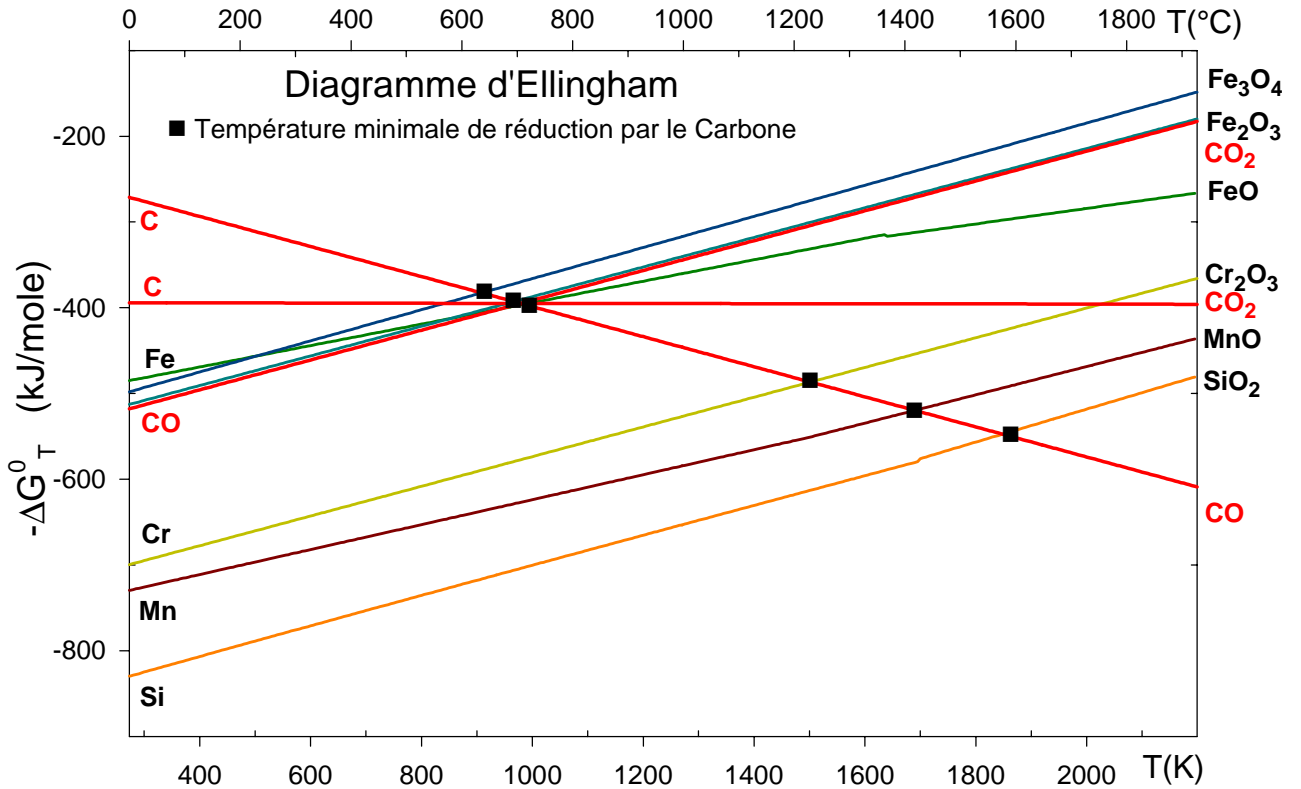


c. Aspects théoriques de la réduction des oxydes par CO

Utilisation du diagramme d'Ellingham : des explications complémentaires sont disponibles



Les oxydes de fer et les oxydes de carbone

Toutes les droites représentatives des oxydes ont une pente positive

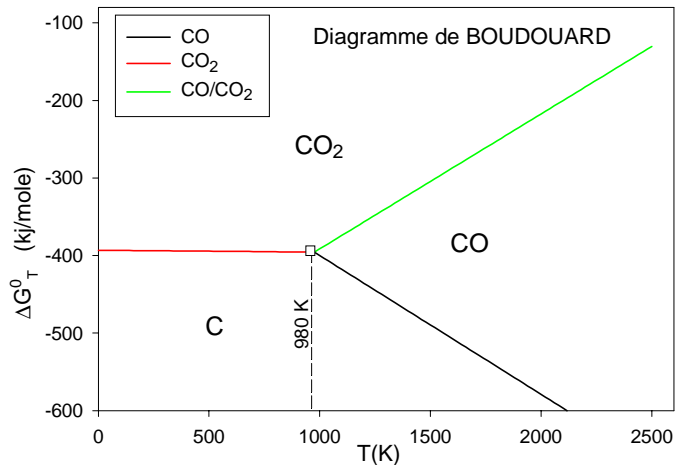
sauf celle conduisant à la formation de $CO \rightarrow CO$ possède un caractère réducteur vis à vis des oxydes de fer.

