

# ANALYSE DU MECANISME CINETIQUE DE LA CARBOREDUCTION DE MnO DANS LES CONDITIONS DE CHAUFFAGE LINEAIRE.

L. ATOUI \*  
Z. LABED\*  
D.I. RYDJONKOV\*\*  
A. BOUSBIAT\*

## RESUME

Le dernier stade de la réduction des oxydes de manganèse est l'étape correspondante au passage de l'oxyde MnO en Mn métallique . Elle est importante pour le processus de métallisation.

Pour analyser le mécanisme cinétique du processus de réduction de MnO en présence du carbone solide, on a utilisé un modèle mathématique de la cinétique des réactions hétérogènes à mélange pulvérulent homogène dans les conditions de chauffage linéaire.

Les résultats du modèle coïncident avec les résultats expérimentaux de l'analyse thermogravimétrique et montrent que la réduction de MnO par le carbone solide est un processus où le mécanisme cinétique est un ensemble de deux réactions interdépendantes et interliées.

## SUMMARY

The final manganous oxyde reduction stage is the corresponding phase of the transfer of MnO oxyde into metallic Mn . This stage is very important for the metallization process

To analyze the kinetics mechanism of the MnO reduction process with solid carbon ,a mathematical pattern of heterogenous reactions of kinetics and homogenous power blend has been used in linear heating circumstances.

The pattern results meet with the thermogravimetric experimental results showing that MnO reduction by solid carbon is the process which the kinetics mechanism represents it self a set of two interdependant and intertied reactions.

## INTRODUCTION

Les mécanismes cinétiques de réduction de chaque oxyde ou groupe d'oxydes sont multiples et complexes, ceci nous pousse à les étudier davantage, car la maîtrise du mécanisme de réduction d'un oxyde permet de résoudre les problèmes d'optimisation de la qualité et de la consommation d'énergie et de matières premières.

Le comportement cinétique des oxydes utilisés dans la sidérurgie en présence des différents réducteurs et jusqu'à la métallisation a été étudié respectivement par [ 1-2-3 ].

Les diagrammes d'équilibres Fe-C-O-H et l'ingérence de la phase gazeuse [H<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub>] sur le processus de réduction des oxydes de fer ont été étudiés par [ 4-5 ].

Plusieurs autres travaux ont étudié le mécanisme cinétique de réduction des différents oxydes et systèmes d'oxydes afin de définir une théorie ou de la rapprocher d'une autre [ 6-11 ].

Dans cette étude, un modèle mathématique de la cinétique de réaction hétérogène à mélange pulvérulent homogène dans les conditions de chauffage linéaire a été établi pour le MnO. Aussi des essais de carboréduction et de dissociation de MnO<sub>2</sub> ont été réalisés par thermogravimétrie pour étudier l'allure cinétique des réactions de réduction et de dissociation en fonction de la variation de la température afin de montrer que le mécanisme de la carboréduction de MnO est un ensemble de deux réactions interdépendantes : la réaction de gazéification et la réaction indirecte.

## METHODE EXPERIMENTALE

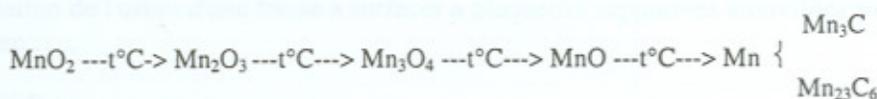
Des essais de dissociation et de réduction des oxydes de manganèse ont été réalisés sur une balance thermogravimétrique.

L'équipement thermogravimétrique permet d'enregistrer dans les conditions isothermiques et non-isothermiques, la température de l'échantillon ( T ), la variation du poids ( T.G ), la vitesse de la variation du poids ( D.T.G ) et l'enthalpie ( D.T.A ). Outre ces paramètres, on a fixé sur la thermobalance, un chromatographe pour l'enregistrement de la composition des phases gazeuses dégagées lors du processus chimique. Les matériaux initialement employés sont l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la pyrolysite (MnO<sub>2</sub>) et le graphite ( C ). L'élément étalon utilisé est l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Tous les matériaux utilisés sont considérés comme étant techniquement purs ( 99,8 % ).

