

COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES
COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DU CHARBON ET DE L'ACIER

recueil de recherches « acier »

FABRICATION DE LA FONTE ET RÉDUCTION DIRECTE

CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION DES MINÉRAIS DE FER EN LIT FLUIDISÉ



AVERTISSEMENT

Aux termes de l'article 55, alinéa 2 c, du Traité instituant la Communauté européenne du charbon et de l'acier, la Commission encourage la recherche intéressant le charbon et l'acier, notamment en accordant des aides financières. La présente brochure rend compte de l'exécution et des résultats de l'un de ces projets de recherche.

En conséquence du Traité de fusion du 8 avril 1965, la Commission unique des Communautés européennes exerce les pouvoirs et les compétences dévolus à l'ex-Haute Autorité de la Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier (CECA).

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission des Communautés européennes.

Il est précisé que la Commission des Communautés européennes, ses contractants, ou toute personne agissant en leur nom :

- ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privatifs ;
- n'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés décrits dans le présent document.

COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES
Direction générale «Affaires industrielles et technologiques»

FABRICATION DE LA FONTE ET RÉDUCTION DIRECTE

**CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION DES
MINÉRAIS DE FER EN LIT FLUIDISÉ**

INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDÉRURGIE FRANÇAISE
St-Germain-en-Laye
Convention no 6210-76/3/031

RAPPORT FINAL

Edité par la Direction Générale
Information Scientifique et Technique et Gestion de l'Information

RÉSUMÉ

Ce rapport présente les résultats d'une étude cinétique réalisée, dans le cadre d'une convention de recherche entre la CECA d'une part, l'IRSID et le C.S.M. d'autre part, ayant pour objet l'étude de la réduction en lit fluidisé par des gaz riches en hydrogène de divers minerais de fer.

Des modifications dans le régime d'écoulement du gaz, notamment le doublement de sa vitesse de 50 à 100 cm/s, et le remplacement d'une grille en quartz fritté, parfaitement homogène, par une grille formée d'une plaque perforée, ne font apparaître aucune dégradation de la qualité de fluidisation suffisante pour influencer sur la cinétique de réduction.

Pour l'un des minerais (concentré de Marampa), la réduction a été effectuée suivant trois schémas : soit en une étape jusqu'au fer, soit en deux étapes avec obtention de wustite dans la première à faible débit spécifique, soit en deux étapes en série à un même débit spécifique, la réduction étant menée au-delà de la wustite dans la première. La cinétique de réduction est du même ordre pour les deux premiers schémas : on atteint un degré de réduction de 82 % en 4,5 heures à un débit spécifique de 2800 Nm³ H₂/t fer. Par contre, pour le troisième schéma, le degré de réduction atteint est de 91 %, pour des valeurs identiques des paramètres physico-chimiques.

L'évolution du degré de réduction avec le temps de séjour des particules dans le lit est caractérisé par une croissance très rapide pendant la première heure, suivie d'une zone pseudo-asymptotique pour la suite de la réduction. On note, de surcroît, que la réduction de la wustite (schéma à 2 étages) accuse toujours un démarrage plus lent que celle de l'hématite (schéma à 1 étage). Lorsque l'on atteint la zone de croissance lente, le degré de réduction augmente au contraire plus rapidement dans la réduction wustite-fer, ce qui explique qu'après 3 ou 4 heures de réduction, les degrés de réduction atteints dans ces deux schémas sont du même ordre, et ne dépendent que des valeurs des autres paramètres physico-chimiques : température et débit spécifique de gaz.

La température a une influence notable sur la cinétique de réduction mais dont l'importance dépend, outre de la nature du minerai, du débit spécifique. On met en évidence l'étroite interdépendance de ces deux paramètres à tel point que pour tout minerai, le choix du débit spécifique implique celui de la température, pour se placer de la sorte dans des conditions optimales de réduction.

Pour une hématite spéculaire, réduite en une seule étape, l'optimum de température est compris entre 620°C et 700°C pour des débits spécifiques compris entre 2000 et 4000 Nm³ H₂/t fer, permettant ainsi l'obtention en 4 heures environ d'éponge de fer de degré de réduction de 80 à 88 %.

Pour le minerai de Cerro Bolivar, on atteint en 4 heures environ des degrés de réduction de 96 % et 98 % avec des débits spécifiques respectifs de 2000 et 4000 Nm³ H₂/t fer, à des températures de 840°C et 820°C.

Enfin pour le minerai de Nimba, réduit en deux étages, avec de la wustite comme produit intermédiaire, les températures optimales sont 750°C à 4000 Nm³ H₂/t fer et 790°C à 2000 Nm³ H₂/t fer, les degrés de réduction obtenus en 3,7 heures étant respectivement de 92 % et 87 %.

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
1 - INTRODUCTION	5
2 - INFLUENCE SUR LA REDUCTION DES PHENOMENES AERODYNAMIQUES DU LIT FLUIDISE	6
2.1 - Modèle d'écoulement du gaz et du brassage des solides	6
2.2 - Influence du bullage sur la qualité de fluidisation	8
3 - COMPARAISON DES PERFORMANCES RESPECTIVES DE REACTEURS DE FLUIDISATION FONCTIONNANT SUIVANT DIVERS SCHEMAS	11
4 - INFLUENCE DU DEBIT SPECIFIQUE DE GAZ REDUCTEUR SUR LA CINETIQUE DE REDUCTION	18
4.1 - Analyse théorique de l'influence du débit spécifique	18
4.2 - Etude expérimentale	21
4.3 - Interprétation et discussion	23
5 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CINETIQUE DE REDUCTION	25
5.1 - Limites imposées par le frittage et le pyrophorisme	25
5.2 - Résultats cinétiques. Définition des optima de température	25
5.3 - Interprétation des phénomènes observés	28
6 - SYNTHESE ET DISCUSSION	35
CONCLUSION	37
BIBLIOGRAPHIE	38
ANNEXES	40



1 - INTRODUCTION

La réduction des minerais de fer en lit fluidisé fait l'objet à l'IRSID, depuis plusieurs années, d'une étude expérimentale dans le but de mieux connaître les possibilités et les limites de cette technique de réduction directe. L'objectif principal est l'appréhension des mécanismes mis en jeu dans un réacteur fluidisé, qu'il s'agisse des lois cinétiques de réduction des minerais fins dans diverses conditions opératoires ou bien des phénomènes hydrodynamiques propres à la fluidisation qui conditionnent en partie les performances d'un réacteur.

La présente recherche a porté sur l'étude de :

- la qualité de la fluidisation : relation entre les phénomènes propres aux lits fluidisés - bullage, pistonage, entraînement et brassage des solides, mélange de phases... - et la réduction des oxydes de fer ; en particulier, l'influence de la forme de la grille de distribution du gaz et celle de la vitesse du gaz sur la cinétique de réduction ont été examinées.

- l'influence, dans un large domaine de variation, des paramètres physico-chimiques de la réduction sur le taux de métallisation d'un minerai réduit ; les principaux paramètres intervenant dans la définition des lois cinétiques étaient, outre la nature du minerai, la composition et le débit spécifique de gaz réducteur, le temps de séjour des particules dans le lit, la pression et la température de réduction.

Les essais de réduction en réacteur continu (Schéma du réacteur : Annexe I) ont porté sur quatre minerais représentatifs : concentrés de Lac Jeanine (Québec-Cartier, Canada), de Marampa (Sierra Léone), minerais de Nimba (Libéria) et de Cerro Bolivar (Venezuela). Les analyses granulométriques et chimiques de ces quatre minerais sont données respectivement aux Annexes II et III. Le gaz réducteur choisi a été l'hydrogène (mélanges H_2/N_2 à 90/10 et 95/5), avec des débits spécifiques compris entre 2000 et 4000 $Nm^3 H_2/t$ fer. La température a fait l'objet de variations systématiques dans un intervalle suffisant pour fixer, pour chaque minerai, les limites d'apparition du frittage et, le cas échéant, du pyrophorisme.

Enfin, une simulation approchée de trois schémas de réduction a été effectuée, pour permettre une comparaison des performances respectives de réacteurs mono et bi-étagés avec, dans ce dernier cas, deux conceptions différentes de l'étape de réduction primaire.

2 - INFLUENCE SUR LA REDUCTION DES PHENOMENES AERODYNAMIQUES DU LIT FLUIDISÉ

2.1 - Modèle d'écoulement du gaz et du brassage des solides

Un milieu fluidisé présente un caractère hydrodynamique particulier, notamment le brassage parfait des solides, ainsi que l'écoulement du gaz en deux phases : une phase bulles et une phase émulsion (1, 2, 3).

Le gaz de la phase émulsion, qui est en contact intime avec les solides brassés, supporte l'essentiel de la réaction chimique, alors que le gaz des bulles, à faible densité de solides, se comporte comme un véritable court-circuit de gaz frais malgré des échanges restreints par diffusion entre les deux phases gazeuses, qui contribuent à un certain renouvellement du potentiel réducteur du gaz de l'émulsion. De la même façon une certaine fraction des solides brassés traverse les bulles et se trouve de ce fait momentanément au contact d'un gaz de très haut pouvoir réducteur (3, 4, 5).

Le brassage parfait des solides se traduit par le fait que les particules qui traversent le lit y séjournent un temps variable. Pour un réacteur continu mono-étagé, la fonction de répartition des temps de séjour est de la forme $E(t) = \frac{1}{\bar{t}} \cdot e^{-t/\bar{t}}$, où \bar{t} est égal au temps de séjour moyen (figure 1).

En outre, la phase émulsion, qu'il s'agisse de sa composante gazeuse ou des solides, est homogène en tout point de la couche fluidisée, c'est-à-dire qu'il ne peut y avoir d'échange progressif d'oxygène par paliers successifs, au contraire d'un "contre-courant" par exemple, dans lequel le gaz est d'autant plus réducteur que le solide est plus réduit. Il est possible de pallier cet inconvénient par la juxtaposition de plusieurs étages en série qui, à la fois, modifie la fonction de répartition du temps de séjour des particules et rapproche l'échange gaz-solide d'un régime de contre-courant (figure 1).

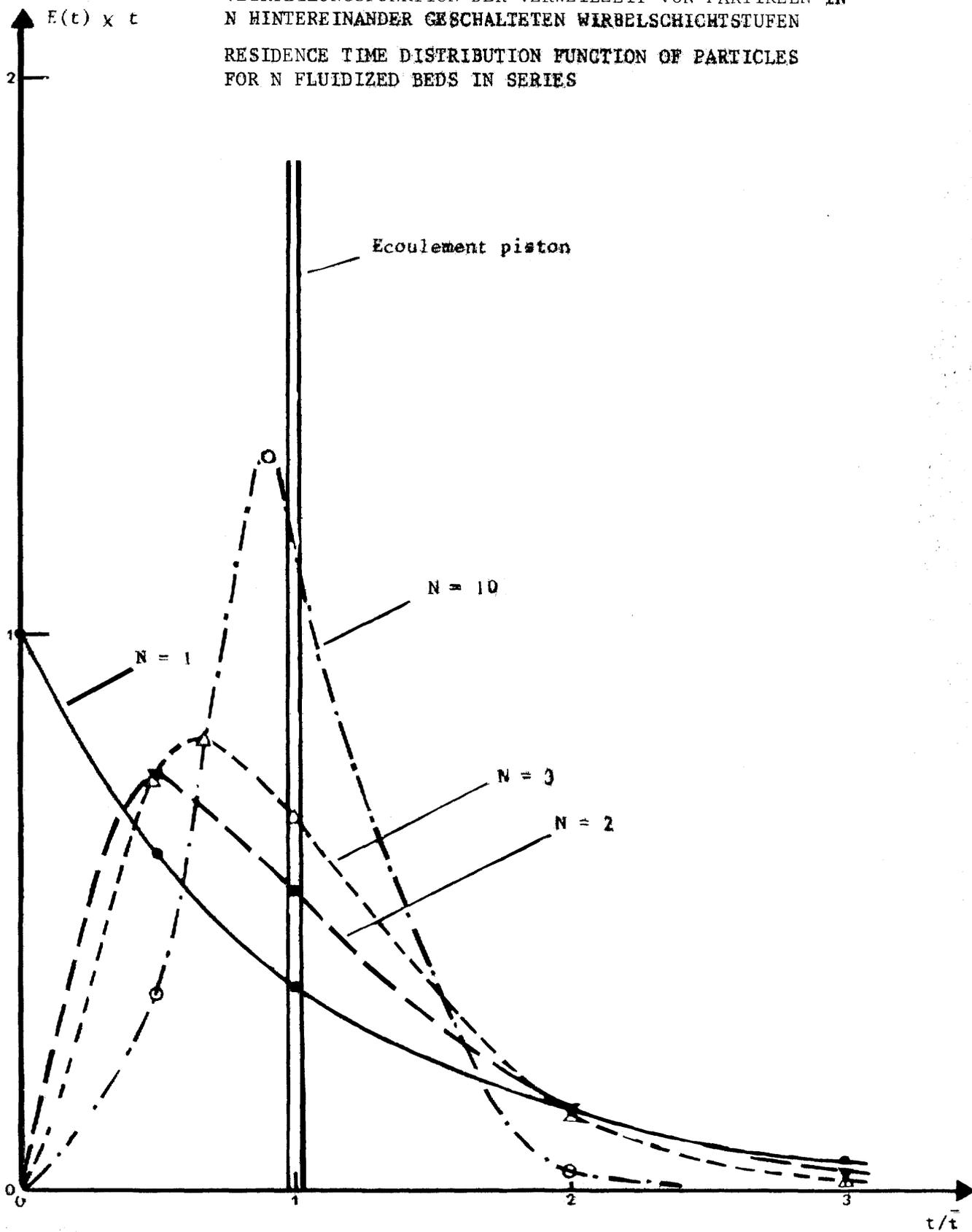
Ces phénomènes particuliers au lit fluidisé sont responsables en partie des performances d'un réacteur. C'est ainsi que toute dégradation dans le brassage du gaz et des solides, ainsi que dans le partage du gaz entre bulles et phase interstitielle, affecte les transferts de masse. Ceci explique notamment les difficultés rencontrées lors de l'extrapolation à l'échelle industrielle de résultats de laboratoire, extrapolation qui s'accompagne généralement de modifications dans les conditions aérodynamiques. Le bullage est plus particulièrement affecté par un changement d'échelle puisque la dimension et le nombre de bulles dépendent essentiellement de la géométrie des tuyères du distributeur de gaz, de sa vitesse linéaire et de la hauteur du lit (6, 7, 8, 9).

Quelques essais portant sur la modification du régime de bullage ont été effectués afin d'en définir les conséquences sur la cinétique de réduction.

FIGURE 1 - FONCTION DE REPARTITION DES TEMPS DE SEJOUR DE PARTICULES EN FLUIDISATION DANS N ETAGES SERIE

VEIRTEILUNGSFUNKTION DER VERWEILZEIT VON PARTIKELN IN N HINTEREINANDER GESCHALTETEN WIRBELSCHICHTSTUFEN

RESIDENCE TIME DISTRIBUTION FUNCTION OF PARTICLES FOR N FLUIDIZED BEDS IN SERIES



2.2 - Influence du bullage sur la qualité de fluidisation

Le modèle d'écoulement du gaz en deux phases avance l'hypothèse que le nombre de bulles formées à la grille augmente avec la vitesse du gaz. Il en résulte que par coalescence leur volume croît plus rapidement et, par conséquent, la quantité de gaz inactif.

La vérification expérimentale de cette hypothèse, effectuée dans les conditions du tableau I, ne permet pas de conclure à une dégradation de la fluidisation, suffisante pour influencer sur la cinétique de réduction (tableau I - figure 2).

Des modifications dans le régime d'écoulement du gaz, notamment de la taille des bulles, sont introduites en substituant à une grille en quartz fritté, très homogène, une plaque en tôle perforée. Il en résulte la génération de bulles de tailles différentes, puisque dans le premier cas la distribution du gaz est très uniforme, alors que dans le second cas, le gaz pénètre dans le lit sous forme de jets. L'accroissement du volume de gaz passant dans les bulles est susceptible d'entraîner une dégradation des contacts gaz-solides et donc du degré de réduction (10, 11).

Les conditions expérimentales et les résultats de ces essais sont au tableau II (figure 2).

A l'échelle du laboratoire, cette seule modification n'entraîne aucune différence sensible entre les deux types de fluidisation, le volume de gaz frais court-circuité restant du même ordre.

Les conditions d'expérimentation au laboratoire - limitation du débit de gaz disponible, choix de temps de réaction suffisamment longs - imposent l'utilisation d'un réacteur filiforme, dont le rapport entre la hauteur utile et le diamètre varie de 5 à 20 environ. Un tel réacteur peut être, en première approximation, assimilé à une colonne découpée dans un réacteur industriel. Il en résulte, d'une part que les effets de parois ne sont pas négligeables, particulièrement pour la recirculation des solides, d'autre part que les bulles atteignent rapidement par coalescence un diamètre égal à celui du réacteur (11). Ceci peut expliquer que les diverses modifications du régime d'écoulement ne sont pas suffisamment importantes pour affecter de manière appréciable la cinétique de réduction.