- On voit donc que CO est la forme prépondérante des oxydes de carbone à haute température puisque $|\Delta G^0_T|$ diminue quand T augmente.
- CO est donc un oxyde plus réducteur que FeO , Fe_2O_3 et Fe_3O_4 (de même pour MnO).

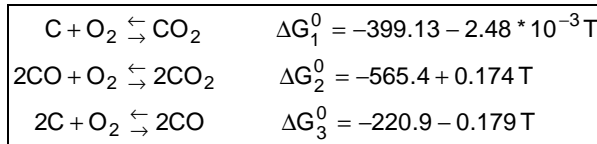
Dans l'affinage de la fonte :

- L'addition de O_2 (à $T=1500-1600^\circ C$) sur une fonte oxydera d'abord le métal le plus réducteur : C , Si , Mn, \dots puis Fe
- C est plus réducteur que les métaux Fe , Si , Mn, \dots au delà des points de rencontre des droites ΔG^0_T , à température élevée : $MO + C \rightarrow M + CO$

Domaine d'existence des oxydes de carbone :

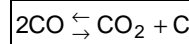


d'après le diagramme d'Ellingham du carbone, 3 équilibres peuvent exister (valeurs en kJ/mole).



Les trois droites se coupent à T=980 K

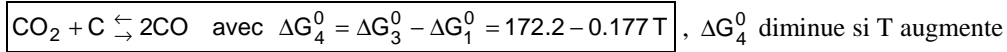
Pour T<980 K, il y a dismutation de CO :



Equilibre de BOUDOUARD

La fraction de CO est plus importante quand la température T est plus élevée.

L'équilibre de BOUDOUARD



$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2} * P} \text{ avec } P = p_{CO} + p_{CO_2}, \quad (R=8.314 \text{ J/K/mole})$$

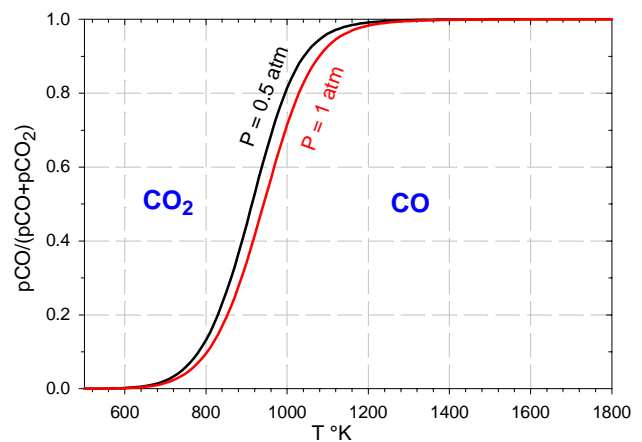
à l'équilibre $\Delta G_4^0 = -RT \text{Log} K_p$ donc

$$\text{Log} K_p = -\frac{\Delta G_4^0}{RT} = -\frac{172200}{8.314 * T} + \frac{177}{8.314}$$

On peut donc tracer la courbe traduisant l'équilibre de BOUDOUARD:

$$\text{Log} K_p = -\frac{20712}{T} + 21.3$$

En fait on trace pCO/P pour une pression totale P donnée.

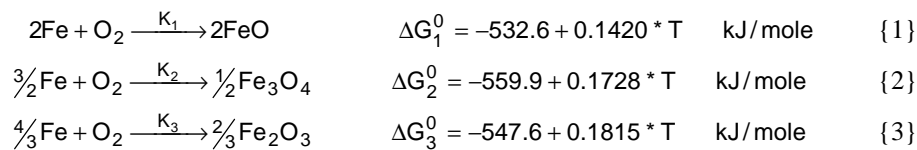


Exemple:

$$\begin{aligned} \text{à } T=900 \text{ K, } K_p &= \exp(-23.01 + 21.3) = 0.18 \text{ et } p_{CO} + p_{CO_2} = 0.5 \text{ atm} \\ &p_{CO} = 0.223 \text{ atm et } p_{CO_2} = 0.277 \text{ atm} \\ &p_{CO}/p_{CO_2} = 0.805 \text{ et } p_{CO}/P = 0.446 \end{aligned}$$

Conclusion : CO₂ est stable à basse température en présence de carbone
CO est stable à haute température en présence de carbone

Domaine d'existence des oxydes de fer :



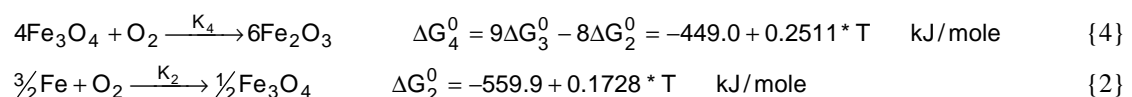
Tous ces équilibres sont monovariants : v=n+2-φ, donc si T=Cste alors P=Cste et inversement :

$$K = \frac{1}{p_{O_2}} = \frac{P^0}{p_{O_2}} \text{ où } P^0 \text{ est la pression totale.}$$

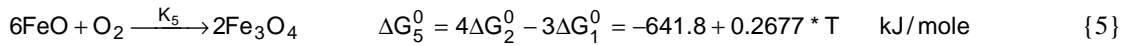
D'après le diagramme d'Ellingham, on voit que les droites se coupent donc tous les oxydes ne sont pas stables quelle que soit la température.