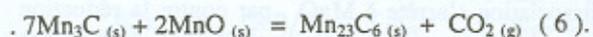
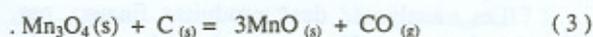
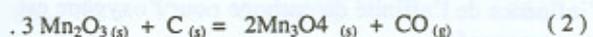
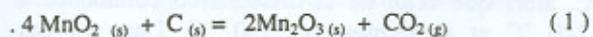
L'hématite a été calcinée jusqu'à une température de 1070 °C pendant 60 mn alors que le graphite pendant 180 mn à une température de 1300 °C sous une atmosphère d'argon. La perte en poids après calcination de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été de 0.15 % et celle du graphite est de 0.2 %. La granulométrie des particules d'oxydes est inférieure à 0.063 mm. Le mélange ( oxyde + carbone ) a été minutieusement mélangé durant 10 mn. L'échantillon a un poids de 0.2 - 0.4 gr. La vitesse de chauffage est fixée à 7.1 °C/mn. Pour chaque échantillon l'essai est répété 3 fois. Un excès de 10 % de carbone par rapport à la stoechiométrie est utilisé pour assurer une réduction complète. L'atmosphère autour de l'échantillon est neutre. Le débit de l'argon est de 4 ml/s.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le processus chimique de la carboréduction de l'oxyde de Manganèse ( MnO<sub>2</sub> ) se déroule suivant la chaîne :

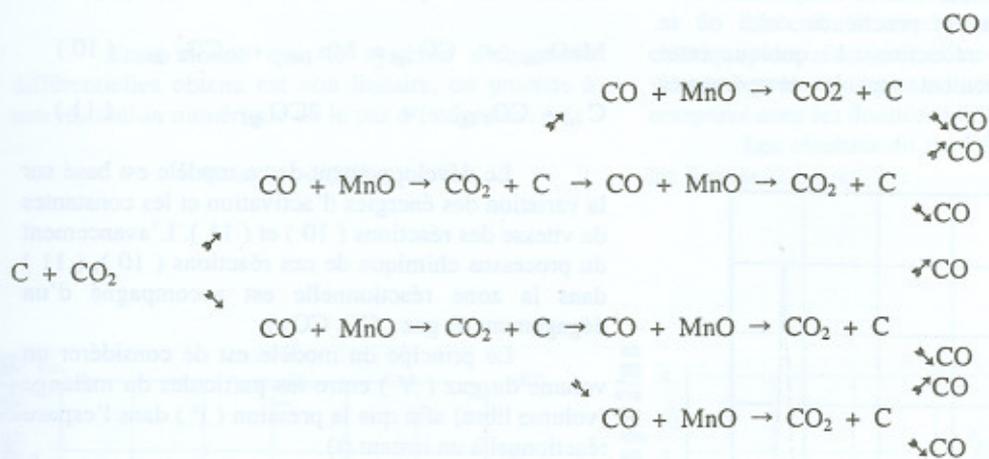


Et d'après les réactions suivantes :



La réaction (4) est le dernier stade de la réduction des oxydes de manganèse. Elle est la plus importante pour le processus de métallisation d'où il est important de comprendre son mécanisme cinétique.

On suppose que le processus de la réaction directe (4) peut être schématisé comme suit :



Le principe du déroulement du processus dépend de l'interaction complète de la phase gazeuse avec la phase solide. A chaque molécule de CO<sub>2</sub> formée par la réaction MnO + CO = Mn + CO<sub>2</sub> à la surface de l'oxyde, il se forme deux molécules de CO selon la réaction CO<sub>2</sub> + C = 2CO. Alors si au cours du premier cycle interviennent dans la réaction n molécules de CO<sub>2</sub> formant 2n molécules de CO, dans le cycle suivant il se formera 2n molécules de CO<sub>2</sub> et 2<sup>2</sup>n molécules de CO.

Le mécanisme cinétique peut être présenté approximativement suivant le schéma :



On peut noter qu'un des produits de la réaction (7) est un des produits initiaux de la réaction (8). Dans ce cas le processus de la réaction de la carboréduction de MnO peut être le suivant :



Le mécanisme cinétique relatif à la réduction de MnO en présence du carbone peut être décrit comme suit :

- 1- Adsorption de CO à la surface de l'oxyde.
- 2- Réaction chimique à la surface de l'oxyde :



- 3- Désorption de CO<sub>2</sub> de la surface de l'oxyde.
- 4- Diffusion de CO<sub>2</sub> à travers les couches du métal obtenu (Mn).
- 5- Passage de CO<sub>2</sub> de la surface du métal vers la surface de contact du carbone.
- 6- Adsorption de CO<sub>2</sub> à la surface du carbone
- 7- Réaction chimique de CO<sub>2</sub> avec le carbone :



8- Désorption de CO de la zone de réaction en phase gazeuse.

