Nancy-Université
INPL

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL : scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4
Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 – L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Etude expérimentale et modélisation de la réduction du minerai de fer par l'hydrogène

THESE

Présentée et soutenue publiquement le 30 janvier 2008

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

(Science et Ingénierie des Matériaux)

présentée par

Damien WAGNER
Ingénieur ENSIC

Composition du jury

Jean-Bernard GUILLOT	*Rapporteurs*
Ange NZIHOU	
Denis ABLITZER	*Examinateurs*
Pierre ARCHAMBAULT	
Jean-Pierre BIRAT	
Fabrice PATISSON	
Chris TREADGOLD	

Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie – UMR 7584 CNRS-INPL

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M), à l'Ecole des Mines de Nancy. Il a été financé sur des fonds alloués par l'Union Européenne, à qui j'adresse mes remerciements.

J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur Pierre Archambault, directeur du LSG2M, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire, et l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de thèse. De la même manière, je suis très reconnaissant envers Monsieur le Professeur Denis Ablitzer pour avoir rendu mon intégration au sein de son équipe de recherche aussi aisée. Je le remercie également pour sa participation au Jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Fabrice Patisson, qui a dirigé cette recherche. Je suis sensible à la confiance qu'il m'a largement témoignée, à l'aide et aux conseils qu'il m'a prodigués. C'est en bénéficiant de sa grande compétence que ma formation de chercheur a progressé. J'ai toujours eu plaisir à travailler avec lui, dans des relations basées sur la franchise et l'estime.

Je désire remercier Monsieur le Professeur Jean-Bernard Guillot et Monsieur le Professeur Ange Nzihou, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Jean-Pierre Birat, Ingénieur de Recherche de la Direction technique d'ArcelorMittal Maizières, ainsi qu'envers Monsieur Chris Treadgold, Ingénieur de Recherche chez Corus pour les discussions que nous avons pu avoir au cours de ces trois années et pour avoir accepté de faire partie du Jury.

Enfin, je souhaiterais exprimer mes remerciements aux différentes personnes qui ont eu une part active dans la réalisation de mon travail de thèse. Tout d'abord Bernard Rouat, Krista Lumsden et Olivier Devisme pour leur aide précieuse dans la réalisation des expériences sans lesquelles la modélisation ne serait rien. Ensuite, Pierre Delcroix et Pascal Boulet pour les analyses Mössbauer et rayons X. Enfin, toutes les autres personnes du laboratoire avec qui j'ai toujours eu de bons rapports et qui m'ont toujours aidé dans la mesure de leurs moyens.

Table des matières

Table des matières 3

Nomenclature 7

Introduction 9

I. Travail bibliographique 13
- I.1. Aspects stoechiométriques et thermodynamiques 13
- I.2. Cinétique de la réaction 16
  - I.2.1. Etapes d'une réaction gaz-solide 16
  - I.2.2. Réduction de l'hématite en fer 17
  - I.2.3. Réduction de la wüstite en fer 20
- I.3. Mécanismes et morphologies 26
  - I.3.1. Etapes de la réduction de l'hématite en fer 26
  - I.3.2. Mécanismes de la réduction de la wüstite en fer 28
    - I.3.2.a. Mécanisme général de la réduction de la wüstite 28
    - I.3.2.b. Différentes morphologies 29
    - I.3.2.c. Mise en place des différentes morphologies 32
    - I.3.2.d. Phénomène de collage 37
- I.4. Comparaison avec la réduction par CO 41
- I.5. Conclusion 42

II. Travail expérimental 45
- II.1. Dispositif expérimental 45
- II.2. Matières premières et conditions de référence 47
- II.3. Expériences et résultats 48
  - II.3.1. Conditions de référence et reproductibilité 48
  - II.3.2. Observations au Microscope Electronique à Balayage 48
  - II.3.3. Influence de la taille de l'échantillon initial 50
  - II.3.4. Influence de la température 52
  - II.3.5. Influence de la teneur en hydrogène dans le gaz réducteur 55
  - II.3.6. Influence du débit total de gaz 56
  - II.3.7. Influence de la présence d'eau dans le gaz réducteur 56
  - II.3.8. Essais interrompus 59
  - II.3.9. Porosimétrie au mercure, pycnométrie et BET 62
- II.4. Construction du modèle cinétique 65
  - II.4.1. Les mécanismes de la réduction 66
  - II.4.2. La structure du solide et les étapes cinétiques 66
  - II.4.3. Lois cinétiques globales et par étapes 67
- II.5. Modèle d'ensemble et constantes cinétiques 73
  - II.5.1. Le modèle cinétique Excel 73
  - II.5.2. Calcul de la vitesse globale 73
  - II.5.3. Résultats et détermination des paramètres cinétiques 74
- II.6. Conclusion 80

III. Travail de modélisation....81
III.1. Les fours à cuve....81
III.2. Objectifs et démarche....82
III.3. Travaux antérieurs....83
III.4. Le problème modélisé....83
III.5. Les équations....85
III.5.1. Equation générale de transport convecto-diffusif....85
III.5.2. Transport de matière....86
III.5.2.a. Espèces gazeuses....86
III.5.2.b. Espèces solides....87
III.5.3. Transport de chaleur....88
III.5.4. Pression et vitesse du gaz....90
III.5.5. Conditions aux limites....91
III.5.6. Calcul des vitesses des réactions....92
III.5.7. Paramètres thermophysiques....92
III.5.8. Bilans globaux....92
III.6. Principe du programme et méthodes de calculs....94
III.6.1. Architecture....94
III.6.2. Méthode numérique....94
III.7. Simulations et résultats....94
III.7.1. Comparaison Fortran/Excel....94
III.7.2. Cas de référence....97
III.7.3. Etude paramétrique....103
III.7.3.a. Paramètres opératoires....103
III.7.3.b. Paramètres cinétiques....110
III.8. Conclusion....113

Conclusion générale et perspectives....115

Bibliographie....119

Annexe A. Calcul des temps caractéristiques....123

Annexe B. Discrétisation et résolution des équations de bilans....127

Nomenclature

a	arête du cube (m)
a_g	aire spécifique de la surface d'échange gaz/solide ($m^2\ m^{-3}_{réacteur}$)
c_{pg}, c_{ps}	chaleur massique du gaz, du solide ($J\ K^{-1}\ kg^{-1}$)
c_t	concentration molaire totale du gaz ($mol\ m^{-3}$)
D	coefficient de diffusion ($m^2\ s^{-1}$)
D_a, D_r	coefficient de dispersion axiale ou radiale ($m^2\ s^{-1}$)
d	diamètre (m)
E_a	énergie d'activation ($J\ mol^{-1}$)
h	coefficient d'échange thermique gaz/solide ($W\ m^{-2}$)
$\dot{H}$	flux d'enthalpie (W)
K	constante d'équilibre
k_0	constante préexponentielle du temps caractéristique de frittage
k_g	coefficient de transfert externe ($m\ s^{-1}$)
k_r	constante préexponentielle de réaction chimique
M	masse molaire ($kg\ mol^{-1}$)
n	nombre de moles (mol)
P	pression (Pa)
$\dot{Q}$	terme du bilan thermique (W)
r	rayon (m)
r_X	vitesse de réaction (s^{-1})
r_1, r_2, r_3	vitesse de chacune des 3 réactions de réduction ($mol\ s^{-1}\ m^{-3}_{réacteur}$)
R	constante des gaz parfaits ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)
S	terme source
t	temps (s)
T_g, T_s	température du gaz, du solide (K)
u_g, u_s	vitesse superficielle du gaz, vitesse du solide ($m\ s^{-1}$)
u_{gr}, u_{gz}	vitesse radiale, axiale, du gaz ($m\ s^{-1}$)
x	titre molaire d'un constituant gazeux
X	taux de conversion
y	paramètre d'écart à la stœchiométrie de la wüstite
z	hauteur dans le réacteur à partir du bas

Symboles grecs

ε	porosité
Φ	extensité spécifique
λ	conductivité thermique ($W\ K^{-1}\ m^{-1}$)
μ_g	viscosité du gaz (Pa s)
Γ	coefficient de diffusion généralisé ($kg\ m^{-1}\ s^{-1}$)
ρ_g, ρ_s	concentration massique apparente du gaz, du solide ($kg\ m^{-3}$)
ρ_i^*	concentration molaire apparente du constituant *i* ($mol\ m^{-3}$)
τ	temps caractéristique (s)
ω	titre massique d'un constituant solide

Indices

a	axial
b	boulette
e	entrée
eff	effectif
eq	équilibre
f	frittage
g	gaz
grain	grain
i, j	constituants
0, ini	initial
p	particule
r	un oxyde (Fe_2O_3, Fe_3O_4 ou $Fe_{1-y}O$)
r	radial
s	solide
w	wüstite

Introduction

Après une période de controverse au cours des années 80, l'influence dominante du facteur anthropique sur le réchauffement climatique de ces cinquante dernières années est maintenant avérée[1]. En effet, l'augmentation massive de certains rejets gazeux dans l'atmosphère provenant de diverses activités humaines (industries, automobiles, élevage intensif, etc.) entraîne un accroissement de l'effet de serre, ce qui a pour effet de provoquer une augmentation de la température moyenne à la surface de la planète. Pour les années futures, plusieurs scénarios d'évolution de l'effet de serre ont été intégrés dans les modèles climatiques qui prévoient une augmentation de la température comprise entre 1,4 et 5,8 °C d'ici 2100 entraînant, entre autres effets, une montée du niveau de la mer ou un accroissement de la fréquence de certains phénomènes météorologiques extrêmes. La publication des résultats des études a entraîné, peu à peu, une prise de conscience collective qui a débouché sur un accroissement des efforts de recherche dans le domaine depuis plusieurs années, à l'échelle mondiale. De plus, plusieurs conférences internationales (Rio de Janeiro 1992, Kyoto 1997, Johannesburg 2002, etc.) ont été organisées de manière à réunir les pays du monde et à réfléchir sur des dispositions à prendre pour limiter l'effet de serre et le réchauffement de la planète. L'accord qui est considéré comme allant le plus loin en matière d'environnement et de développement durable est le protocole de Kyoto. Il s'agit de décisions juridiques internationales par lesquelles les pays développés signataires s'engagent, entre 2008 et 2012, à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre (G.E.S.) d'au moins 5 % par rapport à 1990. L'Europe, elle, s'est engagée à diminuer ses émissions de 8 % par rapport à cette date. Dans ce contexte, l'un des axes de recherche retenu au niveau européen pour pouvoir atteindre l'objectif fixé concerne l'industrie qui représente le second secteur d'activités le plus producteur de G.E.S., avec 21 % des émissions en France en 2005[2].

Environ 19 % des émissions industrielles mondiales de G.E.S. sont dues à la sidérurgie[2]. En effet, chaque étape nécessaire à la transformation du minerai de fer en acier (extraction, transport, réduction, aciérie, etc.) conduit à des émissions significatives de G.E.S. Partant de ce constat, la plupart des sidérurgistes européens se sont associés en 2003 pour préparer un programme de R&D commun orienté vers la réduction des G.E.S., en l'occurrence du CO_2. Ce programme, soumis au 6ème PCRDT (FP6 en anglais) de l'Union européenne, a été accepté et a officiellement débuté le 01-09-2004. Baptisé ULCOS (*Ultra Low CO_2 Steelmaking*) doté d'un budget de 59 M€, ce projet regroupe 48 partenaires : groupes industriels sidérurgiques (Arcelor, Corus, TKS, Riva…), compagnies du secteur de l'énergie (EDF, Air Liquide, Statoil…), centres de recherches privés et laboratoires universitaires. Son objectif est de définir de nouveaux moyens de fabrication de l'acier permettant de diminuer d'au moins 50 % les rejets de CO_2 par rapport au standard actuel (1850 kg $CO_2/t_{acier\ produite}$). Le projet principal est divisé en plusieurs sous-projets (SP) étudiant chacun une filière différente de production de l'acier. Le Tableau 1 montre l'organisation du projet. Au moment de l'écriture, nous en sommes à 3 ans sur les 5 prévus, au milieu de la

phase 2. Le LSG2M s'est engagé dans ULCOS dès la phase de définition du programme et est actuellement impliqué dans deux études, la nôtre et une autre dans le SP 9, consacrée à l'analyse du cycle de vie des procédés sidérurgiques à partir de modèles physicochimiques simplifiés.

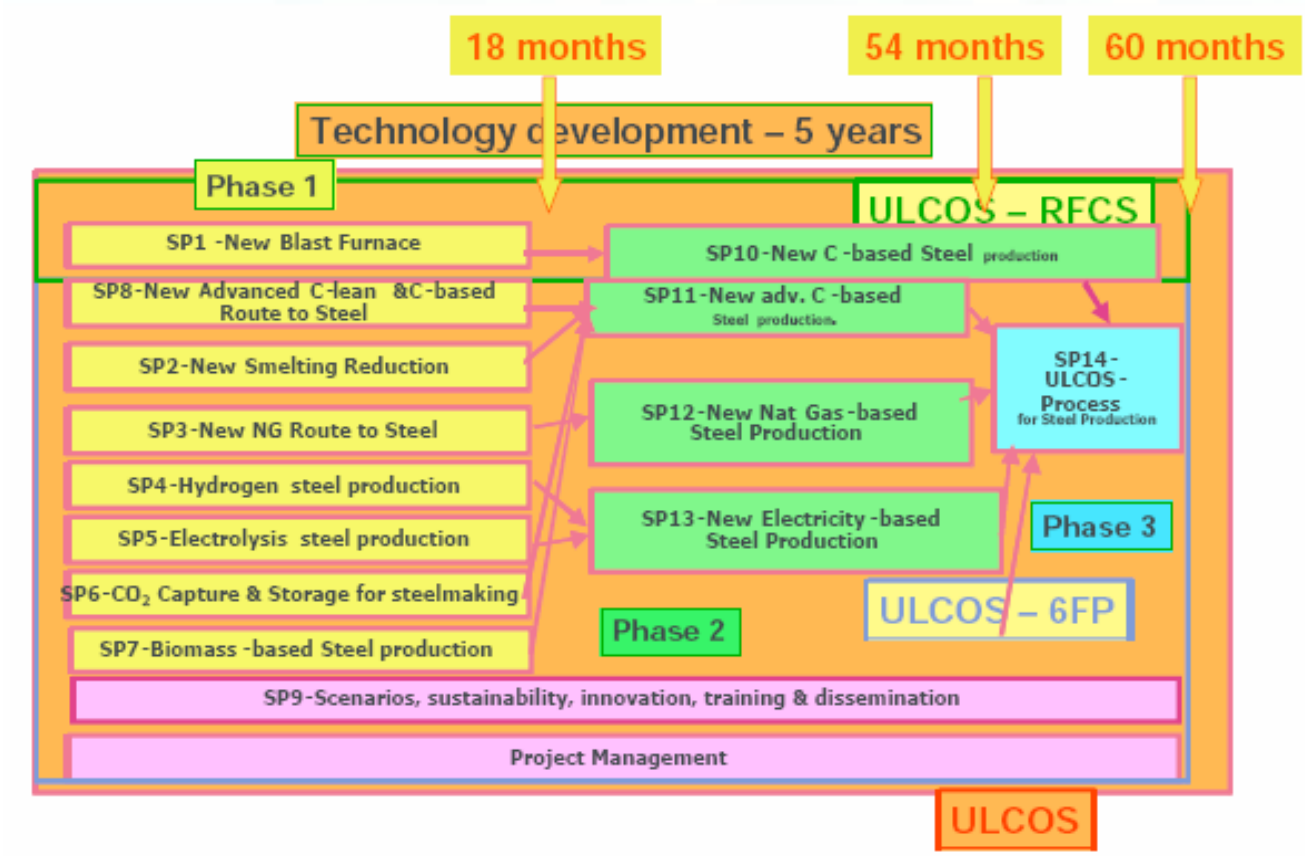


Tableau 1 : Organisation du projet ULCOS.

Table 1: Organisation of the ULCOS project.

L'un des procédés nouveaux envisagés consiste à utiliser de l'hydrogène H_2, au lieu du monoxyde de carbone CO, comme agent réducteur du minerai. On produit alors un fer « préréduit » (ou DRI : *Direct Reduced Iron*) qui peut être ensuite utilisé, par exemple, comme charge dans les fours à arcs électriques. L'emploi de l'hydrogène permettrait de libérer de l'eau à la place du dioxyde de carbone qui est actuellement rejeté. La figure 0 schématise cette filière, que nous avons étudiée et évaluée dans le cadre du sous-projet SP 4 "*Hydrogen-based steelmaking*" d'ULCOS. Ses performances en termes d'émission de CO_2 sont très bonnes, mais dépendent évidemment du procédé de fabrication de l'hydrogène. L'émission totale pour une tonne de bobine laminée à chaud (en anglais *Hot rolled coil* ou HRC) va de 500 kg de CO_2 avec de l'hydrogène produit par reformage du gaz naturel et capture du CO_2 à moins de 200 kg de CO_2 si l'hydrogène est produit par électrolyse de l'eau et l'électricité d'origine nucléaire. Ce résultat est remarquable comparé à celui de la filière classique (usine intégrée avec haut fourneau et convertisseur) qui émet environ 1850 kg_{CO_2}/t_{HRC}.

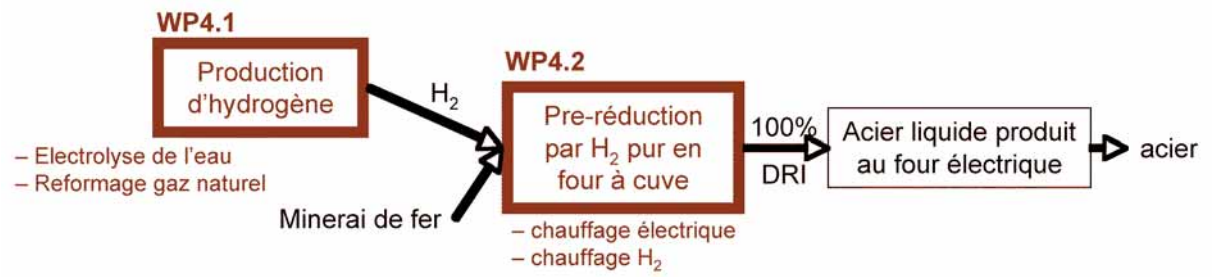


Figure 0 : Filière de fabrication d'acier basée sur l'hydrogène

Figure 0: Hydrogen-based steelmaking route

Le principal frein au développement de l'emploi d'hydrogène dans la métallurgie est le coût actuel de ce gaz. En effet, comme il n'existe pour le moment que très peu de modes d'utilisation directe de l'hydrogène, celui-ci reste très cher et donc peu attrayant pour des utilisations en grande quantité. Une économie dite de l'hydrogène, c'est-à-dire dans laquelle ce gaz jouerait un rôle de premier plan, semble néanmoins possible à moyen terme. Son développement est lié à celui des secteurs des transports et de l'énergie qui s'intéressent de plus en plus à l'hydrogène comme vecteur d'énergie. De ce fait, la consommation d'hydrogène pourrait devenir très importante dans les décennies à venir et son coût pourrait alors fortement diminuer, le rendant compétitif pour une utilisation dans le domaine de la métallurgie.

La présente thèse fait partie des quelques études plus spécifiquement universitaires du projet ULCOS. Tout d'abord intégré au SP 4 (Hydrogen) lors de la phase 1, le travail a été retenu pour faire partie de la phase 2 dans le SP 12 (Gas prereduction). Elle consiste en une étude de la mise en œuvre industrielle de la réaction chimique de réduction des minerais de fer par l'hydrogène dans un four à cuve. Ce type de four est actuellement utilisé pour la réduction directe des minerais par un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène provenant du gaz naturel. L'absence de CO lors de l'emploi de l'hydrogène pur entraîne une cinétique et des conditions thermodynamiques différentes. De plus, l'existence de phénomènes apparemment spécifiques à la réduction par l'hydrogène, sur lesquels nous reviendrons, pourrait compliquer la mise en œuvre industrielle de la réaction. L'objectif de notre travail a été de tenter de déterminer les conditions opératoires optimales de conduite de la réduction directe du minerai de fer par l'hydrogène en mettant au point un modèle de simulation du procédé.

Le premier chapitre dresse un état de l'art des connaissances actuelles en matière de réduction directe de minerai de fer par l'hydrogène. Dans un premier temps, les aspects thermodynamiques et stoechiométriques des réactions chimiques sont abordés. Ensuite, la cinétique et les mécanismes réactionnels sont présentés. Le deuxième chapitre est consacré à une étude expérimentale de la réduction ayant pour but la détermination des paramètres cinétiques qui seront injectés dans le modèle de lit. Ce dernier est développé, et ses résultats détaillés, dans le troisième chapitre.

I. Travail bibliographique

I.1. Aspects stoechiométriques et thermodynamiques

Dans la plupart des minerais de fer qui sont exploités, le fer se trouve sous forme d'oxyde Fe_2O_3 appelé hématite, nom qui provient de sa couleur rouge sang lorsqu'il se présente sous forme de poudre. Il s'agit de l'oxyde de fer qui présente le degré d'oxydation le plus élevé (+III). Son titre massique en fer est de 69,9 % lorsqu'il est pur et sa structure est celle du corindon (rhomboédrique).

La réaction chimique globale de réduction de l'hématite s'écrit :

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$$

D'un point de vue stoechiométrique, il faut faire réagir 1 mole d'hématite avec 3 moles d'hydrogène pour obtenir 2 moles de fer métallique et 3 moles d'eau. Ainsi, pour obtenir une tonne de fer pur, il faut utiliser environ 602 Nm^3 d'hydrogène et 1,43 tonnes d'hématite.

D'un point de vue thermodynamique, le diagramme de la Figure 1 montre qu'il existe deux oxydes de fer, autres que l'hématite : la magnétite (Fe_3O_4) et la wüstite ($Fe_{1-y}O$). La magnétite est un aimant naturel, ce qui s'explique par le fait que le cristal (structure spinelle inverse) est constitué d'un mélange d'ions fer à deux degrés d'oxydations différents : 1 mole au degré +II (ions ferreux) et deux moles au degré +III (ions ferriques). La magnétite présente un titre massique en fer de 72,4 % lorsqu'elle est pure.

La wüstite est un oxyde non stoechiométrique. Le cristal FeO parfait (cubique type NaCl) comprendrait autant d'ions Fe^{2+} que O^{2-}. L'écart à la stoechiométrie résulte d'un manque d'ions Fe^{2+} dans le réseau cristallin, leur place étant prise par des lacunes neutres. L'électroneutralité devant être respectée, le manque d'un Fe^{2+} est compensé par la présence de deux ions Fe^{3+} voisins de la lacune. Le titre massique en fer de la wüstite est 77,8 % lorsque « y » est nul.

Enfin, le fer pur existe principalement sous les formes α, stable à basse température, et γ (entre 911 et 1394 °C). Le fer alpha a une structure cubique centrée avec un paramètre de maille de 0,2886 nm et deux atomes par maille. On obtient ainsi une masse volumique de 7,72 g/cm^3. Le fer gamma a une structure cubique faces centrées avec un paramètre de maille de 0,3600 nm et quatre atomes par maille. La masse volumique calculée est donc de 7,95 g/cm^3.

La Figure 1 montre que la réduction de l'hématite en fer par l'hydrogène passe, suivant la température de mise en œuvre, par 1 ou 2 des oxydes intermédiaires puisqu'en dessous de 570 °C la wüstite n'est pas stable. Ceci amène aux chemins réactionnels suivants, en notant la wüstite FeO pour simplifier,

$$T \leq 570\ °C : \begin{cases} 3Fe_2O_{3(s)} + H_{2(g)} = 2Fe_3O_{4(s)} + H_2O_{(g)} \\ Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)} = 3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \end{cases}$$

$$T > 570\ °C : \begin{cases} 3Fe_2O_{3(s)} + H_{2(g)} = 2Fe_3O_{4(s)} + H_2O_{(g)} \\ Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} = 3FeO_{(s)} + H_2O_{(g)} \\ FeO_{(s)} + H_{2(g)} = Fe_{(s)} + H_2O_{(g)} \end{cases}$$

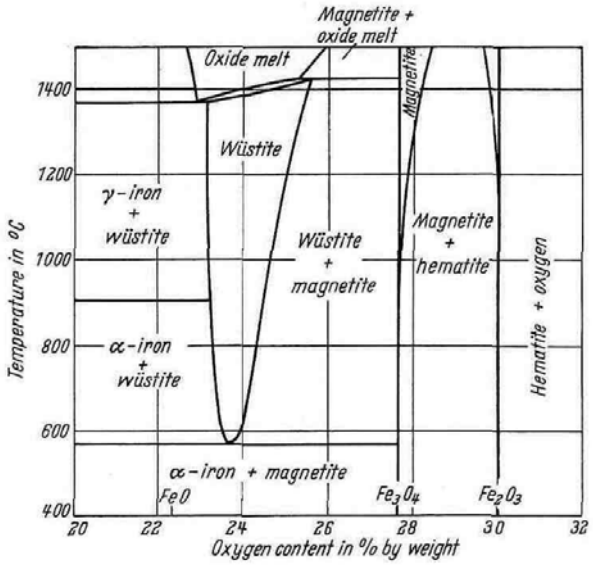


Figure 1 : Diagramme de stabilité des différents oxydes de fer en fonction de la température et de la teneur en oxygène[3].

Figure 1: Stability diagram of the different iron oxides as a function of temperature and oxygen content[3].

Chacune des étapes est un équilibre hétérogène influencé non seulement par la température, mais aussi par la composition en H_2 et H_2O du gaz. L'enthalpie libre s'écrivant

$$\Delta_r G\left(T\right) = \Delta_r G^0\left(T\right) + RT\,Ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right),$$

la réaction de réduction d'un oxyde donné peut donc, suivant la teneur en eau, avoir ou n'avoir pas lieu ($\Delta_r G < 0$ ou $\Delta_r G \geq 0$). Le diagramme de Chaudron (Figure 2) montre les domaines de stabilité des différents oxydes en fonction de la température et du pouvoir oxydant du gaz. Le domaine de l'hématite se réduit pratiquement à l'axe supérieur et n'est pas représenté.

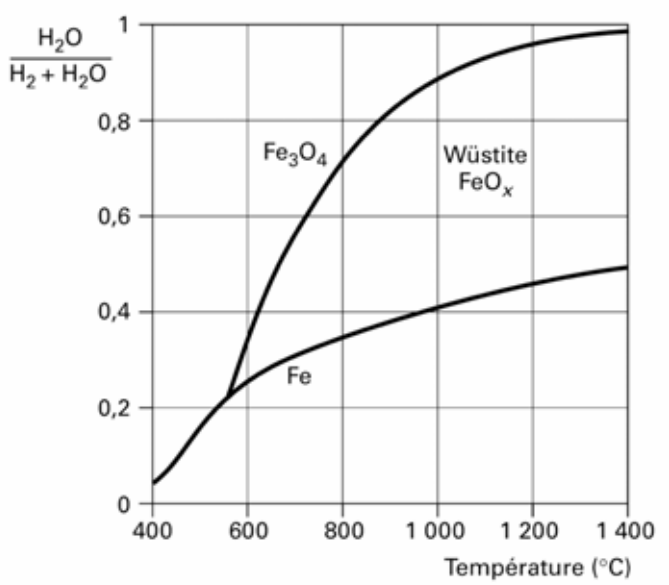


Figure 2 : Diagramme d'équilibre des différents oxydes de fer en fonction de la teneur volumique en eau dans le gaz[4].

Figure 2: Equilibrium diagram of the different iron oxides as a function of the water content in the gas[4].

A ce stade, une première comparaison au cas de la réduction des oxydes de fer par CO s'impose. La superposition des diagrammes de Chaudron avec H_2 et avec CO montre que la réduction par l'hydrogène est thermodynamiquement plus favorable au-dessus de 800 °C

En revanche, du point de vue thermique, il faut noter que la réaction de réduction de la wüstite par l'hydrogène est endothermique alors qu'elle est exothermique avec CO. Pour conduire industriellement la réduction du minerai de fer par l'hydrogène, il faudra donc non seulement apporter l'énergie nécessaire pour atteindre la température de réduction voulue, mais aussi apporter l'énergie nécessaire à son déroulement.

Pour terminer sur ces généralités, le *Source : COACH/THERMODATA*

Tableau 2 récapitule un certain nombre de caractéristiques des oxydes de fer et des réactions de réduction par H_2.

	Hématite	Magnétite	Wüstite (y = 0,95)	Fer
Masse molaire (g/mol)	159,69	231,53	69,05	55,84
Masse volumique théorique (kg/m³)	5275	5200	5867	7874
Forme cristalline	rhomboédrique	spinelle	cubique	cubique centrée
% de réduction massique par rapport à l'hématite	0	3,34	8,96	30,06
% de réduction volumique par rapport à l'hématite	0	1,95	18,15	53,14

	$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$	$Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0.95}O$	$Fe_{0.95}O \rightarrow Fe$
Δ_rG^0(25°C) (kJ/mol)	-29,0	47,5	16,6
Δ_rG(900°C), 4 % molaire d'H_2O (kJ/mol)	-137,0	-40,4	-25,8
Δ_rG(900°C), 20 % molaire d'H_2O (kJ/mol)	-119,2	-22,9	-8,3
Δ_rH(900°C) (kJ/mol)	-12,8	41,9	10,0

Source : COACH/THERMODATA

Tableau 2 : Quelques caractéristiques des oxydes de fer et des réactions de réduction par H_2.

Table 2: Some characteristics of the iron oxides and of the reduction reactions by H_2.

I.2. Cinétique de la réaction

La réduction de l'hématite par l'hydrogène fait intervenir fait intervenir plusieurs oxydes et donc plusieurs réactions intermédiaires. Chacune de ces réactions est une réaction hétérogène gaz-solide qui, comme telle, se déroule en plusieurs étapes. Suivant la morphologie des échantillons, la température, la composition du gaz, le degré d'avancement de la réduction, le processus limitant la cinétique de la réaction peut être différent. Il ne faut donc pas s'étonner de la grande variété de résultats que procure la très abondante littérature scientifique sur le sujet. Dans cette partie, comme dans la suivante, plutôt que de chercher l'exhaustivité, nous avons préféré ne présenter que les travaux les plus marquants. Nous commençons par un court rappel sur les différentes étapes cinétiques d'une réaction gaz-solide, avant de nous intéresser à la réduction de l'hématite au fer dans son ensemble, puis plus en détail à la réduction de la wüstite. Notons qu'il existe assez peu de publications sur les deux premières réactions intermédiaires considérées séparément.

I.2.1. Etapes d'une réaction gaz-solide

Pour son déroulement, une réaction gaz-solide fait intervenir successivement un certain nombre d'étapes de transport de matière ou de processus réactionnels[5,6] :

- transport diffusionnel du réactif de la phase gazeuse vers la surface du grain de solide : diffusion externe (1)
- transport diffusionnel du réactif dans les pores du grain : diffusion interne (2)
- chimisorption du réactif à la surface du solide (3)
- réaction chimique à la surface (4)
- désorption du produit de la surface (5)
- diffusion interne du produit (6)
- diffusion externe du produit (7)

Ceci est illustré par la Figure 3.

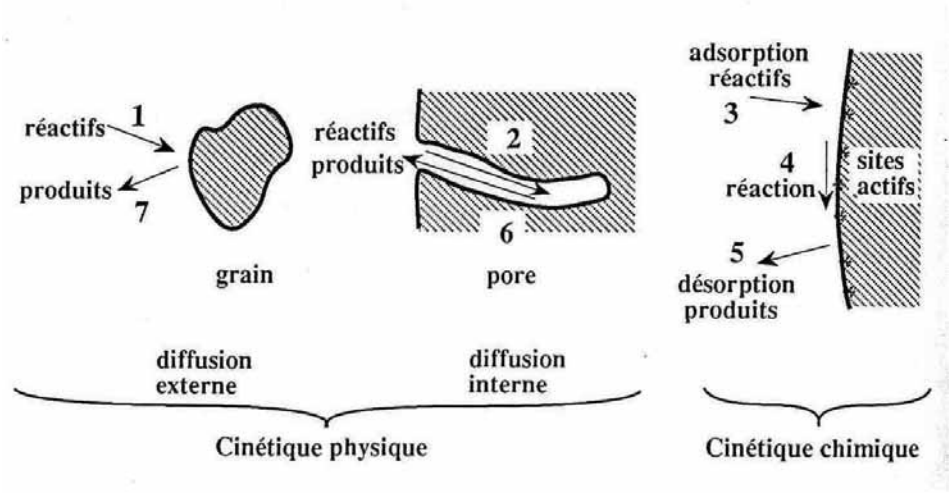


Figure 3 : Représentation des étapes d'une réaction gaz-solide[5].