TABLEAU I - INFLUENCE DE LA VITESSE DE GAZ SUR LA CINETIQUE DE REDUCTION
(VITESSE MINIMALE DE FLUIDISATION : ~ 10 cm/s)

EINFLUSS DER GASGESCHWINDIGKEIT AUF DIE REDUKTIONSKINETIK
(MINIMALE GESCHWINDIGKEIT DER FLUIDIZATION : ~ 10 cm/s)

EFFECT OF GAS VELOCITY ON THE REDUCTION KINETIC
(MINIMUM VELOCITY OF FLUIDIZATION : ~ 10 cm/s)

Vitesse de gaz cm/s		50	100
Conditions des essais	minerai	concentré de Marampa : réduction wustite-fer	
	température °C	620°C	
	gaz réducteur	H ₂ /N ₂ (90/10)	
	débit spécifique Nm ³ H ₂ /t fer	4000	
Degrés de réduction (%) (temps de séjour crois- sants)		56	58
		62	60
		64	63
		71	66
		73	73

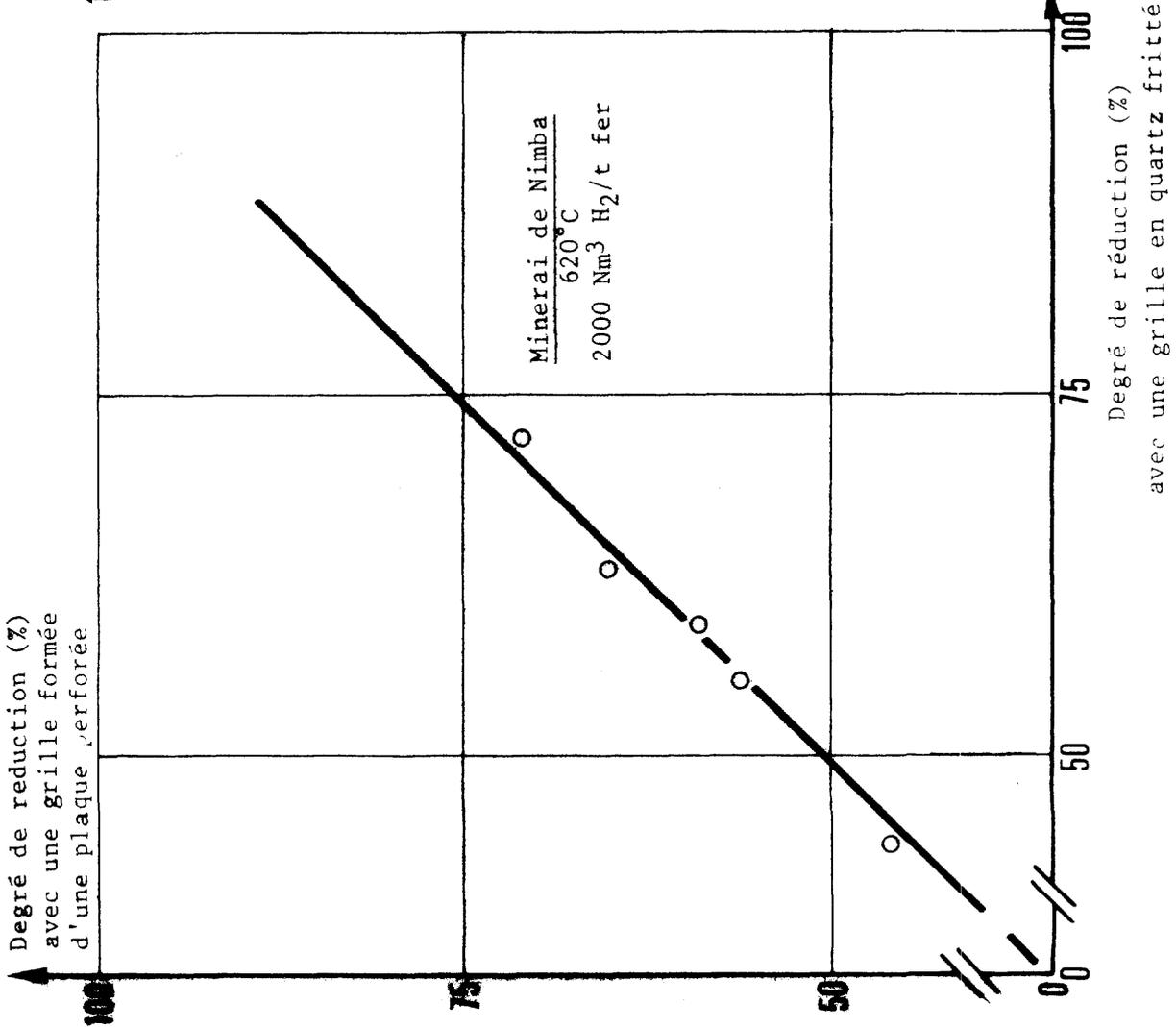
TABLEAU II - INFLUENCE DE LA NATURE DE LA GRILLE SUR LA CINETIQUE
DE REDUCTION (DIAMETRE DES GRILLES : 5 cm)

EINFLUSS DER ANSTRÖMROSTART AUF DIE REDUKTIONSKINETIK
(ANSTRÖMROSTDURCHMESSER : 5 cm)

KINETIC REDUCTION AS INFLUENCEND BY TYPE OF GAS DISTRIBUTOR
(DIAMETER OF THE GAS DISTRIBUTOR : 5 cm)

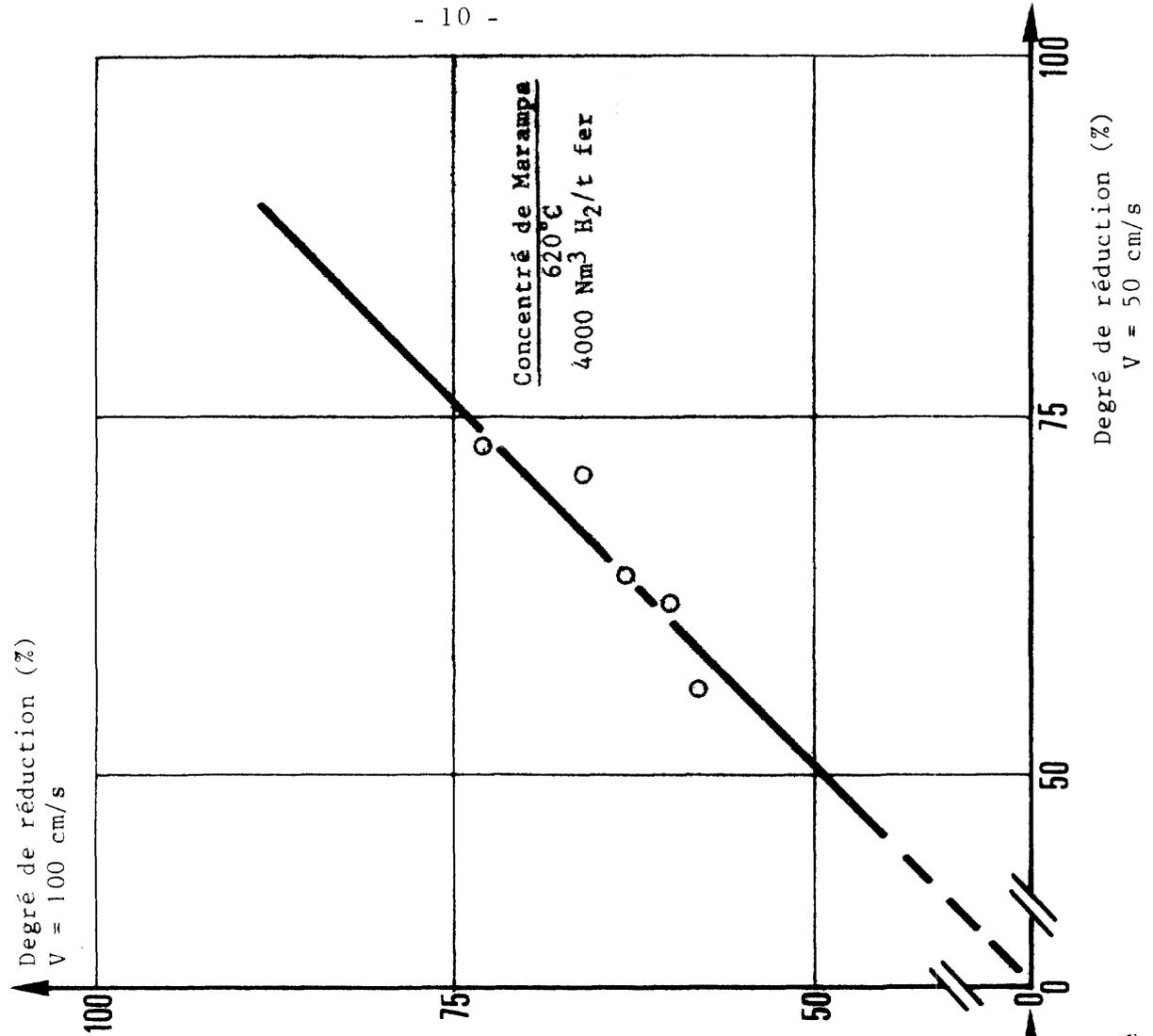
Nature de la grille		quartz fritté (Ø pores 100 µm)	plaque perforée (5 trous Ø 10 mm)
Conditions des essais	minerai	Nimba : réduction wustite-fer	
	température °C	620°C	
	gaz réducteur	H ₂ /N ₂ (90/10)	
	débit spécifique Nm ³ H ₂ /t fer	2000	
Degrés de réduction (%) (temps de séjour crois- sants)		44	46
		55	56
		59	59
		63	65
		72	71

COMPARAISON DU DEGRE DE REDUCTION OBTENU
 AVEC 2 TYPES DE GRILLES
 VERGLEICH ZWISCHEN DEN MIT ZWEI ANSTIMMUNGSSTARTEN
 ERREICHTEN REDUKTIONSGRADEN
 COMPARISON BETWEEN THE REACHED DEGREES
 OF REDUCTION FOR TWO TYPES OF GAS
 DISTRIBUTOR



COMPARAISON DU DEGRE DE REDUCTION OBTENU
 A 2 VITESSES DE GAZ DIFFERENTES
 VERGLEICH ZWISCHEN DEN MIT ZWEI VERSCHIEDENE
 GASGESCHWINDIGKEIT ERREICHTEN REDUKTIONSGRADEN
 COMPARISON BETWEEN THE REACHED DEGREES OF
 REDUCTION FOR TWO DIFFERENT GAS VELOCITIES

FIGURE 2



3 - COMPARAISON DES PERFORMANCES RESPECTIVES DE REACTEURS DE FLUIDISATION FONCTIONNANT SUIVANT DIVERS SCHEMAS

Trois schémas types de fonctionnement d'un réacteur fluidisé, dont une simulation approchée a été réalisée au laboratoire, sont présentés. Ils sont définis comme suit (figure 3) :

(A) : réacteur à un seul étage de réduction avec recyclage du gaz réducteur. Sa régénération est assurée en éliminant par condensation la vapeur d'eau contenue dans les gaz usés.

(B) : réacteur à deux étages en série dans lequel l'écoulement des solides du haut vers le bas se fait à contre-courant du gaz. Le débit spécifique de gaz réducteur est le même dans les deux étages ; la réduction dans l'étage supérieur est menée au-delà de la wustite ; le gaz réducteur est recyclé, après condensation de la vapeur d'eau.

(C) : réacteur à deux étages, traversés successivement par les solides, mais dont les circuits gaz ne sont pas en série : seul l'étage inférieur, travaillant à fort débit spécifique, comporte un recyclage du gaz réducteur ; l'étage supérieur, travaillant à faible débit spécifique, sans recyclage, est alimenté par le gaz de fuite du circuit de recyclage de l'étage inférieur avec, le cas échéant, un apport supplémentaire de gaz dont le degré d'oxydation peut aller jusqu'à 20 ou 30 %. La réduction dans l'étage supérieur, à haute température, est limitée à la wustite ; la réduction de la wustite en fer métal a lieu dans l'étage inférieur, à une température plus faible. Les rapports entre les débits spécifiques dans les deux étages peuvent varier entre 5/1 et 10/1.

Les schémas (A) et (B) simulent le fonctionnement de procédés industriels : réacteur primaire du procédé NOVALFER pour le premier (12), procédé FIOR (13) pour le second (au nombre de réacteurs près). Le schéma (C) est basé sur des études propres à l'IRSID.

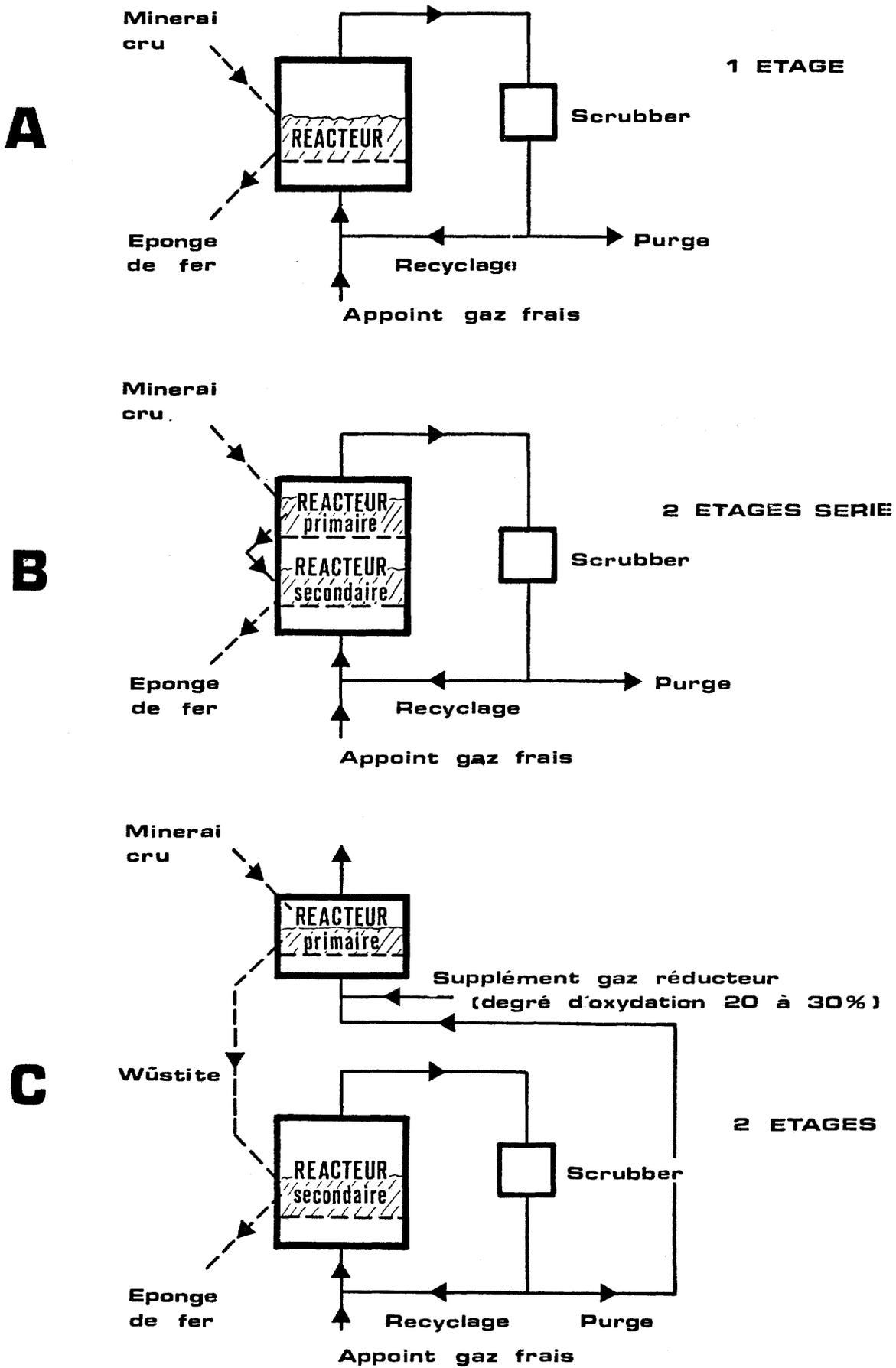
Les performances de ces trois schémas sont comparées sous l'angle des degrés de réduction maximaux atteints dans chaque cas, les valeurs des paramètres physico-chimiques de la réduction étant identiques.

3.1 - Comparaison des schémas (A) et (C) - Résultats cinétiques

Ces deux schémas, dont la simulation au laboratoire est relativement aisée, ont été largement étudiés pour plusieurs minerais et dans un intervalle étendu de valeurs des paramètres physico-chimiques. Les conditions expérimentales détaillées ainsi que les résultats cinétiques y afférent sont au tableau III.

Il apparaît que les degrés de réduction atteints au bout de 4 h environ dans les deux schémas sont sensiblement du même ordre. Toutefois, l'examen des courbes d'évolution du degré de réduction avec le temps de séjour moyen des particules dans le lit laisse transparaître les différences entre les deux procédés (figure 4).