9- Diffusion de CO à travers la couche du métal ( Mn ) vers la surface de l'oxyde.

Tous ces stades représentent un seul cycle d'interaction. Le cycle suivant commence juste après la diffusion de CO à travers la couche du métal formé vers la surface de l'oxyde. Alors si au cours du premier cycle  $n$  molécules de  $\text{CO}_2$  participent à la réaction pour obtenir  $2n$  molécules de CO, dans le second cycle il se formera  $2n$  molécules de  $\text{CO}_2$  et  $2^2 n$  molécules de CO. Le processus final correspondra pour  $i$  cycles  $2^{i-1} n$  molécules.

Dans ce cas le nombre de molécules dans chacun des cycles est double par rapport à l'état précédent. Chaque cycle engendre des produits qui participent aux réactions et donnent un nombre double de molécules.

La pyrolysité étant un oxyde facilement réductible, la carboréduction peut être expliquée par l'effet du mécanisme de dissociation. Sur la figure 1, où sont représentées les courbes cinétiques de dissociation et de réduction par le carbone solide de  $\text{MnO}_2$ , on remarque que la dissociation de  $\text{MnO}_2$  en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  se passe dans l'intervalle de température 440-700 °C. Cet intervalle est proche de celui où se déroule la réaction de réduction 1 quoique cette dernière bascule légèrement vers les températures basses.

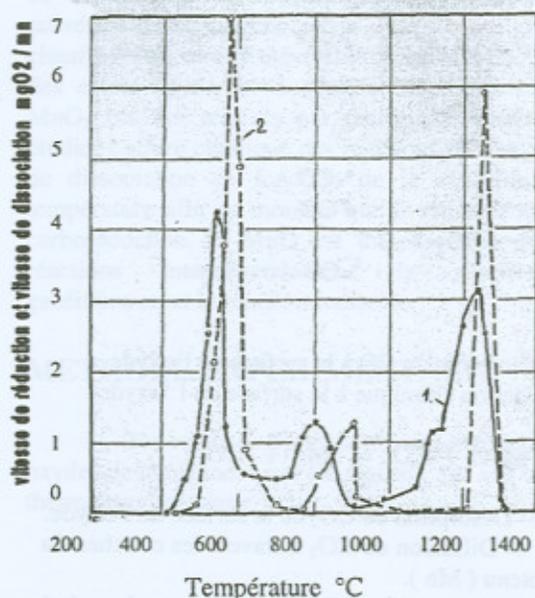


Fig. 1 : Variation de la vitesse de réduction (1) et de la vitesse de dissociation de  $\text{MnO}_2$  en fonction de la température

Dans l'intervalle de température 700-1210 °C se déroule la dissociation de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , alors que la réaction 2 se déplace vers la gauche de 100 à 150 °C comme le montre la figure 1. Le

domaine de température de la réaction de réduction de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  en  $\text{MnO}$  décrit par la réaction 3 est compris dans l'intervalle de température 915 à 1140 °C, alors que celui de la dissociation commence à 1210 °C et se termine à 1320 °C. Dans ce cas l'influence de l'affinité du carbone pour l'oxygène est très remarquée.

Les analyses des produits finaux par diffraction des rayons X ont montré que le produit de la dissociation à 1320 °C est  $\text{MnO}$ . Ceci montre que la transformation du  $\text{MnO}_2$  en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  se passe sous l'influence de la dissociation d'une part et du carbone élément réducteur d'autre part. Cette dissociation s'arrête à  $\text{MnO}$ , par contre la réduction se prolonge jusqu'à la métallisation et la carburation du manganèse par les réactions (4), (5) et (6).

Afin d'analyser le mécanisme cinétique de réduction de  $\text{MnO}$  en Mn métallique, un modèle mathématique de la cinétique des réactions hétérogènes à mélange pulvérulent homogène (oxyde + carbone solide) dans les conditions de chauffage linéaire a été utilisé.

Le modèle décrit le mécanisme réactionnel de la carboréduction de  $\text{MnO}$  comme un ensemble de deux réactions interdépendantes et interliées (10), (11).



Le développement de ce modèle est basé sur la variation des énergies d'activation et les constantes de vitesse des réactions (10) et (11). L'avancement du processus chimique de ces réactions (10), (11) dans la zone réactionnelle est accompagné d'un dégagement de gaz ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ).