Figure 3: The different steps of a gas-solid reaction[5].

En présence d'un produit solide, surtout si celui-ci forme une couche dense, la poursuite de la réaction ne peut se faire qu'au travers d'une étape supplémentaire de diffusion d'une espèce à travers le solide produit.

I.2.2. Réduction de l'hématite en fer

Deux des plus intéressantes études portant sur la cinétique de la réduction globale de l'hématite en fer et sur la détermination des étapes limitantes sont celles de Turkdogan et Vinters[7] et de Pescott, figurant dans un rapport interne de la société British Steel[8].

Dans la première, les auteurs ont étudié la vitesse de la réduction de particules de minerai d'hématite de différentes tailles et pour des températures allant de 200 à 1200 °C à intervalles réguliers de 100 °C et pour différentes tailles de particules. Un exemple représentatif des résultats est celui de la Figure 4 qui correspond à 1000 °C. Il est visible que la vitesse de réaction diminue au fur et à mesure de l'avancement et qu'elle augmente lors de l'utilisation de particules plus fines. Turkdogan et Vinters montrent que, dans le cas où le fer

formé est sous forme poreuse, il existe trois processus basiques qui contrôlent la réaction à différents degrés d'avancement et dans certaines conditions expérimentales :

- Pour des températures faibles ou pour de petites particules, la réaction chimique limite la vitesse de la réaction entraînant une réduction interne uniforme des particules. Ceci est dû au fait que la diffusion dans les pores offre peu de résistance et que la concentration en hydrogène est ainsi quasi homogène.
- Pour des températures élevées ou des particules de grande taille et à fort avancement, c'est la diffusion gazeuse de l'hydrogène dans les pores de la couche de fer formée qui limite la réaction.
- Dans des conditions intermédiaires, c'est un régime mixte qui limite la vitesse de la réaction.

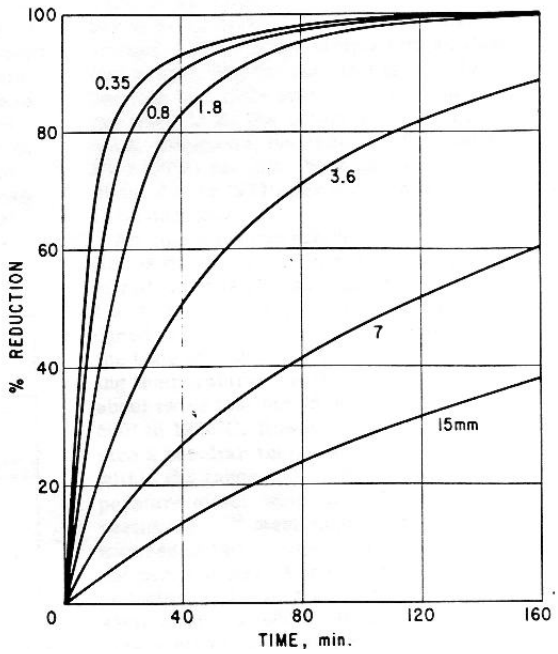


Figure 4 : Exemple de résultats cinétiques pour la réduction de morceaux de minerai d'hématite par l'hydrogène pour différentes tailles et à 1000 °C[7].

Figure 4: An example of kinetic result for the reduction of hematite ore lumps by hydrogen for different particle sizes at 1000 °C[7].

Grâce aux courbes représentant le temps de réduction en fonction du rayon des particules à 900 et 1000 °C, les auteurs montrent que la diffusion à travers la couche de fer produit joue un rôle majeur dans l'établissement de la vitesse de réaction à ces températures.

Pour des particules de minerai inférieures à 1 mm, un ralentissement notable de la réaction apparaît vers la fin de celle-ci pour une température de l'ordre de 700 °C. Ce phénomène n'est cependant pas observé pour des particules de tailles supérieures. Les mêmes

conclusions apparaissent dans le rapport de la société British Steel[8] pour des boulettes de minerai de taille inférieure à 5 mm mais pour une température plus faible (560 °C).

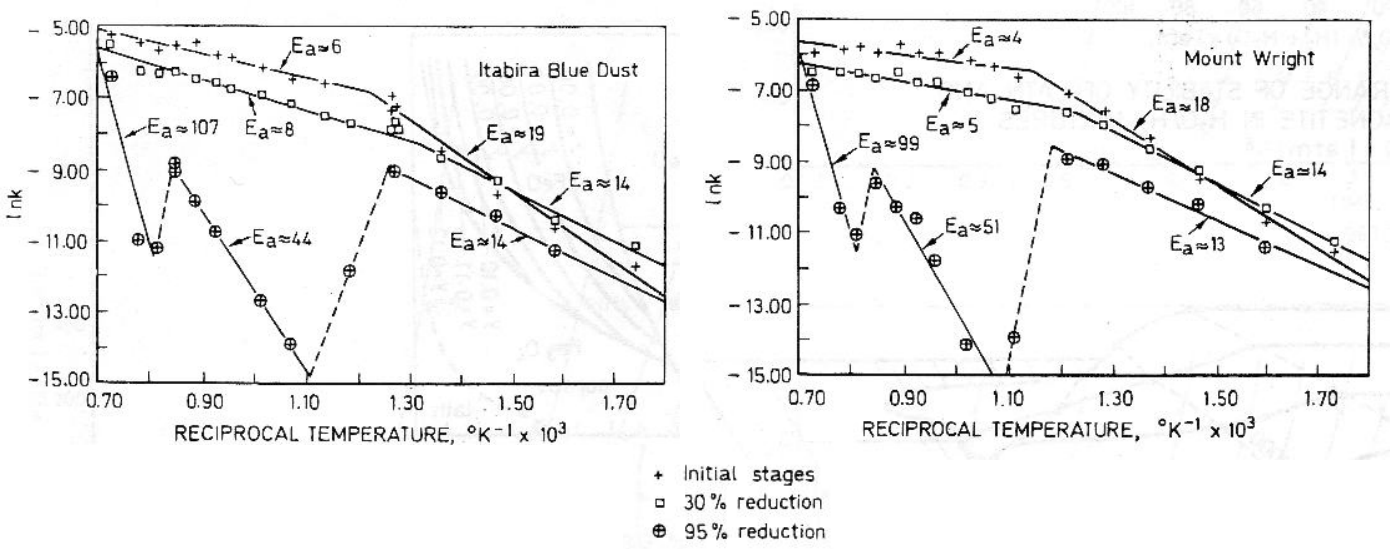


Figure 5 : Diagrammes d'Arrhenius pour la réduction de boulettes de deux minerais différents par l'hydrogène. E_a en kcal/mol[8].

Figure 5: Arrhenius diagram for the reduction of pellets of two iron ores by hydrogen. E_a in kcal/mol[8].

Dans le rapport British Steel, l'auteur E. Pescott a tracé les diagrammes d'Arrhenius de deux minerais d'hématite sous forme de boulettes (Figure 5) pour le début de la réduction, pour 30 % de réduction, et pour 95 % de réduction. Il a ainsi obtenu les énergies d'activations des différentes étapes pour des températures comprises entre 300 et 1100 °C. Les conclusions sont :

- Pour des températures inférieures à 510 °C, la réaction chimique interfaciale limite la vitesse car l'énergie d'activation est de l'ordre de 15 kcal/mol ce qui est l'ordre de grandeur habituel de tels processus d'après la littérature. Des observations microscopiques ont révélé que la couche de fer produite était très poreuse à ces températures. Ceci est en accord avec les observations précédentes de Turkdogan et Vinters.
- A partir de 510-550 °C, suivant le degré de réduction pris en compte, il apparaît un changement dans les ordres de grandeurs des énergies d'activation. Jusqu'à 30 %, et d'après l'auteur jusqu'à 50 % de réduction, la valeur d'environ 6 kcal/mol est typique d'un contrôle par la diffusion gazeuse à travers les pores des solides produits. L'observation de la Figure 6 montre qu'un changement de mécanisme limitant s'opère entre 60 et 70 % de réduction, entraînant l'apparition de deux minima dans les vitesses de réaction. La valeur moyenne de l'énergie d'activation entre 710 et 910 °C est de 48 kcal/mol et de 103 kcal/mol entre 960 et 1110 °C. D'après l'auteur, la

première valeur pourrait correspondre à la diffusion en phase solide des atomes d'oxygène à travers une couche de fer alpha dense, l'hydrogène réagissant avec l'oxygène dissous dans la phase de fer dense et de l'oxygène de la phase oxyde venant le remplacer. Le passage à une limitation par diffusion en phase solide serait dû à la disparition des pores les plus fins ainsi qu'à la fermeture des autres pores. Ceci provoquerait alors une densification de la couche de fer et une diminution de la vitesse de réaction. Remarquons cependant que l'auteur ne rapporte pas d'observations ou de caractérisations de la couche de fer à l'appui de cette conclusion. Pour ce qui est du deuxième ralentissement, l'auteur l'attribue au passage du fer alpha au fer gamma. En effet, comme on l'a vu précédemment, à 912 °C, le fer subit une transformation allotropique entraînant un changement de structure cristallographique. Cette transformation allotropique entraîne un ralentissement du phénomène de diffusion qui limite la réaction aux environ de 900 °C. Par la suite, la température augmentant, la diffusion en phase solide s'accélère de nouveau.

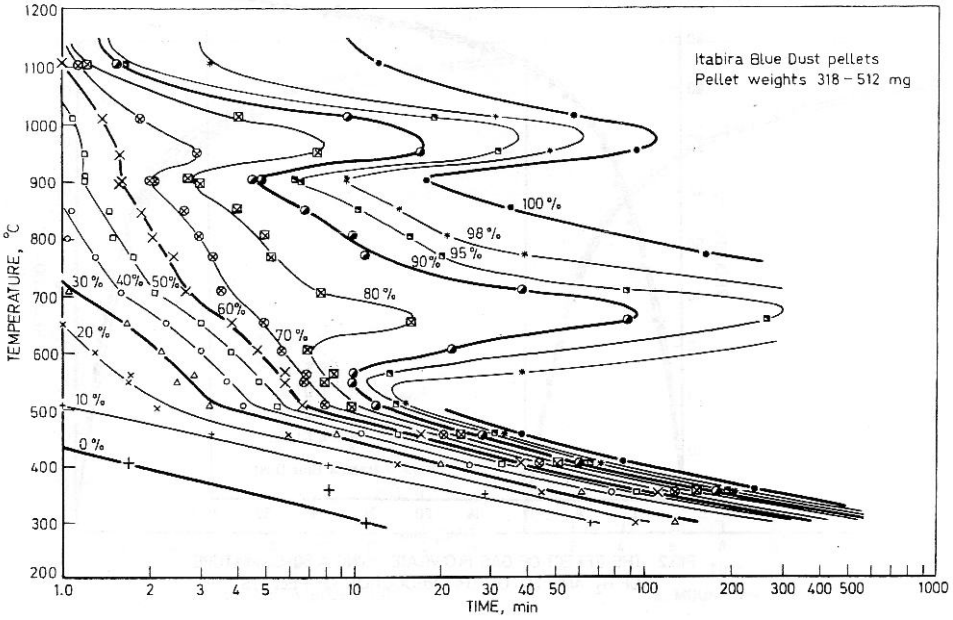


Figure 6 : Effet de la température sur le temps de réduction de boulettes de minerai d'hématite par l'hydrogène pour différents degrés d'avancement[8].

Figure 6: Effect of the temperature on the reduction time of iron ore pellets by hydrogen for different conversion degrees[8].

I.2.3. Réduction de la wüstite en fer

La transformation de la wüstite en fer est la dernière étape de la réduction de l'hématite. Il s'agit de l'étape la plus lente du processus réactionnel. C'est donc elle qui limite le taux de conversion en sortie de la plupart des procédés à cause des temps importants nécessaires à l'obtention des derniers pourcents de conversion. Beaucoup de publications ont pour objet la cinétique de cette réaction. Nous commencerons par deux études nancéiennes.

La première est celle de Gaballah et al.[9] qui ont, en 1972, mesuré l'énergie d'activation de la réduction de poudres de wüstite pour des températures comprises entre 680 et 900 °C. La valeur de 48 kcal/mol, qu'ils ont trouvé constante au cours de la réaction, désigne selon eux la diffusion solide de l'oxygène au travers de la couche de fer dense qui s'est créée comme étant l'étape limitante de la réaction. Ces conclusions sont également étayées par des observations faites au MEB. Un autre point important de la publication est que les auteurs relèvent, comme dans le rapport de Pescott[8], l'existence d'un ralentissement de la réaction pour une température de l'ordre de 900 °C correspondant à la transition allotropique du fer α en fer γ. La valeur trouvée de l'énergie d'activation est en accord avec les résultats de Pescott[8].

Les travaux de Moukassi et al.[10] en 1983 ont mis en évidence l'existence d'un autre ralentissement de la cinétique, pour de la poudre de wüstite constituée de cristaux denses de 100 à 500 µm, correspondant à celui relevé par Turkdogan et Vinters[7] et Pescott[8] pour l'hématite, à des températures comprises entre 700 et 900 °C. L'effet de la présence d'eau dans le gaz réactif sur la cinétique de la réaction est aussi étudié. Les résultats expérimentaux concernant le ralentissement sont rassemblés dans la Figure 7 qui présente l'évolution de la vitesse moyenne de réaction en fonction de la température, pour différents degrés d'avancement. On peut voir que, en atmosphère sèche, le ralentissement a lieu principalement entre 800 et 900 °C et à la fin de la réaction. Par contre, en présence d'une très faible quantité de vapeur d'eau, le ralentissement s'étend sur une zone de températures bien plus large et a une amplitude beaucoup plus importante.

Les observations au MEB montrent que le ralentissement relevé en atmosphère d'hydrogène sec est lié à l'évolution de la texture du fer formé qui tend à devenir de plus en plus dense, agissant alors comme une barrière à la diffusion gazeuse dans les pores. Cette évolution est illustrée sur la Figure 8 qui présente deux micrographies de wüstite ayant subi une réduction à 75 % en atmosphère d'hydrogène sec. Sur le cliché à 700 °C, il apparaît que l'échantillon présente une porosité très fine alors que sur le cliché à 890 °C, les pores sont beaucoup moins nombreux et plus gros, faisant de la couche de fer une barrière dense.

Cette évolution des pores dans des cristaux denses de 100 à 500 µm en fonction de la température a été étudiée plus quantitativement par Turkdogan et al.[11] en 1971 au moyen d'un porosimètre à mercure. Trois paramètres importants sont utilisés dans l'étude :

- V : le volume des pores qui sont interconnectés
- r_m : le rayon des plus petits pores interconnectés
- r_c : le rayon critique correspondant au maximum de la pente de la courbe V = f(Pression)

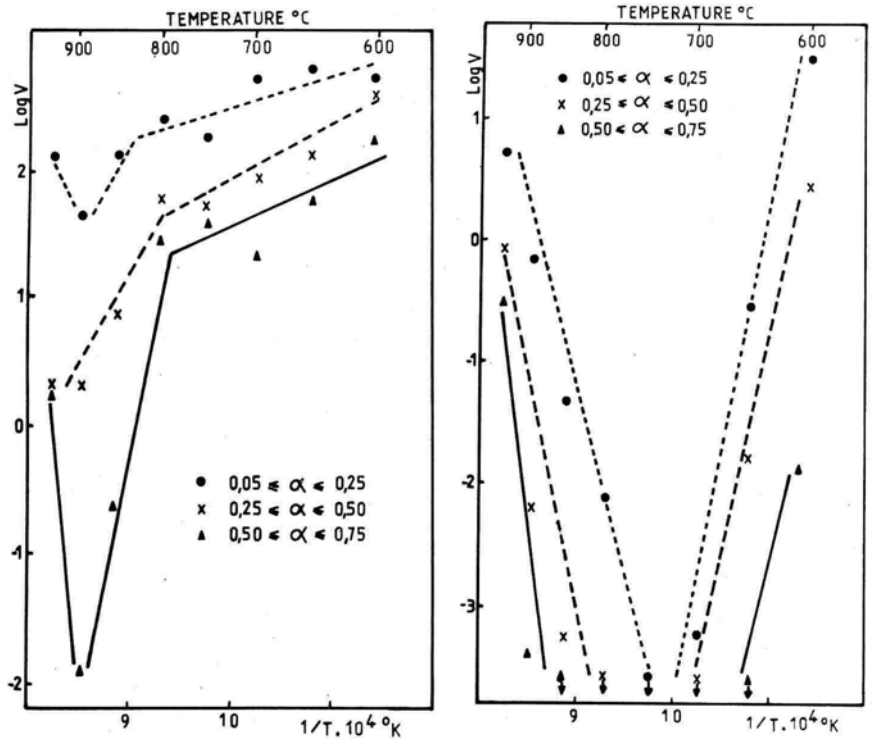


Figure 7 : Diagramme d'Arrhenius de la réduction de la wüstite sous hydrogène sec (à gauche) et humide (à droite) pour différents degrés d'avancement de la réaction[10].

Figure 7: Arrhenius diagram for wustite reduction under dry (left) and wet (right) hydrogen for different conversion degrees[10].

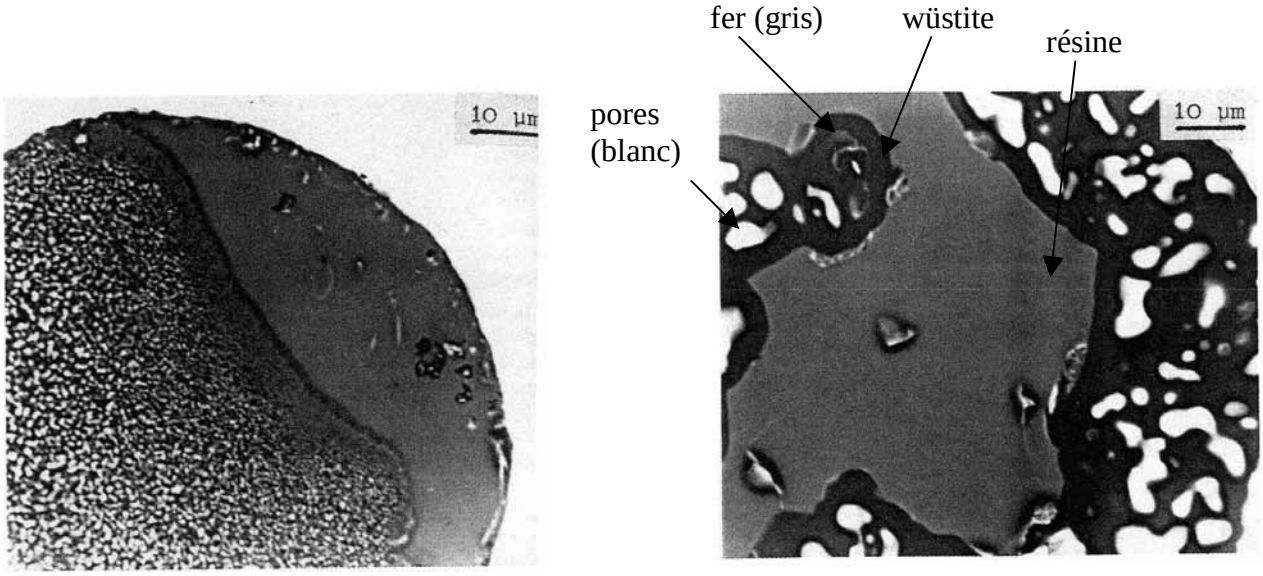


Figure 8 : Micrographies de particules de wüstite après 75 % de réduction sous hydrogène sec (gauche : 700 °C, droite : 890 °C)[10].

Figure 8: Micrographs of wustite after 75% reduction under dry hydrogen (left : 700 °C, right : 890 °C)[10].

Dans le Tableau 3, on voit que r_c et r_m augmentent tous les deux avec la température, montrant que les pores tendent à devenir de plus en plus gros. Néanmoins, le volume des pores interconnectés ne varie pas beaucoup. C'est donc que le nombre de pores diminue avec la température. De plus, selon les auteurs, la masse volumique finale des échantillons pour les températures mises en œuvre varie entre 2,1 et 2,9 g/cm^3, ce qui, compte tenu de la masse volumique du fer, donne un volume total des pores variant entre 0,35 et 0,22 cm^3/g. Les valeurs de V obtenues étant proches de ces valeurs, les auteurs en arrivent à la conclusion que la plupart des pores présents dans les échantillons sont interconnectés.

Température de réduction (°C)	r_c (µm)	r_m (µm)	V (cm^3/g)
Hématite déshydratée	~0,01	< 0,01	> 0,1
600	0,09	< 0,01	~ 0,3
700	0,15	< 0,01	~ 0,3
800	0,3	0,01	0,34
900	0,5	0,03	0,22
1000	1,5	0,2	0,30
1100	4,0	0,6	0,27
1200	6,0	1,0	0,26

Tableau 3 : Evolution du rayon critique (r_c), du rayon des plus petits pores (r_m) et du volume des pores interconnectés en fonction de la température[11].

Table 3: Evolution of the critical radius (r_c), the lowest pore radius (r_m) and the volume of the interconnected pores as a function of temperature[11].

La corrélation entre la taille moyenne des pores et la vitesse de réaction est clairement visible sur la Figure 9 où il apparaît clairement qu'avec l'hydrogène sec, c'est lorsque les pores sont les plus gros que la vitesse de la réaction est la plus faible.

Concernant le ralentissement en atmosphère d'hydrogène humide, la Figure 7 montre que le phénomène est beaucoup plus important et qu'il a lieu dès le début de la réaction. Les observations au MEB ont montré une évolution de la structure des pores des particules relativement semblable à celle enregistrée en atmosphère sèche si ce n'est que les pores sont légèrement plus gros dans ce cas. L'accroissement du ralentissement ne peut donc être attribué uniquement à la texture du fer. Les auteurs avancent l'hypothèse que la vapeur d'eau bloque les sites actifs de la wüstite où l'hydrogène s'adsorbe entraînant un empoisonnement de la surface et ainsi une diminution très importante de la vitesse de réaction. Ce phénomène a été également observé et étudié par Hayes[12] en 1979.

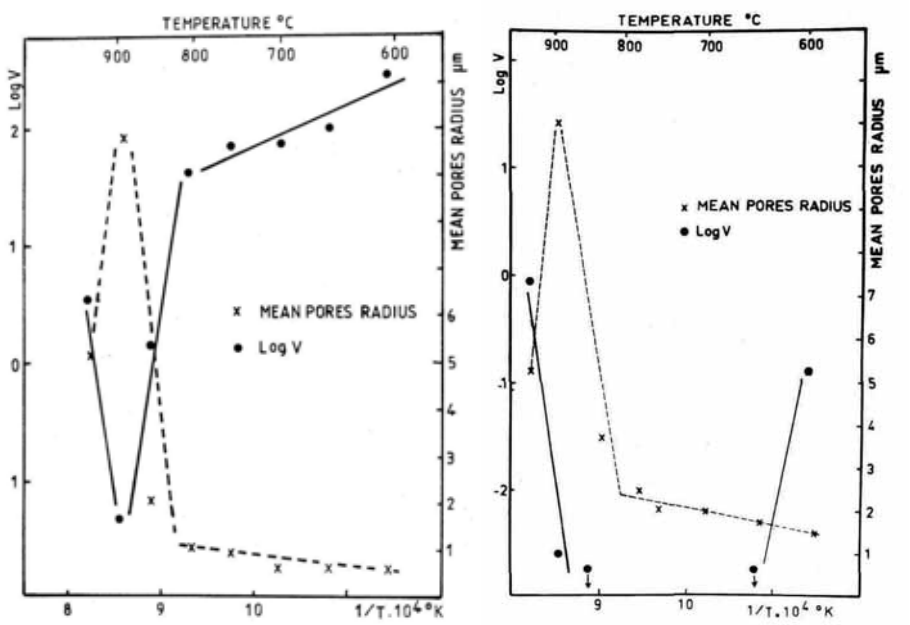


Figure 9 : Corrélation entre le rayon moyen des pores et la vitesse de la réaction en atmosphère sèche (à gauche) et en atmosphère humide (à droite)[10].

Figure 9: Correlation between the mean pore radius and the rate of the reaction in dry atmosphere (left) and wet atmosphere (right)[10].

L'effet de la stoechiométrie de la wüstite sur sa réduction a été étudié par Gaballah et coll.[9] qui ont effectué en 1972 une comparaison des vitesses de réduction, en présence d'un mélange H_2/N_2, de deux wüstites de compositions initiales différentes ($Fe_{0,89}O$ et $Fe_{0,95}O$). La Figure 10, qui représente l'évolution du degré d'oxydation en fonction du temps pour les deux échantillons, montre que la réduction de $Fe_{0.89}O$ en $Fe_{0.95}O$ s'effectue à une vitesse nettement supérieure à celle de la réduction de $Fe_{0.95}O$ en Fe. Par contre, la vitesse de réduction de $Fe_{0.95}O$ en Fe reste inchangée, que $Fe_{0.95}O$ soit obtenu ou non à partir de $Fe_{0.89}O$.

L'influence de la taille des particules de wüstite est plus difficile à appréhender. Pour de grosses particules, le temps de réduction augmente avec la taille des particules, comme observé par Turkdogan et Vinters[7] lors de la réduction de morceaux d'hématite.

Par contre, en étudiant la réduction à 1000 °C de différentes fractions de wüstite pure sous forme de microboulettes, El-Geassy et Rajakumar[13] ont mis en évidence un comportement différent. Le résultat est présenté sur la Figure 11.

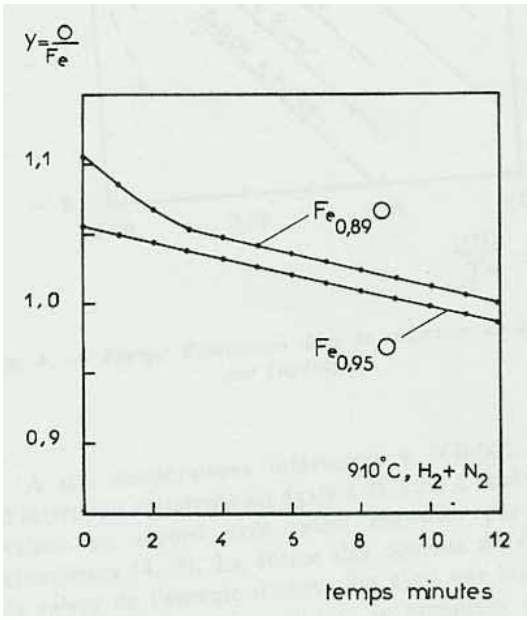


Figure 10 : Influence de la composition de la wüstite sur l'évolution du degré d'oxydation molaire en fonction du temps[9].

Figure 10: Influence of wustite composition on the molar oxidation degree as a function of time[9].

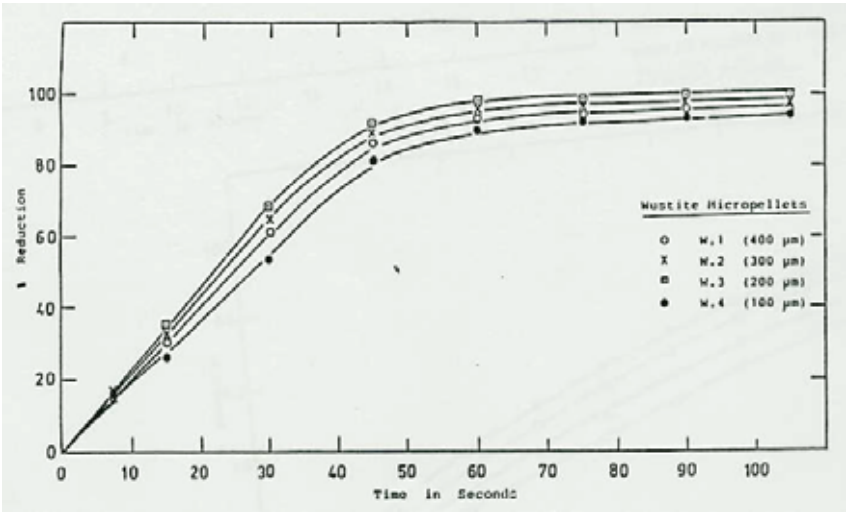


Figure 11 : Courbes de réduction de microboulettes de wüstite de différentes tailles à 1000 °C[13].

Figure 11: Reduction curves of wustite micropellets of different sizes at 1000 °C[13].

Pour les tailles de 200, 300 et 400 µm, la vitesse de réaction augmente lorsque les particules deviennent plus petites, alors que pour la taille de 100 µm, la vitesse décroît subitement. De manière analogue, Devisme[14], dont nous détaillerons les travaux plus loin, a observé que la réduction sous hydrogène à 800 °C d'une nanopoudre d'hématite était plus lente que celle d'une poudre micronique. El Geassy et Rajakumar attribuent ce ralentissement à l'agglomération des particules de fer nouvellement formées qui est plus forte dans le cas des

particules de taille 100 µm. Cette agglomération gêne alors la diffusion du gaz jusqu'à la surface de l'oxyde et la réaction est alors limitée par la diffusion des ions O^{2-} dans la phase de fer solide agglomérée.

I.3. Mécanismes et morphologies

I.3.1. Etapes de la réduction de l'hématite en fer

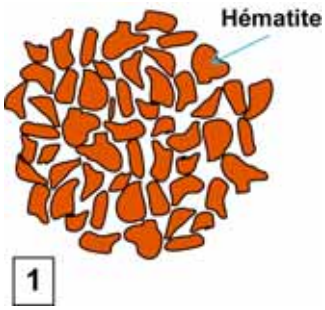
Dans le cadre d'une première contribution du LSG2M au programme ULCOS, Olivier Devisme[14] a étudié les différentes étapes de la transformation de poudres d'hématite synthétiques en fer au moyen d'une thermobalance et d'autres techniques d'analyse comme la diffraction des rayons X, le MEB ou la spectrométrie Mössbauer. La plupart des expériences ont été conduites à 800 °C sous hydrogène dilué dans de l'hélium.

D'après Devisme intervient en premier lieu une phase très rapide de transformation de l'hématite en magnétite, qui se fait sans grande évolution morphologique et sans changement de taille des particules. Une fois toute l'hématite transformée débute la réduction de la magnétite en wüstite. Cette réaction est lente puisque des traces de magnétite peuvent être observées presque jusque la fin. Elle semble progresser de la surface vers l'intérieur des grains

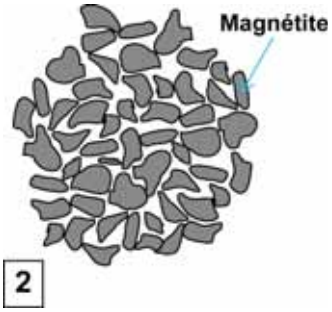
Tandis que la magnétite est réduite en wüstite, une autre réaction se déroule pour préparer l'apparition du fer. Les analyses aux rayons X montrent une évolution de la structure cristalline de la wüstite, conséquence de sa réduction de la composition $Fe_{0,89}O$ à $Fe_{0,95}O$. Les deux réactions (magnétite → wüstite et wüstite → wüstite) sont probablement plus simultanées que consécutives. La formation de la wüstite s'accompagne d'une évolution de la morphologie des particules, de petits grains proches les uns des autres pouvant être rassemblés pour donner des particules en forme d'anneaux. La présence de magnétite jusqu'à la fin de la réduction globale montre que la fin de la réduction de la magnétite est lente, certainement parce que la wüstite qui s'est formée à la surface des grains est dense et introduit une résistance diffusionnelle de plus en plus élevée.

Ensuite les premiers germes de fer apparaissent et croissent, apparemment rapidement, vers l'extérieur du grain sous forme de structures à la fois allongées et massives. Ces nouvelles structures à croissance rapide ont tendance à se rejoindre et former des ponts. La diminution de volume molaire associée à cette réaction est importante (43 %). Comme d'autre part les grains de fer produits sont denses, cette diminution de volume se traduit par un retrait sensible au niveau de l'échantillon, ainsi que par une porosité intergranulaire moindre.