FIGURE 3 - SCHEMAS DE REDUCTION
REDUKTIONSSCHEMA
REDUCTION DIAGRAMS



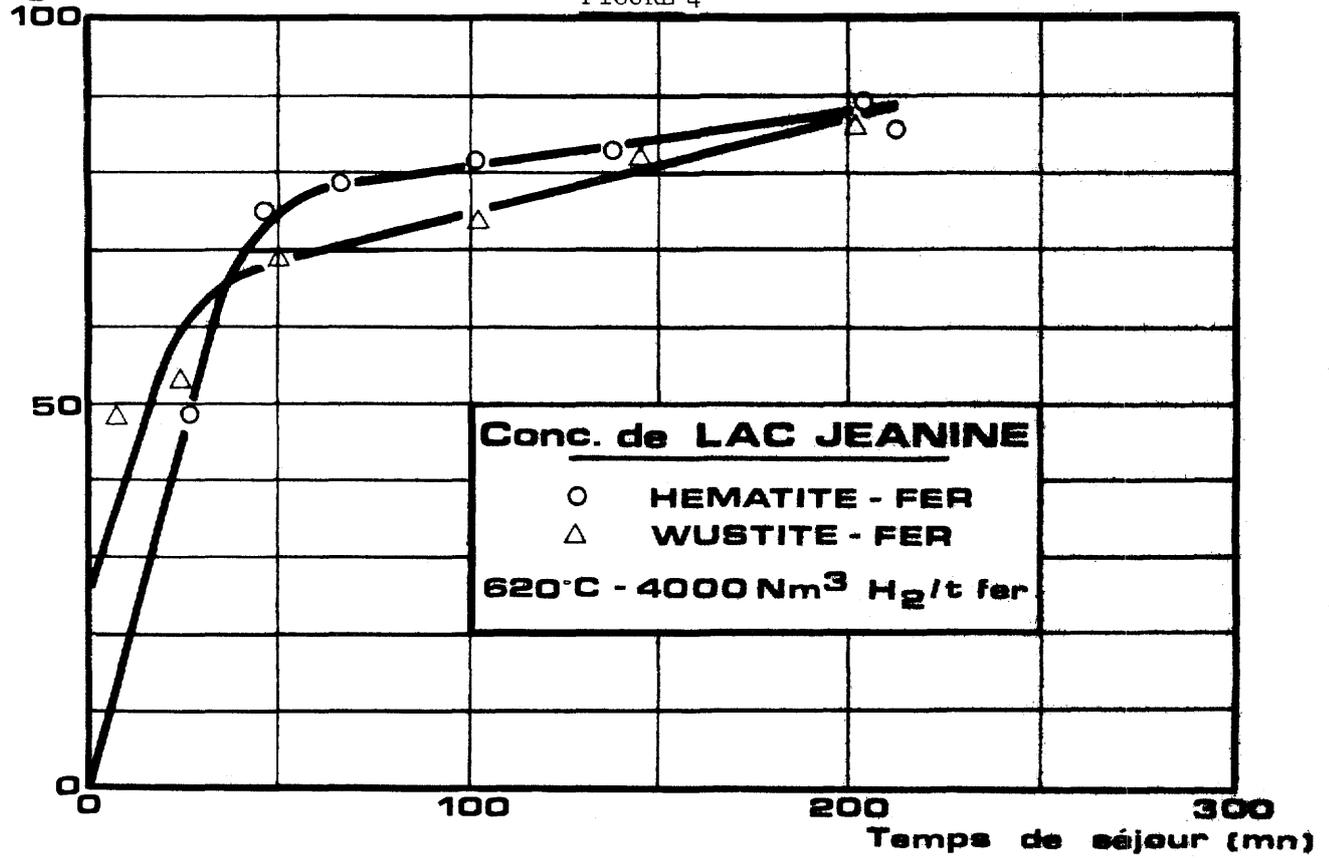
TABEAU III - REDUCTION EN 1 ETAGE (HEMATITE-FER) ET 2 ETAGES (HEMATITE-WUSTITE ET WUSTITE-FER) : COMPARAISON DES RESULTATS CINETIQUES DE LABORATOIRE
EINSTUFIGE REDUKTION (HÄMATIT-EISEN) UND ZWEISTUFIGE REDUKTION (HÄMATIT-WÜSTIT UND WÜSTIT-EISEN) : VERGLEICH DER KINETISCHEN LABORERGERBNISS
ONE STAGE REDUCTION (HEMATITE-IRON) AND TWO STAGES REDUCTION (HEMATITE-WUSTITE AND WUSTITE-IRON) : COMPARISON OF LABORATORY KINETIC RESULTS

Nature du minerais	Schéma de réduction	Gaz réducteur H ₂ /N ₂	Débit spécifique Nm ³ H ₂ /t Fe	Température de réduction °C	Temps de séjour h	Degré de réduction %
Concentré du Lac Jeanine (Quebec Cartier)	type A	H ₂ 95 %	4000	620	3,5	88
	type C	H ₂ 95 %	4000	620	3,5 (+ 0,60)*	86
Concentré de Marampa (Sierra Léone)	type A	H ₂ 90 %	4000	620	4	87
	type C	H ₂ 90 %	4000	620	4 (+ 0,33)*	83
	type A	H ₂ 90 %	2800	590	4,2	78
	type C	H ₂ 90 %	2800	590	3,5 (+ 0,66)*	81

* Il s'agit du temps de réduction nécessaire à l'obtention de la wustite dans l'étage supérieur (température : 820°C à 850°C, débit spécifique : 400 Nm³/t fer)

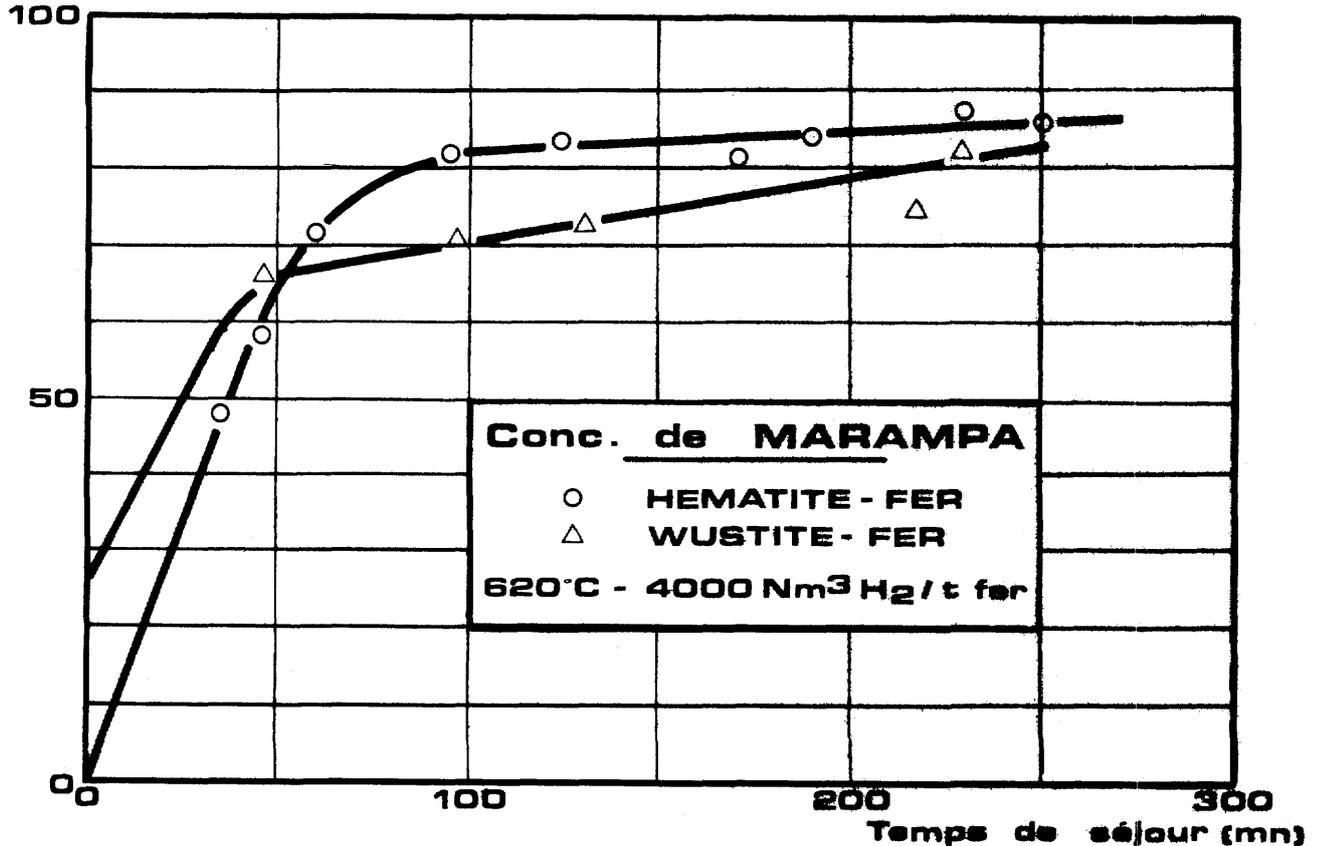
Degré de réduction (%)

FIGURE 4



EVOLUTION DU DEGRE DE REDUCTION AVEC LE TEMPS DE SEJOUR : REDUCTION HEMATITE-FER ET WUSTITE-FER
ENTWICKLUNG DES REDUKTIONSGRADES MIT DER VERWEILZEIT : REDUKTION HÄMATIT-EISEN UND WÜSTIT-EISEN
DEGREE OF REDUCTION VERSUS MEAN RESIDENCE TIME : REDUCTION HEMATITE-IRON AND WUSTITE-IRON

Degré de réduction (%)



Lors de la réduction de l'hématite au fer, en 80 mn, pratiquement 80 % de l'oxygène initial est transféré contre 60 % dans le processus à deux étages. Par la suite, la vitesse moyenne d'enlèvement de l'oxygène est plus grande dans le schéma C, de sorte que l'écart entre les deux courbes s'amenuise avec l'augmentation du temps de réaction.

De surcroît, dans la réduction de l'hématite au fer, l'écart des cinétiques des 2 étapes : une étape rapide pendant la première heure de réduction et une étape lente, en fin de réduction, est plus marqué que lors de la réduction de la wustite au fer. Il est possible de relier une telle évolution aux transformations structurelles qui accompagnent le passage très rapide de l'hématite à la magnétite. Celles-ci développent une porosité à l'intérieur des grains, qui favorise la réduction rapide de la magnétite en wustite et la génération quasi immédiate de germes métalliques dispersés puisque le pouvoir réducteur du gaz est suffisant. La réduction ultérieure de vitesse correspond à une restructuration du fer métal en couche continue ou en zones localisées qui, par leur plus faible perméabilité aux gaz, isolent des zones de wustite résiduelle (14).

Dans la réduction en deux étages séparés : hématite-wustite puis wustite-fer, la réduction dans l'étape primaire (réacteur supérieur) s'effectue dans des conditions thermodynamiques telles que la présence de fer métal est impossible, et la wustite créée a tout loisir de se recristalliser. Ce n'est que dans l'étape secondaire (réacteur inférieur) que les germes de fer métallique peuvent se développer à la surface de grains de wustite bien cristallisés, de sorte que la réduction de la wustite accuse toujours un démarrage relativement lent.

3.2 - Comparaison du schéma B avec les schémas A et C : résultats cinétiques

La réduction suivant ces trois schémas, pour des valeurs identiques des paramètres physico-chimiques, a été simulée sans difficulté particulière pour deux d'entre eux (A, C), mais de façon plus malaisée pour le troisième (B). C'est pourquoi le nombre d'essais est resté limité à une seule série.

Les conditions expérimentales détaillées ainsi que les résultats correspondants sont au tableau IV.

Les degrés de réduction atteints sont sensiblement du même ordre pour les schémas A et C (voir § 3.1), mais très en retrait de celui obtenu dans un réacteur à deux étages en série. L'écart est environ de dix points en degré de réduction.

Plusieurs facteurs concourent à cette augmentation de la cinétique de réduction :

- l'écoulement du solide successivement dans les deux étages superposés a pour conséquence une modification de la loi de distribution des temps de séjour des solides par rapport au réacteur mono-étagé, et l'importance relative des jeunes particules peu réduites, qui pénalisent le degré de réduction moyen, est fortement diminuée (§ 2.1, figure 1).

TABLEAU IV - REDUCTION EN 1 ETAGE (HEMATITE-FER), 2 ETAGES (HEMATITE-WUSTITE ET WUSTITE-FER), 2 ETAGES SERIE : COMPARAISON DES RESULTATS CINETIQUES DE LABORATOIRE (CONCENTRE DE MARAMPA)

REDUKTION IN EINER STUFE (HÄMATIT-EISEN), ZWEI STUFEN (HÄMATIT-WUSTIT UND WUSTIT-EISEN), ZWEI HINTEREINANDER GESCHALTETEN STUFEN : VERGLEICH DER KINETISCHEN LABORERGEREBNISSE (KONZENTRAT VON MARAMPA)

ONE STEP REDUCTION (HEMATITE-IRON), TWO STEPS REDUCTION (HEMATITE-WUSTITE AND WUSTITE-IRON), TWO STEPS SERIES : COMPARISON OF LABORATORY KINETIC RESULTS (MARAMPA CONCENTRATE)

Schéma de réduction	Gaz réducteur	Débit spécifique Nm ³ H ₂ /t Fe	Température de réduction °C	Temps de séjour h	Degré de réduction %
Type A	H ₂ 90 %	2800	690	4,7	83
	H ₂ 90 %	2800	590	4,2	78
Type B :					
Réacteur supérieur	H ₂ 80,6 %	2800	590	2	42
Réacteur inférieur	H ₂ 90 %	2800	590	2,3	91
Type C	H ₂ 90 %	2800	590	3,5 (+0,66)*	81

* Temps de séjour dans l'étage supérieur : réduction en wustite

- la réduction en deux étages amorçant un contre-courant gaz-solides permet une meilleure utilisation du pouvoir réducteur du gaz. Le gaz dans l'étage inférieur du schéma B réduit uniquement de la wustite en fer, opération pour laquelle son pouvoir réducteur élevé est nécessaire, et la réduction de l'hématite en wustite, pour lequel il ne l'est pas, se fait dans l'étage supérieur avec un gaz déjà oxydé : lorsque les deux étapes de réduction sont simultanées, l'utilisation du gaz est moins bonne dans la mesure où le gaz réducteur frais réduit simultanément de l'hématite et de la wustite.

- enfin, le fait de pousser la réduction dans l'étage supérieur au-delà de la wustite (degré de réduction intermédiaire d'environ 40 %) permet l'obtention de nombreux germes de fer métallique sur le produit qui pénètre dans l'étage inférieur de réduction, au contraire du schéma C par exemple, où germination et croissance ultérieure du fer ne peuvent s'effectuer que dans l'étage inférieur (§ 3.1).

4 - INFLUENCE DU DEBIT SPECIFIQUE DE GAZ REDUCTEUR SUR LA CINETIQUE DE REDUCTION

4.1 - Analyse théorique de l'influence du débit spécifique

Le débit spécifique de gaz, débit de gaz réducteur rapporté au débit de fer traversant le réacteur, est un paramètre fondamental de la réduction en fluidisation, à la fois par son influence sur la cinétique de réaction et par son incidence sur l'économie d'un procédé (consommation thermique de préchauffage et consommation électrique de recyclage du gaz réducteur).

Dans le diagramme représentatif de l'échange d'oxygène entre les solides et les gaz (degré d'oxydation des gaz en abscisse, degré d'oxydation des solides en ordonnée), la pente de la droite joignant les points caractéristiques de l'état d'oxydation respectif des solides et des gaz à l'entrée et à la sortie du réacteur est précisément égale au débit spécifique (figure 5).

La prise en considération des seules conditions d'équilibre thermodynamique permet de préciser les valeurs minimales du débit spécifique nécessaires à l'obtention d'un produit de degré de réduction donné. Celles-ci sont évidemment variables suivant la température, le niveau d'oxydation du solide enfourné, le taux de réduction du produit sortant (tableau V). En prenant pour exemple une réduction complète de l'hématite en fer métal, qui exige stoechiométriquement 600 Nm^3 de gaz réducteur par tonne de fer, le débit spécifique minimal est à 600°C de $2220 \text{ Nm}^3/\text{t fer}$ (droite RU de la figure 5).

L'introduction des facteurs cinétiques permet de compléter cette analyse thermodynamique. Dans l'hypothèse d'une vitesse de réaction infinie, où les solides et les gaz frais réagiraient complètement dès leur mise en contact, le point représentatif des solides défournés est en U pour le débit spécifique minimal et se déplace sur l'axe des abscisses OU quand celui-ci augmente (figure 5). Pour des débits de gaz inférieurs au minimum, ce point est situé sur le contour d'équilibre UW, le degré de réduction étant alors inférieur à 100 % et fonction du seul débit de gaz réducteur.

