
Alain Vignes

Métallurgie extractive

bases thermodynamiques
et cinétiques

volume 1

536-14.1

ermes

Lavoisier

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	13
Chapitre 1. Grandeurs caractéristiques et bases thermodynamiques des transformations	21
1.1. Introduction	21
1.2. Grandeurs caractérisant l'état d'un système et son évolution	22
1.2.1. Les types d'opérations	22
1.2.2. Description stoechiométrique d'un système chimique	24
1.2.3. Evolution de l'état d'un système. Degré d'avancement d'une réaction	25
1.2.4. Grandeurs caractéristiques de la composition d'une phase	31
1.3. Les bases thermodynamiques des transformations	36
1.3.1. Enthalpie de réaction	36
1.3.2. Enthalpie libre d'un système, potentiel chimique d'un constituant et affinité d'une réaction	38
1.3.3. Expressions du potentiel chimique et des activités d'un constituant présent dans une phase	41
1.3.4. Affinité d'une transformation, Loi d'action de masse (modélisation thermodynamique d'une transformation)	49
1.3.5. Applications	52
1.4. Diagrammes de phases	55
1.4.1. Diagrammes binaires	55
1.4.2. Diagrammes ternaires	56
1.5. Bibliographie	58

Chapitre 2. Données thermodynamiques sur les oxydes, sulfures, carbures, chlorures	59
2.1. Introduction.	59
2.2. Les diagrammes de phases métal-oxygène/métal-soufre et les activités des constituants dans les phases intermédiaires	60
2.2.1. Les diagrammes de phases	60
2.3. Les diagrammes d'Ellingham-Richardson des oxydes	69
2.3.1. Cas des oxydes stœchiométriques	69
2.3.2. Cas des composés non stœchiométriques	73
2.3.3. Données thermodynamiques figurant sur ce diagramme sur la réduction des oxydes par un gaz réducteur	76
2.4. Données thermodynamiques pour les sulfures et les chlorures.	77
2.4.1. Diagramme d'Ellingham des sulfures	77
2.4.2. Diagrammes de stabilité des composés des systèmes (M-O ₂ -S ₂)	79
2.4.3. Diagramme d'Ellingham des chlorures	80
2.4.4. Diagrammes de stabilité des composés des systèmes M-O ₂ -Cl ₂	81
2.5. Diagrammes de phases métal-carbone et diagramme d'Ellingham des carbures	82
2.6. Les réactions du carbone et de l'oxyde de carbone	85
2.6.1. Les réactions du carbone et de l'oxyde de carbone	85
2.6.2. La réaction de Boudouard	86
2.6.3. Les différents types de charbon.	88
2.7. Bibliographie	88
 Chapitre 3. Thermodynamique des solutions	 91
3.1. Introduction.	91
3.2. Solutions liquides métalliques	92
3.2.1. Solutions liquides métal-métal	92
3.2.2. Solutions métal-métalloïde	101
3.2.3. Solubilité et précipitation de composés (oxydes, sulfures) dans une phase métallique	110
3.3. Thermodynamique des mattes	111
3.3.1. Constitution et propriétés physiques.	111
3.3.2. Données thermodynamiques relatives aux mattes des systèmes binaires : Fe-S, Ni-S, Cu-S, Pb-S	112
3.3.3. Données thermodynamiques relatives aux mattes Fe-Cu-S et Fe-Ni-S.	114
3.3.4. Données thermodynamiques relatives aux mattes Ni-O-S, Fe-O-S et Cu-O-S	117

3.4. Thermodynamique des laitiers.	124
3.4.1. Constitution et propriétés physiques des laitiers.	124
3.4.2. Diagrammes de phases et activités des constituants.	128
3.4.3. Laitiers à base d'oxydes difficilement réductibles : $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	129
3.4.4. Laitiers à base CaO-SiO_2 (oxydes de fer, de manganèse, de chrome).	135
3.5. Bibliographie.	147
Chapitre 4. Thermodynamique des solutions aqueuses et des flux.	149
4.1. Introduction.	149
4.2. Thermodynamique des solutions électrolytiques aqueuses.	149
4.2.1. Potentiels chimiques et activités des constituants de solutions aqueuses d'électrolytes.	150
4.2.2. Solutions aqueuses d'acides et bases.	156
4.2.3. Solutions aqueuses de sels métalliques : complexation, diagrammes de spéciation.	167
4.2.4. Solubilité des oxydes et des hydroxydes.	175
4.2.5. Solubilité des sels.	183
4.2.6. Solubilité des gaz dans une phase aqueuse.	190
4.3. Thermodynamique des flux.	192
4.3.1. Constitutions et propriétés physiques des flux fondus.	193
4.3.2. Propriétés thermodynamiques.	193
4.3.3. Solubilité des oxydes dans les halogénures.	196
4.4. Bibliographie.	198
Chapitre 5. Bases cinétiques.	201
5.1. Introduction.	201
5.2. Vitesse d'une réaction.	202
5.2.1. Définitions.	202
5.2.2. Expressions de la vitesse d'une réaction.	204
5.3. Précipitation homogène.	208
5.3.1. Bases thermodynamiques de la germination primaire.	209
5.3.2. Processus de formation des germes et particules primaires.	210
5.3.3. Précipitation par « germination secondaire ».	212
5.4. Cinétique et mécanisme des réactions hétérogènes.	212
5.4.1. Mécanisme des réactions hétérogènes.	212
5.4.2. Les réactions hétérogènes des systèmes fluide-solide.	213
5.4.3. Lois cinétiques expérimentales de réactions de gazéification.	216