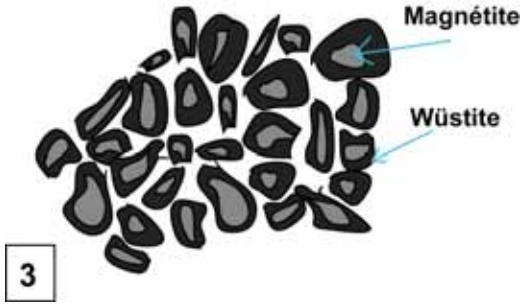
Au final, l'auteur donne un schéma simplifié illustrant les étapes de la transformation.



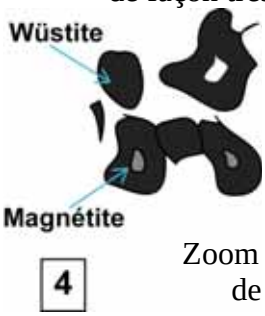
Hématite de départ constituée d'une multitude de grains



Réduction complète de l'hématite en magnétite de façon très rapide

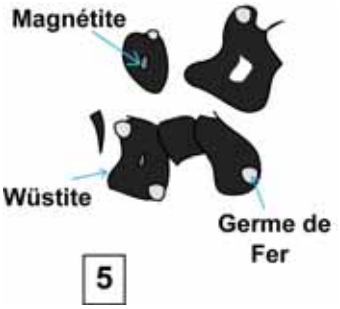


Réduction de la magnétite en wüstite

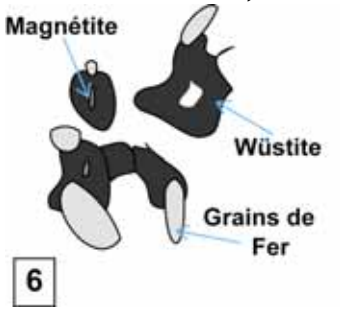


Zoom sur un groupe de particules

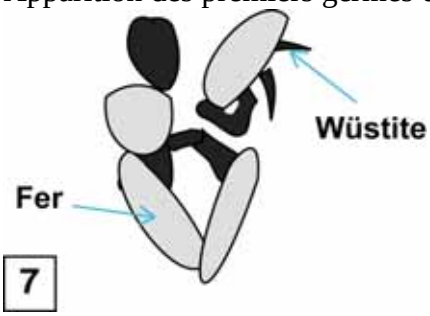
Réduction de la wüstite et avancement de la réduction de la magnétite vers le cœur, création de structure en anneau.



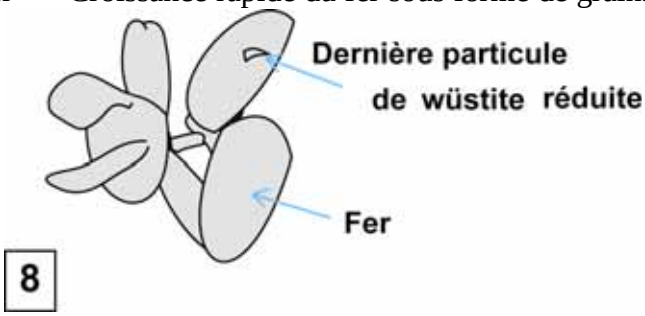
Apparition des premiers germes de fer



Croissance rapide du fer sous forme de grains digitiformes



Les particules de fer continuent de croître, certaines se rejoignent



La réduction est terminée, les derniers grains de wüstite sont réduits

Figure 12 : Les différentes étapes et l'évolution morphologique des particules au cours de la réduction à 800 °C, 10 % H_2 dans He[14].

Figure 12: The different stages and the morphological evolution of the particles during the reduction at 800 °C and 10 % H_2 in He[14].

I.3.2. Mécanismes de la réduction de la wüstite en fer

Etant donné que cette réaction est la plus longue et est celle qui contrôle de degré de réduction final. Lors de la réduction de l'hématite, c'est l'étape pour laquelle la littérature est la plus abondante. Les sujets abordés sont par exemple la formation des différentes morphologies de fer sur la wüstite ou la formation de nodules de fer à la surface provoquant un collage des particules entre elles et rendant l'exploitation industrielle difficile.

I.3.2.a. Mécanisme général de la réduction de la wüstite

La réduction des oxydes non stoechiométriques a été étudiée par Wagner[15] en 1952 et un mécanisme réactionnel a été proposé, qui semble actuellement faire l'unanimité. Ses étapes sont les suivantes :

- Réaction chimique à la surface :

$$H_2 + O^{2-} + 2Fe^{3+} + \square \rightarrow H_2O + 2Fe^{2+}$$

  Cela implique la chimisorption de la molécule d'hydrogène à la surface de la wüstite, le transfert d'un ion O^{2-} du réseau métallique vers la phase gazeuse, la conversion de deux ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} et la disparition de la lacune à la surface. Cette migration s'effectue par échanges successifs entre la lacune et le cation situé dans la couche supérieure[5].

- Le rapport Fe/O de la wüstite augmente à la surface d'où la formation d'un gradient de concentration. Ceci entraîne la diffusion du fer vers l'intérieur et des lacunes vers l'extérieur. Le phénomène est illustré sur la Figure 13.

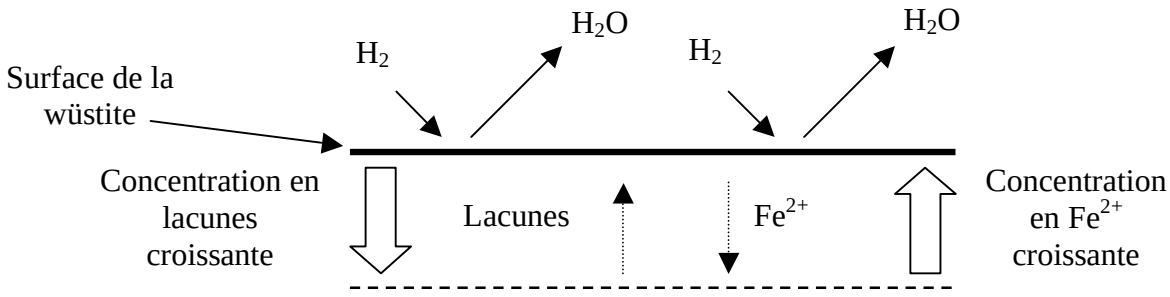


Figure 13 : Schéma du mécanisme de Wagner.

Figure 13: Schematic representation of Wagner's mechanism.

- L'activité du fer est maximale à la surface et augmente au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Celle-ci dépasse finalement l'activité du fer métallique (=1) et entraîne la formation d'une région sursaturée sous la surface.

- Lorsque l'activité du fer de surface atteint une valeur critique, suffisante pour déclencher la germination, il y a formation d'un germe de fer métallique (habituellement au niveau de défauts de surface).
- L'activité du fer métallique dans le germe étant inférieure à celle du fer ionique, il y a alors diffusion à partir de la surface sursaturée vers le nucléus, provoquant ainsi sa croissance. Pendant ce temps, la réaction de réduction continue.

I.3.2.b. Différentes morphologies

Nous allons maintenant détailler les mécanismes de la création des différentes morphologies de fer. En effet, suivant les conditions opératoires (température, teneur en eau dans le gaz réducteur …), la couche de fer produite peut être soit poreuse[7,10,11,13,16-18], soit dense[9,10,16,17]. Des structures particulières, appelées whiskers, peuvent également apparaître [9,19-21].

L'étude la plus complète concernant la présence ou non de pores au sein de la couche de fer produite à la surface de la wüstite a été menée par St John et coll. dans une série de publications[16,17,22] parues entre 1982 et 1984. Les auteurs se sont notamment intéressés aux influences de la température, de la teneur en eau dans le mélange gazeux, et de la quantité de lacunes dans le réseau cristallin de la wüstite. Les expériences ont été menées sur des grains de wüstite dense de 0,3 mm de diamètre, les températures utilisées étaient comprises entre 600 et 1100 °C et les teneurs volumiques en eau étaient de 0, 10, 20 et 30 %. Deux types de wüstites avec des teneurs en lacunes différentes ont été employées, une avec y = 0,1 et l'autre avec y = 0,05.

St John et coll. ont observé et classé les microstructures obtenues en 3 types : A, B et C. Le type A (Figure 14a) correspond à la formation de fer poreux après réduction complète de l'échantillon. Son apparence fait penser à des dendrites fines pénétrant à l'intérieur de la wüstite non encore réduite. Ces dendrites sont en fait des pores recouverts de fer sur leurs parois, à l'exception de l'extrémité qui, pendant la réduction, reste sous forme de wüstite. Dans cette configuration, le contact direct entre le gaz et la wüstite est assuré permettant la réduction complète des échantillons. La première étape de la réaction est l'apparition de piqûres fines à la surface de la wüstite bien avant la germination du fer comme le montre la Figure 15. Le type B (Figure 14b) est caractérisé par la présence de fer poreux sur de la wüstite dense. La réaction est bloquée à ce stade. La taille des pores est plus importante que dans le cas précédent mais ils sont également moins nombreux. Il semble que la formation de ces pores soit liée à celle des piqûres, de plus en plus larges avec la teneur en eau, qui se forment bien avant la germination du fer sur les défauts de la surface de la wüstite (Figure 16). Suivant la teneur en eau dans le gaz, la taille des pores évolue, ils sont plus fins à faible teneur. Les piqûres sont ensuite recouvertes d'une couche de fer dense entraînant une forte diminution de la vitesse indiquant que l'étape limitante devient la diffusion solide de l'oxygène à travers le fer.

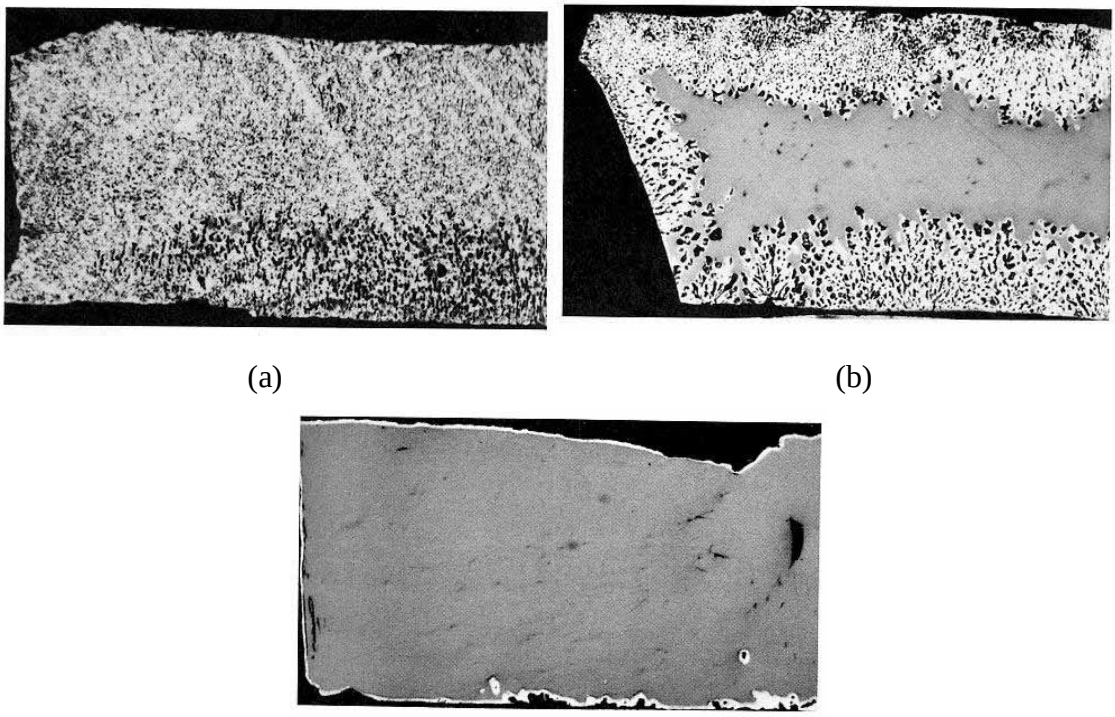


Figure 14 : Coupes métallographiques[16] de wüstite réduite à 900 °C. (a) : y=0,1, 100 % H_2, 4min. (b) : y=0,1, 90 % H_2 + 10 % H_2O, 30 min. (c) : y=0,05, 70 % H_2 + 30 % H_2O, 420 min[16].

Figure 14: Metallographic sections of wustite reduced at 900 °C. (a) : y=0,1, 100 % H_2, 4min. (b) : y=0,1, 90 % H_2 + 10 % H_2O, 30 min. (c) : y=0,05, 70 % H_2 + 30 % H_2O, 420 min[16].

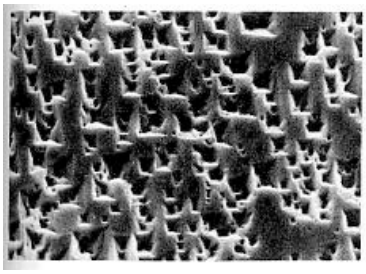


Figure 15 : Piqûres fines à la surface de la wüstite en début de réaction. y=0,1, 1000 °C, 5 s.

Figure 15: Small pittings at the surface of wustite at the beginning of the reaction. y=0,1, 1000 °C, 5 s.

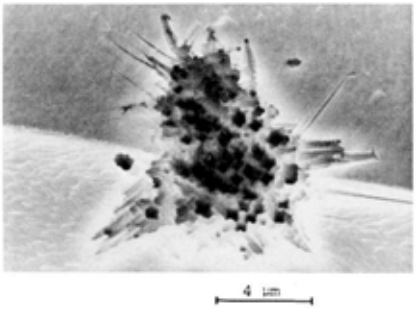


Figure 16 : Piqûres sur la surface de la wüstite à 900 °C avant la germination ou juste après[16].

Figure 16: Pittings on the surface of wustite at 900 °C before nucleation or just after[16].

Le type C ne présente ni pores, ni piqûres à la surface. On note juste la présence d'une fine couche de fer dense sur de la wüstite également dense (Figure 14c). Il est à noter que des observations des premiers instants de la réduction effectuées au MEB montrent que, dans tous les cas, la germination et la croissance du fer se fait sous forme d'une couche dense et que ce n'est que plus tard que la porosité nécessaire à l'obtention d'une structure de type A apparaît.

La Figure 17 présente les différentes structures obtenues en fonction des conditions opératoires. Le type A se forme plutôt dans les conditions les plus réductrices et aux plus hautes températures, à l'inverse du type C.

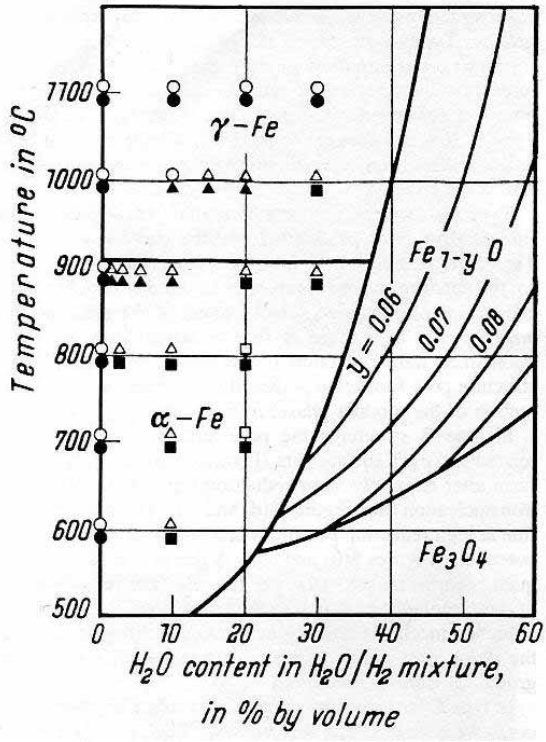


Figure 17 : Résumé des différentes morphologies de fer obtenues[16]. Cercle : Type A, Triangle : Type B, Carré : Type C. Les symboles creux correspondent à y=0,1. Les symboles pleins correspondent à y=0,05.

Figure 17: Summary of the different iron morphologies obtained[16]. Circle : Type A, Triangle : Type B, Square : Type C. Empty symbols correspond to y=0,1. Full symbols correspond to y=0,05.

De nombreux auteurs[9,17,19-21,23] ont observé une morphologie particulière prise par la couche de fer, il s'agit de la formation de nodules de fer en forme de protubérances très allongées, appelées « whiskers » qui croissent vers l'extérieur des particules. Leur formation pose un problème majeur pour les industriels qui souhaitent mettre en œuvre la réduction du minerai de fer par l'hydrogène puisque ces whiskers sont considérés comme étant la cause principale du phénomène de collage des particules entre elles. La Figure 18 en présente quelques photos.

El Moujahid et coll.[21] observent qu'entre 580 et 900 °C et pour des teneurs en eau très faibles, les whiskers sont le principal mode de germination du fer sur des feuilles de wüstite dense. Leur forme peut néanmoins varier de l'aiguille fine au simple bouton.

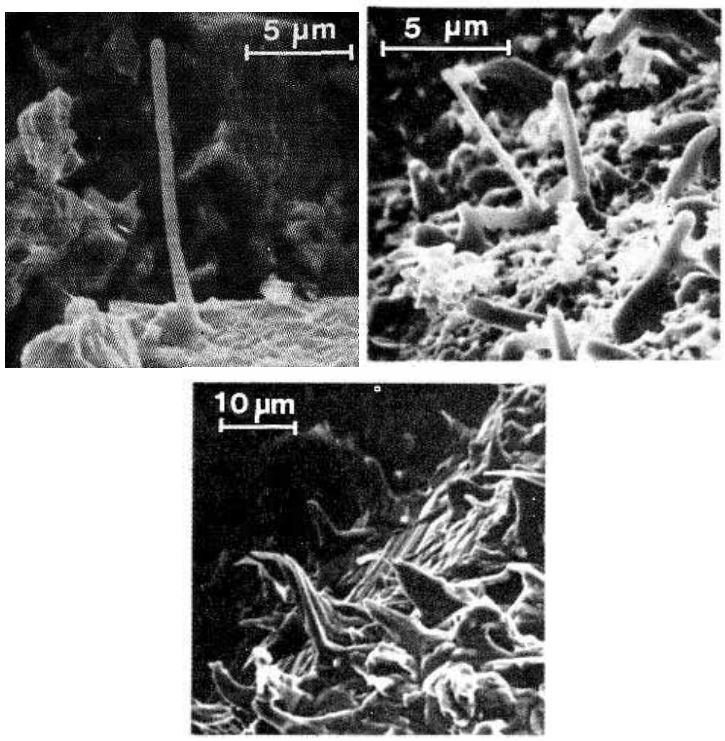


Figure 18 : Photos de whiskers à la surface de la couche de fer[20].

Figure 18: Photographs of whiskers on the iron layer surface[20].

I.3.2.c. Mise en place des différentes morphologies

Suite au classement des différentes morphologies, St John et coll.[16,17,22] ont essayé d'expliquer les mécanismes qui amènent à leur formation. Dans un premier temps, la mise en contact de la wüstite avec un gaz réducteur ayant un potentiel en oxygène inférieur à celui de l'équilibre entraîne une réaction de réduction partielle de la wüstite :

$$\left(1\text{-}y_2\right)Fe_{1\text{-}y1}O \;+\; \left(y_1 - y_2\right) H_{2(g)} \;\rightarrow\; (1\text{-}y_1)\,Fe_{1\text{-}y2}O \;+\; \left(y_1 - y_2\right) H_2O_{(g)}$$

Ceci est équivalent au début du mécanisme de Wagner [15] présenté plus haut. Il y a une consommation de l'oxygène et une augmentation de la concentration en ions Fe^{2+} à la

surface de l'oxyde. Cette première étape entraîne l'apparition d'un gradient entre la surface et l'intérieur de la wüstite et la diffusion des ions ferreux apparaît alors. La composition de la wüstite à l'interface avec le gaz est donc fonction de l'importance relative de la diffusion et de la réaction chimique. Le gradient de concentration maximal est en tout point normal à la surface de la wüstite donc, dans le cas d'une surface plane, tout le fer est rejeté dans la même direction. Néanmoins, dans le cas où il y a un défaut à la surface, la diffusion du fer se fait également dans des directions latérales. Ce phénomène fait que la concentration en ions ferreux de la wüstite est la plus faible au niveau du fond du défaut. C'est donc cet endroit qui est le plus éloigné de l'équilibre avec le gaz, entraînant ainsi une réaction plus rapide et un accroissement du défaut. Cette situation continue au fur et à mesure de la réduction de la wüstite, entraînant la formation de piqûres et de pores à partir d'une surface presque plane. Ce mécanisme est illustré sur la Figure 19 (qui concerne le cas analogue d'une réaction par CO), les lignes noires représentant des iso-concentrations en ions ferreux.

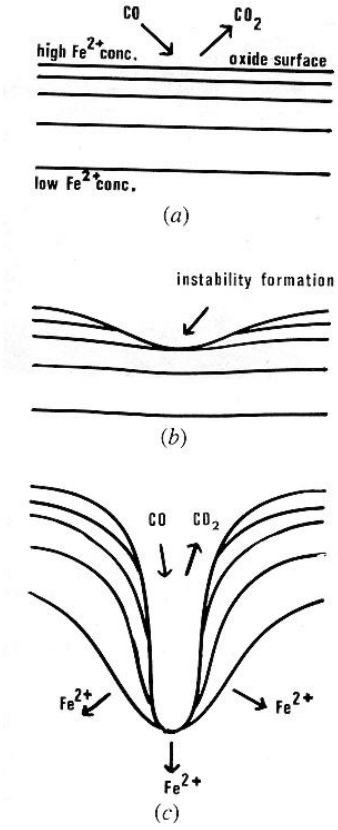


Figure 19 : Représentation schématique du phénomène de croissance d'un pore au niveau d'un défaut de surface[17].

Figure 19: Schematic representation of a pore growth at a surface defect[17].

Dans certains cas, la surface peut être stabilisée par la diffusion surfacique des ions ferreux. Elle se fait de la surface de la wüstite vers la région de la perturbation qui a une teneur en fer inférieure. Si ce phénomène a une vitesse supérieure à celle de la réaction chimique et de la diffusion volumique vers l'intérieur de la wüstite, les différences de

concentrations à la surface sont éliminées. Dans ce cas, la vitesse de décomposition est la même en tout point de la surface et il n'y a donc pas de croissance préférentielle au niveau des défauts. Au cours de leurs expériences, les auteurs n'ont pas noté la formation d'instabilités lors de l'utilisation de gaz dont la composition était proche de celle de l'équilibre (type C). Par contre, avec des potentiels de réduction plus importants, de fortes instabilités sont observées, que ce soit aux joints de grains ou sur les grains eux-mêmes (type B). Pour ce dernier cas, les instabilités partent de dislocations émergentes à la surface wüstite/gaz. Il a été également observé que la formation d'instabilités était plus importante sur de la wüstite ayant une plus faible teneur initiale en fer.

Afin de pouvoir vérifier l'influence du rapport entre la vitesse de la réaction chimique et celle de la diffusion sur la morphologie formée, les auteurs ont effectué les mêmes expériences avec un mélange CO/CO_2 donnant une vitesse de réaction chimique 10 fois plus faible. A 900 °C, avec un y de 0,1 et le même potentiel d'oxygène dans les deux cas, une morphologie de type B est obtenue lors de l'emploi d'hydrogène alors qu'avec CO, c'est une morphologie de type C qui est formée. Ceci est bien en accord avec le mécanisme précédent.

La suite de la réaction s'effectue, selon les auteurs, conformément au mécanisme de Wagner[15], c'est-à-dire qu'au fur et à mesure de l'avancement de la réduction, la wüstite en contact avec le gaz est de plus en plus concentrée en ions fer et on obtient finalement une région sursaturée. La wüstite métastable se décompose alors en fer métallique et en wüstite de teneur en fer plus faible. Suite à la germination, l'excès d'ions ferreux présents dans la région sursaturée entourant le germe entraîne la création d'un flux d'ions fer important via la diffusion dans le volume et sur la surface comme schématisé sur la Figure 20 (avec CO comme gaz réducteur).

L'importance relative des diffusions surfacique et volumique a alors une forte influence sur la forme du germe. En effet, la sursaturation de la région proche du germe entraîne un flux de diffusion volumique vers ce dernier. Ce flux est important au début mais diminue avec la consommation des ions ferreux. Au contraire, quelques instants après la germination, c'est la diffusion surfacique qui est la plus importante car l'excès est entretenu par la réaction chimique qui consomme l'oxygène en surface. Dans un premier temps, suite à la germination, la source importante étant la diffusion à travers le volume, le germe va croître par incorporation de fer métallique par le dessous. Le germe prend alors la forme d'une aiguille (ou whisker). Ensuite, le flux de diffusion volumique diminuant, la diffusion surfacique devient prépondérante et le fer est alors incorporé sur les côtés du germe provoquant un évasement de sa base. Le résultat final est donc un germe en forme de cône entouré d'une couche de fer dense recouvrant la wüstite. La hauteur du germe est fonction de la vitesse de passage d'une diffusion volumique importante à une diffusion surfacique prépondérante. Ce mécanisme est en accord avec les observations de El Moujahid et coll.[21] selon lesquelles la croissance du germe commence par l'apparition de la partie en forme d'aiguille puis celle de la base conique et enfin celle de la couche de fer qui se développe autour.

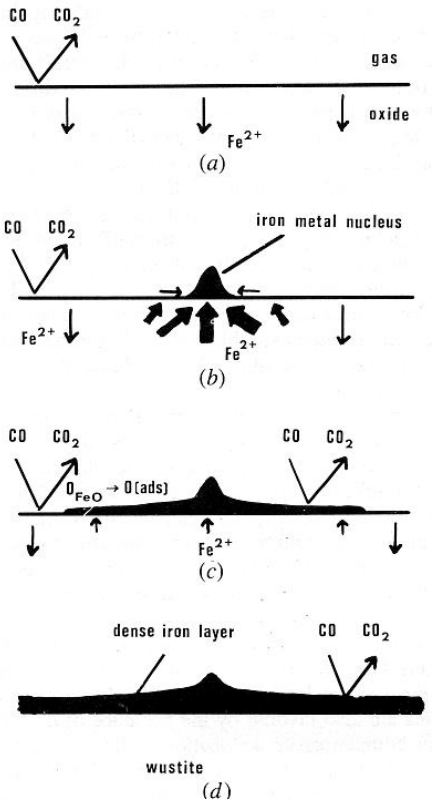


Figure 20 : Représentation schématique des étapes de germination et de croissance du fer[17].

Figure 20: Schematic representation of the iron nucleation and growth step[17].

Le flux de diffusion au travers du volume de la wüstite peut être affecté par la présence de joints de grains ou de dislocations qui apportent autant de chemins préférentiels pour la diffusion du fer. Le volume de wüstite participant à la croissance du germe est alors plus important, favorisant la création de whiskers. Les dislocations peuvent se former par exemple lors du broyage des échantillons ou lors des réductions antérieures avec les passages hématite/magnétite et magnétite/wüstite.

Jusqu'ici, les mécanismes qui ont été décrits permettent la compréhension de la formation des morphologies de types B et C, ainsi que celle des whiskers. Il reste à présenter le mécanisme d'obtention de la morphologie de type A.

Une première explication est celle de St John et coll. Suite à la formation de la couche dense, lorsque l'atmosphère est suffisamment réductrice, il semble que le fer subisse une réaction de décomposition entraînant la formation d'irrégularités en forme de volcans comme on peut le voir sur la Figure 21. L'image de droite montre que le trou situé au milieu mène directement au réseau de pores qui se développe en dessous, prouvant que l'apparition de ces « volcans » est liée à celle des pores.

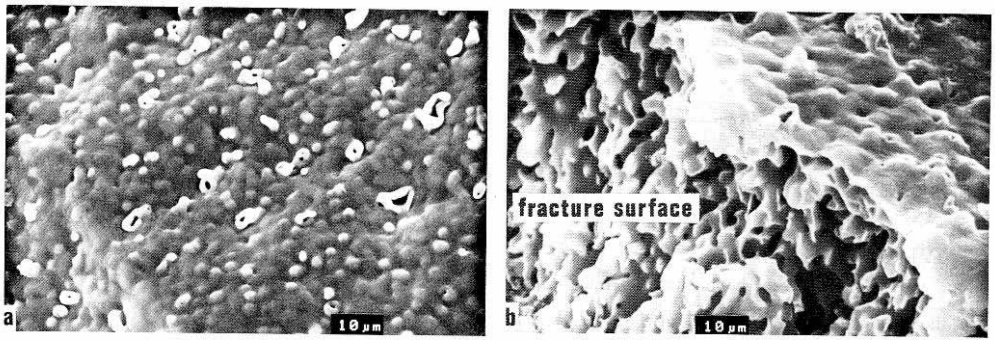


Figure 21 : Images MEB de la surface de la couche de fer après décomposition[22].

Figure 21: SEM photographs of the iron layer surface after decomposition[22].

Le mécanisme proposé par St John et coll. pour expliquer ce phénomène est schématisé par la Figure 22 (dans le cas de la réduction par CO). L'hydrogène adsorbé est dissous et diffuse à travers la couche de fer jusqu'à l'interface avec la wüstite. Là il est désorbé et il réagit avec l'oxygène du réseau ce qui forme une bulle de gaz. La pression monte dans la bulle et la couche de fer se déchire.

Ces résultats sur la formation de la structure de type A selon St John et coll.[16,17,22] ne sont pas en accord avec les observations faites par d'autres auteurs. En effet, dans plusieurs publications[21,24-27], la formation du fer poreux est attribuée à la formation de germes poreux, ces germes sont observés dans un domaine (Figure 23) correspondant relativement bien à celui d'obtention de fer poreux de St John et coll.[16], les quelques différences pouvant être, selon les auteurs attribuées au mode de préparation des échantillons. Les germes poreux s'étendent ensuite jusqu'à se rejoindre et former une couche sur toute la wüstite.

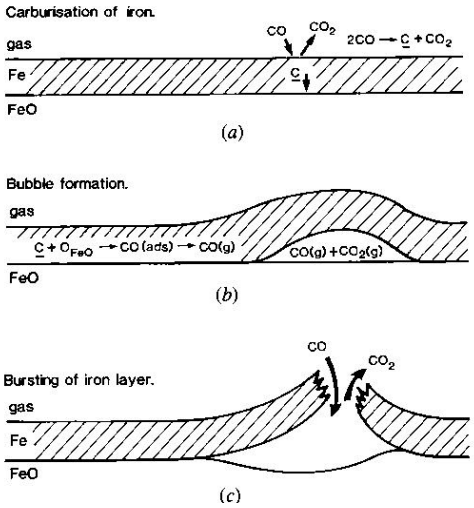


Figure 22 : Représentation schématique du mécanisme de brisure de la couche de fer dense[22].

Figure 22: Schematic representation of the dense iron layer breakage mechanism[22].

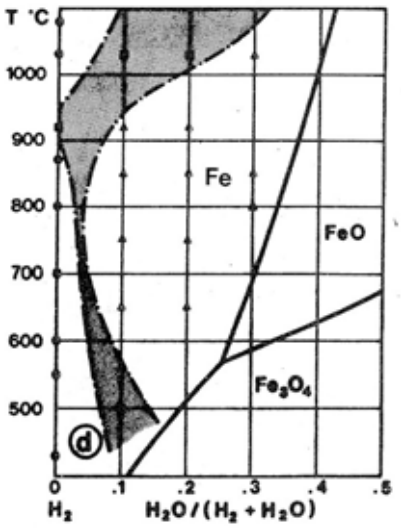


Figure 23 : Domaines d'obtention des deux types de germes. Triangles : dense, cercles : poreux, carrés : mélangés. La zone grisée regroupe les carrés[21].

Figure 23: Domains of formation of the two types of nuclei. Triangles : dense, circles : porous, squares : mixed. The gray area gathers the squares[21].