Dans la réalité d'une vitesse finie de réaction, le point représentatif des solides réduits se situe, pour la consommation spécifique minimale, sur la droite RU (figure 5). Il est d'autant plus près du point U, position idéale, que le temps de séjour du solide dans le réacteur est plus grand. Pour un temps de réaction fini donné, il prend une position L. L'augmentation du débit spécifique au-delà de la valeur minimale a pour conséquence une augmentation de la vitesse de réaction, de sorte que, pour ce même temps de séjour, le niveau de réduction atteint est plus élevé. Schématiquement, le point L se déplace sur une courbe telle que C. Il ne peut atteindre l'axe OU, réduction complète, qu'au point O, c'est-à-dire lorsque le débit spécifique est infini (15, 16, 17).

FIGURE 5 - DIAGRAMME D'ECHANGE D'OXYGENE
SAUERSTOFFAUSTAUSCHDIAGRAMM
OXYGEN EXCHANGE DIAGRAM

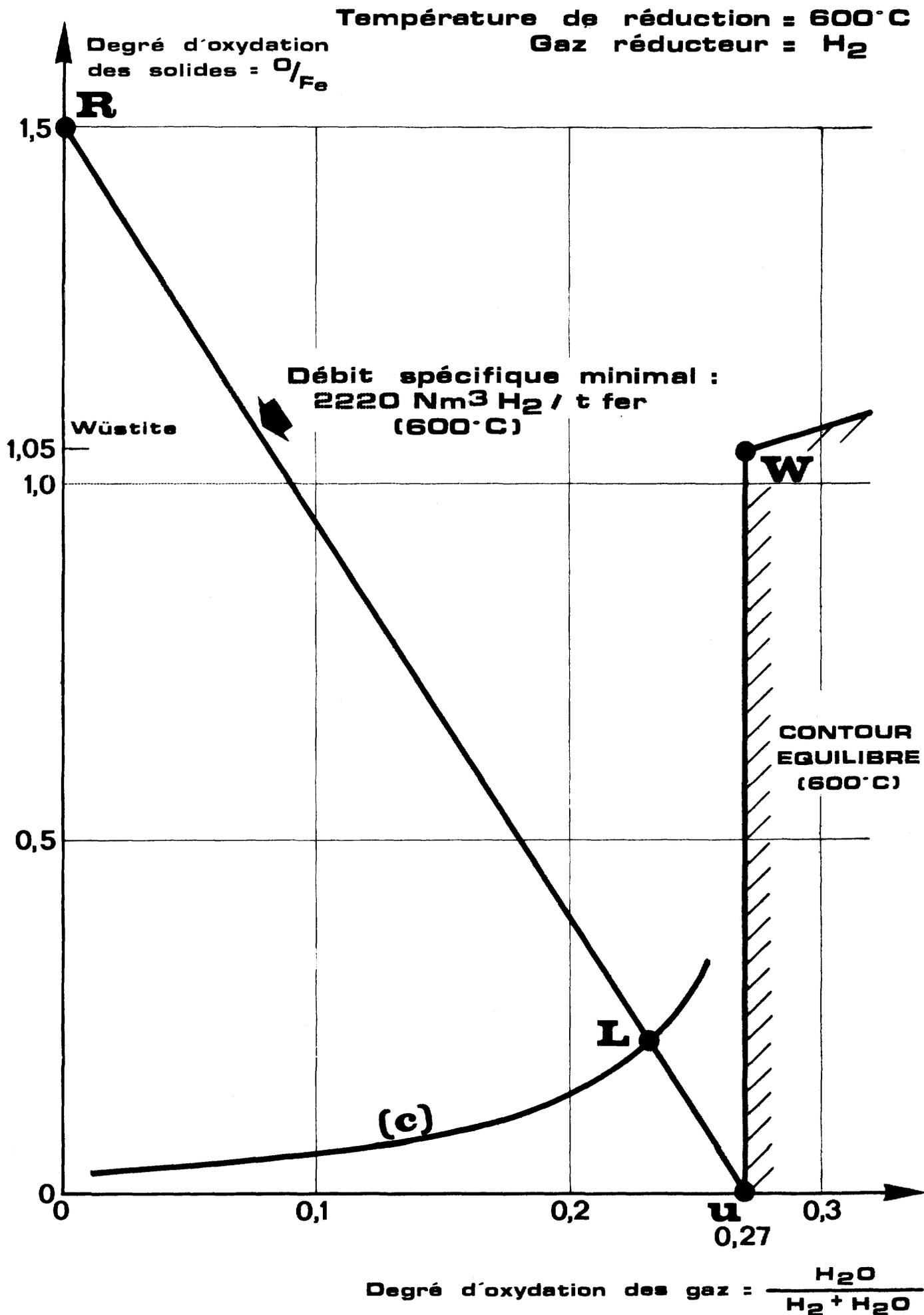


TABLEAU V - DEBITS SPECIFIQUES MINIMAUX NECESSAIRES POUR L'OBTENTION D'EPONGE DE FER DE DIVERS DEGRES DE REDUCTION (Nm³ H₂/t Fe)

MINIMALE SPEZIFISCHE GASDURCHSÄTZE NOTWENDIG FÜR DIE HERSTELLUNG VON EISENSCHWAMM MIT VERSCHIEDENEN REDUKTIONSGRADEN (Nm³ H₂/t Fe)

MINIMAL SPECIFIC GAS FLOW REQUIRED FOR PREPARATION OF SPONGE IRON OF VARIOUS REDUCTION DEGREES (Nm³ H₂/t Fe)

		Température de réduction °C			
Produit de départ	Degré de réduction final %	500	600	700	800
Hématite : degré d'oxydation initial O/Fe = 1,5	100	3240	2220	1960	1736
	90	2920	2000	1760	1564
	80	2592	1776	1564	1392
	70	2270	1556	1368	1216
Wustite : degré d'oxydation initial O/Fe = 1,10	100	2376	1628	1432	1276
	90	2056	1408	1236	1100
	80	1728	1184	1044	928

4.2 - Etude expérimentale

L'influence propre du débit spécifique sur la cinétique de réduction de divers minerais a été largement étudiée dans ce travail.

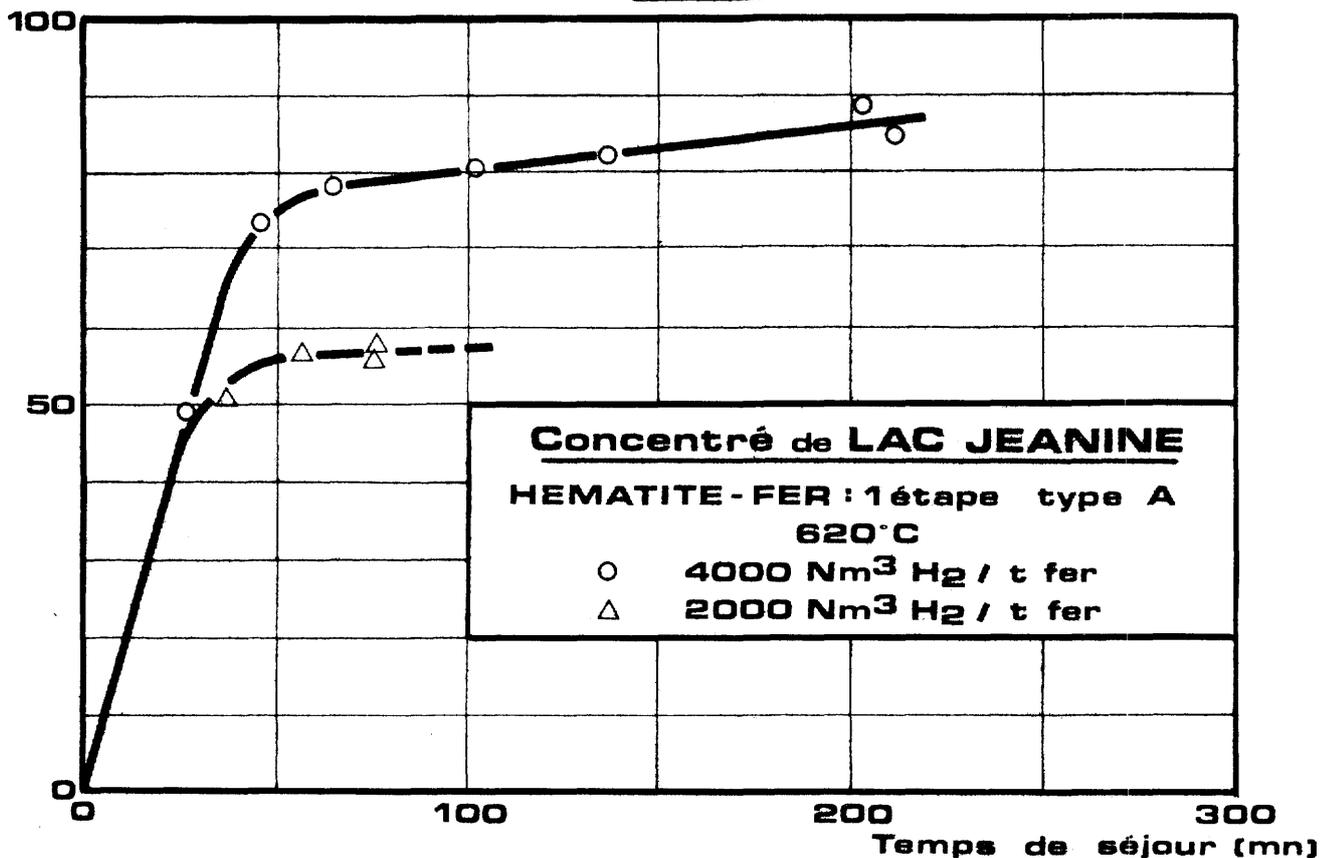
Les conditions d'expérience détaillées : valeurs des paramètres expérimentaux et résultats cinétiques sont au tableau VI ; les courbes correspondantes à la figure 6.

TABEAU VI - ESSAIS DE REDUCTION EN FONCTION DU DEBIT SPECIFIQUE
 REDUKTIONSVERSUCHE ALS FUNKTION DES SPEZIFISCHEN GASDURCHSATZES
 REDUCTION TESTS AS FUNCTION OF SPECIFIC GAS FLOW

Nature du minerais	Conditions des essais					Résultat cinétique degré de réduction %	
	Schéma de réduction	Gaz réducteur		Température de réduction °C	Temps de séjour h		Débit spécifique Nm ³ H ₂ /t Fe
Concentré de lac Jeanine	hématite-fer	H ₂	95 %	620	3,5	4000	88
	type A	H ₂	95 %	620	3 (extrapolé)	2000	~60 (extrapolé)
Concentré de Marampa	hématite-fer	H ₂	90 %	620	4	4000	87
	type A			590	4,2	2800	78
	hématite-wustite & wustite-fer	H ₂	90 %	620	4 (+0,33)	4000	83
	type C			590	3,5 (+0,66)	2800	81
Minerais de Cerro Bolivar	hématite-fer	H ₂	90 %	620	2,5	4000	82
	type A					2000	59
Minerais de Nimba	hématite-wustite & wustite-fer	H ₂	90 %	620	3,7 (+0,5)	4000	83
	type C					2000	71

Degré de réduction (%)

FIGURE 6

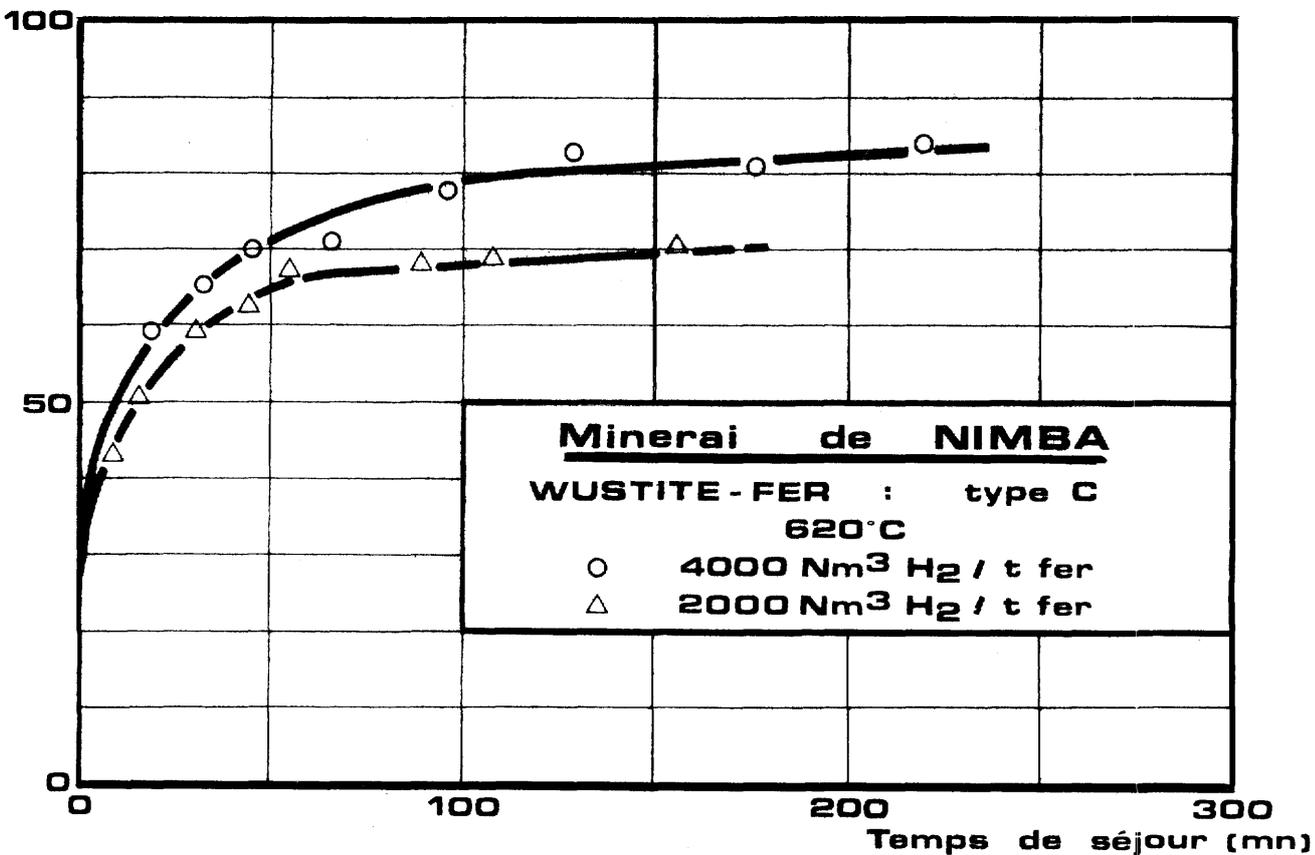


EVOLUTION DU DEGRE DE REDUCTION AVEC LE TEMPS DE SEJOUR A DEUX DEBITS SPECIFIQUES

ABLAUF DES REDUKTIONS GRADES ALS FUNKTION DER VERWEILZEIT FÜR ZWEI SPEZIFISCHEN GASDURCHSÄTZE

REDUCTION DEGREES VERSUS MEAN RESIDENCE TIME FOR TWO SPECIFIC GAS FLOW

Degré de réduction (%)



Les courbes d'évolution du degré de réduction avec le temps de séjour (figure 6) sont caractérisées, quel que soit le débit spécifique, par une montée rapide en début de réduction, suivie d'un fort ralentissement au bout d'une heure environ ; l'étape rapide étant plus marquée pour la réduction de l'hématite au fer, schéma de type A (§ 3.1). En outre, le niveau de réduction auquel apparaît le ralentissement de cinétique est fortement fonction du débit spécifique. Pour le concentré de lac Jeanine par exemple, réduit à 620°C, une pseudo-asymptote se manifeste au bout de 50 minutes, à des degrés de réduction de 55 % et 75 %, les débits spécifiques correspondants étant respectivement de 2000 et 4000 Nm³ H₂/t fer. De la même façon, pour le minerai de Nimba, réduit à 620°C, le ralentissement de cinétique se situe à des degrés de réduction de 65 % et 75 % aux deux débits spécifiques respectifs de 2000 et 4000 Nm³ H₂/t fer. On note enfin que, pour des temps de séjour plus importants, les écarts entre les degrés de réduction maximaux peuvent être très importants suivant le débit spécifique : il est de 25 points par exemple pour le concentré de lac Jeanine, réduit à 620°C, aux deux débits spécifiques de 2000 et 4000 Nm³ H₂/t fer.