5.4.4. Réactions de lixiviation des oxydes et des sulfures par réaction acido-basique	221
5.4.5. Les réactions hétérogènes dans les systèmes fluide-fluide	225
5.5. Transformation <i>in situ</i> d'une particule solide	230
5.5.1. Réduction d'un oxyde à l'état solide par l'oxyde de carbone ou l'hydrogène	230
5.5.2. Grillage d'une particule de sulfure de zinc	233
5.6. Précipitation hétérogène	234
5.6.1. Processus de formation du dépôt	235
5.6.2. Dépôt de silicium par décomposition thermique hétérogène du silane	236
5.7. Bibliographie	236

Chapitre 6. Cinétique des transformations hétérogènes et des processus de transfert

6.1. Introduction	239
6.2. Les équations de continuité et les relations de comportement	242
6.2.1. Les équations de continuité ou bilans locaux	243
6.2.2. Les relations de comportement	245
6.2.3. Les expressions des flux et des conductances dans les systèmes hétérogènes	247
6.3. Cinétique des transformations « en régime de diffusion »	250
6.3.1. Transformations contrôlées par le processus de transport d'un constituant dans une phase	250
6.3.2. Transformations contrôlées par les processus de transport dans les deux phases	255
6.4. Les conductances	257
6.4.1. Transferts de chaleur et de matière entre deux phases immobiles et semi-infinies	257
6.4.2. Transfert de matière ou de chaleur entre un fluide en écoulement bidimensionnel et une paroi. Modèle de la couche limite	260
6.4.3. Transformations entre deux phases semi-infinies	263
6.4.4. Transformations entre une phase continue et une phase dispersée	264
6.5. Cinétique des transformations hétérogènes	268
6.5.1. Transformation hétérogène	268
6.5.2. Processus de transfert	270
6.5.3. Note sur la règle d'additivité des résistances en série	271
6.6. Bibliographie	273

Chapitre 7. Cinétique des transformations particulières	275
7.1. Introduction	275
7.2. Gazéification-lixiviation d'une particule solide	276
7.2.1. Cas d'une particule dense	276
7.2.2. Cas d'une particule poreuse	281
7.3. Précipitation hétérogène : croissance d'un précipité	286
7.4. Transformation <i>in situ</i> d'une particule avec formation d'une seconde phase solide	287
7.4.1. Cas d'une particule dense	287
7.4.2. Transformation <i>in situ</i> d'une particule poreuse	291
7.5. Transformation mettant en jeu des réactions fortement exo ou endothermiques	292
7.5.1. Réactions exothermiques	292
7.5.2. Réactions endothermiques	298
7.6. Transformation mettant en jeu deux phases fluides, dont le contact est assuré par dispersion d'une phase dans l'autre	299
7.6.1. Transfert de chaleur	299
7.6.2. Transfert de matière	300
7.6.3. Exemple : déshydrogénation de l'acier par injection de bulles de gaz neutre	301
7.7. Bibliographie	302
 Chapitre 8. Bases thermodynamiques et cinétiques des processus électrochimiques	305
8.1. Vue d'ensemble des processus électrochimiques	305
8.2. Potentiel électrique d'équilibre d'une réaction électrochimique. Equation de Nernst	307
8.2.1. L'équation de Nernst	307
8.2.2. Potentiels d'électrode dans les solutions aqueuses	311
8.2.3. Potentiels d'électrodes de métaux dans les chlorures fondus	314
8.3. Les diagrammes d'équilibre électrochimiques (diagrammes de Pourbaix)	315
8.3.1. Diagramme potentiel - pH de l'eau	315
8.3.2. Diagrammes E-pH des systèmes métal-H ₂ O	316
8.3.3. Diagrammes E-log[Cl ⁻] de systèmes Fe, Cu, Zn-Cl-H ₂ O	322
8.3.4. Diagrammes de Pourbaix de systèmes M-NH ₃ -H ₂ O	324
8.3.5. Diagrammes de Pourbaix de systèmes M-CN-H ₂ O	325
8.3.6. Diagrammes de Pourbaix de systèmes M-S-H ₂ O	327
8.4. Cinétique d'un processus électrochimique	328
8.4.1. Vitesse des réactions électrochimiques. Loi de Tafel	328
8.4.2. Vitesse contrôlée par un processus de transport	333

8.4.3. Cinétique d'une réaction chimique d'oxydoréduction	335
8.5. Les réactions électrochimiques d'oxydo-réduction	336
8.5.1. Réactions de cémentation ou de déplacement	336
8.5.2. Lixiviation des métaux.	341
8.6. Lixiviation des sulfures.	344
8.6.1. Caractéristiques de base	345
8.6.2. Lixiviation oxydante par les ions Fe^{3+} ou Cu^{2+}	350
8.6.3. Lixiviation oxydante sous pression d'oxygène.	357
8.7. Bibliographie.	363
 Nomenclature	 365
Index	375
Sommaires volume 2 et 3	383