I.3.2.d. Phénomène de collage

Le phénomène de collage (« sticking » en anglais) est connu comme pouvant perturber grandement les opérations de réduction directe, que ce soit dans les procédés en four à cuve (Midrex, HYL) ou dans ceux à lit fluidisé (FINMET). Il se manifeste par une adhésion plus ou moins forte des particules solides entre elles. Son occurrence gêne ou bloque l'écoulement de la charge dans les réacteurs à cuve ou peut conduire, dans les lits fluidisés à une défluidisation complète. Son mécanisme n'est toutefois pas complètement compris. Il semble n'intervenir qu'en fin de réduction, une fois la phase fer présente. Il est favorisé par les hautes températures et, peut être, par les fortes teneurs en hydrogène du mélange réducteur CO-H_2.

Ce dernier effet, souvent avancé par les opérateurs de fours à cuve employant du gaz naturel reformé, ne fait cependant pas l'unanimité. Ainsi, Gudenau et coll.[28], dans une étude relative au procédé Circored (lit fluidisé sous H_2 pur), estiment au contraire que l'emploi d'hydrogène pur réduit les risques de collage. Ces auteurs distinguent trois types de collage :

- Dans des conditions opératoires rendant la réaction chimique limitante par rapport aux étapes de diffusion, le dépôt de fer se fait sous la forme de whiskers qui tendent à s'agglomérer au fur et à mesure que la réduction progresse, formant ainsi une structure unique.
- A haute température et pour des vitesses de réduction élevées, le fer nouvellement formé a tendance à former des surfaces plus petites. Pour cela, les grains de minerais se rejoignent et se collent les uns aux autres par un processus de frittage.

- A des températures élevées peuvent se former des phases liquides composées de wüstite et de gangue. La présence de cette dernière provoque la formation d'eutectiques ayant une température de fusion plus faible que celle de la wüstite seule. Ces phases liquides auraient ensuite tendance à favoriser le collage.

Une autre étude très intéressante consacrée au phénomène de collage en liaison avec la défluidisation dans le cas du procédé FINMET est celle qu'on conduite Gransden et coll.[23]. Ces auteurs ont montré que le phénomène est lié à l'apparition des whiskers à la surface de la couche de fer. Dans un premier temps, ils ont observé l'évolution du degré de fluidisation du lit en fonction de l'avancement de la réaction pour différentes températures (Figure 24). Trois comportements différents sont relevés selon la température de mise en œuvre :

Pour des températures inférieures à 710 °C (courbe I), le taux de fluidisation décroît lentement avec l'avancement jusqu'à atteindre une valeur constante en fin de réaction.

Entre 710 et 740 °C (courbe II), après une chute soudaine du degré de fluidisation, le lit continue de se défluidiser mais de manière plus lente, jusqu'à atteindre la défluidisation complète quelques minutes plus tard.

Au dessus de 740 °C (courbe III), le lit se défluidise quasi instantanément, le léger artefact étant expliqué selon les auteurs par la géométrie du lit.

Au dessus de 710 °C, la défluidisation se produit à partir de 33 % de taux de réduction, cette valeur correspondant au début de la germination du fer.

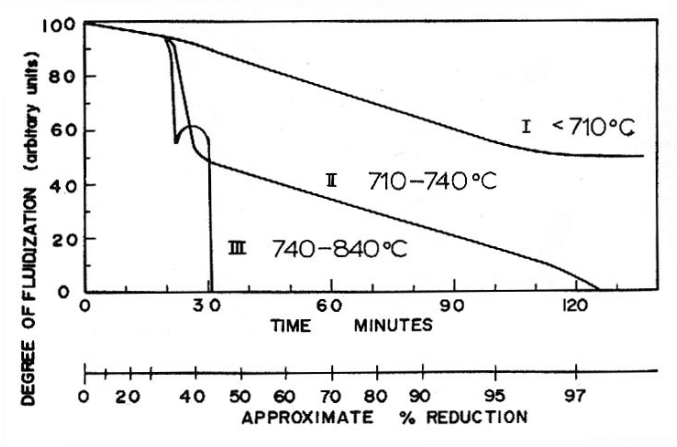


Figure 24 : Evolution du degré de fluidisation du lit en fonction du temps pour différentes températures[23].

Figure 24: Evolution of the bed fluidisation degree as a function of time for different temperatures[23].

Les auteurs ont examiné au MEB l'évolution des échantillons. Dans un premier temps, ils ont observé qu'à toutes les températures, le début de la réaction amène la transformation de l'hématite en wüstite poreuse, les pores devenant de moins en moins nombreux mais de plus

en plus gros à mesure que la température augmente. Pour une température de réduction inférieure à 710 °C, la suite de la réaction entraîne la germination du fer au sein de la phase de wüstite et non à l'interface externe solide/gaz comme le montrent les coupes d'échantillons de la Figure 25**.** La surface des particules reste longtemps constituée en majorité de wüstite. Ceci est probablement dû au fait que dans les conditions expérimentales de l'étude, la réaction chimique est lente en dessous de 710 °C ce qui laisse le temps au gaz réducteur de pénétrer dans les pores de la wüstite.

Pour les températures supérieures à 710 °C, les observations montrent que le fer apparaît en priorité à la surface des particules, les germes croissant vers l'extérieur sous la forme de whiskers (Figure 26). Une fois la surface extérieure recouverte, c'est la surface des pores qui est réduite et finalement, la suite de la réaction s'effectue de manière topochimique (Figure 27).

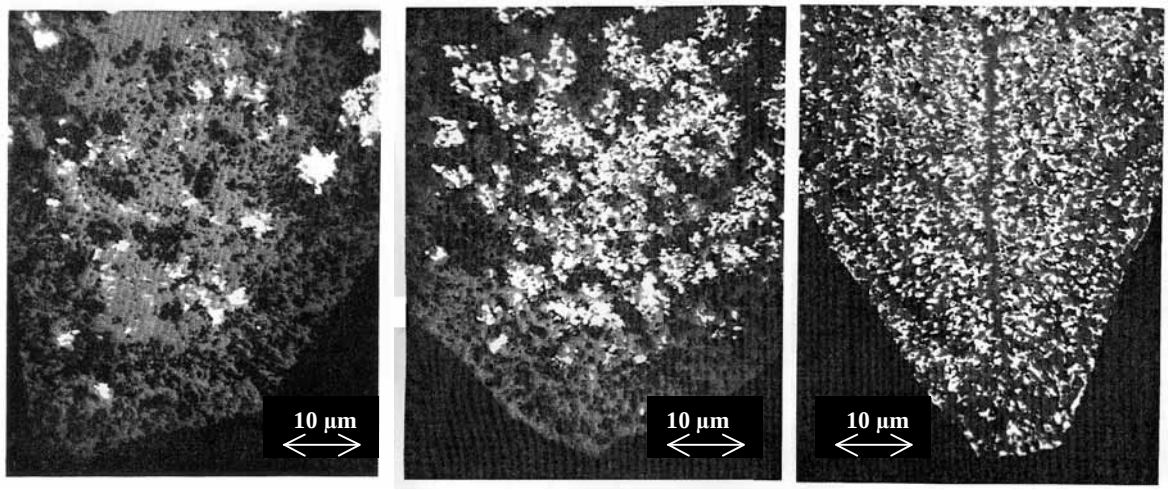


Figure 25 : Evolution de la réaction pour une température inférieure à 710 °C[23].
Le fer apparaît en blanc.

Figure 25: Reaction evolution for a temperature lower than 710 °C[23].
Iron appears in white.

La concordance des températures d'apparition des nodules et du collage suggère que les deux phénomènes sont liés. De plus, les nodules apparaissent à partir de 33 % de taux de réduction, comme la défluidisation. Enfin, les observations au microscope d'échantillons collés montrent que les particules sont souvent reliées par des ponts entre les nodules.

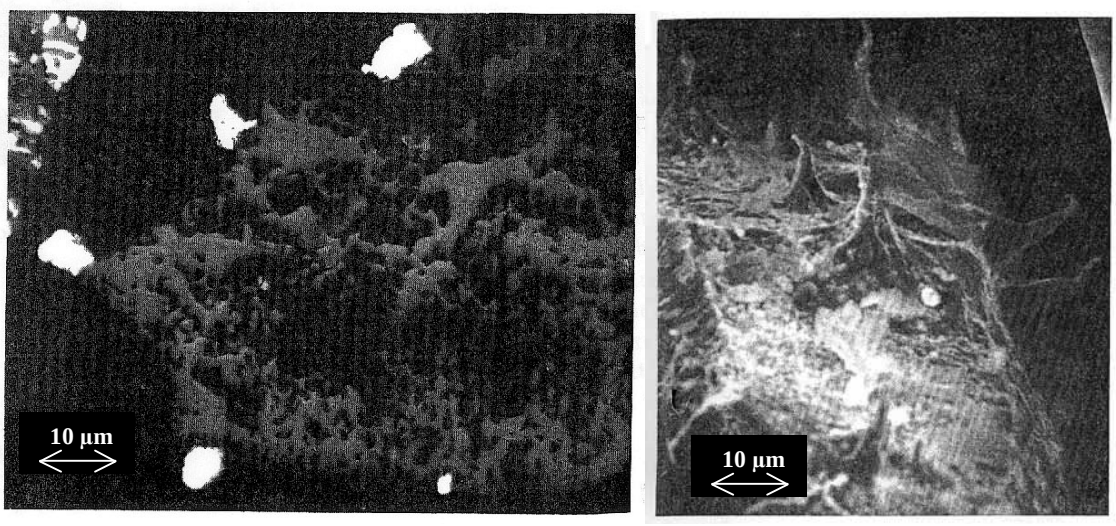


Figure 26 : Formation de nodules de fer vers l'extérieur[23].

Figure 26: Iron nodules formation toward the exterior[23].

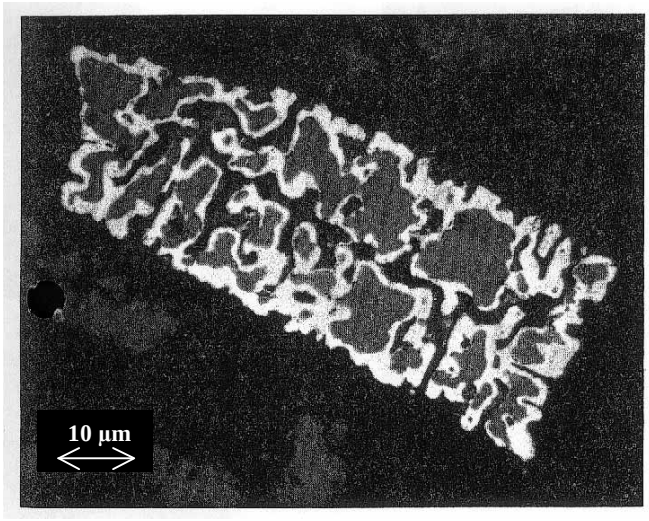


Figure 27 : Evolution topochimique de la réaction[23].

Figure 27: Topochemical evolution of the reaction[23].

Concernant le mécanisme de la défluidisation, suite à des observations au travers d'un hublot, il semblerait qu'il y ait compétition entre la force de collage et la vitesse du gaz, le lit se défluidisant lorsque la première l'emporte sur la deuxième. En effet, une fois le lit défluidisé, une augmentation de la vitesse de passage du gaz le refluidise pendant un instant, le temps que la réaction se poursuive et que le collage s'accentue suffisamment pour l'emporter de nouveau. La germination des nodules est expliquée suivant le mécanisme de Wagner.

Dans une autre étude de 1974[19], les mêmes auteurs observent l'influence de certains revêtements sur le comportement du lit. Leurs conclusions sont que seule la silice permet d'effectuer la réaction sans défluidisation jusqu'à 840 °C.

Hayashi et Iguchi[29] ont étudié en 1992 la réduction en lit fluidisé de plusieurs types de minerais d'hématite différents. Ils arrivent à la conclusion que la présence d'une forte teneur (> 2 % massique) en alumine (Al_2O_3) permet de diminuer le collage des particules à 900 °C. Par ailleurs, ces auteurs indiquent que l'ajout de sulfure d'hydrogène dans le gaz réducteur en quantité suffisante pour entraîner la formation de FeS en surface autorise une réduction pratiquement totalement sans collage avec des minerais à plus faible teneur en alumine (< 1,3 % massique).

I.4. Comparaison avec la réduction par CO

La plupart des caractéristiques de la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène sont semblables à celles de la réduction au monoxyde de carbone. Compte tenu de l'importance économique du haut fourneau, cette dernière réaction a été encore davantage étudiée que celle par H_2 et il n'est pas dans notre propos d'en faire ici la revue. Un exemple de travail intéressant sur le sujet est celui de Towhidi et coll.[30] qui ont réalisé une étude de la réduction par l'hydrogène ainsi que par des mélanges H_2/CO sur des boulettes d'hématite commerciales. Les principales différences à signaler sont que la réaction à l'hydrogène est globalement endothermique, thermodynamiquement plus favorable au dessus de 800 °C et avec des cinétiques bien plus rapides. Le facteur multiplicatif varie, selon les conditions opératoires, les solides et les sources bibliographiques, typiquement de 2 à 10. Pour Towhidi et coll.[30], il est de 10, comme le montre la Figure 28 où l'on voit également l'évolution de ce facteur en fonction de la composition du gaz réducteur.

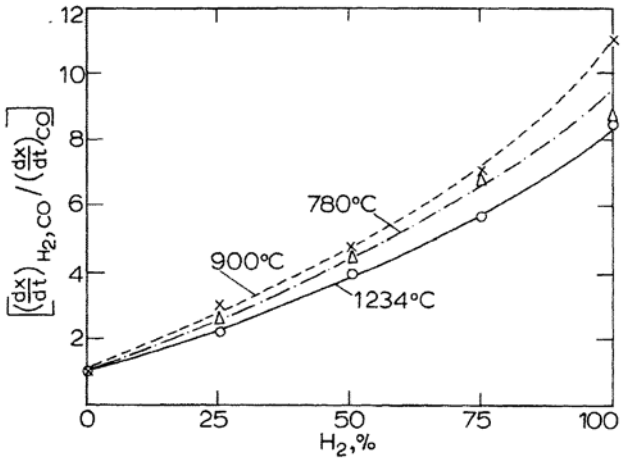


Figure 28 : Rapport des vitesses de réduction par un mélange H_2/CO et par CO seul en fonction de la teneur en hydrogène du gaz et à différentes températures[30].

Figure 28: Ratio between reduction rates with a H_2/CO mixtures and pure CO as a function of the hydrogen content and for different temperatures[30].

Une autre différence entre la réduction à l'hydrogène et celle au monoxyde de carbone est l'apparition d'un dépôt de carbone pour des expériences menées à basses températures.

Towhidi et coll.[30] remarquent que ce phénomène est de plus en plus important lorsque la teneur en CO augmente dans le gaz. De plus, il apparaît essentiellement après 50 % de conversion du fait que l'existence de fer métal accélère ce processus. Le dépôt de carbone entraîne une diminution significative de la conversion lorsqu'il apparaît, comme le montre la Figure 29.

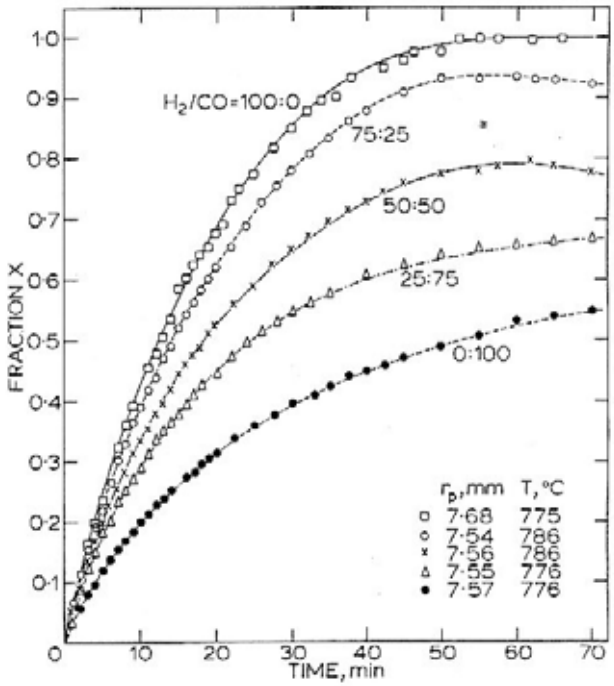


Figure 29 : Influence de la teneur en CO dans le gaz réducteur à 780 °C[30].

Figure 29: Influence of CO content in the reducing gas at 780 °C[30].

I.5. Conclusion

Cet état de l'art a permis de cerner les différents aspects de la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène. Deux caractéristiques principales de la réaction pouvant jouer un rôle très important dans la mise en œuvre industrielle ressortent de l'étude. La première est l'existence d'un ou deux ralentissements, suivant les sources, dans un domaine de température compris entre 700 et 950 °C et dans certaines conditions de tailles de particules. Leur origine est liée à deux phénomènes :

- d'une part à un changement de la morphologie de la couche de fer formée qui devient compacte et entraîne le passage d'un régime de diffusion gazeuse dans les pores à un régime de diffusion en phase solide des ions O^{2-}.
- d'autre part à la transformation allotropique du fer alpha en fer gamma.

L'autre caractéristique importante de la réaction est le phénomène de collage qui survient sous certaines conditions expérimentales, notamment à haute température. Il semble

dû à la germination et à la croissance du fer sous forme de whiskers à la surface des particules entraînant des contacts fer/fer entre les particules et la création de ponts entre celles-ci.

En dehors de ces effets un peu particuliers, les principaux résultats concernant la cinétique sont les suivants :

- Une augmentation de la température entraîne généralement une accélération de la réaction hormis les cas de ralentissements signalés en fin de réaction dans la zone 700-950 °C.
- Plus les particules sont petites, plus la réaction est rapide.
- Une faible teneur en eau dans le gaz réducteur peut, selon certains auteurs, ralentir considérablement la réaction.
- La morphologie de la phase fer formée est déterminante pour le déroulement de la fin de la réaction et donc pour le temps de conversion complète.
- Les étapes limitantes et les valeurs des constantes cinétiques varient grandement selon les solides employés et selon les auteurs.

II. Travail expérimental

Un premier travail expérimental, préalable à notre étude, avait été consacré au LSG2M à la réduction par l'hydrogène de poudres synthétiques d'oxydes de fer. Il s'agissait du mémoire CNAM d'O. Devisme, mentionné au chapitre bibliographique[14]. Nous avons ensuite décidé d'en entreprendre un second, en employant cette fois des boulettes de minerais de fer de nature industrielle. L'objectif était essentiellement de réaliser une campagne d'expériences de réduction afin de déterminer des lois cinétiques pouvant être utilisées ensuite dans le modèle. Des conditions de référence ont été déterminées et une étude portant sur l'influence de différents paramètres sur la cinétique de la réaction a été menée. Ce travail a, pour sa plus grande part, été réalisé par K. Lumsden[65] à l'occasion d'un stage de 6 mois que j'ai co-encadré avec F. Patisson, ainsi qu'avec B. Rouat pour la partie technique.

II.1. Dispositif expérimental

Les expériences de réduction ont été mises en œuvre au moyen d'une thermobalance SETARAM TAG 24. Sa particularité principale est de disposer de deux fours symétriques, un pour l'échantillon, l'autre dit de référence qui doit contenir un objet de même forme que l'échantillon mais dont la masse ne changera pas au cours du temps. Ce système permet de s'affranchir des effets liés à la poussée d'Archimède et aux forces de traînée qui peuvent perturber les mesures. Les deux fils de suspension, en platine, provenant chacun d'un four, sont attachés aux bras de la balance qui enregistre l'évolution de la différence de masse en fonction du temps. Le signal obtenu est ensuite envoyé et traité par un ordinateur. La Figure 30 montre un schéma de la thermobalance telle qu'elle a été utilisée lors des dernières expériences puisqu'on peut voir le système de contrôle de la teneur en vapeur d'eau, réalisé par B. Rouat, qui a été rajouté. La Figure 31 est une photographie de la balance et du dispositif de génération de vapeur.

On voit clairement sur la gauche les deux fours symétriques reliés à la tête de la balance. Toute la partie basse est recouverte de mousse isolante noire, ainsi que le tube reliant la balance au système d'alimentation en vapeur, de manière à éviter des problèmes de condensation dans les tuyaux. Sur la droite se trouve le système de génération de vapeur avec en haut à gauche le réservoir d'eau liquide, relié à l'arrivée en hydrogène qui se situe en haut à droite. Les deux flux sont mélangés et chauffés dans un vaporisateur, dit CEM (Controlled Evaporator Mixer), pour former le mélange de gaz réactif humide qui est ensuite envoyé au pied de la balance. L'humidité est fixée par le débit d'eau, entièrement vaporisée dans le CEM.

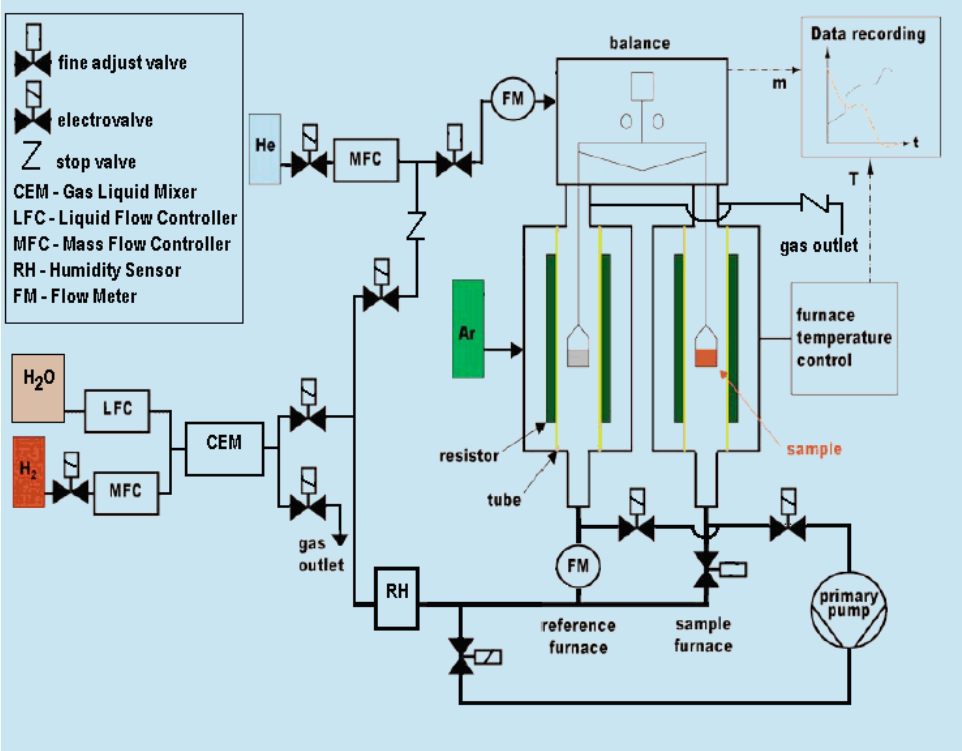


Figure 30 : Schéma du dispositif expérimental.

Figure 30: Scheme of the experimental device.

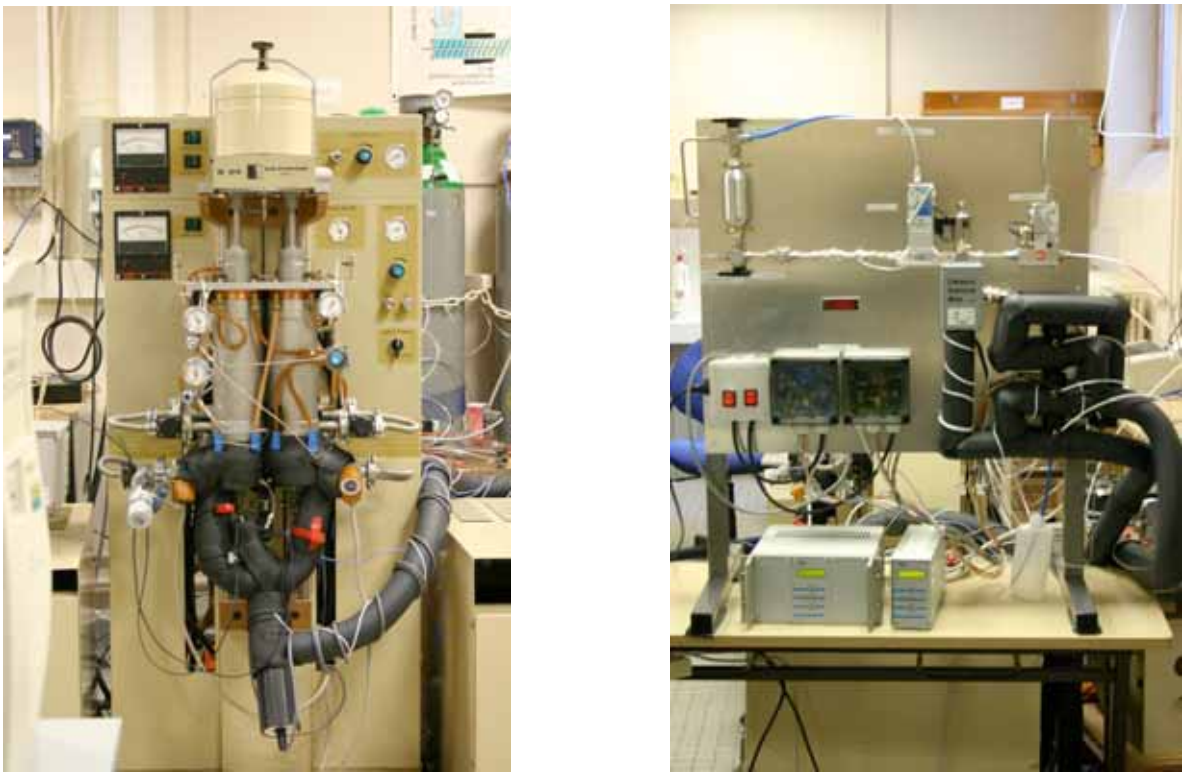


Figure 31 : Photographies de la thermobalance (gauche) et du système de génération d'eau (droite).

Figure 31: Photographs of the thermobalance (left) and the steam generator device (right).

II.2. Matières premières et conditions de référence

La charge ferrifère utilisée lors des expériences provenait de boulettes CVRD. Il s'agit de boulettes issues de minerai d'hématite fabriquées par la Companhia Valle do Rio Doce (Brésil) et mises à disposition par VAI, un de nos partenaires d'ULCOS. Leur diamètre était d'environ 1,2 cm pour un poids de 3,5 g. Les échantillons étaient constitués de 95,97 % d'hématite, de quelques impuretés sous forme d'oxydes (CaO, MgO, SiO_2, Al_2O_3, MnO) et de traces de certains composés (TiO, Na_2O, K_2O, P_2O_5 et SO_3). La composition exacte est donnée dans le Tableau 4.

Oxyde	Fe_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	MnO
Pourcentage massique	95,97	1,50	0,29	1,34	0,47	0,18

Oxyde	TiO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	LOI
Pourcentage massique	0,06	0,02	0,02	0,06	0,01	0,15

Tableau 4 : Composition des boulettes CVRD.

Table 4: CVRD pellet chemistry.

La balance TAG24 peut enregistrer une différence de masse maximale de 200 mg entre le début et la fin d'une expérience. La perte totale de masse attendue lors de la réduction de ces boulettes (28,9 %) excédait cette limite. Il n'était donc pas possible d'employer une boulette entière. Comme par ailleurs les interprétations sont plus faciles sur des formes géométriques simples, nous avons décidé de tailler des petits cubes, par polissage, à partir des boulettes. La masse typique des cubes utilisés était de 550-575 mg (masse maximale possible compte-tenu de la balance). Des cubes plus petits ont également été employés ponctuellement.

Pour chaque essai, un cube unique était suspendu dans le four grâce à un fil de platine enroulé autour. Ce système présentait l'avantage, par rapport à un creuset plein, de favoriser les transferts externes. La Figure 32 montre une boulette de départ et un cube final après polissage, enroulé dans le fil de platine.



Figure 32 : Photo d'une boulette CVRD de départ et d'un cube final.

Figure 32: CVRD pellet and cube-shaped sample.

La température de référence a été fixée à 800 °C, valeur représentative des températures rencontrées dans les procédés industriels de réduction directe en four à cuve. Le débit total de gaz a été pris égal au débit maximum d'hydrogène pouvant être délivré, de manière à pouvoir atteindre 100 % d'hydrogène dans le gaz. Ce débit était de 200 NmL/min. Un mélange 60 % hydrogène et 40 % hélium a été retenu, de manière à obtenir des durées de transformation compatibles avec la réalisation d'essais interrompus.

En résumé, les conditions de référence étaient donc :

- Température : 800 °C
- Débit d'hydrogène : 120 NmL/min
- Débit d'hélium : 80 NmL/min
- Masse du cube de départ : 550-575 mg

Au cours d'une expérience, l'échantillon était tout d'abord chauffé à la vitesse de 50 K min^{-1} sous balayage d'hélium jusqu'à la température voulue. Après 5 minutes de stabilisation, l'hydrogène était introduit et l'enregistrement de la perte de masse était lancé. A la fin de l'expérience, l'échantillon était refroidi sous hélium jusqu'à la température ambiante.

II.3. Expériences et résultats

II.3.1. Conditions de référence et reproductibilité

La Figure 33 présente les résultats des expériences 19 et 20 qui correspondent à deux essais dans les conditions de référence. Le temps 0 est celui de l'ouverture de la vanne hydrogène. La conversion est calculée à partir de la perte de masse comme valant 0 initialement et 1 quand l'échantillon est totalement réduit.

Il apparaît que ces deux courbes correspondant aux conditions de référence sont très semblables ce qui indique que les essais étaient bien reproductibles. Néanmoins, elles ne se superposent pas, montrant que lors des comparaisons avec des conditions différentes, il faudra prendre en compte le fait que de petites variations peuvent apparaître entre deux expériences identiques. Ceci peut venir par exemple de la variabilité en composition des échantillons de départ, ou également du fait que, dans l'expérience 20, le cube était un petit peu plus léger que dans l'expérience 19.

II.3.2. Observations au Microscope Electronique à Balayage

Les échantillons initiaux et finaux ont été observés au MEB afin de voir les changements de morphologie dus à la réaction. La Figure 34 montre les images de la surface externe des cubes obtenues.

Il apparaît que les échantillons de départs sont constitués de grains relativement irréguliers en taille et en forme, mais apparemment denses et assez lisses, avec des facettes plutôt plates. L'ordre de grandeur de taille de ces grains est de quelques dizaines de

micromètres. La porosité ne semble pas très élevée, des mesures par pycnométrie à l'hélium et à l'eau donnent une porosité de l'ordre de 10 %. Sur l'image du fer final, on peut voir que l'aspect a fortement changé puisque la surface a une forme « fondue » qui lui donne un air d'éponge. La porosité semble plus élevée. Sur d'autres photos à plus faibles grossissements, il apparaît que l'échantillon garde néanmoins son aspect macroscopique puisque les fissures qui pouvaient être présentes sur les échantillons de départ se retrouvent sur les cubes finaux.