4.3 - Interprétation et discussion

La relative limitation de la capacité de réduction des oxydes de fer à faible débit spécifique, en regard des performances obtenues à fort débit de gaz, dans des conditions identiques de température, peut s'interpréter en terme de "driving-force". En effet, la vitesse de réduction est, à température donnée directement fonction de la différence $x^* - x$, écart entre le degré d'oxydation du gaz à l'équilibre avec la phase solide wustite-fer métal et le degré d'oxydation moyen du gaz dans le réacteur. Pour une quantité donnée d'oxygène enlevée aux solides, cet écart est d'autant plus grand que le débit spécifique est plus élevé (18). En contrepartie, le gaz usé à la sortie du réacteur est peu oxydé et le taux d'utilisation de son pouvoir réducteur potentiel, vis-à-vis des limites thermodynamiques, reste plus faible ; il est le plus souvent inférieur à 50 %, pour un débit spécifique de 4000 Nm³/t fer (tableau VII). La régénération et le recyclage du gaz réducteur sont de ce fait indispensables.

Il faut aussi noter que l'augmentation du débit spécifique diminue dans le même rapport la productivité d'une installation donnée. En définitive, le choix du débit spécifique résultera d'un compromis entre une cinétique satisfaisante, garante d'une productivité acceptable, et une consommation de gaz de process limitée, dont dépend la validité économique du procédé.

TABLEAU VII - TAUX D'UTILISATION DU POUVOIR REDUCTEUR DU GAZ
 AUSNUTZUNGSGRAD DER REDUZIERFÄHIGKEIT DES GASES
 UTILIZATION RATE OF THE GAS REDUCING CAPACITY

	Nature du minerai	Débit spécifique $\text{Nm}^3 \text{H}_2/\text{t Fe}$	Degré de réduction %	O/Fe du produit réduit	Degré d'oxydation du gaz du réacteur $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Degré d'oxydation du gaz à l'équilibre (620°C) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	% du pouvoir réducteur disponible du gaz usé
Schéma de réduction	Concentré de lac Jeanine	4000	88	0,18	0,132	0,275	52
		2000	60	0,6	0,18	0,275	34,6
1 étage : hématite-fer schéma A	Concentré de Marampa	2800	78	0,33	0,167	0,260*	35,8
	Minerai de Cerro Bolivar	4000	87	0,195	0,13	0,275	52,7
2 étages : hématite-wustite et wustite-fer schéma C		2000	58	0,63	0,174	0,275	36,7
		4000	82	0,27	0,123	0,275	55,3
	Concentré de Marampa	2800	81	0,285	0,12	0,260	53,8
		4000	83	0,255 (wustite 1,10)	0,085	0,275	69,3
	Minerai de Nimba	2000	71	0,435	0,157	0,275	42,9
		4000	83	0,255 (wustite 1,11)	0,098	0,275	64,4

* H_2 : température 590°C

5 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CINETIQUE DE REDUCTION

5.1 - Limites imposées par le frittage et le pyrophorisme

Dans la réduction des minerais de fer en lit fluidisé, la température est un facteur déterminant non seulement par son incidence sur la cinétique de réduction, mais aussi par son rôle direct sur le frittage des grains métallisés et sur le pyrophorisme du préréduit (19).

Le lit fluidisé est une technique de réduction directe plus particulièrement sujette à ces deux inconvénients puisque le matériau traité, qui comprend généralement une fraction notable de produits très fins, présents dès l'origine et formés par abrasion, conduit à une éponge de fer de surface spécifique élevée. Pratiquement, la prise en masse du lit n'apparaît que lorsque la température et le degré de métallisation dépassent simultanément des valeurs limites. Le pyrophorisme, quant à lui, est d'autant plus marqué que la température de réduction est plus basse. Le frittage et le pyrophorisme limitent impérativement le domaine de température possible pour la réduction des minerais de fer en lit fluidisé. L'expérience montre que ces deux limites dépendent avant tout de la nature du minerai. Il en est de même pour la vitesse de réduction, dont l'évolution avec la température est fortement liée à la nature du minerai ainsi qu'aux valeurs des autres paramètres physico-chimiques, notamment le débit spécifique et la composition du gaz réducteur.

5.2 - Résultats cinétiques. Définition des optima de température

L'influence de la température sur la cinétique de réduction des quatre minerais considérés (§ 1), dans diverses conditions opératoires, a été étudiée dans un domaine englobant les températures de fonctionnement des principaux procédés industriels avec, le cas échéant, la poursuite de l'étude jusqu'à la température d'apparition du frittage.

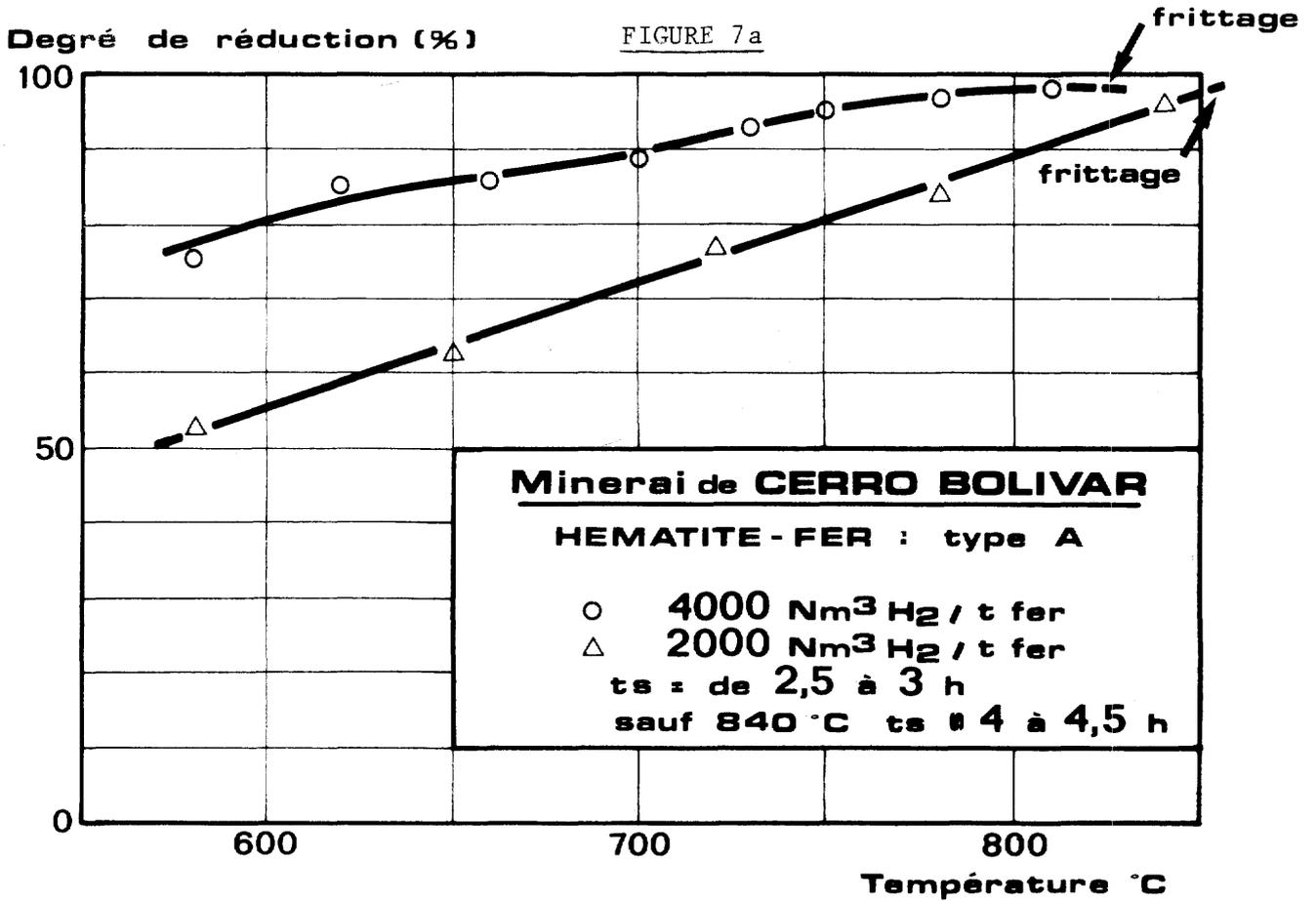
Les résultats obtenus conduisent à trois conclusions essentielles :

- Ils permettent, dans une première approximation, de différencier le comportement des divers minerais suivant la famille minéralogique à laquelle ils peuvent être rattachés.

- Ils font apparaître que l'augmentation de cinétique, qui accompagne l'augmentation du débit spécifique de gaz, est d'importance très variable suivant la température de réduction.

- Ils rendent alors possible le choix de conditions optimales de réduction : température associée à un débit spécifique pour un minerai donné.

Ces conclusions sont explicitées sur les courbes d'évolution du degré de réduction en fonction de la température pour les quatre minerais étudiés (figures 7).



EVOLUTION DU DEGRE DE REDUCTION AVEC LA TEMPERATURE

ABLAUF DES REDUKTIONSGRADEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR

REDUCTION DEGREES VERSUS TEMPERATURE

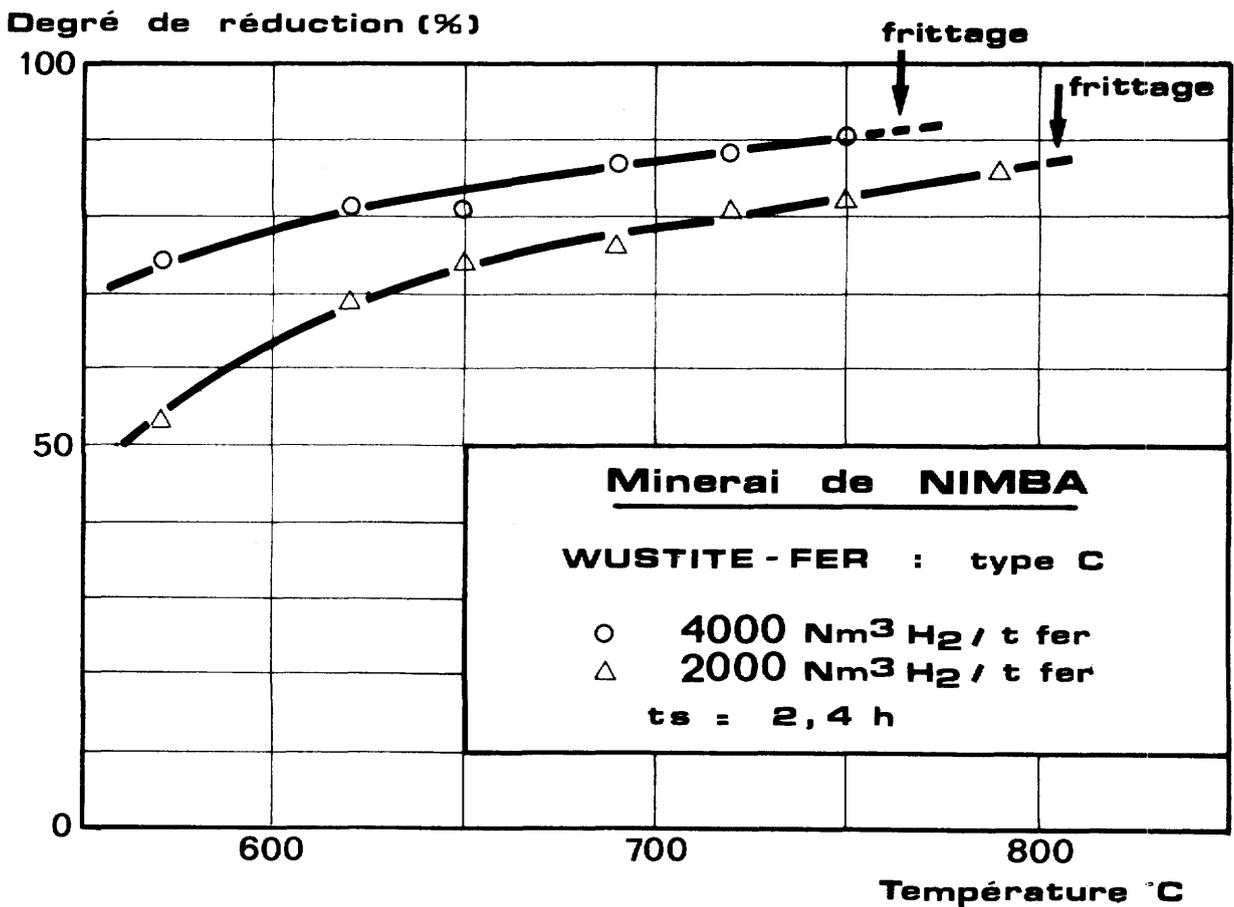
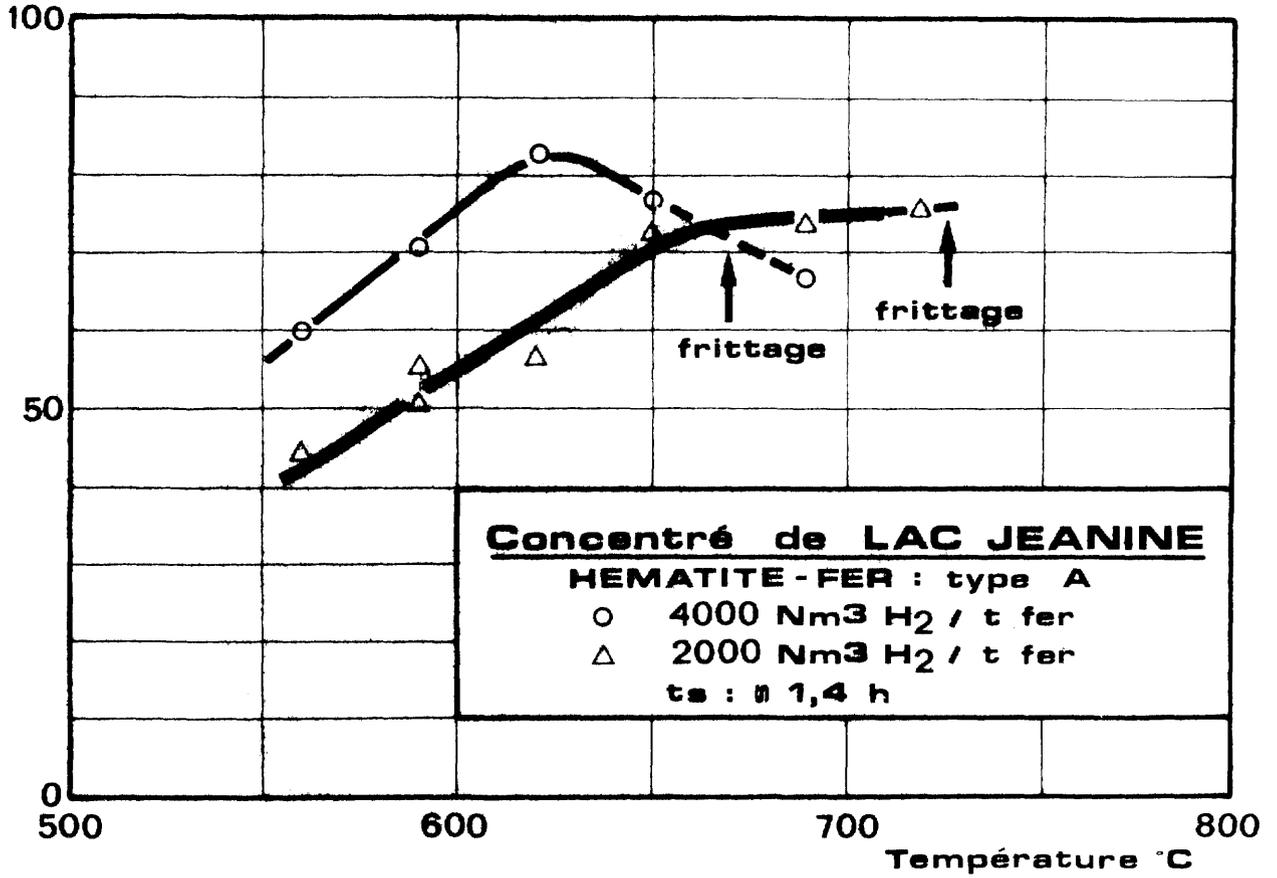


FIGURE 7b

Degré de réduction (%)