Le principe du modèle est de considérer un volume du gaz ( $V$ ) entre les particules du mélange (volume libre) afin que la pression ( $P$ ) dans l'espace réactionnel à un instant ( $t$ ) sera :

$$P(t) = n_{g(t)} \cdot RT / V \quad (12).$$

Si on désigne respectivement par  $V_1$ ;  $V_2$ ;  $V_3$ , les vitesses des réactions (10), (11) et (4), les vitesses des réactions (10) et (11) par rapport à CO peuvent être exprimées comme suit :

$$V_2^{\text{CO}} = 2K_1 \cdot S_c \cdot P_{\text{CO}} - 2K_2 \exp(-E_2/RT) \cdot \beta_2 \cdot n_{\text{CO}}^{2/3} \cdot (n_{\text{CO}_2} \cdot RT/V) \quad (14).$$

$$V_1^{\text{CO}} = K_1 S_{\text{MnO}} \cdot P_{\text{CO}} = K_1 \exp(-E_1/RT) \cdot \beta_1 \cdot n_{\text{MnO}}^{2/3} \cdot (n_{\text{CO}} \cdot RT/V) \quad (13).$$

La vitesse du dégagement du gaz CO dans un premier temps est proportionnelle à la différence de pression  $\Delta P$  dans le volume réactionnel et à la concentration des substances gazeuses. La vitesse du dégagement de CO dans le volume peut être écrit par l'expression suivante :

$$V_3^{co} = K_3 \cdot \Delta P \cdot C_{co} = -K_3 n_{co} / V \cdot \{ [(n_{co} + n_{co2}) \cdot RT / V] - 1 \} \quad (15)$$

$$dn_c / dt = -v_2 / 2 \quad (19)$$

La résultante du bilan de matière en substances solide et gazeuse prend la forme de :

En substituant les équations de  $V_1$  ;  $V_2$  et  $V_3$  correspondant à ( 13 ; 14 et 15 ) dans les équations 16 ; 17 ; 18 et 19 on obtient :

$$dn_{co} / dt = V_1 + V_2 + V_3 \quad (16)$$

$$dn_{co2} / dt = -V_1 - V_2 / 2 + V_3 \cdot n_{co2} / n_{co} \quad (17)$$

$$dn_{MnO} / dt = v_1 \quad (18)$$

$$* dn_{co} / dt = -K_1 \exp(-E_1 / RT) \beta_1 n_{MnO}^{2/3} n_{co} (RT / V) + 2K_2 \exp(-E_2 / RT) \cdot \beta_2 \cdot n_c^{2/3} \cdot n_{co2} (RT / V) - K_3 n_{co} / V \cdot \{ [(n_{co} + n_{co2}) RT / V] - 1 \} \quad (20)$$

$$* dn_{co2} / dt = K_1 \exp(-E_1 / RT) \beta_1 n_{MnO}^{2/3} (n_{co} RT / V) - K_2 \exp(-E_2 / RT) \cdot \beta_2 \cdot n_c^{2/3} \cdot n_{co2} (RT / V) - K_3 n_{co} / V \cdot \{ [(n_{co} + n_{co2}) \cdot RT / V] - 1 \} \quad (21)$$

$$* dn_{MnO} / dt = -K_1 \exp(-E_1 / RT) \cdot \beta_1 n_{MnO}^{2/3} \cdot n_{co} \cdot RT / V \quad (22)$$

$$* dn_c / dt = -K_2 \exp(-E_2 / RT) \cdot \beta_2 \cdot n_c^{2/3} \cdot n_{co2} \cdot RT / V \quad (23)$$

Etant donné que le système d'équations différentielles obtenu est non linéaire, on procède à une résolution numérique où le pas d'intégration est :

$$T = Bt + 273$$

Les calculs servent à déterminer les données cinétiques des réactions ( telles que les constantes de vitesse et les énergies d'activation ) et de les comparer avec les données bibliographiques [ 9 ] .