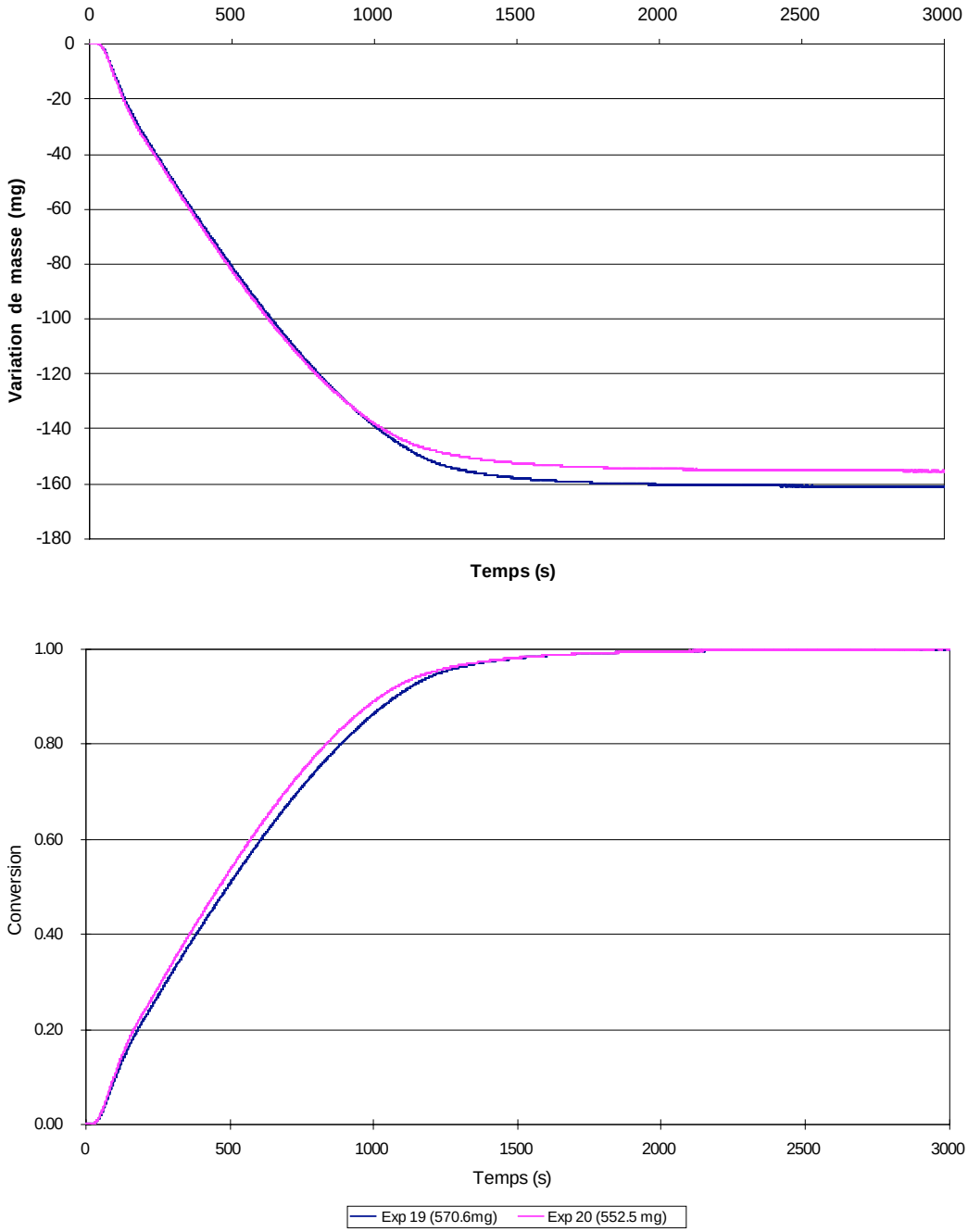


Figure 33 : Evolution de la masse (courbes brutes, en haut) et de la conversion (en bas) au cours du temps dans les conditions de référence.

Figure 33: Mass variation (raw curves) and conversion progress in the reference conditions.

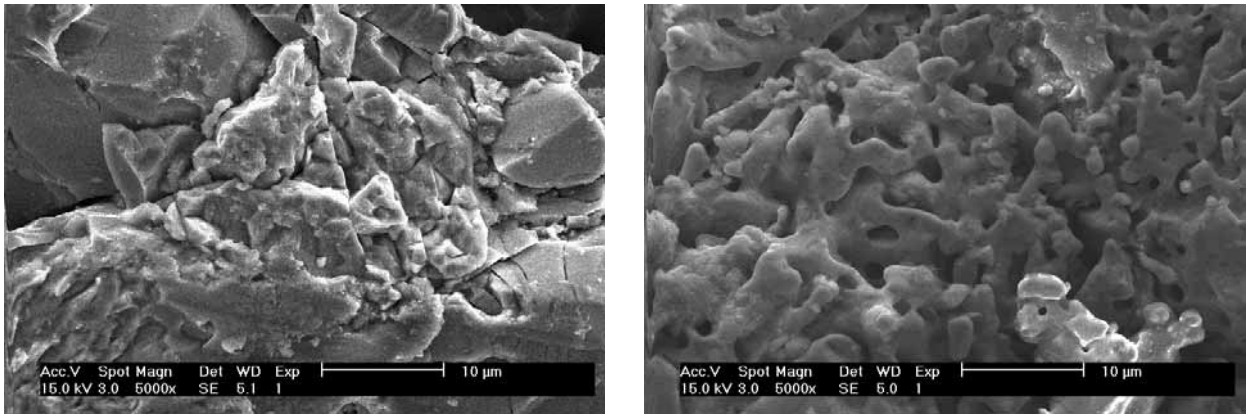


Figure 34 : Images MEB du cube de départ (gauche) et du fer final (droite).

Figure 34: SEM photographs of the initial cube (left) and final iron (right).

La Figure 35 est une image MEB en électrons rétrodiffusés (BSE en anglais) d'un cube après réduction, ce qui permet de mettre en valeur le contraste chimique, par opposition au contraste topographique obtenu sur les images précédentes.

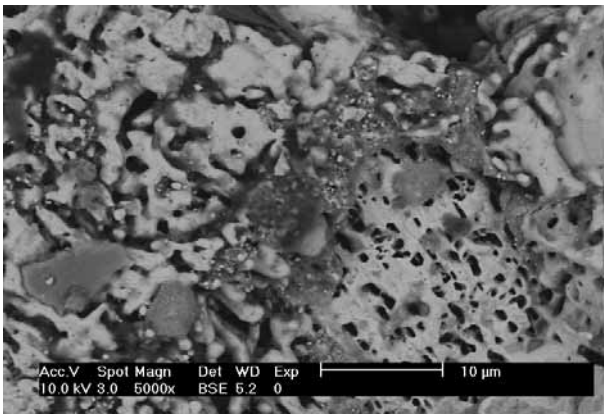


Figure 35 : Image MEB BSE du fer final.

Figure 35: BSE SEM photographs of the final iron.

Il apparaît clairement des zones claires et sombres dont l'analyse chimique a été réalisée par analyse dispersive en énergie du rayonnement X (EDX). Les spectres obtenus sont présentés sur les Figure 36 et Figure 37 avec l'identification de chacun des pics. La phase claire est essentiellement composée de fer puisque seuls des pics correspondant à l'oxygène et au fer sont détectés. La quantité d'oxygène est néanmoins très faible. Au contraire, la phase sombre semble constituée de toutes les impuretés présentes dans le minerai de départ. La quantité importante d'oxygène détectée dans la phase sombre montre que les impuretés sont restées sous forme d'oxydes au cours de la transformation. La gangue et l'hématite sont donc bien séparées dans les boulettes.

II.3.3. Influence de la taille de l'échantillon initial

Des expériences ont été menées en utilisant les conditions de référence mais en faisant varier le poids du cube initial. Les masses utilisées étaient 200, 400 et 550 mg environ, ce qui

correspond à des arêtes de cube de 3,5, 4,5 et 5 mm respectivement. Les courbes de réduction correspondantes sont présentées sur la Figure 38.

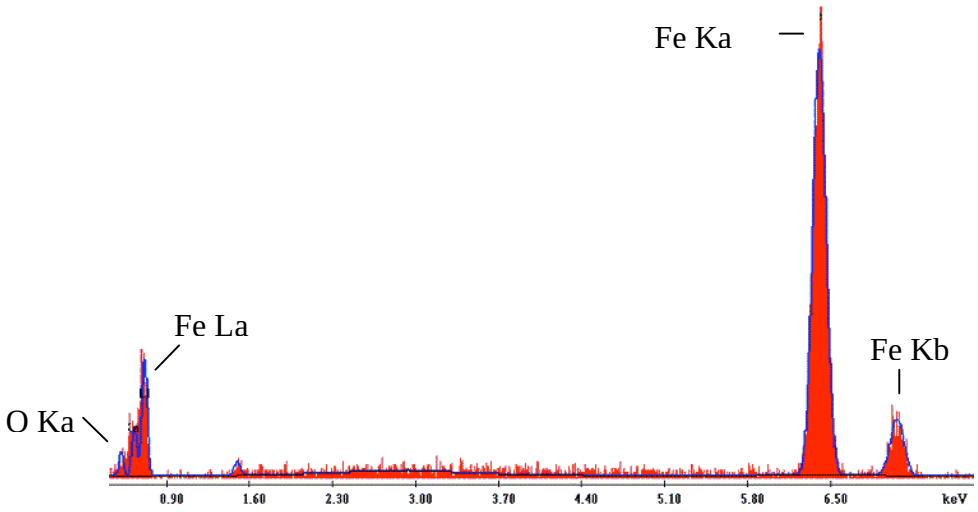


Figure 36 : Spectre EDX de la zone claire du fer final.

Figure 36: EDX spectrum of the light area of the final iron.

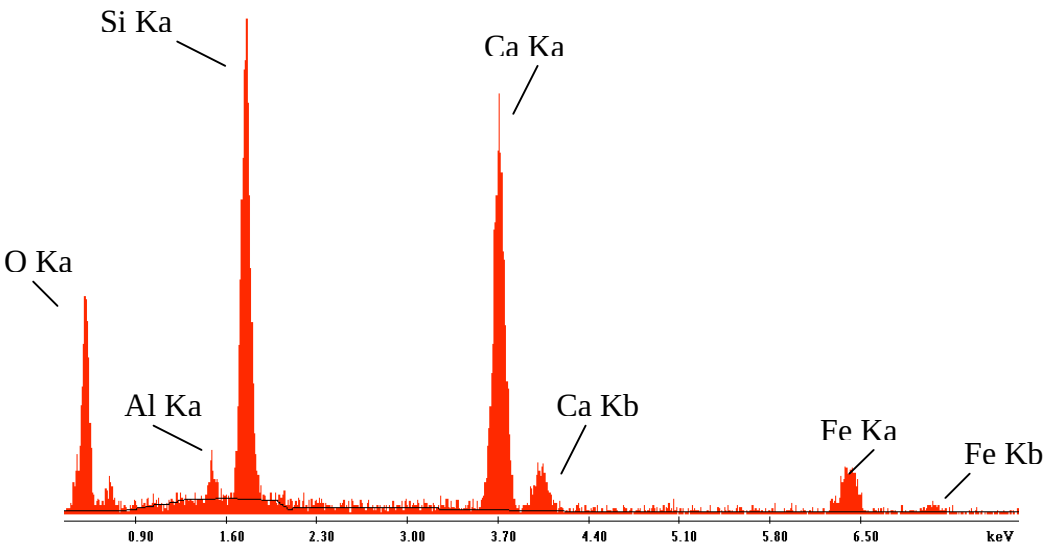


Figure 37 : Spectre EDX de la zone sombre du fer final.

Figure 37: EDX spectrum of the dark area of the final iron.

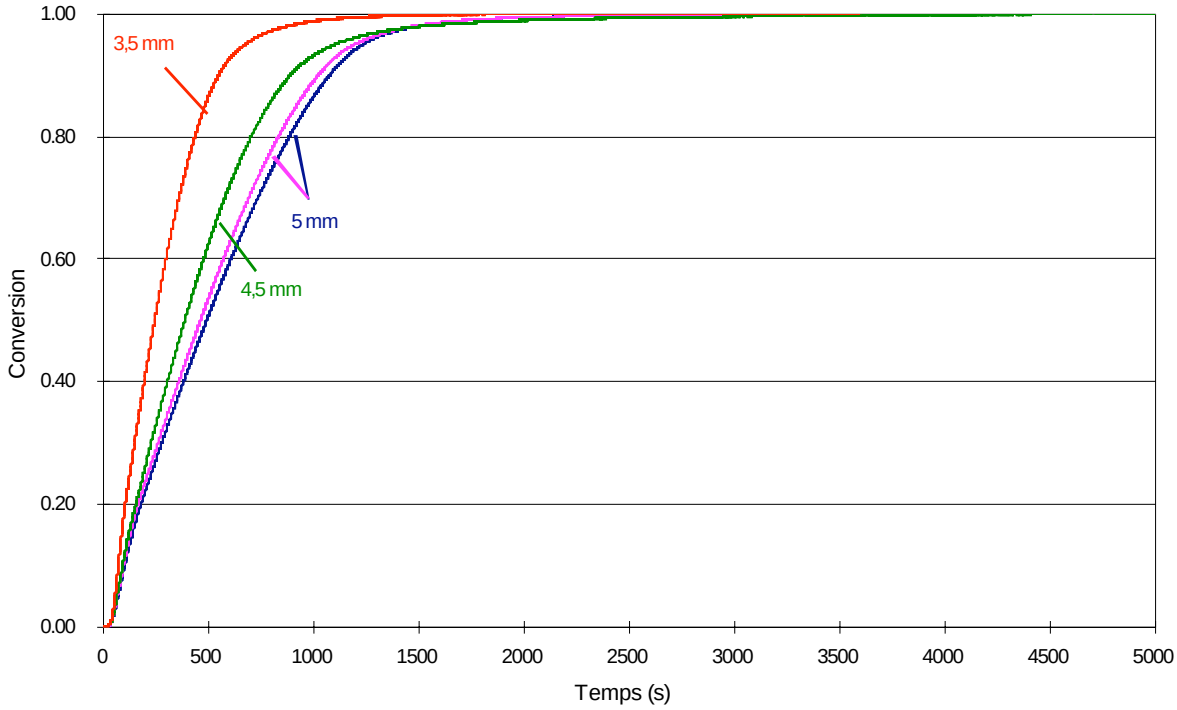


Figure 38 : Courbes de réduction pour différentes tailles de cubes.

Figure 38: Reduction curves for different sizes of cubes.

On voit clairement que réduire la taille de l'échantillon de départ entraîne une diminution du temps total de réduction, mais également une accélération de la vitesse à toutes les étapes de la transformation.

II.3.4. Influence de la température

Lors de ces expériences, les échantillons ont été soumis aux conditions de référence, sauf pour la température que l'on a fait varier entre 500 et 990 °C. Pour les rendre plus lisibles, les résultats ont été séparés en deux graphiques, l'un pour les températures inférieures à 800 °C et l'autre pour celles supérieures à 800 °C.

En dessous de 800 °C (Figure 39), il apparaît tout d'abord qu'augmenter la température entraîne une augmentation globale de la vitesse de la réaction et une diminution du temps total de transformation. Ensuite, on peut remarquer l'originalité de la courbe à 500 °C qui est concave au début de la transformation alors que les autres sont convexes. Ceci est dû probablement à l'absence des passages magnétite/wüstite et wüstite/fer à cette température puisque la wüstite n'est pas stable et pourrait aussi expliquer le fait que la réaction semble se passer plus rapidement dans les derniers pourcents de conversion à 500 °C qu'à 600 et 700 °C. Enfin, la courbe 700 °C semble ne pas suivre la tendance générale puisqu'à cette température la fin de la réaction est plus lente qu'à 600 °C. Les expériences à 600 et 700 °C ont été répétées et les mêmes résultats ont été obtenus.

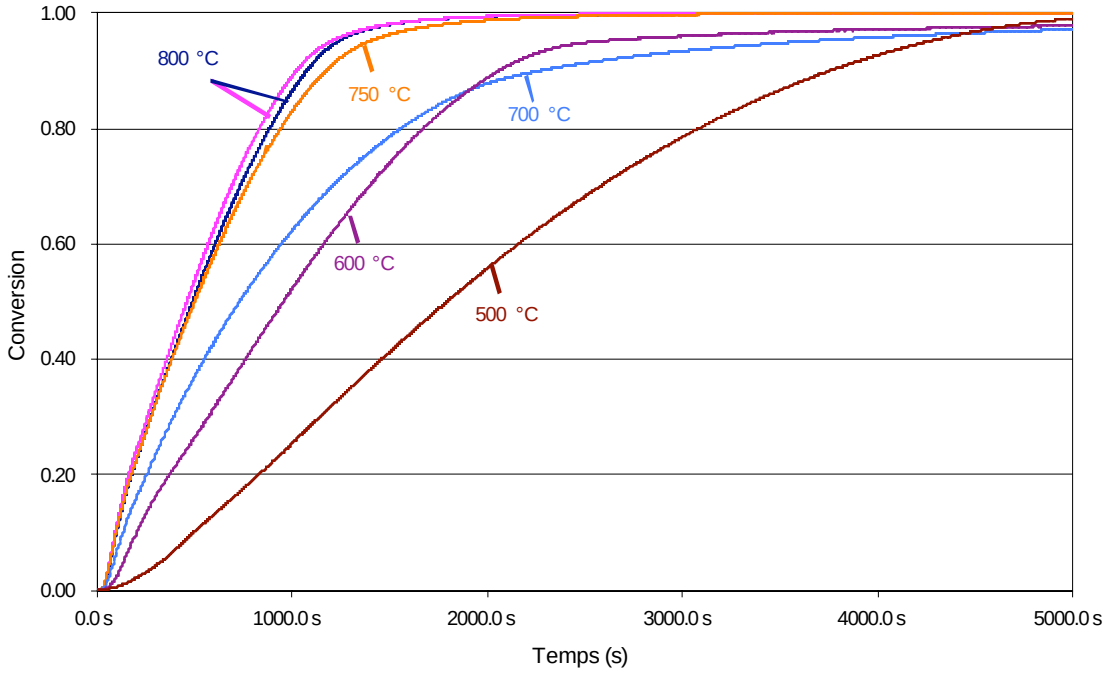


Figure 39 : Courbes de réduction pour différentes températures inférieures à 800 °C.

Figure 39: Reduction curves for different temperatures below 800 °C.

Au dessus de 800 °C (Figure 40), alors que l'on pouvait s'attendre à la même tendance générale que précédemment, c'est l'effet inverse qui est observé. Il apparaît qu'accroître la température au-delà de 800 °C entraîne un allongement du temps total de transformation. Plus précisément, une augmentation de la température accélère la réaction dans les premiers instants mais le ralentissement dans la dernière partie est suffisamment important pour que le temps de conversion complète soit plus faible. Ce ralentissement se produit de plus en plus tôt dans la transformation à mesure que la température de l'essai augmente.

Au final, il semble donc que la température de 800 °C, choisie comme référence, constitue une sorte de température optimale pour laquelle le temps de réduction complète est le plus bref.

A l'issue de ces expériences, les échantillons de fer obtenus ont été observés au MEB. La Figure 41 présente des photos de la surface de chacun des échantillons pour les températures de 600, 700, 800 et 990 °C.

Toutes ces photos ont été prises à grossissement égal. Il apparaît clairement que l'augmentation de la température entraîne un élargissement des pores et un grossissement des grains qui forment la structure du fer final. Ces résultats sont en accord avec ceux de Moukassi et al.[10] présentés dans le premier chapitre. Il n'y a cependant aucun signe qui pourrait expliquer le fait que la température de 800 °C soit un optimum au niveau de la durée totale de la réaction.

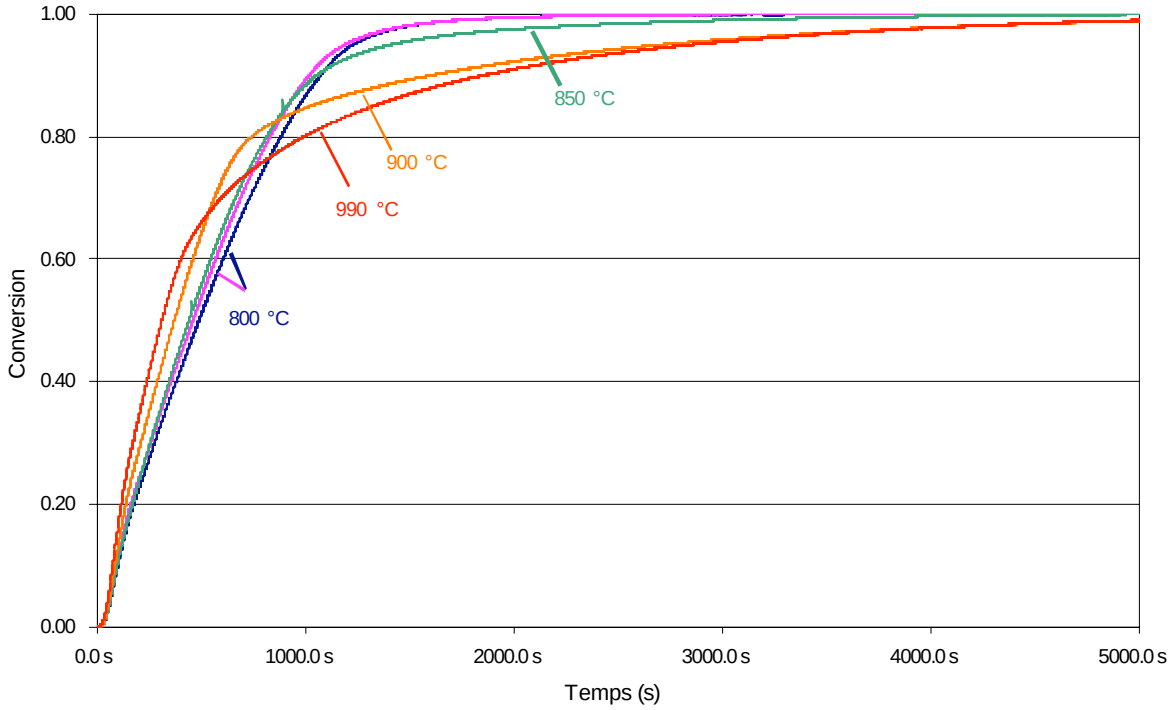


Figure 40 : Courbes de réduction pour différentes températures supérieures à 800 °C.

Figure 40: Reduction curves for different temperatures above 800 °C.

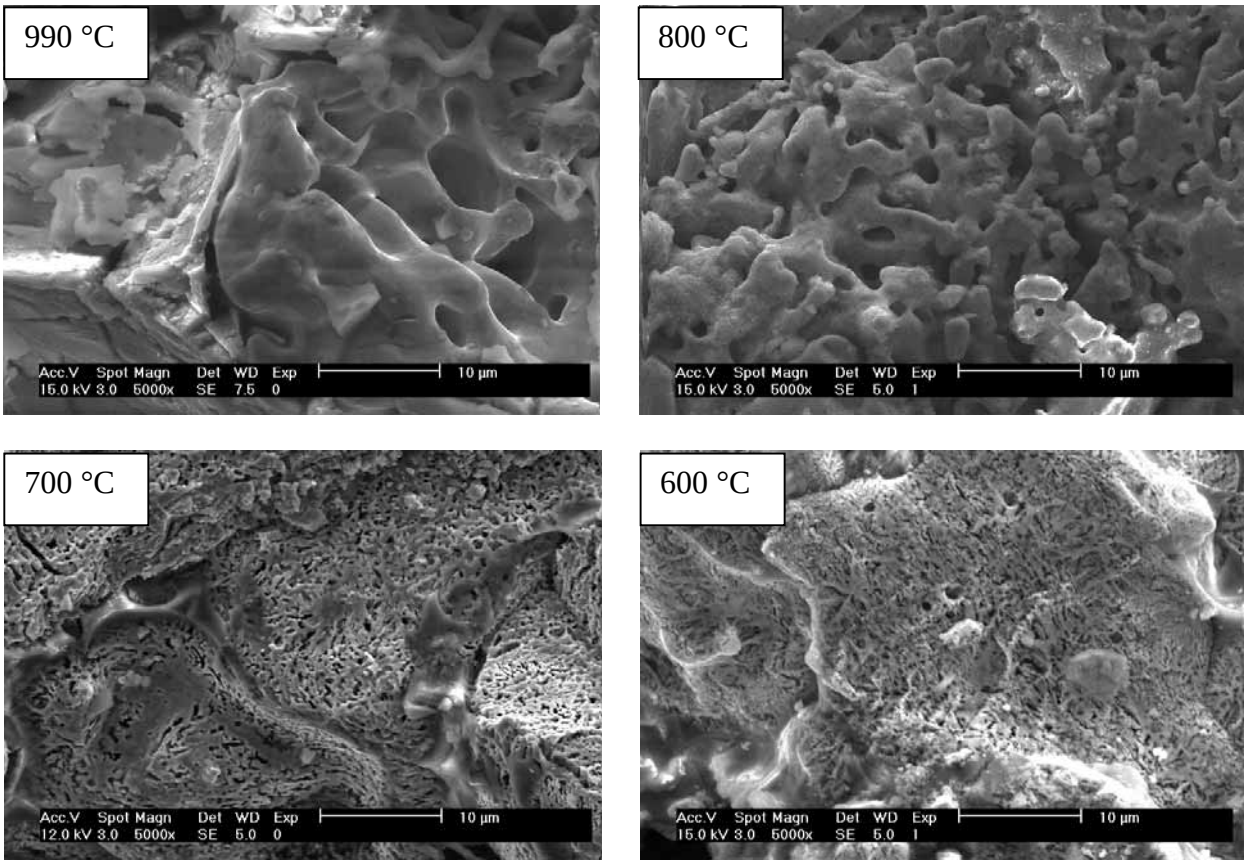


Figure 41 : Images MEB du fer final obtenu à différentes températures.

Figure 41: SEM photographs of the final iron obtained at different temperatures.

II.3.5. Influence de la teneur en hydrogène dans le gaz réducteur

Lors de cette série d'expériences, les échantillons ont été soumis à des conditions opératoires semblables à celles de référence, néanmoins le pourcentage d'hydrogène dans le gaz réducteur a été modifié tout en gardant un débit total de gaz identique. Les résultats sont présentés sur la Figure 42.

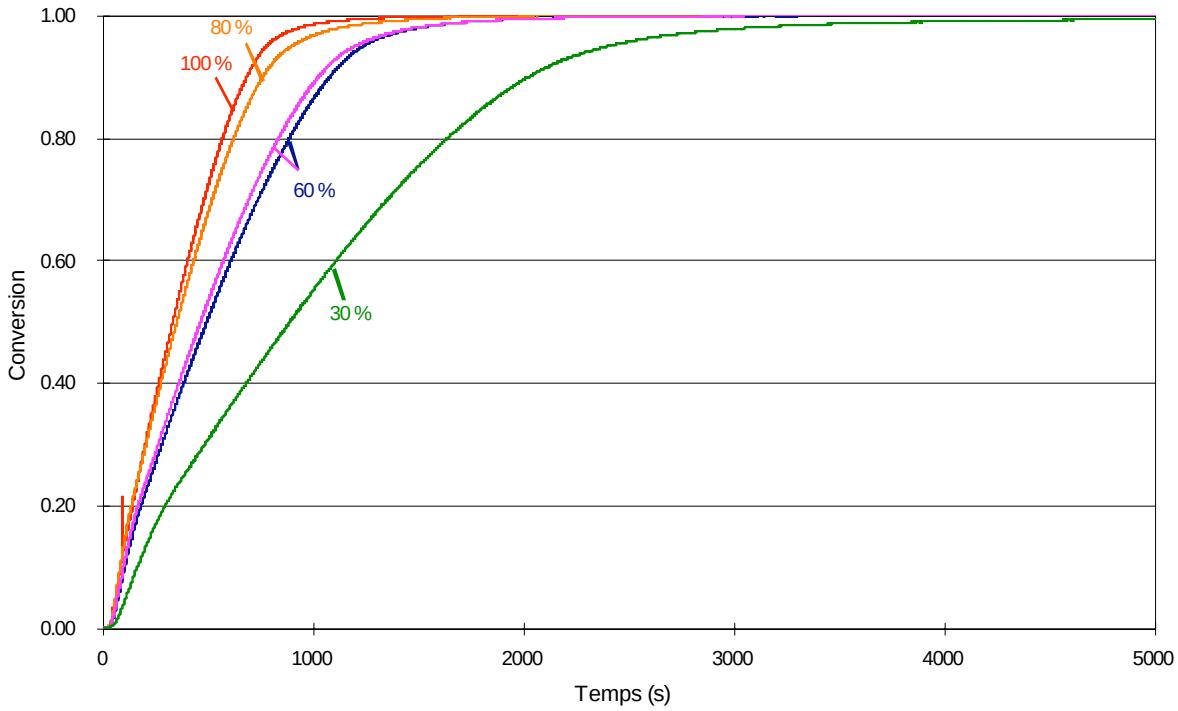


Figure 42 : Courbes de réduction pour différentes teneurs en hydrogène à 800 °C.

Figure 42: Reduction curves for different hydrogen contents at 800 °C.

Ces courbes montrent qu'une augmentation de la teneur en hydrogène entraîne systématiquement une réaction plus rapide à tous les stades de la transformation. La différence entre les réductions à 80 et 100 % est cependant moindre qu'entre 30 et 60 % ou entre 60 et 80 %.

La même série d'expériences a été réalisée à 600 °C (Figure 43). La même tendance que précédemment a été observée mais en plus, un net ralentissement de la réaction a été détecté dans les derniers pourcents de réduction, pour toutes les teneurs en hydrogène.

L'augmentation de la teneur en hydrogène dans le gaz réducteur entraînant une augmentation de la force motrice, il est normal que la réaction s'accélère.

Des observations au MEB des surfaces obtenues à 800 °C ont montré qu'une diminution de la teneur en hydrogène entraînait une légère diminution de la taille des pores.

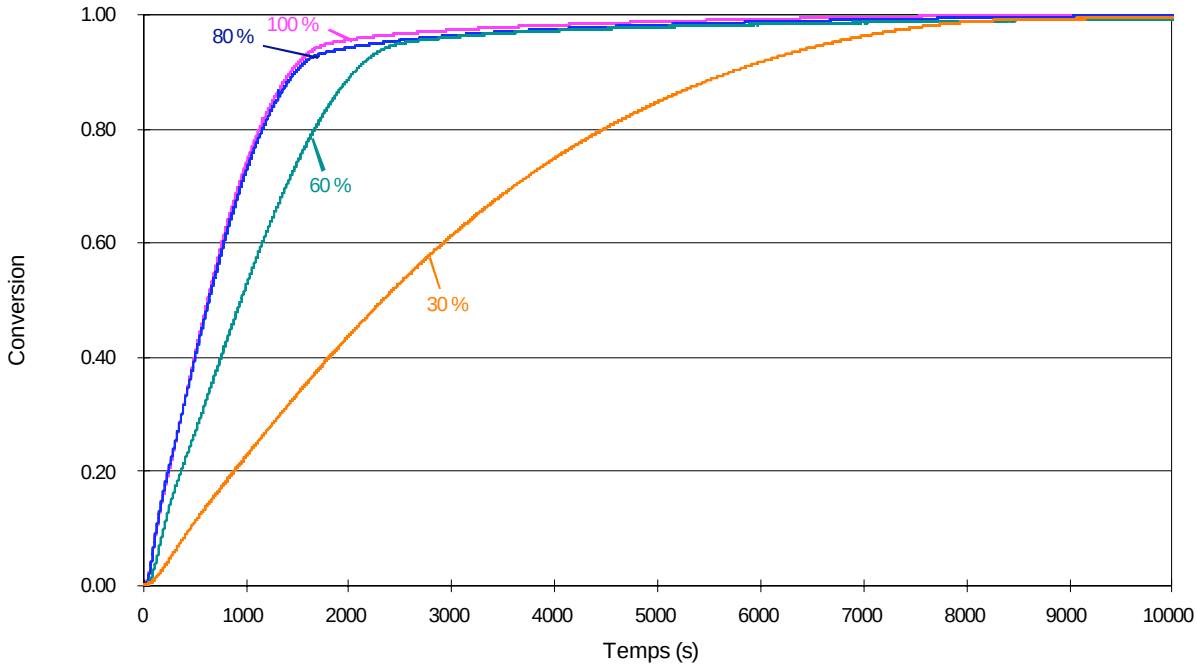


Figure 43 : Courbes de réduction pour différentes teneurs en hydrogène à 600 °C.

Figure 43: Reduction curves for different hydrogen contents at 600 °C.

II.3.6. Influence du débit total de gaz

Afin de vérifier l'influence du débit total de gaz et ainsi de s'assurer que les expériences n'étaient pas limitées par le transfert externe, les échantillons ont été soumis aux conditions de références mais en faisant varier le débit total de gaz. Les débits utilisés ont été 100 et 150 ml/min. Le pourcentage d'hydrogène a été gardé constant à 60 % pour tous les essais. La Figure 44 montre les résultats obtenus.

Il apparaît qu'il n'y a pas une grande différence entre les courbes à 200 et celle à 150 ml/min alors qu'au contraire, la réaction est bien plus lente avec un débit de 100 ml/min. Ceci montre qu'à 200 ml/min et à 800 °C, la réaction n'apparaît pas limitée par des résistances de transfert externe. Une observation au MEB des surfaces du fer final a révélé que changer le débit total de gaz ne changeait pas la morphologie obtenue.