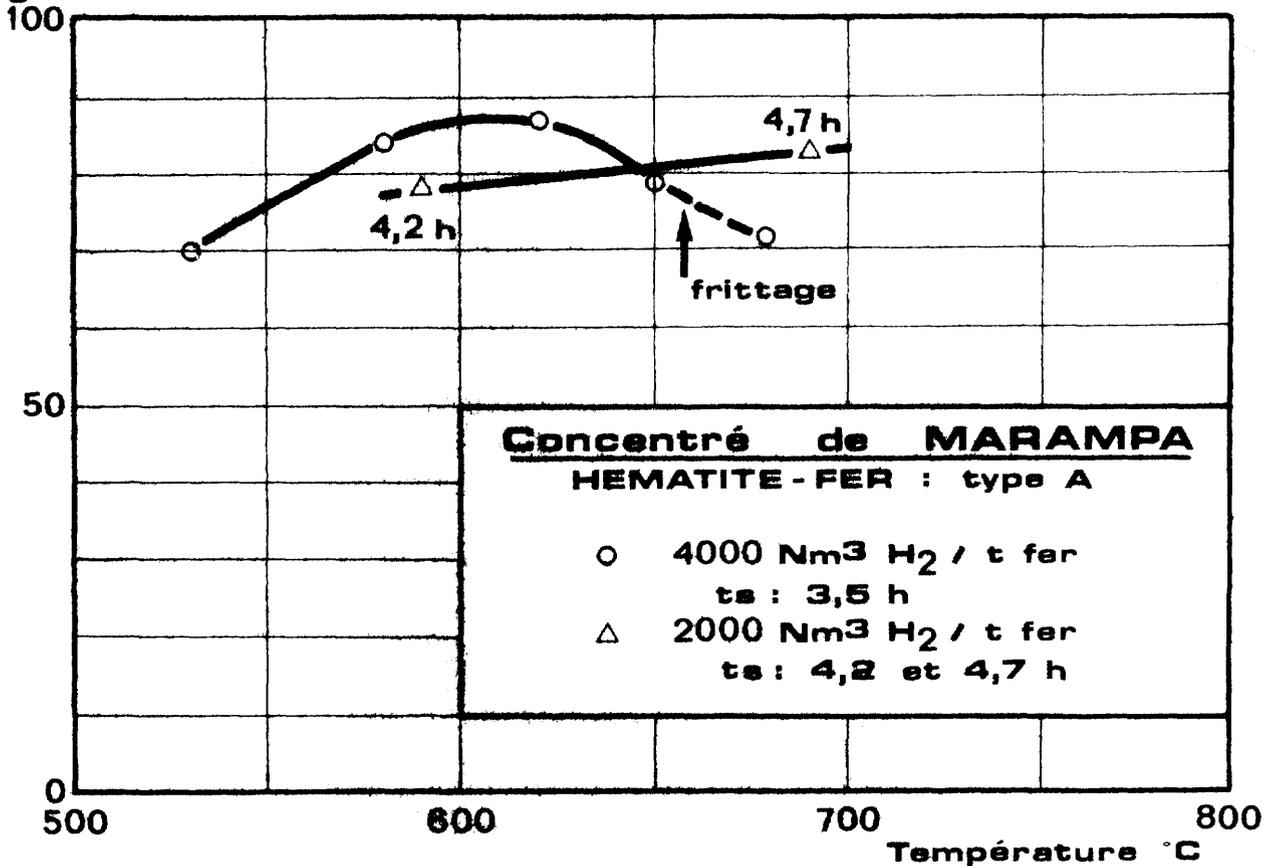


EVOLUTION DU DEGRE DE REDUCTION AVEC LA TEMPERATURE

ABLAUF DES REDUKTIONSGRADES IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR

REDUCTION DEGREES VERSUS TEMPERATURE

Degré de réduction (%)



Pour les deux hématites terreuses (Cerro Bolivar et Nimba) (figure 7a) la progression de la réduction est régulièrement croissante avec la température quasi linéaire au-delà de 650°C. L'effet de la température sur le degré de réduction est beaucoup plus important à faible débit de gaz, surtout aux températures les plus basses. On assiste à une forte diminution des écarts entre les degrés de réduction, obtenus avec les deux débits de gaz de 2000 et 4000 Nm³/t fer, qui de plus de 20 points vers 570°C, sont ramenés à quelques points à une température légèrement inférieure aux températures de frittage (tableau VIII).

Pour les deux hématites spéculaires (Quebec Cartier et Marampa) (figure 7b), la variation de la cinétique de réduction avec la température est plus complexe. Lors d'une réduction en 1 seule étape jusqu'à fer, à fort débit de gaz, 4000 Nm³/t fer, il y a au voisinage de 620°C un maximum très marqué du degré de réduction, le frittage des grains métallisés se manifestant dès 650°C.

A faible débit spécifique de gaz, 2000 Nm³/t fer, il apparaît au contraire une accélération de la croissance du degré de réduction au voisinage de cette même température de 620°C. Par la suite, ce degré continue à augmenter fortement, de sorte que l'écart des degrés de réduction aux débits de gaz respectifs de 2000 et 4000 Nm³/t fer et pour un temps de séjour de 1,4 h, qui était pour le minerai de Quebec Cartier de 24 points à 620°C, est ramené à 7 points, si l'on compare les degrés de réduction optimaux obtenus avec ces deux débits spécifiques : 82 % à 620°C et 4000 Nm³/t fer et 75 % à 700°C et 2000 Nm³/t fer (tableau VIII).

Pour tout minerai, le choix de la consommation spécifique de gaz réducteur implique celui de la température. Ces deux paramètres, fixés à des valeurs optimales, définissent les meilleures performances que l'on peut attendre d'un réacteur de réduction en lit fluidisé. Celles-ci sont données au tableau IX.

5.3 - Interprétation des phénomènes observés

La relative diversité des comportements des divers minerais avec la température traduit la complexité des mécanismes qui régissent la réduction. Il est difficile sur la base de ces seuls essais cinétiques de proposer une interprétation exhaustive des phénomènes observés. On peut toutefois avancer les explications suivantes, appuyées sur des observations microscopiques.

Pour une hématite spéculaire, le maximum de degré de réduction observé en fonction de la température serait lié à la recristallisation du fer métal à la surface des grains, qui apparaîtrait au-delà d'un certain niveau de température et de métallisation. La réduction à un débit spécifique élevé qui, aux plus basses températures - jusqu'à 570°C environ - s'effectue dans la totalité du grain, devient frontale au-delà de 620°C environ. Le maximum de cinétique correspond au passage d'un régime chimique à un régime diffusionnel.

TABEAU VIII - ECARTS ENTRE LES DEGRES DE REDUCTION A 2 DEBITS SPECIFIQUES SUIVANT LA TEMPERATURE DE REDUCTION
 UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DEN REDUKTIONSGRADE MIT ZWEI SPECIFISCHEN GASDURCHSATZE IN ABHÄNGIGKEIT DER REDUKTIONSTEMPERATUR
 CHANGES OF THE REDUCTION DEGREE FOR TWO SPECIFIC GAS FLOWRATES WITH RESPECT TO THE TEMPERATURE

Minerai	Schéma de réduction	Débit spécifique Nm ³ H ₂ /t Fe	Temps séjour h	Température °C	Degré réduction %	Ecart	Température °C	Temps séjour h	Degré réduction %	Ecart
Concentré de lac Jeanine	hématite-fer type A	4000	1,4	620	82	24	620	1,4	82	7
Concentré de Marampa	hématite-fer type A	4000	4	620	87	9	620	4	87	4
Minerai de Cerro Bolivar	hématite-fer type A	4000	2,5	620	82	23	820	4	98	2
Minerai de Nimba	hématite-wustite et wustite-fer type C	4000	2,4	620	82	13	750	2,4	91	5

TABLEAU IX - CHOIX OPTIMAL DU COUPLE DEBIT SPECIFIQUE-TEMPERATURE ET DEGRE DE REDUCTION CORRESPONDANT

OPTIMALE AUSWAHL DER TEMPERATUR UND DES SPEZIFISCHEN GASDURCHSATZES SOWIE DER ENTSPRECHENDER REDUKTIONGRAD

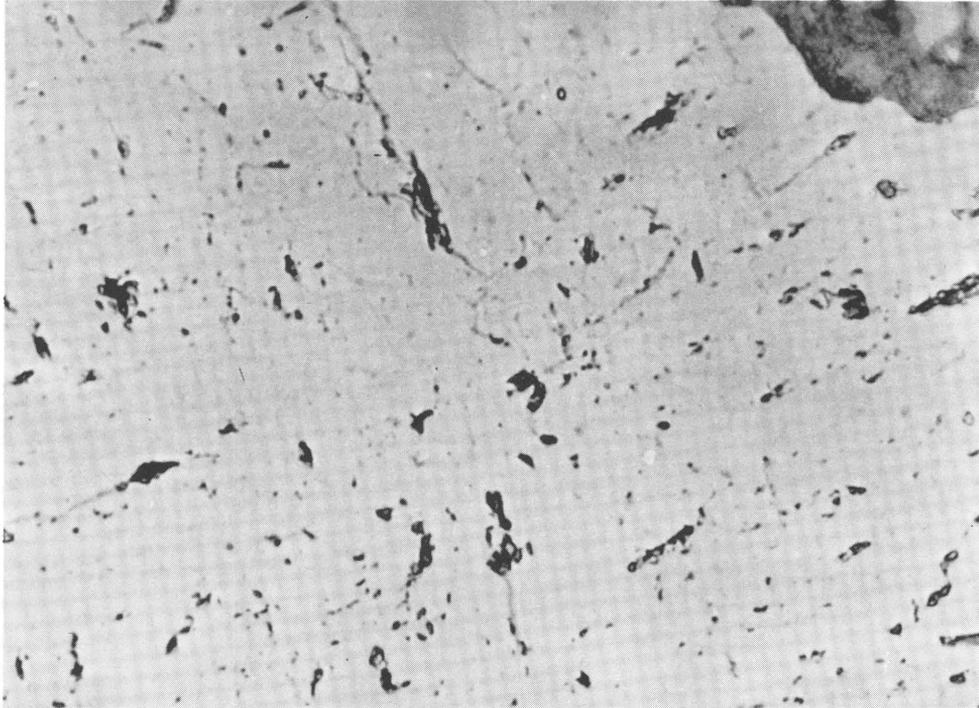
OPTIMAL CHOICE OF THE COUPLE SPECIFIC GAS FLOWRATE-TEMPERATURE AND CORRESPONDING REDUCTION DEGREES

Minerai	Schéma de réduction	Débit spécifique Nm ³ H ₂ /t Fe	Temps séjour h	Température °C	Degré de réduction %
Concentré de lac Jeanine	1 étage	4000	3,5	620	88
	hématite-fer type A	2000	3,5	700	80 (extrapolation)
Concentré de Marampa	1 étage	4000	4	620	87
	hématite-fer type A	2800	4,7	690	83
Minerai de Cerro Bolivar	1 étage	4000	4	820	98
	hématite-fer type A	2000	4,5	840	96
Minerai de Nimba	2 étages	4000	3,7	750	92
	hématite- wustite et wustite-fer type C	2000	3,7	790	87

Pour une hématite terreuse, le minerai de Cerro Bolivar, on met en évidence une remarquable évolution de la structure des grains, en particulier de la taille des pores, lorsque ce minerai est réduit à temps de séjour donné à diverses températures.

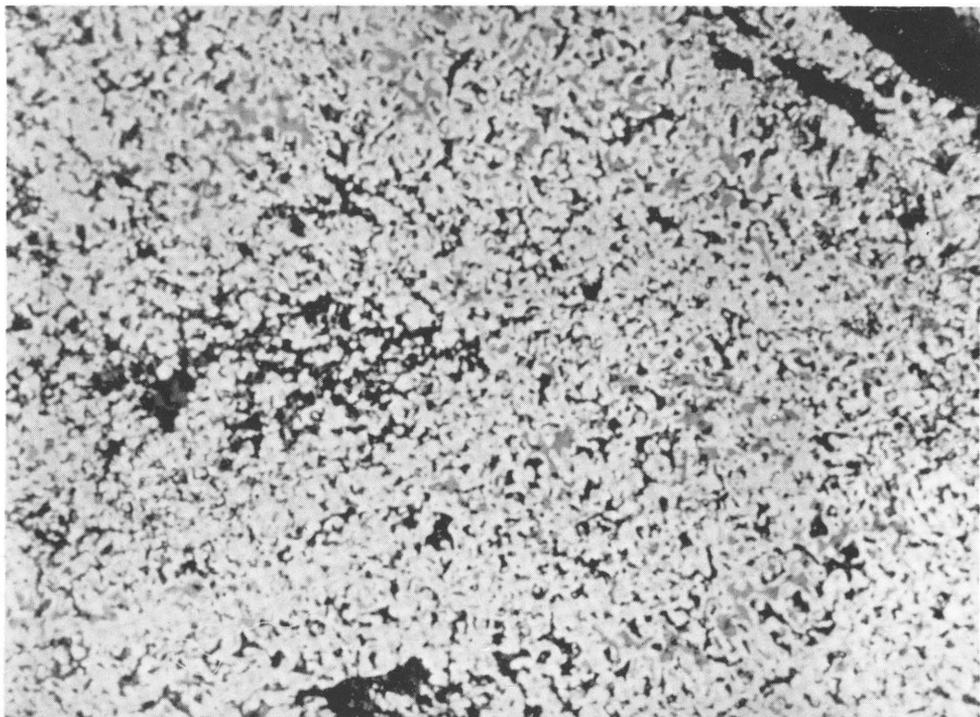
Cette restructuration permet une meilleure pénétration du gaz réducteur et par conséquent une réduction plus poussée.

EVOLUTION DE LA STRUCTURE DES GRAINS REDUITS A DES TEMPERATURES CROISSANTES
(CERRO BOLIVAR)
GEFÜGEENTWICKLUNG DER REDUZIERTEN ERZKÖRNER MIT ZUNEHMENDER TEMPERATUR
EVOLUTION OF THE STRUCTURE OF PARTICLES REDUCED AT INCREASING TEMPERATURES