♦ à T<863 K :

FeO est instable (dismutation) et le diagramme précédent doit être modifié en tenant compte de l'équilibres {4} suivant :

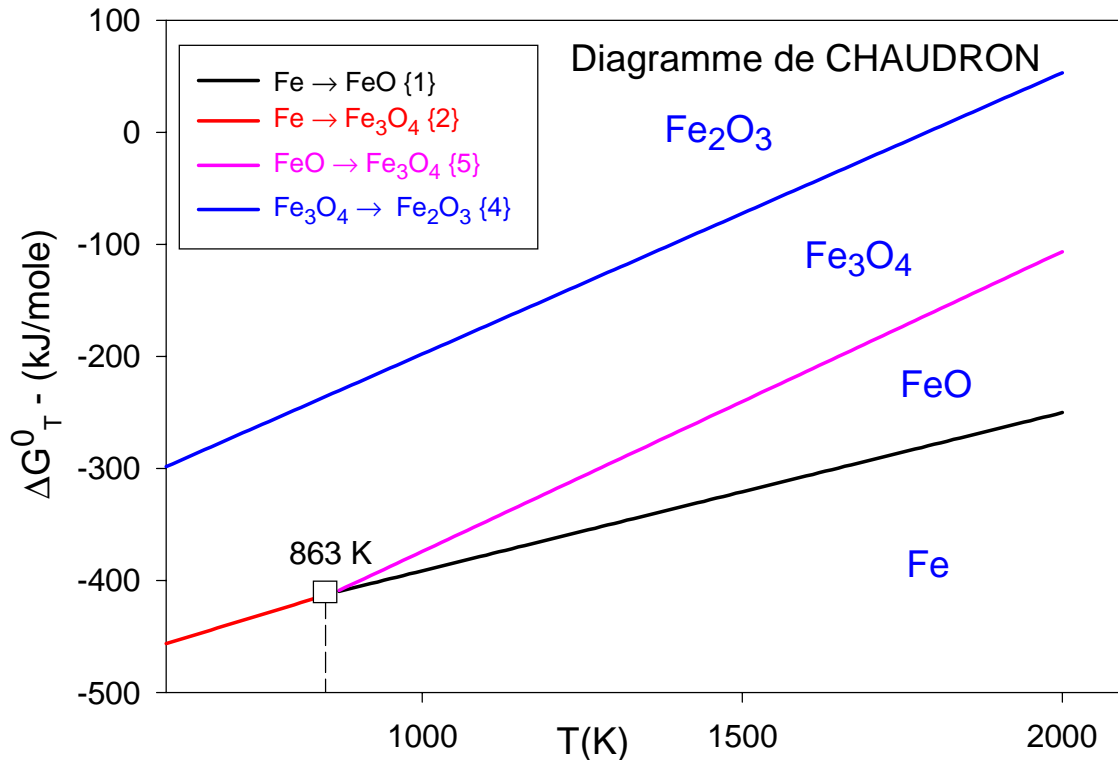


♦ à $T > 863 \text{ K}$: il faut tenir compte de l'équilibre {5} suivant :



On obtient ainsi le diagramme suivant pour $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$. C'est le diagramme de CHAUDRON

À $T < 863 \text{ K}$: $4\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$, donc FeO est thermodynamiquement instable à basse température.



Réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone : À $T > 1000 \text{ K}$, le réducteur est CO gaz.

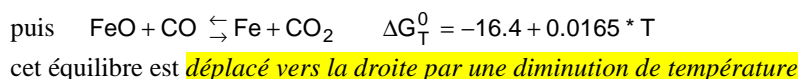
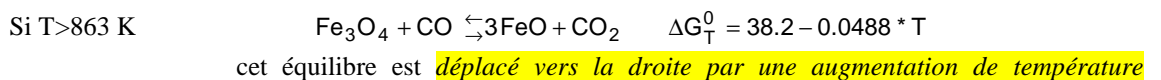
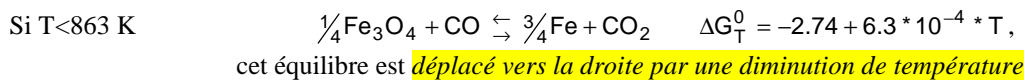
- Réduction de Fe₂O₃ $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 \quad \Delta G_T^0$