II.3.7. Influence de la présence d'eau dans le gaz réducteur

De nombreuses références dans la littérature établissent une influence de la présence de vapeur d'eau dans le gaz réducteur sur la vitesse de réaction. L'effet semble être relativement important même si la quantité d'eau présente est très faible[10]. La présence d'eau à l'état de traces dans le gaz réducteur n'est cependant pas ce qui nous intéresse le plus puisque dans un four industriel de réduction directe la vapeur, produit de la réaction, est toujours présente autour des particules, à des concentrations notables, de l'ordre de quelques pourcents.

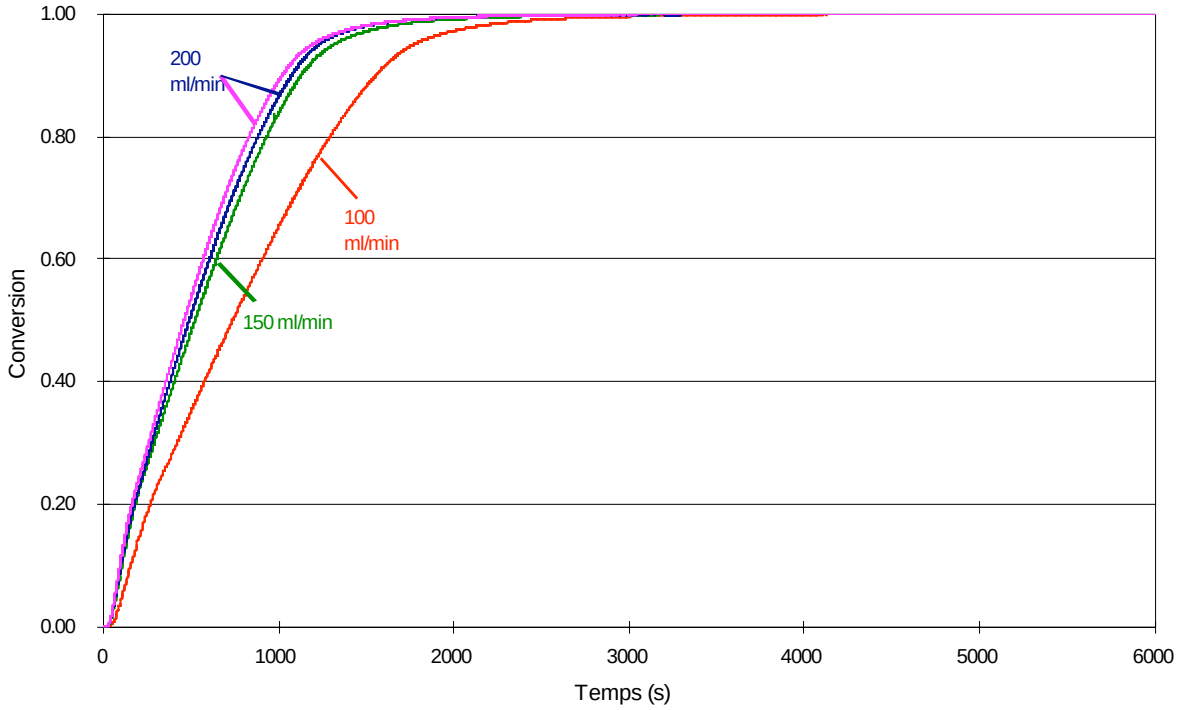


Figure 44 : Courbes de réduction pour différents débits totaux de gaz.

Figure 44: Reduction curves for different total gas flowrates.

Des échantillons ont été soumis à une réduction dans les conditions de référence, mais avec un ajout de vapeur au gaz réducteur. Les pourcentages molaires d'eau utilisés dans le mélange (H_2 + He + H_2O) ont été 1,5, 2,8 et 4 %, correspondant respectivement à des débits de 150, 275 et 400 mg/h d'eau. La Figure 45 montre les courbes expérimentales obtenues. Une nouvelle référence (Exp 69) a été utilisée dans cette partie, l'installation ayant été modifiée pour ajouter le générateur de vapeur d'eau. Elle correspond donc comme précédemment à 0 % d'eau dans le gaz réducteur.

Il apparaît que la tendance qui est observée est bien celle décrite par la littérature. Plus la quantité d'eau ajoutée est grande, plus la réaction est ralentie. Néanmoins, l'influence enregistrée pour les faibles pourcentages (1,5 et 2,8 %) de vapeur d'eau n'est pas aussi importante que celle qui était attendue. A l'inverse, la présence de 4 % d'eau provoque un ralentissement sensible.

Les mêmes expériences ont été répétées à 600 °C (Figure 46). Les résultats vont dans le même sens, mais l'influence de l'humidité est bien plus marquée.

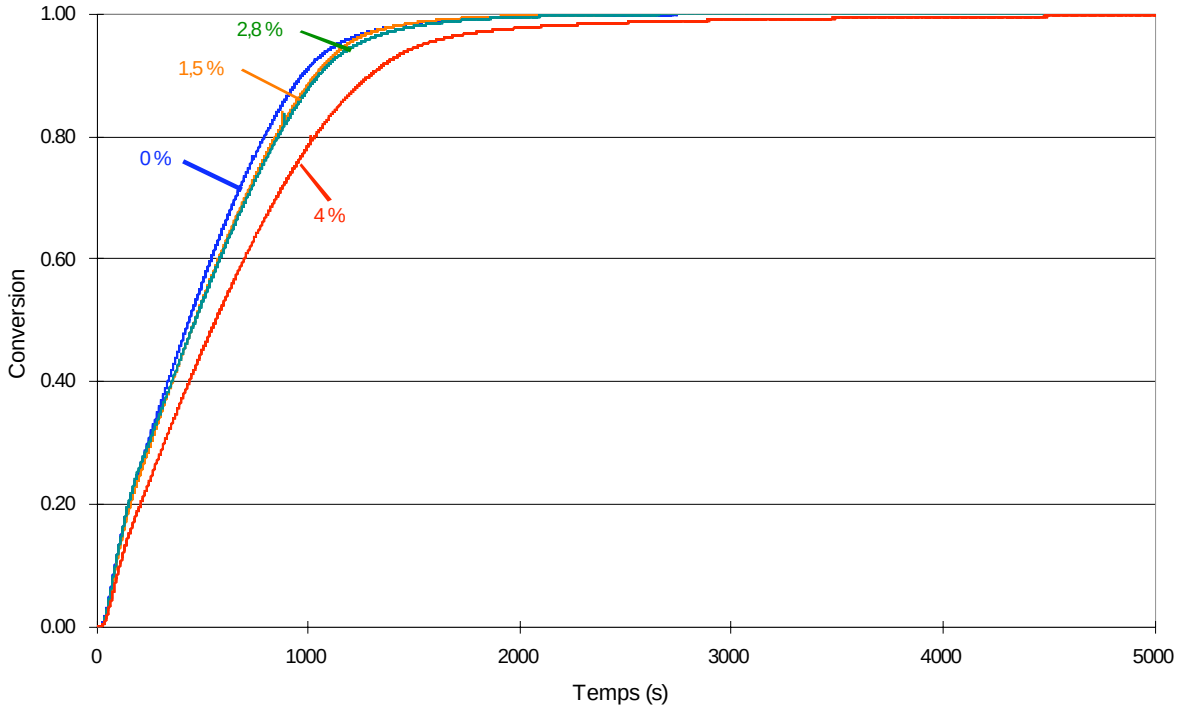


Figure 45 : Courbes de réduction pour différents titres en vapeur d'eau à 800 °C.

Figure 45: Reduction curves for different water vapour contents at 800 °C.

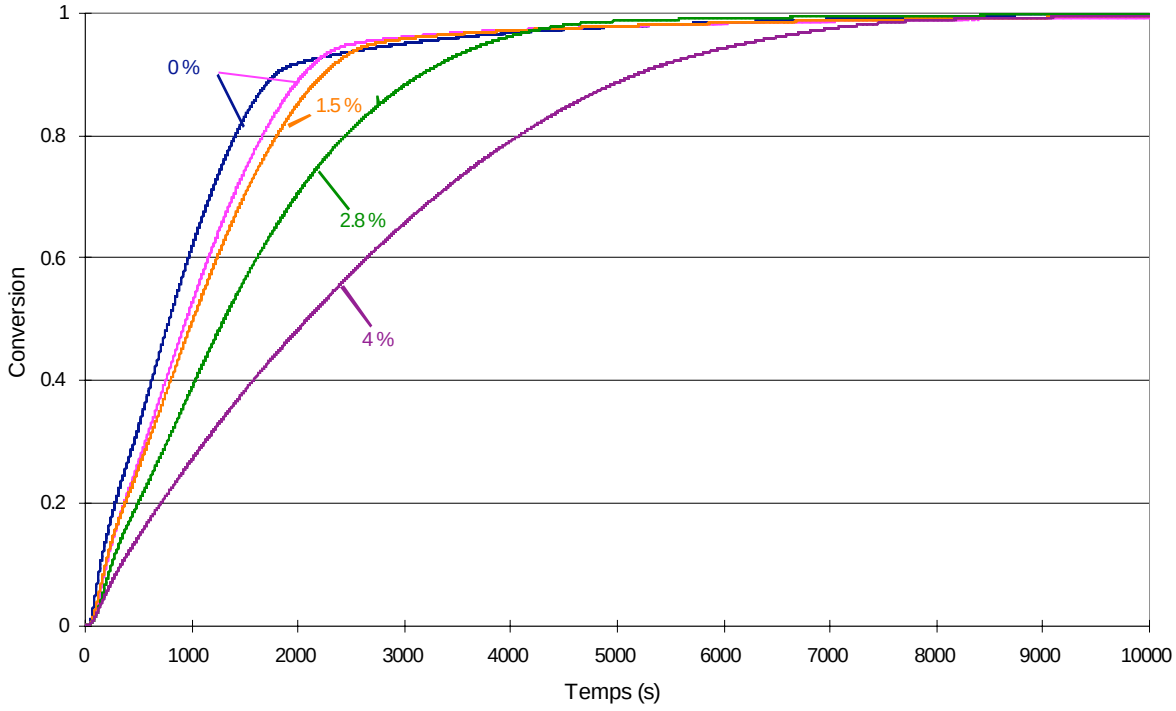


Figure 46 : Courbes de réduction pour différents titres en vapeur d'eau à 600 °C.

Figure 46: Reduction curves for different water vapour contents at 600 °C.

Des observations au MEB de la surface des échantillons ont été réalisées afin de déterminer si l'emploi d'un gaz humide entraînait un changement de la morphologie finale du fer formé. Les photos sont présentées sur la Figure 47.

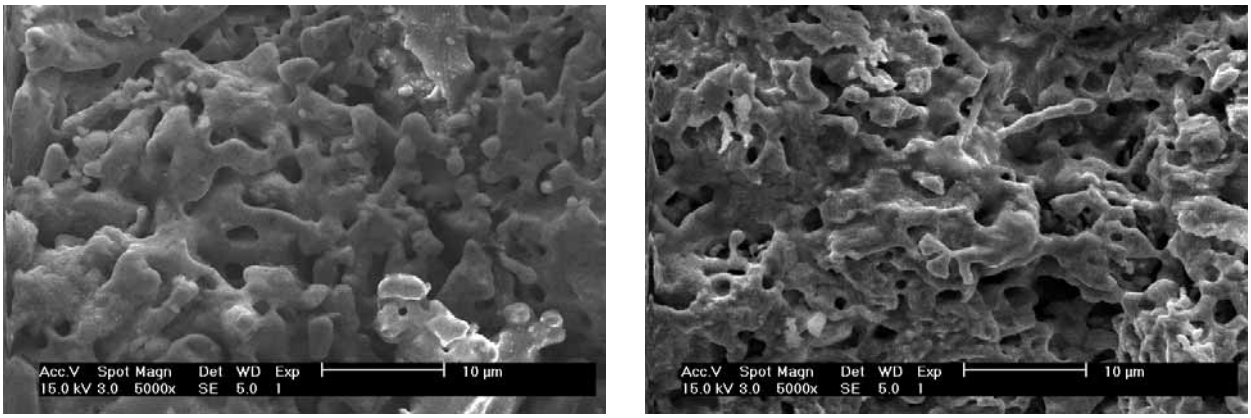


Figure 47 : Images MEB du fer final obtenu avec 0 % d'eau (gauche) et 4 % (droite).

Figure 47: SEM photographs of the iron obtained from reduction with 0 % water (left) and 4 % (right).

Il n'y a pas de changement morphologique notable entre une réduction faite sans eau et une autre réalisée avec presque 4 % d'humidité. Seule une légère diminution de la taille des pores pourrait être relevée, mais elle n'est pas suffisamment significative pour être attribuée de manière certaine à la présence de l'eau.

II.3.8. Essais interrompus

Afin de mieux comprendre les différentes étapes de la transformation du minerai en fer, une série d'essais interrompus a été réalisée. Ce travail a été inspiré par celui d'O. Devisme qui avait utilisé la même approche lors de son étude de la réduction d'une poudre d'hématite synthétique. Lors de ces expériences, l'alimentation en hydrogène a été interrompue à différents instants de la transformation, de manière à pouvoir effectuer des analyses sur des échantillons en cours de réaction. La Figure 48 illustre l'évolution de la conversion pour chacun des essais interrompus réalisés. Les traits verticaux signalent la fermeture de l'alimentation en hydrogène. Pour chaque courbe, la réaction continue un certain temps après la coupure. Cela correspond au temps nécessaire à l'évacuation par le flux d'hélium de l'hydrogène accumulé dans le four.

Les deux premiers essais interrompus, à 40 et 89 secondes, ont été réalisés afin d'observer la transformation de l'hématite en magnétite. En considérant que les réactions sont successives, l'échantillon interrompu à 89 secondes devrait être composé en grande majorité de magnétite. L'essai suivant, à 206 secondes, correspond à la fin de la transformation de la magnétite en wüstite. Enfin, les derniers essais, à 300, 400, 625 et 1196 secondes, sont autant d'étapes dans la réaction wüstite/fer.

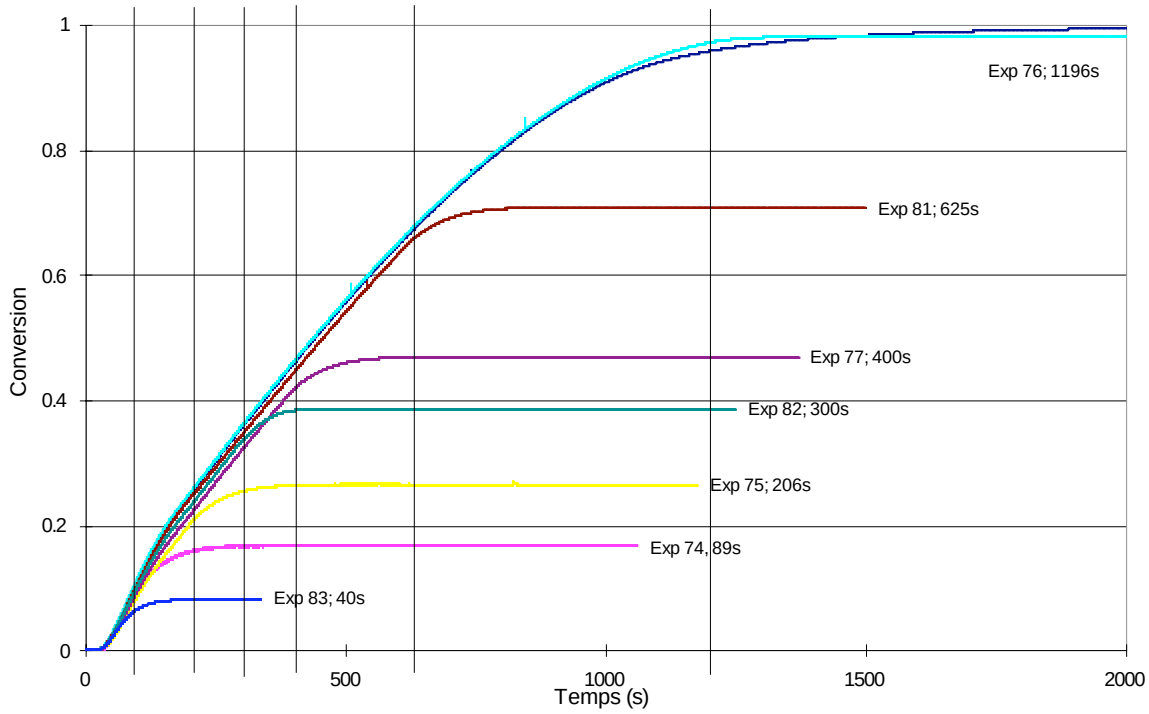
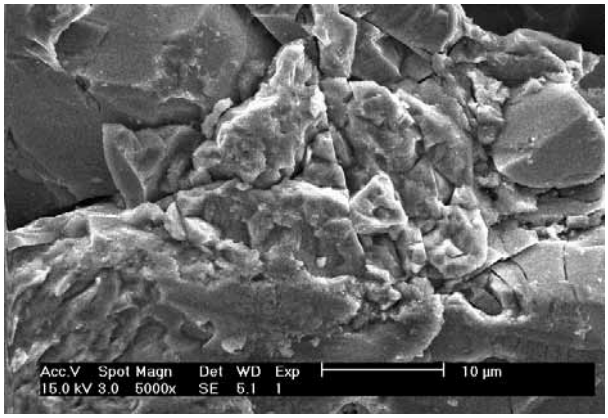


Figure 48 : Répartition des essais interrompus.

Figure 48: Interrupted experiments performed.

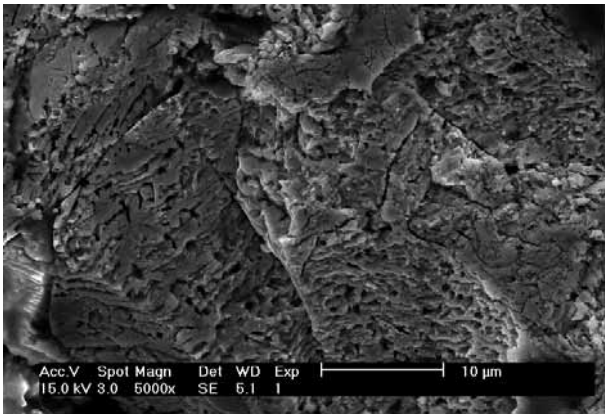
Sur ces essais interrompus, trois types de caractérisation ont été effectuées : une observation au MEB, une analyse de diffraction des rayons X et une analyse Mössbauer de la composition chimique. La Figure 49 présente les différentes photographies provenant du microscope électronique à balayage.

Cette succession d'images de microscopie illustre bien l'évolution morphologique au cours des trois réactions. Tout d'abord, des petits pores apparaissent très vite à la surface des échantillons. En effet, l'hématite de départ est constituée de gros grains, relativement anguleux, mais visiblement denses, alors que sur l'échantillon à 89 secondes, les surfaces se sont recouvertes de petits pores. On reconnaît néanmoins toujours les grains du début. Par la suite, les pores grossissent mais la structure générale est conservée, comme on peut le voir sur l'échantillon arrêté à 206 secondes, dont la surface doit comporter une grande proportion de wüstite. Lorsque la conversion atteint les 50 %, après 400 secondes de réaction et l'apparition du fer, la surface de l'échantillon se dégrade complètement pour faire disparaître la forme générale au profit d'une structure en « éponge » que l'on retrouve dans l'échantillon complètement réduit. La réduction wüstite-fer semble alors se dérouler sur des ilôts denses issus de la désagrégation complète des grains initiaux. Nous nommerons ces ilôts cristallites pour les distinguer des grains. Grains et cristallites sont visibles sur la Figure 50 qui est une photographie MEB de l'intérieur de l'échantillon interrompu à 400 s et dont la surface a été enrobée et polie afin de ne pas en altérer la structure.



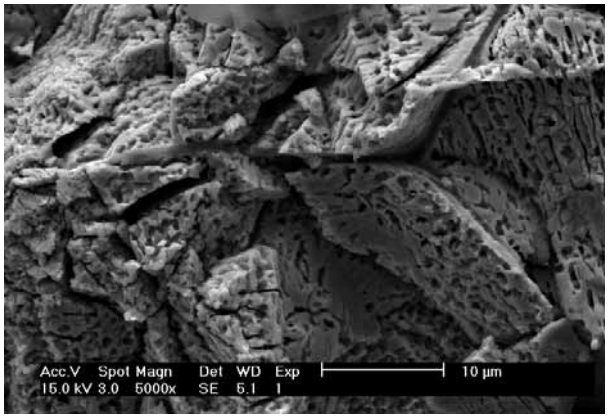
Echantillon de départ

Initial sample



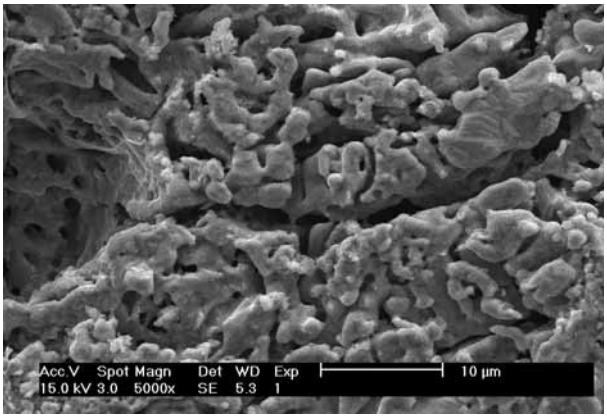
Essai interrompu à 89 secondes

Experiment interrupted at 89 seconds



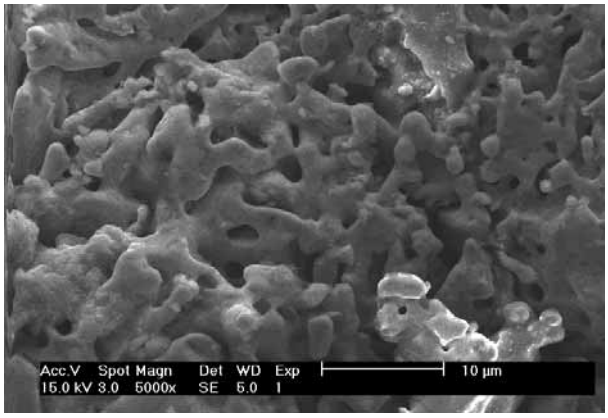
Essai interrompu à 206 secondes

Experiment interrupted at 206 seconds



Essai interrompu à 400 secondes

Experiment interrupted at 400 seconds



Echantillon complètement réduit

Fully reduced sample

Figure 49 : Image MEB de la surface des échantillons après les essais interrompus.

Figure 49: SEM photographs of the surface of the samples obtained after the interrupted experiments.

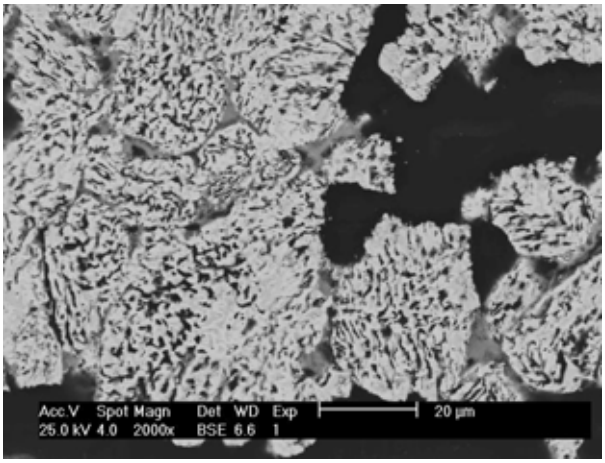


Figure 50 : Image MEB de l'intérieur de l'échantillon interrompu à 400 s.

Figure 50: SEM photograph of the sample interrupted at 400 s.

En parallèle à l'observation MEB des échantillons, une série d'analyses par diffraction des rayons X et par spectrométrie Mössbauer a été réalisée (par P. Boulet pour les X et par P. Delcroix pour le Mössbauer) afin de déterminer l'évolution de la composition chimique au cours de la transformation. Pour chaque échantillon, deux prélèvements, l'un de la surface (moins d'1 mm de la surface externe), l'autre du cœur, ont été effectués puis passés au spectromètre. L'analyse quantitative par rayons X n'a été réalisée que sur certains essais. Le Tableau 5 présente les résultats obtenus en diffraction des rayons X ainsi que ceux de la spectroscopie Mössbauer. Les pourcentages représentent les fractions molaires de chaque phase. La diffraction des rayons X ne permettait pas de détecter de manière fiable les teneurs inférieures à 5 %.

D'une manière générale, les résultats obtenus avec les deux techniques d'analyse sont cohérents les uns avec les autres. La succession des différentes réactions apparaît clairement, ainsi que le contraste entre la périphérie et le cœur des échantillons. Au départ, l'échantillon initial est constitué uniquement d'hématite puis, au bout de 40 secondes de réduction, le cœur se transforme progressivement en magnétite alors que la wüstite apparaît déjà à la périphérie. Ensuite, à 89 secondes, la réduction se poursuit et la wüstite apparaît au cœur de l'échantillon. A 206 secondes, le fer apparaît et l'hématite n'est plus présente sur le pourtour du cube. A 300 secondes, tout le cube est sujet à la transformation de la wüstite en fer, qui se poursuit jusqu'à l'échantillon final composé de fer pur. Ceci montre bien le chevauchement des réactions et l'impossibilité de décrire l'ensemble comme un simple suite de réactions qui ne commencent que lorsque la précédente est terminée.

II.3.9. Porosimétrie au mercure, pycnométrie et BET

Des analyses de porosimétrie au mercure ont été réalisées sur les échantillons de départ et d'arrivée. La Figure 51 présente les résultats obtenus sur 2 boulettes et un cube de départ. Il apparaît clairement que deux populations de pores sont présentes, la première à 8-9 µm et la deuxième à 0,05-0,1 µm. Les plus gros pores correspondent aux vides situés entre les blocs denses qui peuvent être vus sur la Figure 34.

Marquage	Description	Résultat Mössbauer	Résultat RX
HEM	Hématite brute, (boulette initiale)	Hématite pure	Hématite pure
83 EXT	Essai interrompu 83 (40 secondes), pourtour extérieur	Wüstite 27 % Magnétite 66 % Hématite 7 %	Wüstite, $FeO_{0.9}$ 7 % Wüstite, FeO 12 % Magnétite 69 % Hematite 12 %
83 INT	Essai interrompu 83 (40 secondes), intérieur	Magnétite 38 % Hématite 62 %	Magnétite 35 % Hematite 64 %
74 EXT	Essai interrompu 74 (89 secondes), pourtour extérieur	Hématite 3 % Magnétite 30 % Wüstite 67 %	Magnétite Wüstite
74 INT	Essai interrompu 74 (89 secondes), intérieur	Hématite 12 % Magnétite 85 % Wüstite 3 %	Hématite Magnétite Wüstite
75 EXT	Essai interrompu 75 (206 secondes), pourtour extérieur	Fer 8 % Hématite ~0 % Magnétite 8 % Wüstite 84 %	Fer Magnétite Wüstite
75 INT	Essai interrompu 75 (206 secondes), intérieur	Hématite 7-10 % Magnétite 57 % Wüstite 36 %	Hématite Magnétite Wüstite
82 EXT	Essai interrompu 82 (300 secondes), pourtour extérieur	Wüstite 50 % Fer 46 % Magnétite 4 %	Wüstite 54 % Fer 46 % Magnétite
82 INT	Essai interrompu 82 (300 secondes), intérieur	Wüstite 95 % Fer 5 %	Wüstite 94 % Magnétite 6 % Fer
77 EXT	Essai interrompu 77 (400 secondes), pourtour extérieur	Fer 66 % Wüstite 34 %	Fer Hematite Magnétite Wüstite
77 INT	Essai interrompu 77 (400 secondes), intérieur	Wüstite 100 %	Hematite Wüstite Wüstite, $Fe_{0,9x}O$
81 EXT	Essai interrompu 81 (625 secondes), pourtour extérieur	Wüstite 13 % Fer 87 %	Wüstite 10 % Fer 90 %
81 INT	Essai interrompu 81 (625 secondes), intérieur	Wüstite 72 % Fer 28 %	Wüstite 73 % Fer 27 % Hematite (traces)
#20 EXT	Echantillon de référence, pourtour extérieur	Fer pur	Fe alpha pur
#20 INT	Echantillon de référence, intérieur	Fer pur	Fe alpha pur

Tableau 5 : Répartition des différents oxydes de fer au cours de la réaction, en fractions molaires.

Table 5: Composition of the samples during the reaction.

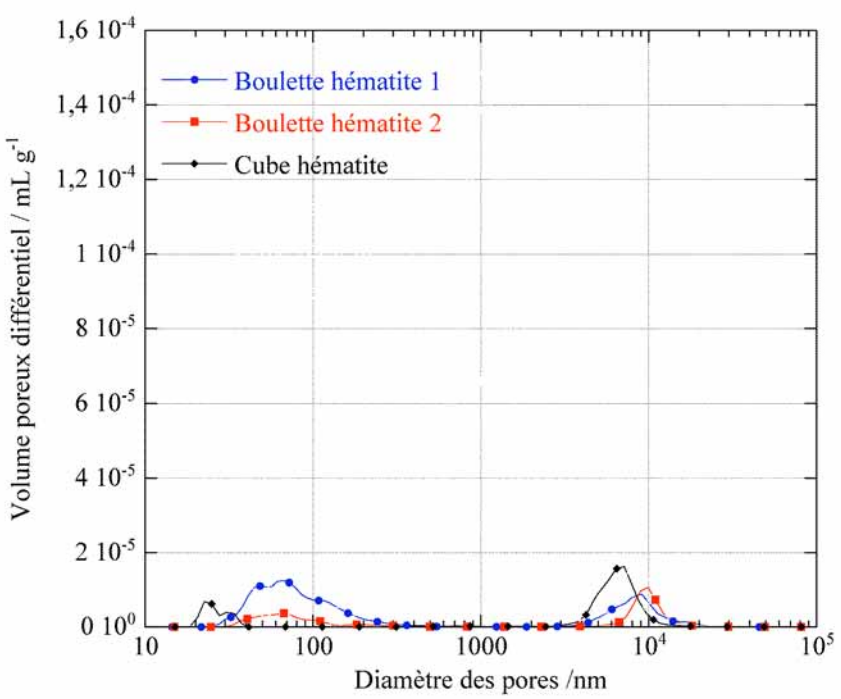


Figure 51 : Distribution des pores dans l'échantillon de départ.

Figure 51: Pore distribution inside the initial sample.

Les résultats concernant les cubes finaux sont présentés sur la Figure 52. Les deux populations de pores précédemment observées sont toujours présentes mais une troisième est apparue aux environs de 1 µm. Afin de mieux évaluer la contribution de chacune de ces populations de pores à la porosité totale, une représentation en volume poreux est donnée en Figure 53.

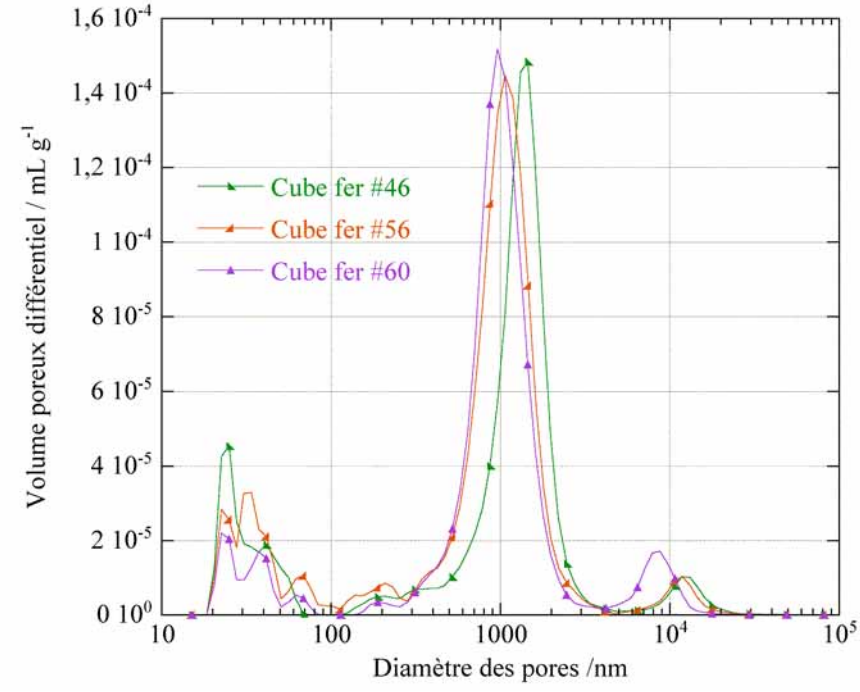


Figure 52 : Distribution des pores dans le fer final.