Les résultats du modèle sont représentés par les figures 2 a-b et 3 :

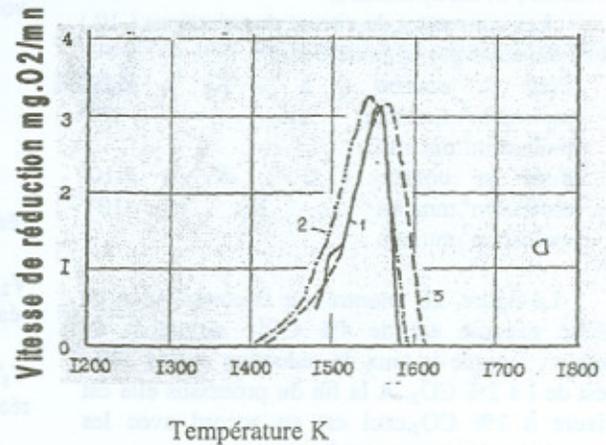
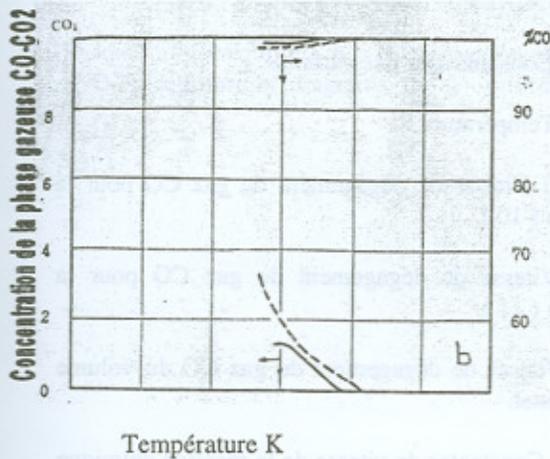


FIG2.a,b: Variation de la vitesse de réduction et composition de la phase gazeuse en fonction de la température de la carboréduction de MnO  
 1. Courbe expérimentale  
 2-3. Courbes du modèle

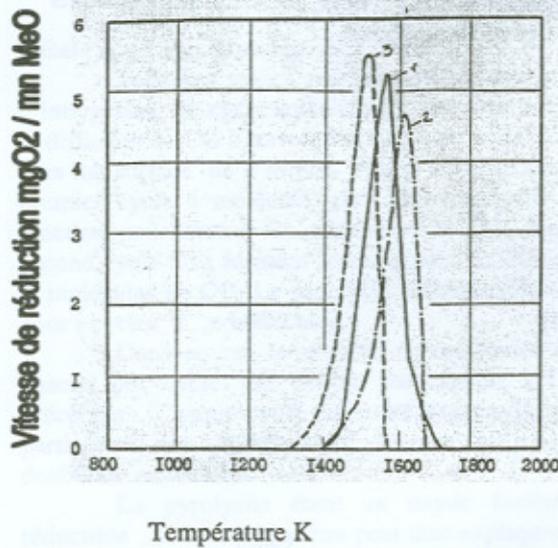


FIG : Variation de la vitesse de réduction en fonction de la température de MnO+C

1. Courbe expérimentale
2. Courbes du modèle

Les graphes 2 a-b, représentant la variation de la vitesse de réduction de MnO et la composition de la phase gazeuse (CO-CO<sub>2</sub>) en fonction de la température, montrent la conformité entre les résultats du modèle (courbe 2 et 3) et celle de l'essai (courbe 1).

On a pris comme énergies d'activation des réactions (10) et (11),

$E_1 = 56 \text{ kcal / moles (234 kJ/moles)}$  et  $E_2 = 90 \text{ Kcal/moles (376.2 kJ/moles)}$ .

Les constantes de vitesse des réactions (10) et (11) obtenues par le modèle sont :

- Pour la courbe (2),  $K_1 = 2.10^8 \text{ moles/cm}^2 \cdot \text{mn.atm}$ ;  $K_2 = 10^{10} \text{ moles/cm}^2 \cdot \text{mn.atm}$ ,
- Pour la courbe (3),  $K_1 = 2.10^9 \text{ moles/cm}^2 \cdot \text{mn.atm}$ ;  $K_2 = 10^{10} \text{ moles/cm}^2 \cdot \text{mn.atm}$ .

La figure 2b montre que la composition de la phase gazeuse est de 4% CO<sub>2</sub> au début du processus, lorsque le taux de réduction atteint 50%, elle est de 1 à 2% CO<sub>2</sub>. A la fin du processus elle est inférieure à 1% CO<sub>2</sub>, ceci est en accord avec les analyses de la phase gazeuse du processus.

Le graphe 3 représente la variation de la réduction en fonction de la température de MnO (oxyde pur) en présence du carbone solide. On remarque que les courbes du modèle (2 et 3) et la courbe expérimentale 1, ont la même allure et se situent dans un même domaine de température (1300-1700 K); les énergies

d'activation et les constantes de vitesse des courbes du modèle sont respectivement :

Pour la courbe (2 et 3) :  $E_1 = 56 \text{ kcal/mole}$ ;  $E_2 = 90 \text{ kcal/mole}$ .