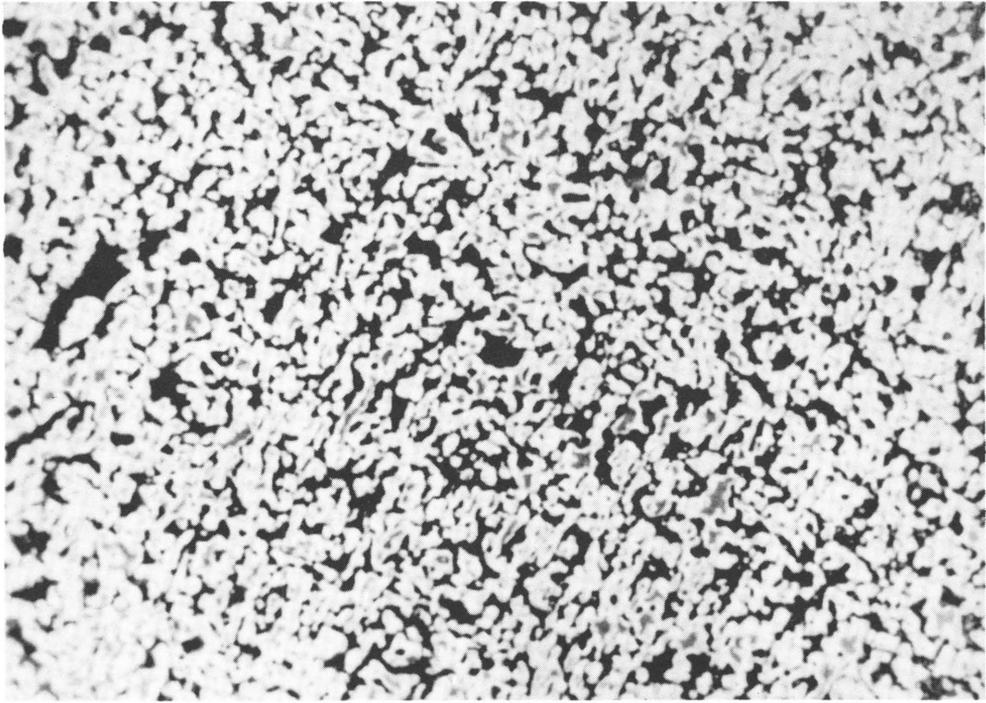
Mineral cru

┌───┐
10 μ



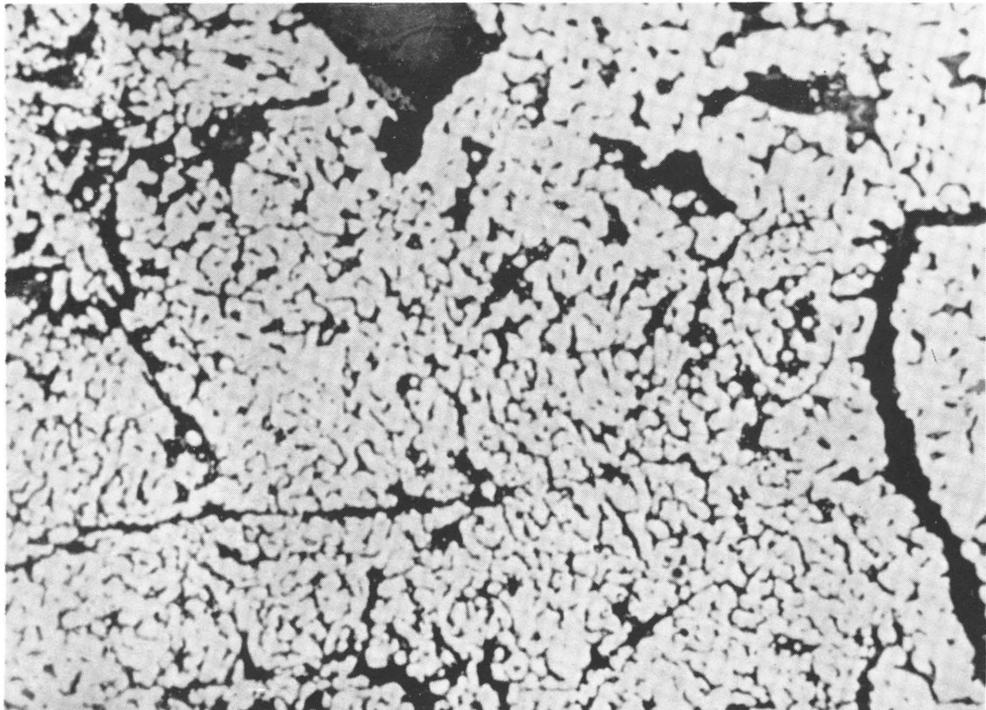
620° C

┌───┐
10 μ



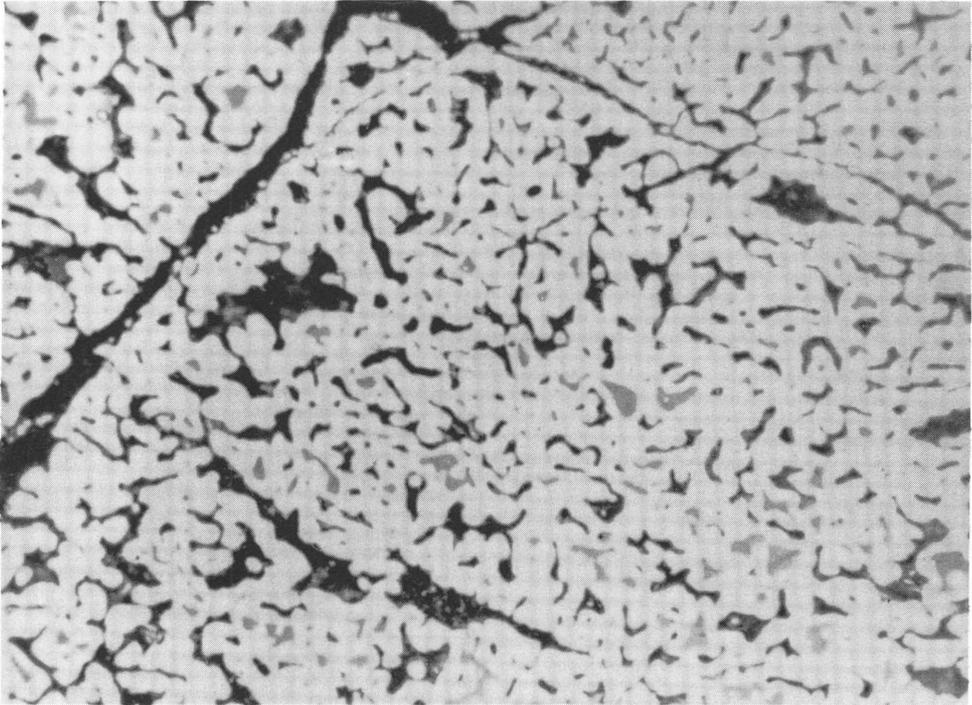
700°C

10 μ



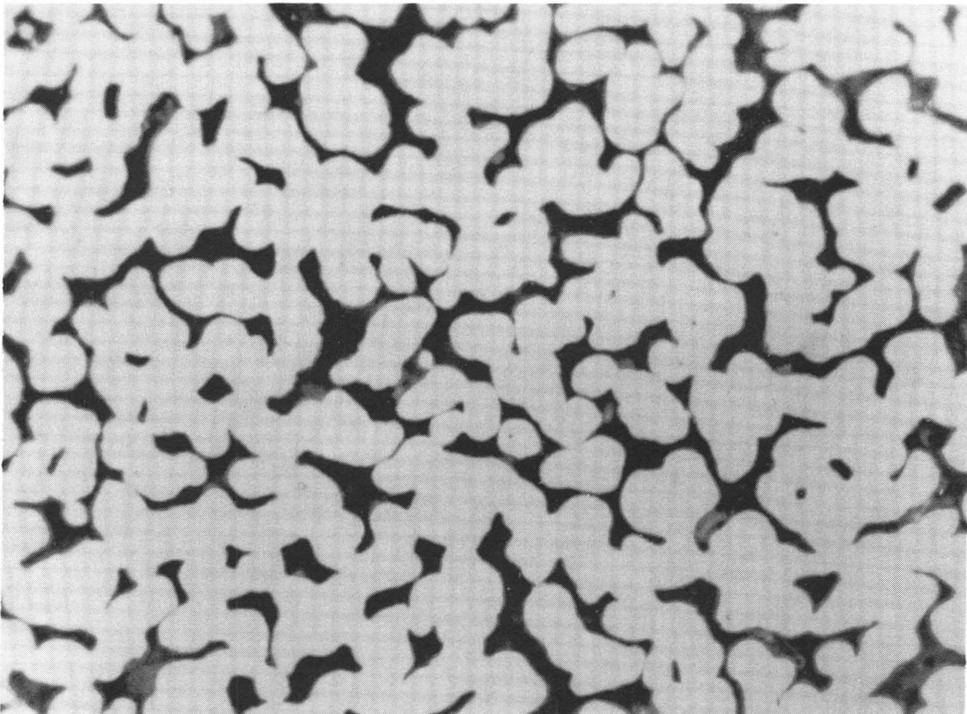
750°C

10 μ



780°C

10 μ



820°C

10 μ

6 - SYNTHESE ET DISCUSSION

Les résultats de cette étude cinétique sont présentés en un tableau synthétique (tableau X) prenant en compte l'influence interdépendante des principaux paramètres physico-chimiques - débit spécifique, température, temps de séjour - ainsi que la nature du minerai. Il permet les commentaires suivants :

- Dans une réduction en un étage, on fait apparaître un optimum de température, qui diffère suivant le débit spécifique et la nature du minerai. Cet optimum est défini comme la température qui, à débit spécifique donné, permet l'obtention d'éponge de fer la plus métallisée, tout en restant en deçà du frittage.

Pour une hématite spéculaire, cet optimum est compris entre 620°C et 700°C pour des débits spécifiques de 2000 à 4000 Nm³ H₂/t fer ; les degrés de réduction correspondants, atteints en 4 heures environ étant compris entre 80 et 88 %.

Pour le minerai de Cerro Bolivar; l'optimum de température, pour un débit spécifique compris entre 2000 et 4000 Nm³ H₂/t fer, est supérieur à 800°C et le degré de réduction correspondant atteint en 4 heures est supérieur à 95 %.

- Lors de la réduction en deux étages, avec la wustite comme produit intermédiaire, on met en évidence un comportement identique lors de l'étape de réduction de la wustite au fer métal. Pour le minerai de Nimba, l'optimum de température est d'autant plus élevé que le débit spécifique est plus faible : respectivement 790 et 750°C pour 2000 et 4000 Nm³ H₂/t fer. Les degrés de réduction correspondants étant de 87 % et 92 % pour des temps de séjour de 3,7 heures.

D'une façon générale, les performances cinétiques respectives de la réduction en 2 étages hématite-fer et wustite-fer (schéma C) et de la réduction hématite-fer en 1 étage (schéma A) sont sensiblement équivalentes.

- Enfin, la réduction en deux étages série montre l'intérêt de scinder la réduction en plusieurs étapes, se rapprochant en cela d'un échange d'oxygène entre gaz et solides à contre-courant. L'exemple du concentré de Marampa montre que l'on dépasse 90 % de réduction avec un débit spécifique relativement limité, 2800 Nm³ H₂/t fer, la température étant ajustée à 590°C pour éviter tout frittage.

TABLEAU X - SYNTHÈSE DES RESULTATS DE LABORATOIRE : CONDITIONS OPTIMALES DE REDUCTION ET RESULTATS CINÉTIQUES CORRESPONDANTS
 SYNTHETISCHE DARSTELLUNG DER LABORERGBNISSE : OPTIMALE BEDINGUNGEN DER REDUKTION UND ENTSPRECHENDE KINETISCHE ERGEBNISSE
 SYNTHESIS OF THE LABORATORY RESULTS : OPTIMAL CONDITIONS OF REDUCTION AND CORRESPONDING KINETIC RESULTS

Schéma de réduction		Type A : hématite-fer (1 étage)			Type C : hématite-wustite et wustite-fer (2 étages)			Type B : hématite-fer (2 étages série)		
Nature du minéral	Débit spécifique Nm ³ H ₂ /t Fe	Temps séjour h	Température °C	Degré de réduction %	Temps séjour h	Température °C	Degré de réduction %	Temps séjour h	Température °C	Degré de réduction %
Hématite spéculaire	4000	3,5 - 4	620	87 - 88	4,1 - 4,4	580 - 680	84 - 86			
	2800	4,7	690	83	4,2	590 - 690	81	4,3	590	91
	2000	3,5 - 4	700	80						
Hématite terreuse (Cerro Bolivar } Nimba }	4000	4	820	98						
	2000	4,5	840	96						
	4000				3,7	750	92			
	2000				3,7	790	87			

CONCLUSION

On a étudié en fonction des principaux paramètres physico-chimiques : temps de séjour, température, débit spécifique de gaz, l'évolution de la cinétique de réduction de divers minerais en lit fluidisé, suivant trois schémas de réduction différents.

Le degré de réduction en fonction du temps de séjour des solides dans le lit évolue, dans tous les cas, selon deux étapes distinctes : une étape de croissance rapide pendant la première heure de réduction, suivie d'une étape à croissance lente, au cours de laquelle le degré de réduction tend quasi asymptotiquement vers une limite.

L'influence de la température sur la cinétique de réduction, relativement complexe, est étroitement liée à la nature minéralogique du minerai et à la valeur du débit spécifique de gaz réducteur. Pour une hématite spéculaire, réduite dans un réacteur mono-étagé, il y a, à fort débit spécifique, 4000 Nm³ H₂/t fer, un maximum de cinétique vers 620°C. A faible débit, 2000 Nm³ H₂/t fer, la vitesse de réduction croît de façon continue avec la température, une accélération de cinétique apparaissant entre 620°C et 650°C. Pour les deux minerais de Cerro Bolivar et de Nimba, l'augmentation de la température a pour conséquence un accroissement régulier de la vitesse de réduction, plus marqué à faible débit spécifique de gaz.

Le débit spécifique a une influence notable sur la cinétique de réduction, mais qui ne peut s'apprécier qu'en fonction des valeurs des autres paramètres. En définitive, les paramètres physico-chimiques de la réduction sont interdépendants, et l'on peut déterminer, pour chaque minerai, un couple de valeurs de la température et du débit de gaz, qui définissent les performances optimales, que l'on peut attendre d'un réacteur de réduction en lit fluidisé. Pour une hématite spéculaire, l'optimum de température est compris entre 620°C et 700°C pour des débits de gaz de 2000 à 4000 Nm³ H₂/t fer, les degrés de réduction, atteints en 4 heures environ, étant compris entre 80 % et 88 %.

Pour les deux minerais de Cerro Bolivar et de Nimba, les optima de température, plus élevés, sont compris entre 750°C et 840°C, pour des débits de gaz de 2000 et 4000 Nm³ H₂/t fer, les degrés de réduction atteints en 4 heures environ étant compris entre 87 % et 98 %.

L'étude comparative de trois schémas de réduction met en évidence qu'une réduction effectuée dans un réacteur à deux étages en série paraît plus performante qu'une réduction effectuée en un étage, de l'hématite au fer, ainsi que d'une réduction en deux étages, pour laquelle la réduction dans le premier étage serait réalisée jusqu'à la wustite par un gaz oxydé et à faible débit spécifique (environ 400 Nm³/t fer).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - LOCKETT (M.J.), DAVIDSON (J.F.), HARRISON (D.)
Chem. Engng Sci., 1967, 22, 1059
- 2 - DAVIES (L.), RICHARDSON (J.F.)
Brit. Chem. Eng., 1967, 12, 1223
- 3 - KUNII (D.), LEVENSPIEL (O.)
Fluidization Engineering
John Wiley and Sons Inc., 1969
- 4 - DRINKENBURG (A.A.H.), RIETEMA (K.)
Chem. Engng Sci., 1972, 27, 1765
- 5 - DRINKENBURG (A.A.H.), RIETEMA (K.)
Chem. Engng Sci., 1973, 28, 259
- 6 - ORCUTT (J.C.), CARPENTER (B.H.)
Chem. Engng Sci., 1971, 26, 1049
- 7 - ROWE (P.N.), MATSUNO (R.)
Chem. Engng Sci., 1970, 25, 1587
- 8 - MATSEN (J.M.), HOVMAND (S.), DAVIDSON (J.F.)
Chem. Engng Sci., 1969, 24, 1743
- 9 - HOVMAND (S.), DAVIDSON (J.F.)
Trans. Instn. Chem. Engrs, 1969, 46, 190
- 10 - CHIBA (T.), TERASHIMA (K.), KOBAYASHI (H.)
Chem. Engng Sci., 1972, 27, 965
- 11 - DAVIDSON (J.F.), HARRISON (D.)
Fluidization. Academic Press, 1971

- 12 - IGOUNENC (G.)
Le procédé de réduction directe Novalfer
Congrès international : la fluidisation et ses applications
Toulouse, octobre 1973
- 13 - VIOLETTA (D.C.)
FIOR : the process for producing highly metallized feed for steelmaking
Congrès Ilafa, Mexico, novembre 1973
- 14 - AHNER (W.D.), FEINMAN (J.)
A.I.Ch.E. Journal, septembre 1964, 652
- 15 - RIST (A.), BONNIVARD (G.)
Revue de Métallurgie, 1963, 60, n° 1, p. 23
- 16 - RIST (A.), BONNIVARD (G.)
Revue de Métallurgie, 1966, 63, n° 3, p. 197
- 17 - RIST (A.), BONNIVARD (G.)
Revue de Métallurgie, 1966, 63, n° 4, p. 296
- 18 - EZZ (M.), WILD (R.)
J.I.S.I., Fev. 1960, p. 211
- 19 - WENZEL (W.), BLOCK (F.R.), WORTBERG (E.)
Archiv. für das Eisenhüttenwesen, 1972, 11, p. 805

ANNEXE I

Le dispositif expérimental de laboratoire est schématisé à la figure ci-contre. Il peut être décrit brièvement comme suit :

a) Réacteur

Il est constitué par un tube en acier inoxydable de 50 mm de diamètre intérieur et de hauteur totale 1900 mm. La hauteur au-dessus de la grille de distribution du gaz est de 1400 mm. La partie située sous la grille contient un dispositif pour le préchauffage du gaz. Le tube de sortie est de hauteur réglable de 100 à 1000 mm, l'entrée des solides étant placée à 50 mm au-dessus de la grille. Celle-ci est en quartz fritté.

b) Circuit des solides

Le réacteur fonctionne de façon continue. Les solides à traiter sont stockés dans une trémie. Ils sont soutirés puis dosés par une bande transporteuse. Leur débit est réglable de quelques grammes/mn à plus de 100 g/mn par variation de la vitesse de déroulement de la bande. La sortie des particules réduites est effectuée par transport pneumatique jusqu'aux sas de récupération. Les fines sont cyclonées et récupérées dans un sas.