Figure 52: Pore distribution inside the final iron.

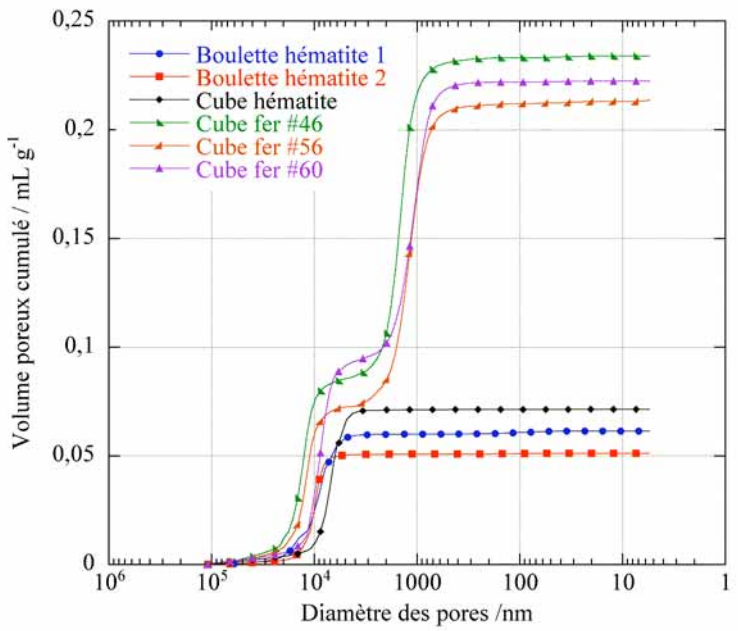


Figure 53 : Volume poreux cumulé en fonction de la taille des pores.

Figure 53: Cumulative pore volume as a function of the pore size.

Entre l'hématite et le fer, on voit très clairement l'apparition de la classe de pores située à 1 µm. Celle-ci représente les deux tiers du volume poreux final, le reste correspondant au volume des pores plus gros. En revanche, la population de pores dont la taille est inférieure à 0,1 µm ne représente pratiquement aucun volume, que ce soit dans les échantillons de départ ou dans ceux d'arrivée. On peut juste noter un léger épaulement au niveau des courbes.

Des mesures par pycnométrie à l'eau ont donné une masse volumique moyenne de 4750 kg/m^3 pour les échantillons initiaux. En considérant ceux-ci comme constitués uniquement d'hématite, on arrive à une densité molaire apparente d'environ 29000 mol/m^3.

Des mesures de surface spécifique par la méthode BET ont donné 0,021 m^2/g pour un morceau de boulette de minerai et 0,395 m^2/g en moyenne pour 11 cubes de fer finaux réduits à 800 °C. Les diamètres des grains denses supposés sphériques correspondant à ces valeurs sont de 54 µm pour l'hématite et de 1,9 µm pour le fer. La première est en léger excès par rapport aux tailles visibles sur les images MEB mais la deuxième est en bon accord.

II.4. Construction du modèle cinétique

L'objectif du travail expérimental était de parvenir à obtenir une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la réduction, afin d'obtenir les constantes cinétiques de chacune des réactions et de pouvoir les décrire au niveau du modèle de four à cuve. Pour y arriver, il était nécessaire de réaliser le dépouillement des différentes courbes de réduction obtenues ainsi que d'interpréter les différentes observations qui avaient pu être faites. Afin d'aider à la recherche des paramètres cinétiques, un modèle Excel a été écrit, qui permet, à partir d'un jeu de paramètres cinétiques donné, de calculer la forme de la courbe globale de réduction.

II.4.1. Les mécanismes de la réduction

L'analyse Mössbauer montre tout d'abord que dans l'échantillon de départ, le fer est bien à 100 % sous forme d'hématite et qu'à la fin, il n'y a plus que du fer métallique. La réaction se fait donc bien totalement. Ensuite, l'observation des images MEB de l'échantillon de départ montre que celui-ci est principalement constitué de grains denses de tailles variables mais dont la moyenne semble se situer aux alentours de 25 µm.

L'hématite commence par subir la première transformation en magnétite. Comme le montrent les mesures Mössbauer sur l'échantillon interrompu à 89 secondes, cette réaction s'effectue de manière très rapide car à ce stade il n'y a déjà pratiquement plus d'hématite, ni au cœur de l'échantillon, ni à sa surface où la wüstite a déjà fait son apparition. La morphologie ne change pas beaucoup, mis à part l'apparition de petits pores à la surface des grains.

La seconde réaction de transformation de la magnétite en wüstite est également rapide et commence en surface des grains avant que la première ne se termine au cœur de l'échantillon. A 206 secondes, la surface est composée presque uniquement de wüstite, et le cœur l'est déjà au deux tiers. Les petits pores initiaux ont grossi mais la structure générale des grains de départ est encore visible. A 400 secondes, la morphologie change beaucoup et la structure prend un aspect « fondu ». Les grains de wüstite semblent constitués de petites cristallites denses d'une taille d'environ 2 µm. La wüstite finit par se transformer totalement en fer métallique, comme sur la photographie finale où les grains initiaux ont disparu et où l'ensemble ressemble à une éponge. L'observation des photographies MEB aux différentes températures montre que la structure finale d'éponge n'est obtenue qu'au dessus de 800 °C et que les pores qui la constituent grossissent avec l'augmentation de température. Ce phénomène peut s'expliquer par du frittage.

II.4.2. La structure du solide et les étapes cinétiques

Compte tenu des observations précédentes (MEB, surface BET, pycnométrie, porosimétrie au mercure), nous avons construit un modèle cinétique cherchant à les refléter au mieux et fondé sur les hypothèses suivantes :

- Initialement, la boulette d'hématite est constituée de grains denses, assimilés à des sphères de diamètre $d_{g,ini}$ = 25 µm, séparés par des pores de diamètre $d_{pores,intergran}$ = 10 µm. La porosité intergranulaire est prise égale à $\varepsilon_{intergran,0}$ = 10 %. La masse volumique apparente initiale des boulettes est $\rho_{b,0}$ = 4750 kg.m^{-3} et celle des grains est $\rho_{g,0}$ = 5275 kg.m^{-3} (masse volumique théorique de l'hématite).
- La réduction d'hématite en magnétite et celle de magnétite en wüstite n'affectent pas la structure générale. Seules les masses volumiques changent. Les grains sont transformés selon le modèle du cœur rétrécissant.
- Juste avant leur réduction en fer, les grains de wüstite ont la composition $Fe_{0,95}O$. Conformément aux observations au MEB, ces grains sont poreux et on

les considère comme constitués de cristallites denses de diamètre $d_{crist,w}$ = 2 µm séparées par des pores de diamètre $d_{pores,crist,w}$ = 0,1 µm, la porosité des grains étant $\varepsilon_{grains,w}$ = 0,53 (d'après un calcul de densité).

- La croissance du fer se poursuit selon le modèle du cœur rétrécissant à l'échelle des cristallites. De plus, pour rendre compte de l'évolution de la structure avec la température, on considère la possibilité d'un frittage de la phase fer : aux hautes températures, les cristallites et les grains grossissent, tandis que la porosité fine de la couche de fer diminue.

Du point de vue des phénomènes de transport, on décrit :

- le transfert dit externe à travers la couche limite entourant la particule, par contre-diffusion équimolaire d'H_2 et d'H_2O, éventuellement dans un gaz inerte,
- la diffusion en phase gazeuse dans les pores intergranulaires,
- la diffusion en phase gazeuse dans les pores intragranulaires, qui inclut la diffusion de Knudsen vu la taille de ces pores,
- la diffusion en phase gazeuse dans les pores de la couche de fer autour des cristallites, qui inclut aussi la diffusion de Knudsen,
- ainsi que la diffusion en phase solide (ions O^{2-}, voire hydrogène dissous[16,17,22]) à travers la couche de fer lorsque celle-ci est dense.

Enfin, les 3 réactions hétérogènes suivantes sont modélisées :

- $3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$,
- $Fe_3O_4 + \frac{16}{19}H_2 = \frac{60}{19}Fe_{0,95}O + \frac{16}{19}H_2O$,
- $Fe_{0,95}O + H_2 = 0,95Fe + H_2O$.

Chacune d'elle est réversible et sa force motrice est l'écart à l'équilibre $P_{H_2} - \frac{P_{H_2O}}{K}$, où K est la constante d'équilibre.

II.4.3. Lois cinétiques globales et par étapes

Pour calculer la vitesse globale de la réaction de la transformation de l'hématite en fer dans nos échantillons, nous avons retenu l'approche utilisant la loi des temps caractéristiques additifs[31,32]. Il s'agit d'un calcul analytique approché qui traduit les différentes résistances au transfert de matière et leur combinaison. Une alternative aurait été de développer un modèle de grains complet, spécifiquement adapté au problème et résolu numériquement. Nous l'avons écartée à priori car le couplage d'un modèle numérique de grains et d'un modèle de réacteur multidimensionnel (cf. chap. III) aurait été trop consommateur de temps de calcul.

La loi des temps caractéristiques additifs stipule que, dans la mesure où les différentes résistances (réaction chimique, diffusion, transfert externe, etc.) interviennent en série, le

temps de réaction total $t_{X=1}$ nécessaire à la conversion complète du réactif solide peut être approché comme la somme de temps caractéristiques correspondant chacun à une étape élémentaire. Dans le cas où ces étapes sont la réaction chimique, la diffusion et le transfert externe, on a donc :

$$t_{X=1} \approx \tau_{chim} + \tau_{diff} + \tau_{ext}$$

où τ_{chim}, τ_{diff} et τ_{ext} représentent respectivement les temps de conversion complète que l'on aurait en régime purement chimique, de diffusion et de transfert externe.

A partir des différents temps caractéristiques, il est possible d'exprimer le temps t_X nécessaire pour obtenir un taux de conversion X et donc d'obtenir une expression du type :

$$t_X \approx \tau_{chim} f\left(X\right) + \tau_{diff} g\left(X\right) + \tau_{ext} h\left(X\right)$$

En dérivant cette expression par rapport à X, et en prenant l'inverse, on obtient une expression de la vitesse en fonction du taux de conversion.

Dans le cas de la transformation de l'hématite en fer, il y a 3 réactions chimiques à décrire, chacune composée de plusieurs étapes élémentaires. Nous détaillerons ci-après l'expression obtenue pour chaque type de temps caractéristique, ainsi que la fonction de X associée. Les calculs complets sont donnés dans l'annexe A et un résumé global des différentes expressions pour chacune des réactions figure Tableau 6 plus loin.

Détermination des temps de régime de transfert externe

En régime de transfert externe, c'est la diffusion à travers la couche limite qui est le phénomène limitant. Par rapport à celle-ci, les transports internes et la réaction chimique sont comme instantanés. Dans cette situation (Figure 54), la conversion et la composition gazeuse sont uniformes dans le cube. Le titre en hydrogène atteint sa valeur à l'équilibre.

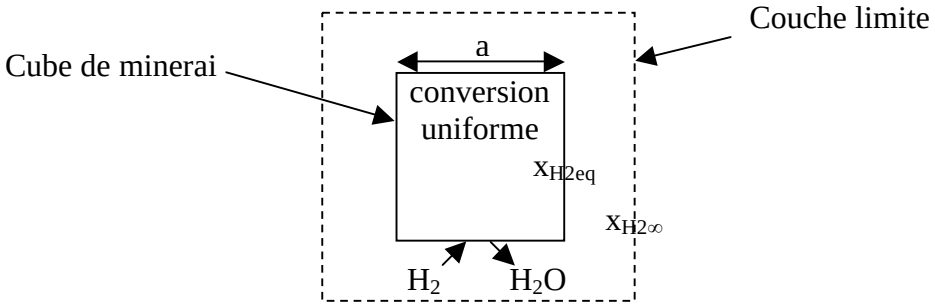


Figure 54 : Système décrit lors de la limitation par le transfert externe.

Figure 54: Situation described in the case of external transfer limitation.

D'après le calcul présenté en annexe A dans le cas de la réduction de la wüstite, le temps caractéristique τ_{ext}, le temps t_X pour obtenir une conversion X, et la vitesse r_X (dérivée temporelle de $X(t)$) sont respectivement :

$$\tau_{ext} = \frac{\rho^*_{solide\,réactif,cube,ini}\, a}{6 k_g c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2 eq}\right)}$$

$$t_X = \tau_{ext} X$$

$$r_X = \frac{1}{\tau_{ext}}$$

La valeur du titre en hydrogène à l'équilibre est déduite de la constante d'équilibre et diffère donc, elle aussi, d'une réaction à l'autre.

Le coefficient de transfert externe k_g est calculé selon la corrélation de Culham et al.[33] dans le cas d'un cube. Dans le cas d'une boulette sphérique, les expressions précédentes demeurent valables en utilisant le diamètre de la sphère au lieu de l'arête du cube et une corrélation du type Ranz-Marshall pour le calcul de k_g.

Détermination du temps de régime chimique

Il s'agit de décrire le régime chimique dans le cas d'une réaction à la surface d'un grain ou d'une cristallite (cas de la transformation wüstite/fer) sphérique dense. On suppose que la réaction progresse selon le schéma du cœur rétrécissant. Le système est alors celui représenté par la Figure 55.

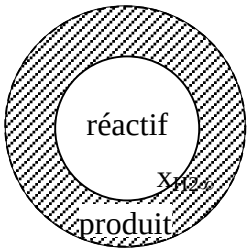


Figure 55 : Système décrit lors de la limitation par la réaction chimique.

Figure 55: Situation described in the case of chemical reaction limitation.

La cinétique est alors la suivante (avec la stoechiométrie de la réaction de réduction de la wüstite) :

$$\tau_{chim} = \frac{\rho^*_{solide\,réactif,ini,grain/crist}\, r_{grain/crist}}{k_r c_t \left(x_{H_2\infty} - \frac{x_{H_2O\infty}}{K} \right)}$$

$$t_X = \tau_{chim} \left[1 - \left(1 - X \right)^{1/3} \right]$$

$$r_X = \frac{3}{\tau_{chim}} \left(1 - X \right)^{2/3}$$

Détermination des temps de régime diffusionnel

Il y a plusieurs niveaux de diffusion décrits dans le modèle :

- dans les pores entre les grains qui constituent le cube,

- dans les grains,
- dans les cristallites où il y a un couplage entre la diffusion en phase solide et la diffusion gazeuse. La proportion de chacune évoluant à cause du frittage qui tend à entraîner une diminution de la porosité.

Chacune de ces diffusions peut devenir l'étape limitante de la réaction. Dans ce cas, les autres diffusions, ainsi que la réaction chimique et le transfert externe sont considérés comme instantanés. Si l'on prend l'exemple de la diffusion dans les grains, le système à décrire est alors celui représenté par la Figure 56.

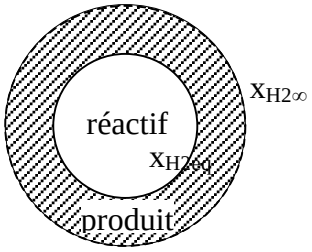


Figure 56 : Système décrit lors de la limitation par la diffusion dans les grains.

Figure 56: Situation described in the case of diffusion limitation.

La cinétique est alors la suivante (toujours avec la stoechiométrie de la dernière réaction) :

$$\tau_{diff} = \frac{\rho^{*}_{solide\ reactif,ini,grain}\, r^{2}_{grain}}{6 D_{H_2,eff}\, c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2 eq}\right)}$$

$$t_X = \tau_{diff}\left[1 - 3\left(1 - X\right)^{2/3} + 2\left(1 - X\right)\right]$$

$$r_X = \left\{2\tau_{diff}\left[\left(1 - X\right)^{-1/3} - 1\right]\right\}^{-1}$$

Prise en compte du frittage

Comme mentionné précédemment, le ralentissement de la vitesse de réaction observé pour les hautes températures peut s'expliquer par un phénomène de frittage ayant pour conséquence une diminution de la taille des pores dans les cristallites, ainsi qu'un grossissement de ces cristallites. Rappelons que le frittage[34] peut être défini comme un transport de matière, activé par la température, dans une poudre ou un compact poreux et caractérisé par :

- la diminution de la surface spécifique par croissance des contacts entre les particules
- la diminution du volume des pores
- la variation de la géométrie des pores

La force motrice du frittage s'explique par l'excès de surface qu'un agglomérat possède par rapport à une sphère de même masse. La réduction de l'énergie libre de surface du système résulte de la réduction de l'aire des surfaces et interfaces du compact selon deux processus :

- la densification : remplacement des interfaces gaz/solide par des interfaces solide/solide d'énergie libre inférieure,
- la croissance des grains : la réduction de l'étendue des joints de grains (conversion d'un grand nombre de petites particules en un nombre plus faible de grosses).

La vitesse de frittage est fortement dépendante de la température, de la taille des particules et des propriétés physico-chimiques. Elle varie également selon les étapes du processus de frittage. Néanmoins, comme rappelé par Hébrard[35] dans sa thèse, l'expression suivante due à Hiram et Nir[36],

$$\frac{dA}{dt} \approx -\frac{1}{\tau_f}\left(A - A_s\right)$$

où A est la surface de l'agglomérat et A_s celle de la sphère entièrement frittée, peut être utilisée pour décrire approximativement l'évolution de la surface sur toute la durée du processus. τ_f est un temps caractéristique de frittage, fonction du mécanisme de frittage, de la température et du diamètre des particules. Nous reprendrons ici l'expression suivante, correspondant à une diffusion en volume[35].

$$\tau_f = k_0 d_{particules}^3 T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

En supposant ensuite les pores des cristallites cylindriques et la surface finale négligeable par rapport à la surface actuelle, on obtient les expressions suivantes pour l'évolution de la porosité et du diamètre des pores dans les cristallites :

$$\frac{dr_{pores}}{dt} \approx -\frac{1}{\tau_f} r_{pores}$$

$$\frac{d\varepsilon_{pores}}{dt} \approx -\frac{2}{\tau_f} \varepsilon_{pores}$$

Et donc :

$$r_{pores} = r_{pores,ini} \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right)$$

$$\varepsilon_{pores} = \varepsilon_{pores,ini} \exp\left(-\frac{2t}{\tau_f}\right)$$

Le calcul complet de la diffusion dans la couche de fer avec frittage est donné en annexe A.

	Hématite → Magnétite	Magnétite → Wüstite	Wüstite → Fer
Transfert externe	$\tau_{ext} = \dfrac{\rho^*_{Fe_2O_3,cube,ini}\, a}{18 k_g c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2eq}\right)}$ $r_X = \tau_{ext}^{-1}$	$\tau_{ext} = \dfrac{8\rho^*_{Fe_3O_4,cube,ini}\, a}{57 k_g c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2eq}\right)}$ $r_X = \tau_{ext}^{-1}$	$\tau_{ext} = \dfrac{\rho^*_{Fe_{0,95}O,cube,ini}\, a}{6 k_g c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2eq}\right)}$ $r_X = \tau_{ext}^{-1}$
Diffusion intergranulaire	$\tau_{diff} = \dfrac{\rho^*_{Fe_2O_3,ini,cube}\, a^2}{72 D_{H_2,eff} c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2eq}\right)}$ $r_X = \left\{2\tau_{diff}\left[\left(1-X_1\right)^{-1/3} - 1\right]\right\}^{-1}$	$\tau_{diff} = \dfrac{2\rho^*_{Fe_3O_4,ini,cube}\, a^2}{57 D_{H_2,eff} c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2eq}\right)}$ $r_X = \left\{2\tau_{diff}\left[\left(1-X_2\right)^{-1/3} - 1\right]\right\}^{-1}$	$\tau_{diff} = \dfrac{\rho^*_{Fe_{0,95}O,ini,cube}\, a^2}{24 D_{H_2,eff} c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2eq}\right)}$ $r_X = \left\{2\tau_{diff}\left[\left(1-X_3\right)^{-1/3} - 1\right]\right\}^{-1}$
Diffusion intragranulaire	n'intervient pas	n'intervient pas	$\tau_{diff} = \dfrac{\rho^*_{Fe_{0,95}O,ini,grain}\, r_{grain}^2}{6 D_{H_2,eff} c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2eq}\right)}$ $r_X = \left\{2\tau_{diff}\left[\left(1-X_3\right)^{-1/3} - 1\right]\right\}^{-1}$
Diffusion intracristallite avec frittage	n'intervient pas	n'intervient pas	$\tau_{diff} = \dfrac{\rho^*_{Fe_{0,95}O,ini,crist}\, r_{crist}^2}{6 D_{eff}(t) c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2eq}\right)}$ avec $D_{eff}(t)$ donnée en Annexe A $r_X = \left\{2\tau_{diff}(t)\left[\left(1-X_3\right)^{-1/3} - 1\right]\right\}^{-1}$
Réaction chimique	$\tau_{chim} = \dfrac{\rho^*_{Fe_2O_3,ini,grain}\, r_{grain}}{3 k_{r1} c_t \left(x_{H_2\infty} - \dfrac{x_{H_2O\infty}}{K_1}\right)}$ $r_X = \dfrac{3}{\tau_{chim}}\left(1-X_1\right)^{-2/3}$	$\tau_{chim} = \dfrac{\rho^*_{Fe_3O_4,ini,grain}\, r_{grain}}{k_{r2} c_t \left(x_{H_2\infty} - \dfrac{x_{H_2O\infty}}{K_2}\right)}$ $r_X = \dfrac{3}{\tau_{chim}}\left(1-X_2\right)^{-2/3}$	$\tau_{chim} = \dfrac{\rho^*_{Fe_{0,95}O,ini,crist}\, r_{crist}}{k_{r3} c_t \left(x_{H_2\infty} - \dfrac{x_{H_2O\infty}}{K_3}\right)}$ $r_X = \dfrac{3}{\tau_{chim}}\left(1-X_3\right)^{-2/3}$

Tableau 6 : Résumé des expressions des temps caractéristiques et des vitesses pour chaque réaction.

Table 6: Summary of the expression of the different characteristic times and rates for each reaction.

II.5. Modèle d'ensemble et constantes cinétiques

Pour prédire par le calcul l'évolution de la conversion en fonction du temps d'un cube ou d'une boulette, il faut tout d'abord calculer la vitesse globale de chacune des réactions en sommant les contributions des différents mécanismes (cf. Tableau 6), puis il faut combiner l'effet des 3 réactions pour obtenir l'évolution de l'avancement, ou degré de réduction, global, de 0 pour l'hématite à 1 pour le fer. Nous verrons au chapitre III comment ce calcul est effectué dans le modèle de réacteur. En préalable, pour aider à l'interprétation des essais expérimentaux et à la détermination es constantes cinétiques, nous avons également implémenté le modèle cinétique dans le tableur Excel.

II.5.1. Le modèle cinétique Excel

Ce modèle permet de décrire la cinétique de réduction du cube de minerai de fer par l'hydrogène au sein de la thermobalance. Chacun des essais dispose de son propre fichier Excel et chacune des 3 réactions qui composent la transformation globale est décrite sur une feuille de calcul. Une quatrième feuille permet, au moyen d'une macro écrite en Visual Basic, de calculer la forme de la courbe de réduction en fonction des paramètres d'entrée. Par comparaison entre la courbe expérimentale et celle calculée, le modèle permet de déduire les valeurs des paramètres.

II.5.2. Calcul de la vitesse globale

Chacune des trois réactions est tout d'abord considérée seule. Le taux de conversion de chaque réaction est alors défini par :

$$X_r = \frac{n_{r,0} - n_{r,t}}{n_{r,0}}$$

où r désigne un oxyde (Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Fe_{1-y}O$) et n le nombre de moles dans le cube.

Pour chacune des *i* étapes composant une réaction, une relation du type $r_{X_{r,i}} = \tau\, f(X)$ a été établie (cf. Tableau 6) puis, par la loi des temps caractéristiques additifs, une vitesse globale r_{X_r} de chacune des trois réactions a été déterminée.

En se fixant un temps de départ et une conversion initiale, ainsi qu'un pas de temps, il est possible de calculer les X_r de proche en proche par :

$$X_{r,t+\Delta t} = X_{r,t} + r_{X_r}(t)\Delta t$$

$X_{t+\Delta t}$ est ensuite utilisé pour calculer les vitesses $r_{X_{r,i}}(t+\Delta t)$ de chacune des étapes.

Le programme Excel donne donc l'évolution de la conversion en fonction du temps pour chacune des trois transformations en fonction des paramètres cinétiques d'entrée. Ensuite, une macro réalisée en Visual Basic récupère les données et les assemble pour donner

l'évolution de la conversion globale tenant compte des trois réactions en même temps. A ce stade, deux précisions sont nécessaires.

La première concerne le calcul de l'avancement global. Si, sur la base de l'équation bilan

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2\,Fe + 3H_2O$$

on définissait un taux de conversion global comme :

$$X = \frac{n_{Fe_2O_3,0} - n_{Fe_2O_3,t}}{n_{Fe_2O_3,0}},$$

il ne prendrait pas en compte le fait que, même s'il n'y a plus d'hématite dans l'échantillon, tout n'est pas forcément déjà transformé en fer. On aurait donc un avancement de 1 alors que la réaction n'est pas terminée. Une solution à ce problème est de définir un taux de conversion qui prend en compte le fait que chacun des oxydes peut agir comme un « réservoir » pour les oxydes suivants. On défini ainsi le taux de conversion global comme le rapport entre la quantité de fer sous forme d'oxyde et la quantité de fer sous forme métallique :

$$X = 1 - \frac{2\,n_{Fe_2O_3,t} + 3\,n_{Fe_3O_4,t} + 0{,}95\,n_{Fe_{0,95}O,t}}{2\,n_{Fe_2O_3,0} + 3\,n_{Fe_3O_4,0} + 0{,}95\,n_{Fe_{0,95}O,0} + n_{Fe,0}}$$

Le $\left(\frac{dX}{dt}\right)_{global}$ est lié aux $\left(\frac{dX}{dt}\right)_{r}$ de chacune des trois réactions par :

$$r_{X,global} = \frac{1}{9} r_{X,hém \rightarrow mag} + \frac{32}{171} r_{X,mag \rightarrow wüs} + \frac{40}{57} r_{X,wüs \rightarrow fer}$$

Le programme calcule ensuite l'évolution du X_{global} en fonction du temps par la même méthode que précédemment.

La seconde concerne le caractère simultané ou consécutif des 3 réactions. Dans les conditions thermodynamiques très réductrices qui prévalent dans la thermobalance, c'est toujours la phase fer qui est stable. Cela signifie que dès qu'un oxyde intermédiaire est formé, il commence à être réduit pour donner l'oxyde inférieur. Les 3 réactions interviennent donc simultanément à l'intérieur du cube mais elles sont forcément consécutives ; c'est la cinétique qui va déterminer la répartition spatiale et temporelle entre oxydes.

Dans le modèle Excel, on considère qu'un oxyde ne peut être réduit que s'il est présent et donc formé par la réduction précédente à une vitesse suffisante. Une condition supplémentaire a dû être introduite pour la réduction de la wüstite : celle-ci ne démarre que lorsque la réduction de l'hématite est pratiquement terminée.

II.5.3. Résultats et détermination des paramètres cinétiques

A partir d'un jeu de paramètres physiques et cinétiques, le modèle calcule l'évolution du taux de conversion global en fonction du temps, de la répartition du fer entre les différents oxydes, ainsi que les fractions massiques des oxydes et du fer. En cherchant à simuler au

mieux l'ensemble des essais thermogravimétriques au moyen d'un jeu de paramètres cinétiques unique, on a finalement déterminé les lois cinétiques recherchées. Nous reviendrons un peu plus loin sur la méthode suivie en pratique. Les Figure 57 et Figure 58 montrent un exemple de résultat obtenu par le programme Excel, il s'agit de l'expérience réalisée à 900 °C, les autres conditions étant celles de référence.

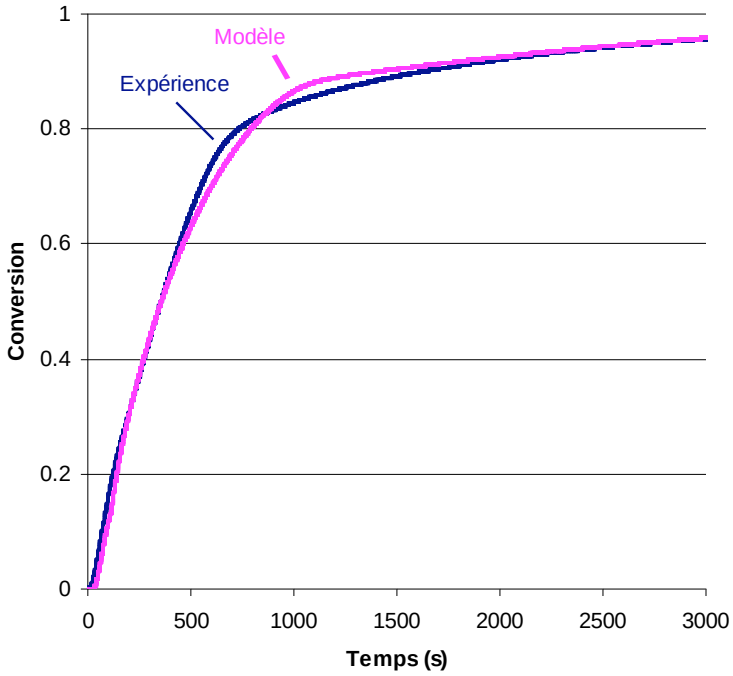


Figure 57 : Simulation de l'expérience à 900 °C.

Figure 57: Simulation of the experiment carried out at 900 °C.

La Figure 57 montre que l'évolution de la conversion totale décrite par le modèle suit bien celle donnée par l'expérience. Notamment le ralentissement observé vers 900 s et attribué au frittage du fer est bien reproduit. La Figure 58, qui représente l'évolution des fractions massiques solides en fonction du temps, illustre bien la succession des différents oxydes. Les deux premières réactions sont assez rapides puisque toute l'hématite est transformée en magnétite en 200 s, et toute la magnétite en wüstite au bout de 800 secondes. Au contraire, la transformation de la wüstite en fer est plus lente et encore ralentie sur la fin du fait du frittage.

La Figure 59 représente l'évolution des fractions molaires de chacun des constituants solides au cours de la réaction dans les conditions de référence. Ces résultats sont directement comparables à ceux obtenus grâce à la spectrométrie Mössbauer sur les échantillons interrompus. A tout moment, la valeur donnée par le modèle se situe entre les deux valeurs données par le Mössbauer, pour l'extérieur et pour le cœur. Ceci valide en partie notre modèle.

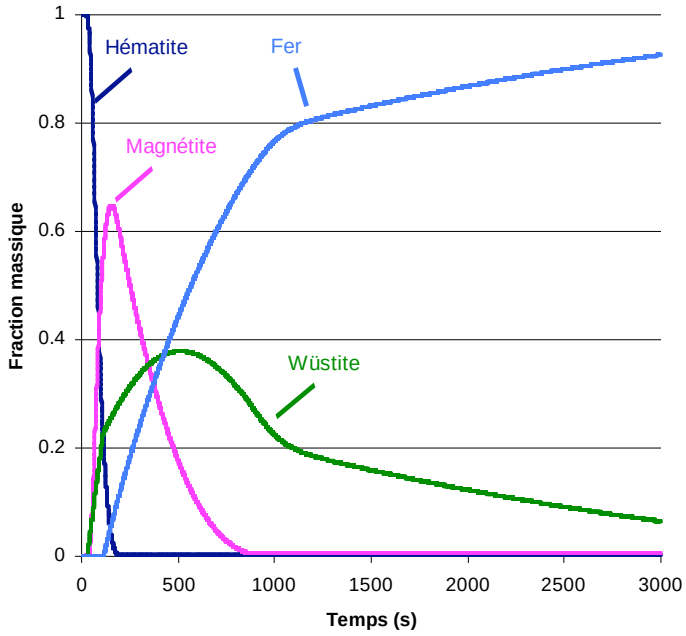


Figure 58 : Evolution des fractions massiques solides pour la simulation de l'expérience à 900 °C.

