta_r G_1'^0 - 2\Delta_r G_\beta^0$

$$\Delta_r G_1''^0 = -944 + 0,415 T \text{ en KJ.mol}^{-1}$$

- $\Delta_r G_1''^0(1180K) = -454,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$



la réduction du ZnO en métal n'est possible que pour un réducteur dont la droite d'Ellingham est située au-dessous de (1)

2.4.2 Choix d'un réducteur

On utilise dans l'industrie le carbone et le monoxyde de carbone on aura trois couples

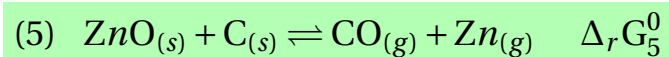
- (2) $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ $\Delta_r G_2^0 = -393,5 - 0,003 T$ (KJ.mol⁻¹), pour $T < 980K$
- (3) $2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$ $\Delta_r G_3^0 = -221 - 0,179 T$ (KJ.mol⁻¹), pour $T > 980K$

- (4) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ $\Delta_r G_4^0 = -566 - 0,173T$ (KJ.mol⁻¹), pour $T > 980\text{K}$

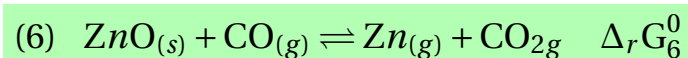
voir le diagramme d'Ellingham (figure précédente)

La réduction de ZnO est thermodynamiquement possible si $T > T_A = 1217\text{K}$ deux cas possibles :

- $T_A \leq T \leq T_B = 1652\text{K}$: le $\text{C}_{(s)}$ est le seul métal qui permet de réduire ZnO selon la réaction



- $T \geq T_B = 1652\text{K}$: deux réducteurs possibles $\text{C}_{(s)}$ et $\text{CO}_{(g)}$

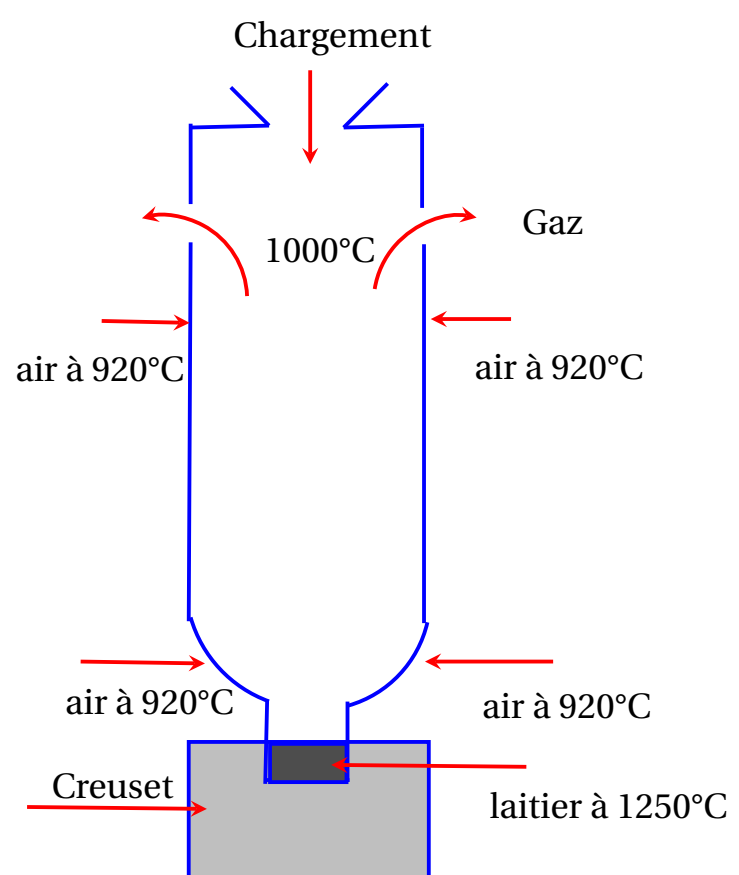


- T_A représente la température d'inversion de la réaction (5)
- T_B représente la température d'inversion de la réaction (6)
- (5) $= \frac{1}{2} [(3) - (1'')] \Rightarrow \Delta_r G_5^0 = \frac{\Delta_r G_3^0 - \Delta_r G_1^{0''}}{2} = 361,5 - 0,297T$
- (6) $= \frac{1}{2} [(4) - (1'')] \Rightarrow \Delta_r G_6^0 = \frac{\Delta_r G_4^0 - \Delta_r G_1^{0''}}{2} = 189 - 0,121T$
- du point de vue thermodynamique le carbone C est le meilleur réducteur car $T_A < T_B$ et la droite d'Ellingham de CO/C sous celle de CO_2/CO .
- du point de vue cinétique CO est le meilleur réducteur car la cinétique gaz-solide est beaucoup plus rapide que la cinétique solide-solide
- du point de vue industrielle CO est le meilleur réducteur

2.4.3 Réalisation expérimentale

La pyroméallurgie est réalisée dans un **haut fourneau**. Parmi différents procédés, le plus utilisé actuellement est nommé **Procédé Imperial Smelting (ISP)**. On charge par la partie supérieure appelée le **gueulard** le mélange de calcine, de coke et de fondant (celui-ci se combine avec la gangue pour former le laitier liquide que l'on recueille au bas du haut-fourneau dans le creuset). On injecte de l'air à 920°C au bas du réacteur ce qui entraîne la combustion complète du carbone en CO. Cette réaction est exothermique et permet de maintenir la température à environ 1000°C se qui est nécessaire pour les réactions de réduction qui sont endothermique. Pour cette raison, une deuxième entrée d'air se trouve en partie supérieure (au dessus du chargement) pour y réaliser également la combustion du carbone. Le haut-fourneau fonctionne en continu.

- Le laitier liquide recueilli en bas contient le plomb liquide toujours présent dans le minerai de zinc



- Le mélange gazeux contenant le zinc sort en haut du haut-fourneau à environ 1000°C. La composition moyenne est, sous 1 bar : 8% de Zn ; 11% de CO_2 ; 25% de CO ; 1% de H_2 ; 55% de N_2
- Ce gaz est envoyé dans un condenseur refroidi par une pluie de plomb liquide vers 450°C. Seul le zinc se liquéfie en formant un alliage $Pb - Zn$.
- En refroidissant, cet alliage se sépare en deux phases : l'une est riche en plomb et renvoyée dans le condenseur ; la deuxième est riche en zinc et ne contient que 1,5 à 2% de plomb. Cette opération est appelée **liquation**
- Le zinc brut (à 98 – 98,5%) ainsi obtenu est appelé **zinc d'oeuvre**. Il est raffiné par distillation fractionnée et l'on obtient du métal pur à 99,99%.