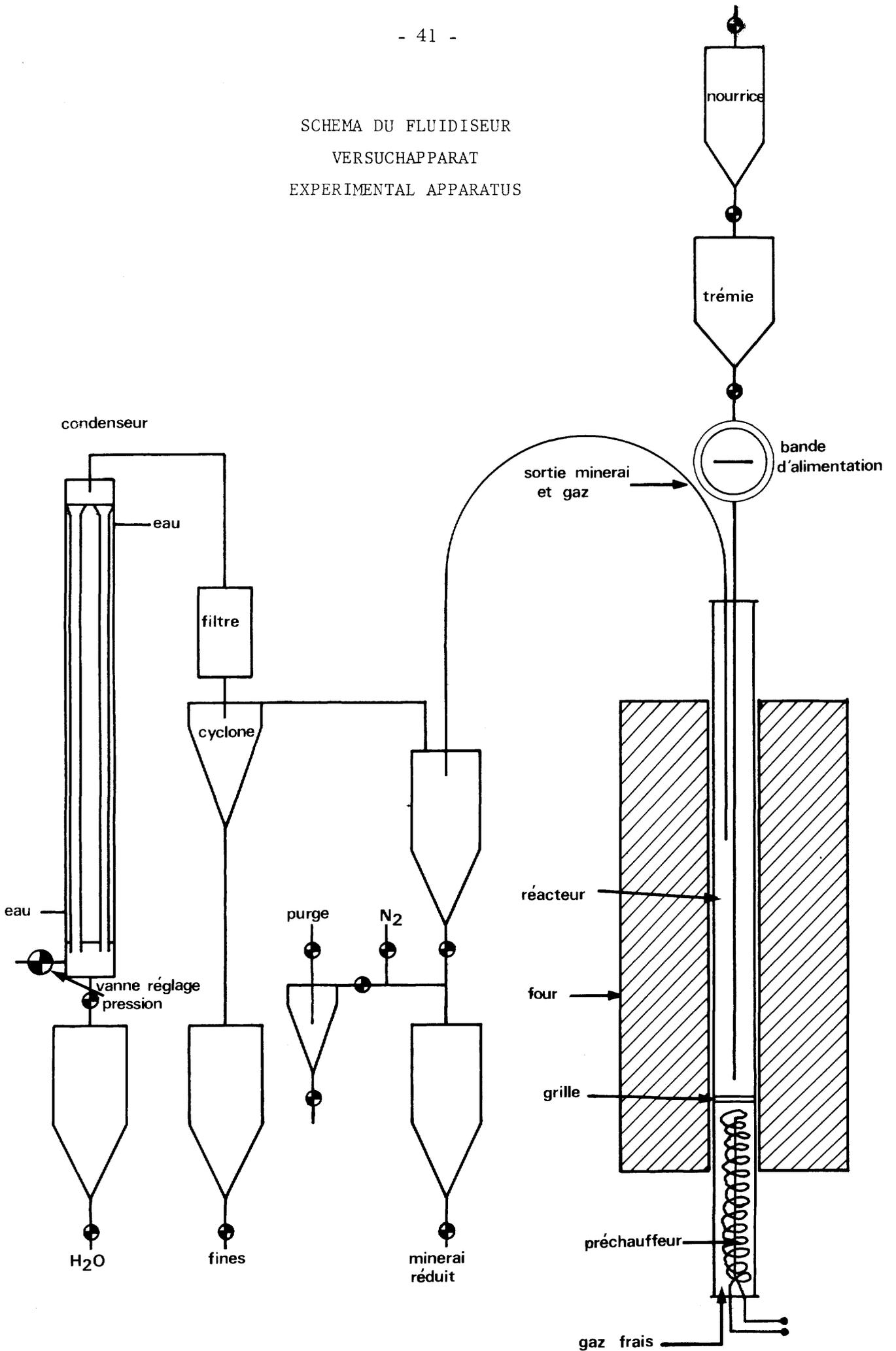
c) Circuit des gaz

L'hydrogène (généralement 90 % du débit total) est envoyé dans le réacteur par le bas et préchauffé avant son passage dans la grille poreuse. L'azote est envoyé avec les solides par la trémie de stockage. Le mélange gazeux s'écoule dans le fluidiseur et entraîne par transport pneumatique les solides réduits. A la sortie du réacteur, après séparation des solides dans les sas et le cyclone, il traverse un condenseur, qui retient l'eau formée, puis est évacué à l'extérieur.

d) Chauffage

Le chauffage est assuré par un four électrique (puissance 10 kW) entourant le réacteur. L'hydrogène est préchauffé dans la partie du réacteur, située au-dessous de la grille, au contact de résistances de type "pyrothenax". La température régulée est mesurée au sein du lit fluidisé par un thermocouple.

SCHEMA DU FLUIDISEUR
VERSUCHAPPARAT
EXPERIMENTAL APPARATUS



ANNEXE II

ANALYSE GRANULOMETRIQUE DES QUATRE MINERAIS ETUDIES
AU LABORATOIRE (% CUMULES)

KORNGRÖßENVERTEILUNG DER VIER UNTERSUCHTEN ERZE
(KUMULIERENER PROZENTGEHALT)

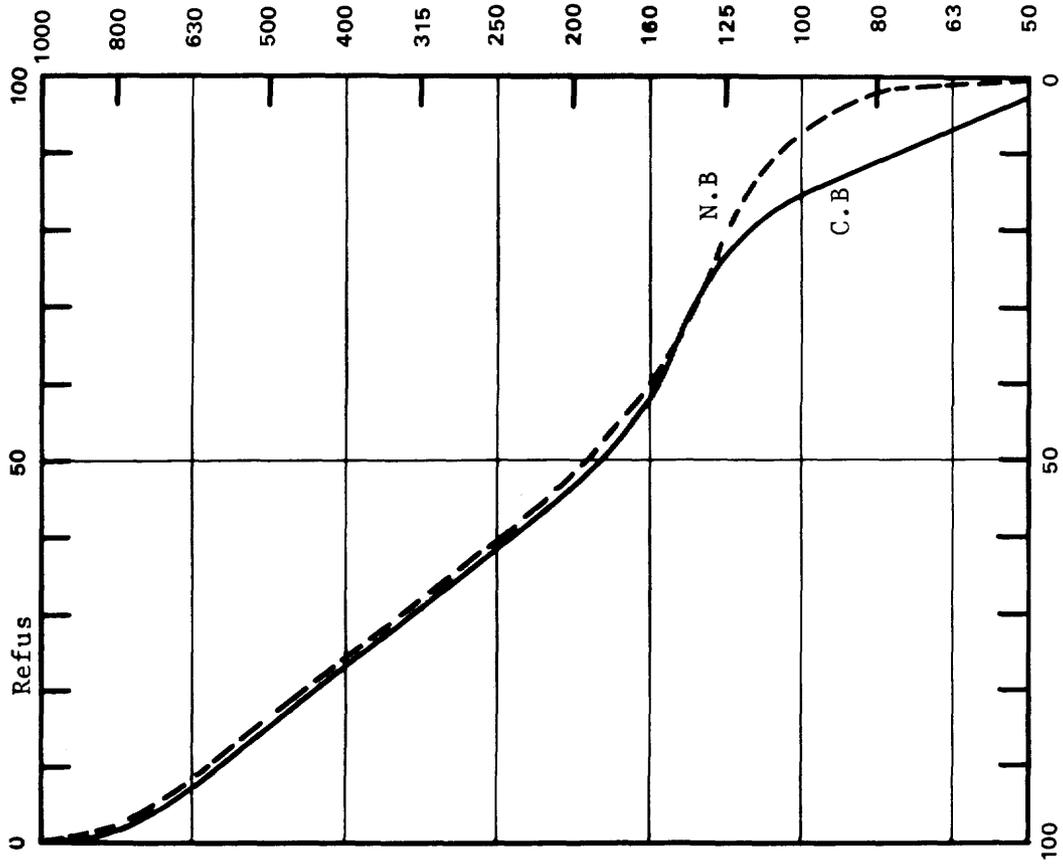
SIZE DISTRIBUTION OF THE FOUR STUDIED ORES
(CUMULATIVE PERCENTAGE)

Pour des raisons de nécessité expérimentale, liées à la dimension du réacteur de laboratoire (Annexe I) : faible diamètre des tuyauteries de circulation des matières, vannes et cyclones de petite dimension, capacité limitée des filtres dépoussiéreurs... seule une fraction du minerai tout-venant est utilisée. C'est ainsi qu'il est procédé à une coupure vers le haut (criblage à 1 ou 0,8 mm) afin d'éliminer les plus grenus, et à un dépoussiérage afin de réduire au mieux la teneur en ultra-fins (inférieurs à 50 microns).

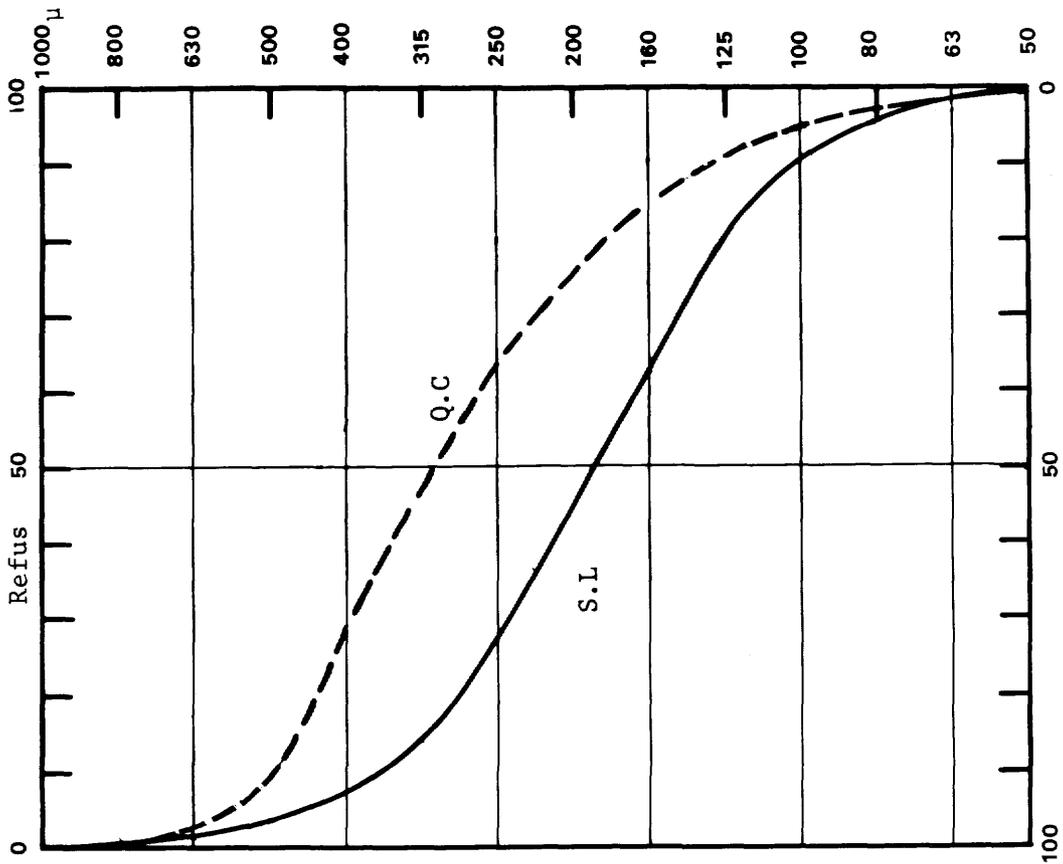
Compte tenu de ces opérations, la granulométrie des produits étudiés est donnée ci-dessous.

Minerai → Maille du tamis (μ)↓	Concentré de Lac Jeanine	Concentré de Sierra Leone	Minerai de Nimba	Minerai de Cerro Bolívar
>800	0	0,2	2,2	1,5
630	2,5	1,1	8,6	6,9
500	8,8	3,4	16,4	15,2
400	28,9	7,3	22,1	23,6
315	45,5	14,1	30,0	30,5
250	64,0	28,1	41,1	39,4
200	67,6	46,4	44,6	46,3
160	80,9	62,3	59,1	58,5
125	91,1	80,4	79,3	76,4
100	95,1	90,6	93,1	84,0
80	97,0	95,9	98,4	90,1
50	100	99,1	99,9	98,0
<50	0	0,9	0,1	2,0

COURBES GRANULOMETRIQUES DES QUATRE MINERAIS ETUDIÉS
KUMULIERENE KORNGRÖßENVERTEILUNG DER VIER UNTERSUCHTEN ERZE
CUMULATIVE DISTRIBUTION OF SIZES OF THE FOUR STUDIED ORES



Tamisat
Minerai de NIMBA (N.B.)
Minerai de CERRO BOLIVAR (C.B.)



Tamisat
Concentré de MARAMPA (S.L.)
Concentré de Lac Jeanine (Q.C.)

ANNEXE III

ANALYSE CHIMIQUE DES QUATRE MINERAIS ETUDIES

CHEMISCHE ANALYSE DER VIER UNTERSUCHTEN ERZ

CHEMICAL ANALYSIS OF THE FOUR STUDIED ORES

	Fe ^t	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	P	Mn	S	CO ₂	H ₂ O	Fe ²⁺
Concentré de Lac Jeanine	63,5	7,00	0,40	0,47	0,12	0,57	0,043	0,039			0,40	1,60
Concentré de Sierra Leone	64,5	6,15	0,30	0,66	0,30	0,20	0,010	0,14	0,015	0,08	0,20	0,2
Minerai de Nimba	67,2	2,1	0,15	0,70		≤0,1				0,18	1,0	1,65
Minerai de Cerro Bolivar (deshydraté)	68,0	1,58	0,09	0,97	0,02	0,16	0,09	0,051	0,014	0,10	0,45	1,9

Les deux concentrés de Lac Jeanine et de Marampa sont caractérisés par une gangue très acide, essentiellement siliceuse : leurs indices de basicité CaO/SiO₂ sont de l'ordre de 0,06. Le concentré de Marampa est une hématite spéculaire, comportant comme phases ferrifères près de 90 % d'hématite et 2 % de magnétite. Quant au concentré de Lac Jeanine, il s'agit d'une métataconite hématite-quartz avec, dans la phase ferrifère, 84 % d'hématite et environ 7 % de magnétite. La gangue représente pour ces deux concentrés 8 à 9 %.

Le minerai de Nimba est un minerai très riche en fer, de gangue acide, essentiellement silico-alumineuse. L'indice de basicité CaO/SiO₂ est voisin de 0,07. Un bilan minéralogique approché permet de répartir les phases ferrifères en hématite, 70 %, goethite-limonite, de 15 à 17 %, et magnétite, 7 %.

Le minerai de Cerro Bolivar, dont la perte au feu est de l'ordre de 4 %, a, après préchauffage en lit fluidisé, une teneur en fer de 68 %. Ce minerai se caractérise aussi par une gangue silico-alumineuse, avec une teneur en quartz très faible, 1,6 %. La phase ferrifère est constituée essentiellement d'hématite et de goethite-limonite.

BUREAUX DE VENTE

Les documents publiés par la Commission des Communautés européennes sont vendus par l'Office des publications officielles aux adresses ci-après et au prix indiqué en dernière page de couverture. Lors de la commande, bien indiquer la référence exacte et le titre du document.

BELGIQUE — BELGIË

Moniteur belge — Belgisch Staatsblad
Rue de Louvain, 40-42 — Leuvenseweg 40-42
1000 Bruxelles — 1000 Brussel. — Tél. 512 00 26
CCP 000-2005502-27 — Postrekening 000-2005502-27
Sous-dépôt — Agentschap
Librairie européenne — Europese Boekhandel
Rue de la Loi, 244 — Wetstraat 244
1049 Bruxelles — 1049 Brussel

DANMARK

J.H. Schultz — Boghandel
Montergade 19
1116 København K — Tel. 14 11 95

DEUTSCHLAND (BR)

Verlag Bundesanzeiger
5 Köln 1 - Breite Straße
Postfach 108 006 — Tel. (0221) 21 03 48
(Fernschreiber : Anzeiger Bonn 08 882 595)
Postscheckkonto 834 00 Köln

FRANCE

*Service de vente en France des publications
des Communautés européennes — Journal officiel*
26, rue Desaix — 75 732 Paris - Cedex 15
Tél. (1) 578 61 39 — CCP Paris 23-96

IRELAND

Stationery Office — The Controller
Beggars Bush — Dublin 4
Tel. 76 54 01

ITALIA

Libreria dello Stato
Piazza G. Verdi 10
00198 Roma — Tel. (6) 85 08
CCP 1/2640
Agenzie
00187 Roma - Via del Tritone
61/A e 61/B
00187 Roma - Via XX Settembre
(Palazzo Ministero
delle finanze)
20121 Milano - Galleria
Vittorio Emanuele 3
80121 Napoli - Via Chiaia 5
50129 Firenze - Via Cavour 46/R
16121 Genova - Via XII Ottobre 172
40125 Bologna - Strada Maggiore 23/A

GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

*Office des publications officielles
des Communautés européennes*
Boîte postale 1003 — Luxembourg
Tél. 49 00 81 — CCP 191-90
Compte courant bancaire : BIL 8-109/6003/300

NEDERLAND

Staatsdrukkerij- en uitgeverijbedrijf
Christoffel Plantijnstraat, 's-Gravenhage
Tel. (070) 81 45 11 — Postgiro 42 53 00

UNITED KINGDOM

H.M. Stationery Office
P.O. Box 569
London S.E. 1 9 N H — Tel. 01-928 6977, ext. 365

UNITED STATES OF AMERICA

European Community Information Service
2100 M Street, N.W. — Suite 707
Washington, D.C. 20 037 — Tel. 296 51 31

SCHWEIZ — SUISSE — SVIZZERA

Librairie Payot
6, rue Grenus — 1211 Genève
CCP 12-236 Genève — Tél. 31 89 50

SVERIGE

Librairie C.E. Fritze
2, Fredsgatan — Stockholm 16
Post Giro 193 — Bank Giro 73/4015

ESPAÑA

Libreria Mundi-Prensa
Castelló 37 — Madrid 1
Tel. 275 46 55

AUTRES PAYS

*Office des publications officielles
des Communautés européennes*
Boîte postale 1003 — Luxembourg
Tél. 49 00 81 — CCP 191-90
Compte courant bancaire : BIL 8-109/6003/300

**Publications technico-économiques de la Commission des Communautés Européennes
dans le domaine de la « fabrication de la fonte et réduction directe »**

<u>Doc. n°</u>	<u>Titre</u>	<u>Langues</u>	<u>Année</u>	<u>Prix</u>
EUR 5152 d	Untersuchungen der die Streuung der chemischen Zusammensetzung flüssigen Gusseisens bestimmenden Einflüsse beim Kupolofenschmelzen unter besonderer Berücksichtigung der chemischen Auswirkungen von Gattierung und Schmelzführung (Teil A)	D	1975	FB 195,—
EUR 5152 f	Propriétés métallurgiques des fontes neuves (Partie)	F	1975	FB 40,—
EUR 5178 d	Untersuchungen über die Struktur von Eisenerzsinter	D	1975	FB 400,—

Prix : FB 150,—