Réaction totale si $T > 500 \text{ K}$, car $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \gg 1$,

(à l'équilibre $\Delta G_T^0 = -RT * \text{Log}K_p$ et $K_p(500) = \exp\left(\frac{-\Delta G_{500}^0}{RT}\right) \approx 10^8$

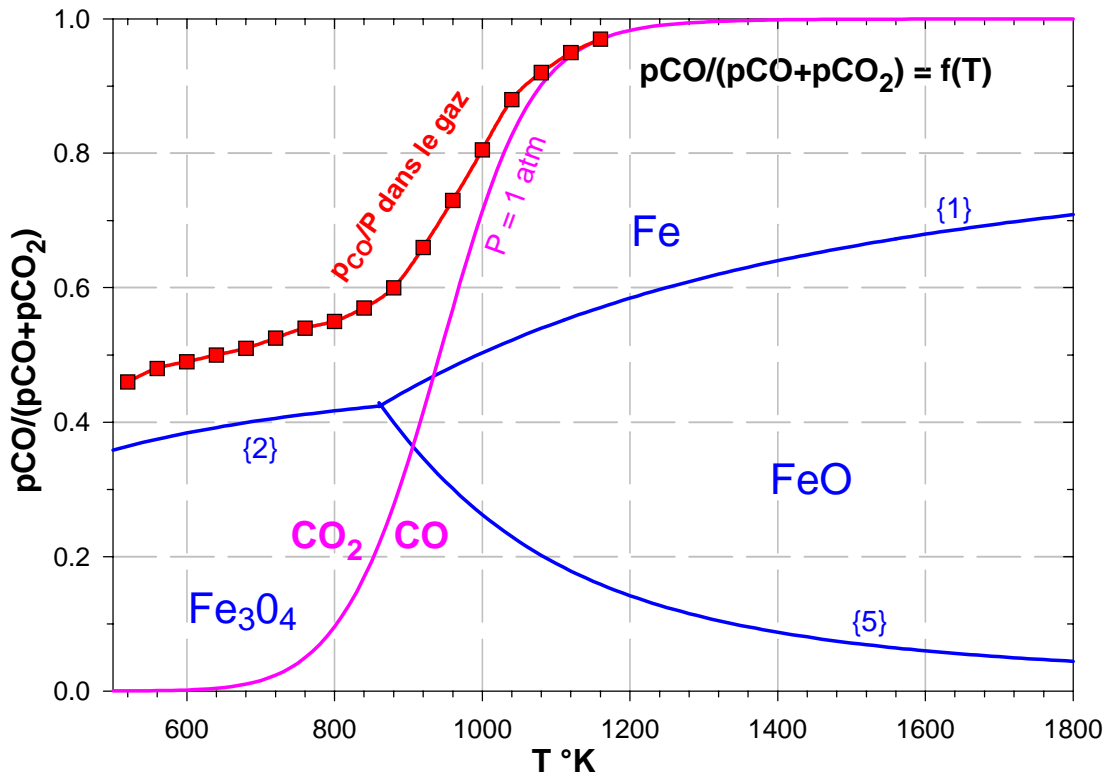
car $\Delta G_T^0 = -58.18 - 0.0385 * T = 2\Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 + \Delta G_{\text{CO}_2}^0 - 3\Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - \Delta G_{\text{CO}}^0$ en kJ/mole)

- Réduction de Fe₃O₄



Le résultat global de la réduction se lit sur le diagramme $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}} = f(T)$
 (superposition du diagramme de CHAUDRON et de BOUDOUARD).

Pour T donné, l'équilibre est atteint pour un rapport p_{CO}/P donné. Si on maintient ce rapport et si on modifie T, l'équilibre est modifié avec disparition d'une phase.



Exemple :

à 800 K, l'équilibre $\frac{1}{4}Fe_3O_4 + CO \rightleftharpoons \frac{3}{4}Fe + CO_2$ est atteint pour $\frac{p_{CO}}{P} = 0.42$

- A $p_{CO}/P=Cste$, si on augmente T alors $|\Delta G_T^0|$ augmente et l'équilibre est déplacé vers la gauche, le fer est consommé pour donner Fe₃O₄ (devenu l'espèce stable).
- Par contre, si on augmente p_{CO}/P à T=Cste, on favorise la formation de Fe.

Conclusion :

En fait, en raison de la vitesse notable du courant gazeux (CO presque pur en bas du haut-fourneau et de la formation de CO par contact avec le coke), la composition réelle de la phase gazeuse est plus riche que prévue en CO et suit la courbe pointillée indiquée sur le diagramme.

La réduction des oxydes peut alors s'effectuer à des températures inférieures à celles prévues en théorie:

Par exemple: Fe₃O₄ est réduit en Fe dès 800 K