Pour la courbe (2) :  $K_1 = 5.10^2$ ;  $K_2 = 10^{11} \text{ mole/cm}^2 \cdot \text{mn.atm}$ .

Pour la courbe (3) :  $K_1 = 5.10^2$ ;  $K_2 = 10^{10} \text{ mole/cm}^2 \cdot \text{mn.atm}$ .

## CONCLUSION

Les données cinétiques des réactions (10) et (11) montrent bien leur interdépendance. Le modèle mathématique établi décrit bien la cinétique du processus de la carboréduction de MnO et qu'il pourrait être appliqué à d'autres oxydes, car il y a conformité des résultats expérimentaux avec ceux du modèle. Ceci montre bien que le mécanisme cinétique de carboréduction de MnO est un ensemble de deux réactions interdépendantes et interliées : la réaction de réduction par le CO et la réaction de gazéification.

## LISTE DES SYMBOLES

### NOMENCLATURE :

V : Volume du gaz (volume libre).

P(t): Pression de l'espace réactionnel à temps (t).

$n_g(t)$  : le nombre de moles total dans le volume V.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température K.

$V_1^{CO}$  : Vitesse de dégagement du gaz CO pour la réaction (10).

$V_2^{CO}$  : Vitesse de dégagement du gaz CO pour la réaction (11).

$V_3^{CO}$  : Vitesse de dégagement du gaz CO du volume réactionnel.

$K_1, K_2$  : Constantes de vitesse de la réaction chimique (10) et (11).

$E_1, E_2$  : Energies d'activation de la réaction (10) et (11).

$S_{MnO}$  et  $S_C$  : Surfaces réactionnelles des particules d'oxyde MnO et carbone C.

$n_{CO}$  et  $n_{CO_2}$  : Quantités de CO et CO<sub>2</sub> en moles dans le volume réactionnel.

$n_{MnO}$  et  $n_C$  : Quantités de MnO et C en moles restantes.

$\beta$  : Coefficient lié au poids de l'oxyde et du carbone à leur surface réactionnelle.

B : Vitesse de chauffage linéaire

t : Temps .

$\Delta P$  : Différence de pression dans le volume réactionnel.

$C_{CO}$  : Concentration de CO dans le volume réactionnel.

$K_3$  : Constante de vitesse du dégagement du gaz dans le volume réactionnel.

**BIBLIOGRAPHIE :**

1. Heizman j j , Becker . p , Baro . p , m.s.r.m.1972 vol 69 n° 7/8m .s. r.m . 1973 vol 69 n° 9
2. Bogdandy. l.v , Engel.h.t , the reduction of iron ores scientific basic and Technology. B. Springer Verl 1971.
3. Bessieres.a , Bessieres.i , Heizman j j.. m. s. r.m 1976 vol 73 n° ; m.s .r.m 19 77 vol 74 n° 1 m.s .r.m . 1978 vol 75 n° 1.
4. Sharan . a , Chakraborti .n . Construction of Fe-C-O-H equilibrium diagrams for a mixed gaz

reduction situation of iron oxides. Z. Metallkde RFA. 1990 n°2 p.p 91-93.

5. Isha k , Akiyisamat, kasai . University Hokkaido. Etude par l'analyse des gaz de la réduction des oxydes de fer par des mélanges H<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub>. 6 th process technol, conf, is.aime 1986 n° 4 p.p 9-17.
6. Sarkar .s. b , Ray .h . Journal of thermal analysis 1990 vol 36 n°1 p.p 231-242
7. Sakai.n, Ghida .t, Tadaki .t . Journal of Chemical Engineeering of Japan 1989 vol 22 n°2 p.p 143-149
8. Farren .m, Matthwe.s.p, Hayes .p.c. Metallurgical Transctions B .Processus metallurgy vol 21 n° 1 p p 135-139
9. Ridjonkov .d.i, Sorine .c.b. Nouvelles méthodes d'études des processus de réduction e .Naouka 1974 p p 111-114. Moscou
- 10 Sato .r, Nishikawa .y. Trans -Iron steel. Inst Japon 1985 12 ;vol 25 n°12 p p 1194-1201
11. Adam.f , Jeannot .f, Dupre.b. Reactivity of Solids vol 7 n°4 p p 399 -408.

\* Institut de Métallurgie et Génie des Matériaux Université Badji-Mokhtar Annaba

\*\*Institut des Aciers et Alliages ;Moscou, Russie