Figure 58: Solid mass fractions evolution for the simulation of the experiment carried out at 900 °C.

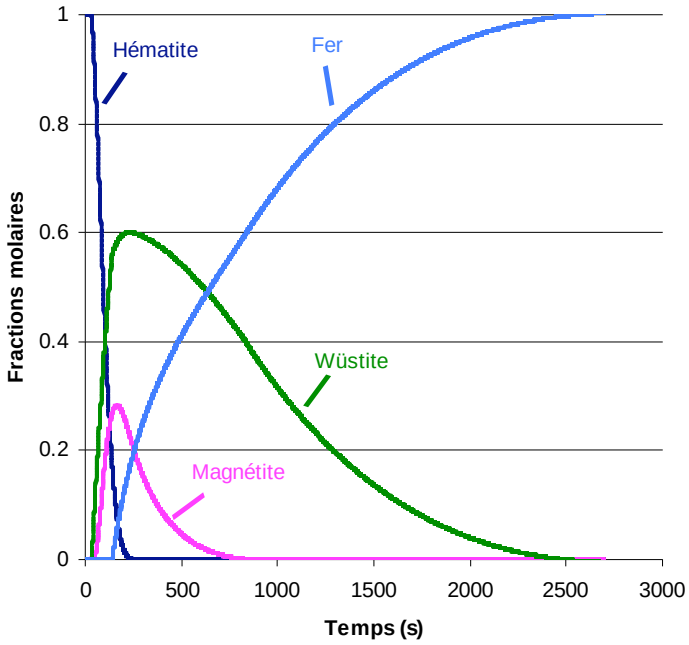


Figure 59 : Evolution des fractions molaires solides pour la simulation de l'expérience en conditions de référence.

Figure 59: Solid molar fractions evolution for the simulation of the experiment carried out in the reference conditions.

L'utilisation de la méthode des temps caractéristiques additifs permet d'avoir accès à l'importance relative des différents mécanismes élémentaires qui font la réaction globale. Les figures 60, 61et 62 présentent les résultats associés à chacune des trois réactions dans le cas de référence.

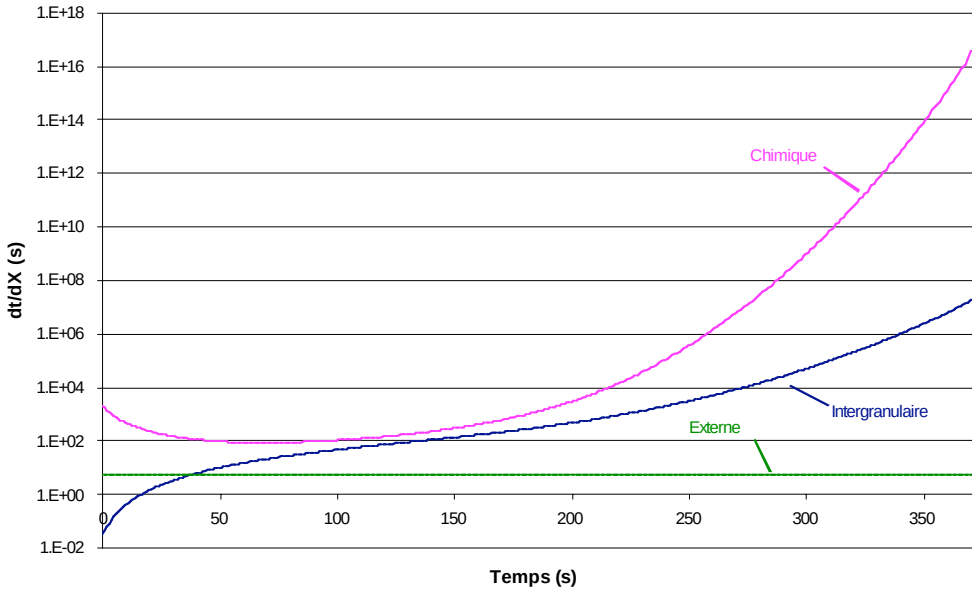


Figure 60 : Comparaison de l'importance des différents mécanismes intervenant dans la transformation de l'hématite en magnétite.

Figure 60: Comparison of the magnitude of the different mechanisms during the transformation of hematite to magnetite.

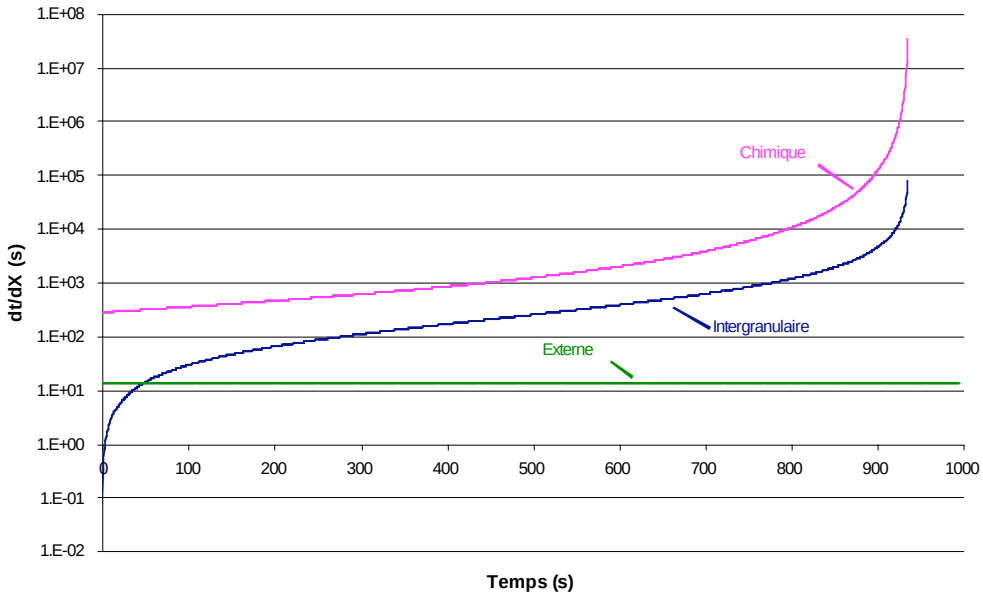


Figure 61 : Comparaison de l'importance des différents mécanismes intervenant dans la transformation de la magnétite en wüstite.

Figure 61: Comparison of the magnitude of the different mechanisms during the transformation of magnetite to wustite.

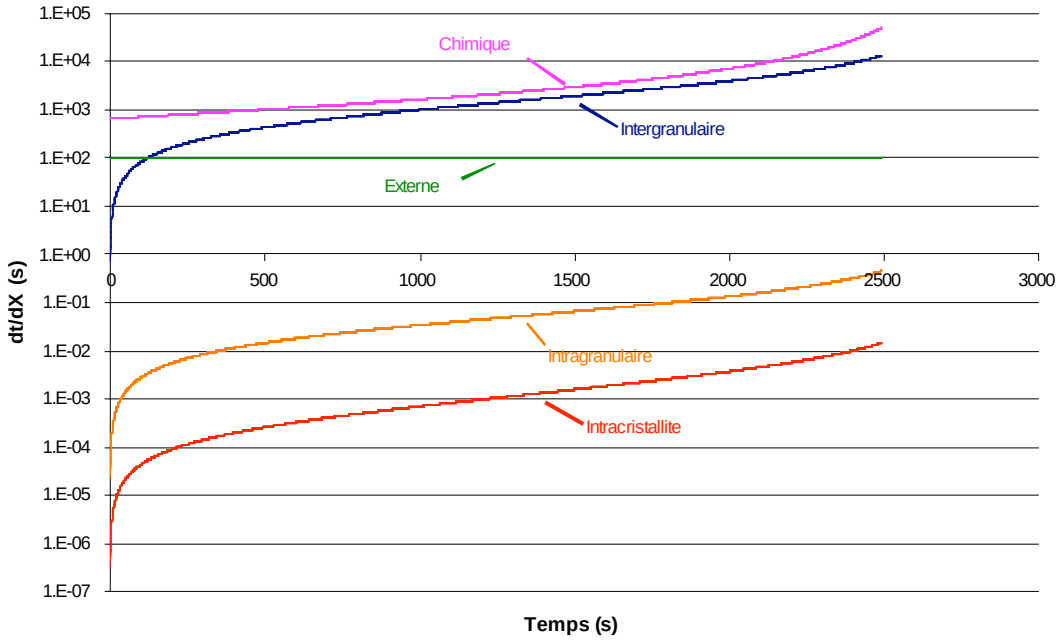


Figure 62 : Comparaison de l'importance des différents mécanismes intervenant dans la transformation de la wüstite en fer.

Figure 62: Comparison of the magnitude of the different mechanisms during the transformation of wustite to iron.

Il apparaît dans un premier temps que, comme mentionné dans le premier chapitre[7], dans les conditions de référence, chacune des trois réactions se passe dans un régime mixte où la réaction chimique et la diffusion intergranulaire jouent un rôle important. Ensuite, le transfert externe n'a que très peu d'influence, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux concernant la variation du débit total de gaz. Enfin, dans ces conditions, les diffusions intragranulaire et intracristallite propres à la dernière réaction de transformation de la wüstite en fer sont très négligeables par rapport à la réaction chimique. Ce dernier résultat, vrai à 800 °C, ne l'est plus aux températures supérieures où le frittage apparaît.

Méthode suivie pour l'identification des paramètres

Le modèle cinétique développé repose sur un certain nombre de paramètres physiques et chimiques. Certains sont parfaitement connus (ex : masses volumiques des phases denses, constantes d'équilibre), certains sont approximativement connus (ex : porosités, coefficients de diffusion en phase gazeuse) et d'autres doivent être considérés comme inconnus (ex : constantes de vitesse) même si la littérature fournit quelques indications. Pour simplifier le problème, nous avons supposé suffisamment connu l'ensemble des paramètres à l'exception des suivants : les 3 constantes cinétiques (facteurs de fréquence et énergies d'activation) et le temps caractéristique de frittage (constante et énergie d'activation).

Dans un premier temps, chaque essai expérimental (référence, différentes températures, différentes tailles d'échantillon, différentes teneurs en hydrogène) a été simulé au mieux par ajustement des valeurs de k_1, k_2, k_3 et τ_f. Le recours à une méthode

d'optimisation mathématique n'a pas été nécessaire dans la mesure où chacun des paramètres affecte une partie différente de la courbe de conversion.

Dans un deuxième temps, les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels ont été déterminés en traçant les diagrammes d'Arrhenius de la variation des logarithmes des constantes en fonction de *1/T*.

Les valeurs finales obtenues sont les suivantes :

- $k_1 = 6{,}3587 \times 10^{-2} \times e^{\left(\frac{-43276}{RT}\right)}$ en m/s
- $k_2 = 1{,}1290 \times 10^{-3} \times e^{\left(\frac{-21570}{RT}\right)}$ en m/s
- $k_3 = 3{,}8337 \times 10^{-2} \times e^{\left(\frac{-50129}{RT}\right)}$ en m/s
- $\tau_f = 1{,}2926 \times 10^{15} \times d_{pores}^{3} \times T_{solide} \times e^{\left(\frac{114152}{RT}\right)}$ en s

L'utilisation de ces corrélations dans le modèle Excel permet de rendre compte de l'influence de la température sur la vitesse de réaction comme le montre la Figure 63. On voit que la cinétique de la réaction est bien décrite aux températures les plus hautes mais moins en dessous de 800 °C, en particulier sur la fin de la réaction. Etant donné qu'un four à cuve industriel fonctionne à des températures souvent proches de 900 °C, la description à haute température a été privilégiée lors de la détermination des paramètres cinétiques.

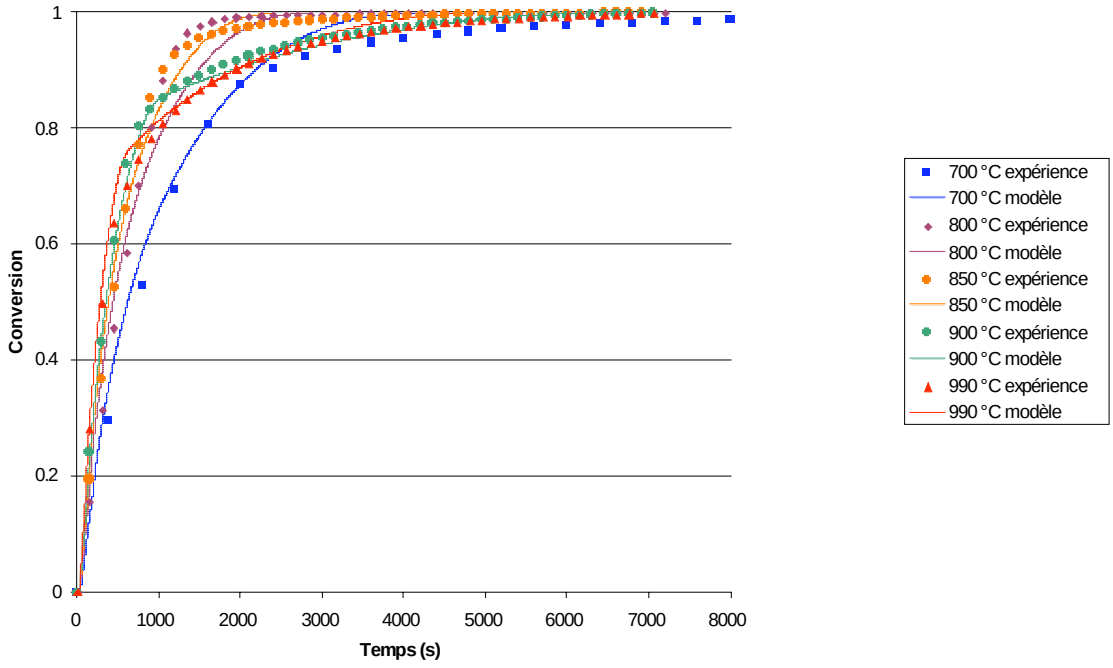


Figure 63 : Influence de la température sur la conversion en fonction du temps, pour le modèle et dans les expériences.

Figure 63: Influence of temperature on the conversion as a function of time, model and experiments.

II.6. Conclusion

Ce chapitre a permis de mieux appréhender le déroulement de la transformation de l'hématite en fer. Dans un premier temps, le passage de l'hématite à la magnétite se fait très rapidement, au niveau des grains constituant les échantillons. Une porosité fine apparaît alors à leur surface. De la même manière, la seconde réaction de réduction de la magnétite en wüstite est rapide avec un agrandissement et une multiplication des pores précédemment formés. Ceci aboutit à la disparition des grains initiaux au profit de cristallites denses, plus petites, qui subissent alors le passage de la wüstite au fer. A haute température, intervient également un phénomène de frittage entraînant un grossissement des grains et une diminution de la porosité, cause d'un ralentissement de la vitesse de réaction dans les derniers stades de transformation. Les différents mécanismes de chacune des trois réactions ont été pris en compte dans un modèle cinétique sous Excel afin de pouvoir reproduire les courbes de réduction obtenues lors des expériences, tout en déterminant les constantes de vitesse et de frittage.

Au final, il ressort que dans les conditions de référence, la vitesse de la réaction globale est essentiellement limitée par les réactions chimiques, ainsi que par la diffusion entre les grains constitutifs. Le frittage n'a d'influence que pour des températures supérieures à 850 °C, ce qui explique que 800 °C semble représenter un optimum de température pour la mise en œuvre de la réduction du minerai de fer par l'hydrogène.

Le chapitre suivant va présenter le modèle de lit qui a été développé pour décrire le déroulement de cette réaction dans un four à cuve. Plusieurs différences sont à prendre en compte par rapport aux expériences en thermobalance. Tout d'abord, l'échantillon est une boulette sphérique d'environ 12 mm de diamètre alors que précédemment, c'était un cube de 5 mm d'arête. Ensuite, les températures ainsi que les titres sont variables au cours de la descente du solide dans le réacteur. Enfin, l'hélium qui était majoritaire dans la thermobalance n'existe pas dans la cuve.

III. Travail de modélisation

III.1. Les fours à cuve

Sur le marché de la réduction directe du minerai de fer, il existe plusieurs types de procédés comme les lits fluidisés, les fours tournants ou les fours à cuve. Ces derniers représentent plus de 85 % de la production de DRI mondiale, qui s'élevait en 2003 à 50 Mt/an. Les deux procédés principaux sont MIDREX (50 unités, 65 % de la production) et HYL III (18 unités, 20 % de la production). La Figure 64 présente un schéma du procédé MIDREX tel qu'il est utilisé actuellement dans la réduction des minerais de fer au moyen d'un courant gazeux composé d'hydrogène (66 %) et de monoxyde de carbone (34 %). Le mélange est obtenu par reformage catalytique du gaz naturel suivant la réaction

$$CH_4 + H_2O = 3H_2 + CO\,.$$

La cuve du four se sépare en deux zones distinctes. La première est la zone de réaction proprement dite et constitue la moitié supérieure de la cuve. Le minerai (ou les boulettes), introduit par le haut, est mis en contact avec le gaz réducteur chaud provenant d'une alimentation latérale périphérique située en bas de la zone. La deuxième partie de la cuve est constituée de la zone située en dessous de l'alimentation en gaz réducteur. Là le minerai réduit, ou DRI, est mis en contact avec du gaz froid afin d'être amené à la température désirée en sortie. Une variante du procédé consiste à défourner le solide chaud pour fabriquer un autre produit pré-réduit, dit HBI (Hot Briquetted Iron).

Nous n'entrerons pas ici dans les détails du circuit gaz du procédé, relativement complexe. Son principe repose sur les exigences suivantes :

- faire circuler un grand débit de gaz dans le four à cuve pour pouvoir chauffer la charge solide (jusqu'à environ 900-950 °C) ;
- ne pas produire de gaz réducteur en excès qui devrait être exporté hors du procédé et donc recycler le gaz de gueulard ;
- optimiser la consommation énergétique au moyen d'échangeurs thermiques.

Le DRI industriel n'est pas totalement réduit. Sa teneur en fer métallique est typiquement de 92 %. Suite à sa formation, le DRI est principalement utilisé dans les fours électriques, mélangé à la ferraille de recyclage, pour produire de l'acier. Il peut aussi être utilisé comme complément de charge ferrifère au haut fourneau ou encore au convertisseur.

Les travaux des SP3 et SP4 du projet ULCOS ont montré que la filière four à cuve → DRI → four électrique était la mieux adaptée pour une production d'acier à faible émission de CO_2 basée sur l'emploi de pré-réduit[37].

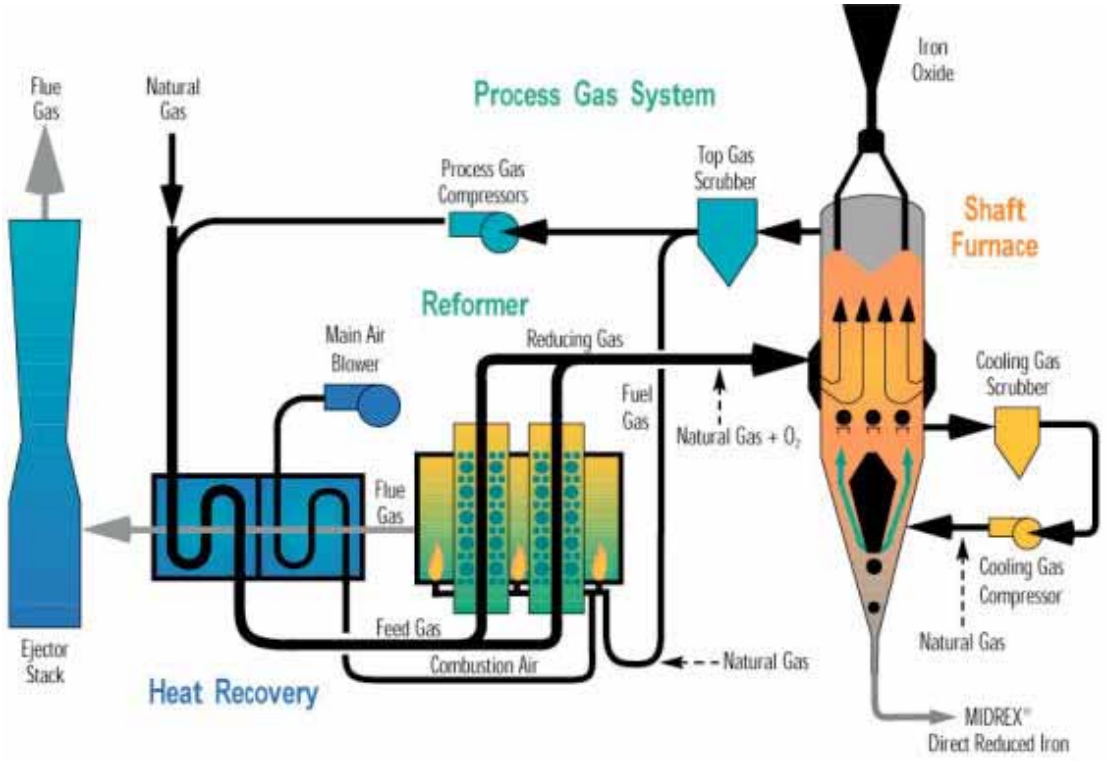


Figure 64 : Schéma du procédé MIDREX[38]

Figure 64: MIDREX process flowsheet[38]

III.2. Objectifs et démarche

L'objectif est de réaliser un modèle mathématique permettant simuler la mise en œuvre de la réduction des minerais de fer par l'hydrogène dans un réacteur de type « four à cuve ». Un tel procédé n'existant pas à l'heure actuelle, on attend de ce modèle qu'il soit un outil d'aide à la conception. On souhaite, par une approche de simulation prédictive, déterminer les conditions opératoires optimales permettant par exemple de maximiser la conversion ou de minimiser la consommation énergétique, les flux gazeux et le collage. Nous nous sommes fixé comme cahier des charges de concevoir un modèle

- fondé sur la description des principaux phénomènes physico-chimiques et thermiques : écoulement du solide et du gaz, transferts thermiques et de matière, réactions chimiques avec leurs cinétiques,
- en régime permanent et bidimensionnel, les aspects transitoires semblant secondaires dans le cadre d'une première approche, alors que la géométrie 2 D est une caractéristique des fours à cuve, imposée notamment par l'alimentation gazeuse latérale,
- écrit et programmé (FORTRAN 90) ab initio plutôt que dérivé d'un code commercial, afin d'avoir le contrôle total des calculs effectués et de ne pas dépendre de licences.

Cette approche, assez typique des activités du groupe thématique « Procédés d'élaboration » du LSG2M, peut être qualifiée de « mécanique » pour la distinguer de l'approche « systémique » souvent pratiquée en génie des procédés. Parmi les outils théoriques apparentés à cette dernière famille, nous mentionnerons ici les diagrammes de Rist, employés avec profit pour l'analyse du fonctionnement des hauts fourneaux, voire des fours à cuve de réduction directe[39]. Il s'agit là de méthodes plus globales, qui peuvent compléter ou précéder les modélisations de type mécanique.

III.3. Travaux antérieurs

Comme l'a montré le premier chapitre, la réduction des minerais de fer a fait l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales au cours des 40 dernières années. Malgré cela, il n'existe pas une loi cinétique complète qui permette de bien décrire le déroulement total de la transformation. De manière analogue, bien qu'un certain nombre de modèles mathématiques de simulation de fours à cuve de réduction directe aient été publiés dans la littérature ouverte[40-53], il n'en existe pas qui décrive en détail tous les mécanismes physicochimiques mis en jeu. L'objectif de ces modèles est d'accéder par le calcul à un ensemble de variables simultanément pour mieux comprendre le fonctionnement de réacteur et, pour certains, d'analyser l'influence des conditions opératoires. Certains auteurs ont développé des modèles mathématiques où le monoxyde de carbone est l'agent réducteur[53,54], d'autres l'hydrogène[50-53,55], d'autres enfin ont pris en compte les deux gaz et leurs mélanges[40-45,47-49].

La plupart de ces modèles souffrent de deux limitations. La première est d'employer un modèle cinétique trop simplifié, le plus souvent un cœur rétrécissant à une ou trois interfaces au niveau des boulettes ou des grains, avec des paramètres cinétiques extraits de la littérature, sans que leur applicabilité ait été toujours vérifiée. La seconde est que pratiquement tous les modèles ne prennent en compte qu'une seule dimension (la hauteur dans le réacteur) pour décrire la cuve. Or, dans les procédés de four à cuve actuels, le gaz est injecté latéralement dans la partie basse de la zone de réduction. Cette manière de faire fait qu'au voisinage de l'alimentation en gaz, la distribution des variables ne peut pas être correctement décrite par un modèle à une dimension. Un deuxième problème est que le solide n'est pas toujours bien réparti radialement au niveau granulométrique à l'intérieur de la cuve. Ceci entraîne l'apparition de chemins préférentiels pour le gaz[50,51] et donc l'apparition de gradients radiaux pour les variables. Là encore, un modèle 1 D n'est pas suffisant.

Notre modèle étant développé en 2 D, il pourra traiter ces aspects en cherchant à modéliser entièrement l'intérieur d'une cuve avec tous les échanges qui s'y déroulent. De plus, les cinétiques sont détaillées et tirées des expériences.

III.4. Le problème modélisé

Le réacteur considéré est l'analogue de la partie supérieure de la cuve d'un four MIDREX. Il est cylindrique et mesure 9 m de haut pour 3,30 m de rayon. La charge solide pénétrant dans la partie supérieure de la cuve est supposée constituée de boulettes de minerai

de fer d'environ 1,2 cm de diamètre dont la composition est la même que celle des cubes utilisés pour les essais expérimentaux. Le solide descend par gravité. Le gaz réactif est alimenté par une couronne circulaire de 30 cm de hauteur et située à 20 cm du bas de cuve et est composé essentiellement d'hydrogène et d'eau, avec éventuellement un inerte. Ce gaz remonte à contre-courant du solide.

Le lit de solide est composé d'un empilement de boulettes. Ces dernières étant obtenues par agglomération de fines de minerai, elles sont elles-mêmes constituées de grains qui peuvent, comme l'a montré le travail expérimental, être considérés comme un regroupement de cristallites susceptibles d'être elles-mêmes poreuses. Il y a donc différents niveaux de porosités à prendre en compte : la porosité interparticulaire qui représente la fraction de vide située entre les boulettes, la porosité intergranulaire qui représente la fraction de vide située entre les grains, au sein d'une particule, la porosité intragranulaire qui est la fraction de vide à l'intérieur d'un grain entre les cristallites, et enfin la porosité intracristallite qui est la fraction de vide située à l'intérieur des cristallites

La Figure 65 schématise le système modélisé.

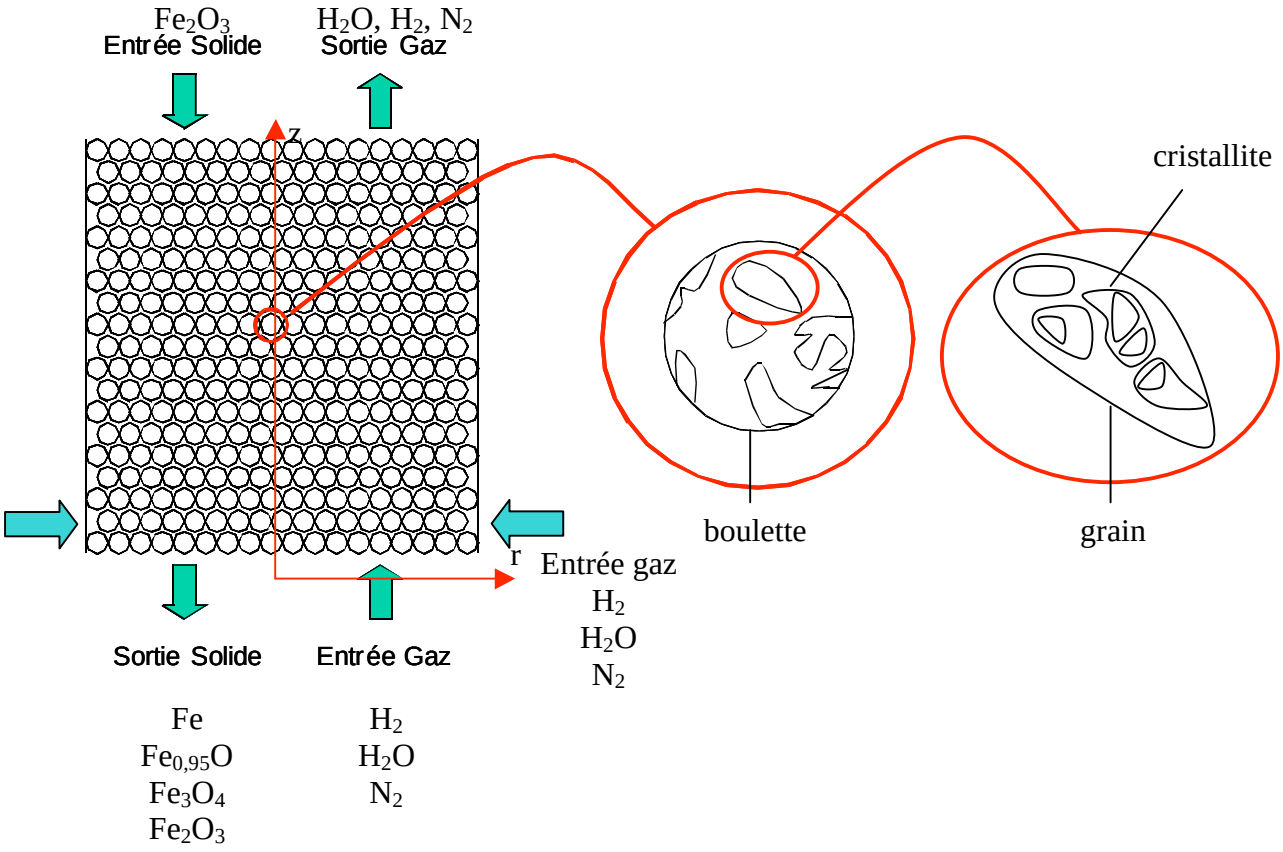


Figure 65 : Schéma représentatif du système

Figure 65 : Illustrative scheme of the system

III.5. Les équations

Les grandeurs suivantes sont prises en compte :

- Les fractions molaires en gaz : H_2, H_2O, inertes.
- Les fractions massiques en solides : Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Fe_{0,95}O$, Fe.
- Les températures de chacune des phases, solide et gaz.
- La pression.
- La vitesse du gaz.

La plupart sont calculées en résolvant les équations de conservation des différentes grandeurs extensives.

Du point de vue stoechiométrique, les 3 réactions sont écrites sous la forme suivante

$$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O \qquad r_1$$

$$Fe_3O_4 + \frac{16}{19}H_2 = \frac{60}{19}Fe_{0,95}O + \frac{16}{19}H_2O \qquad r_2$$

$$Fe_{0,95}O + H_2 = 0,95Fe + H_2O \qquad r_3$$

Les vitesses par unité de volume (de réacteur) r_1, r_2, r_3, ainsi que les constantes de vitesse et les constantes d'équilibre sont donc relatives à cette stoechiométrie.

III.5.1. Equation générale de transport convecto-diffusif

L'équation générale du bilan différentiel d'une grandeur extensive, ou extensité, est de la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\Phi\right) + div\left(\rho\Phi\vec{u}\right) = div\left(\Gamma\vec{\nabla}\Phi\right) + S \qquad (1)$$

Accumulation Convection Diffusion Création/Disparition

avec :

- Φ : une extensité spécifique comme la masse, l'enthalpie ou la quantité de mouvement, par unité de masse
- ρ : la masse volumique du système en kg/m^3
- S : le terme source de création de l'extensité par unité de volume et de temps
- Γ : le coefficient de diffusion généralisé en kg/m.s
- $\vec{u}$: la vitesse de transport de l'extensité en m/s

Dans le problème traité ici, les bilans sont écrits en régime permanent. Les dérivées partielles par rapport au temps sont donc nulles.

III.5.2. Transport de matière

Dans ce cas, l'extensité est la masse ou le nombre de moles du composé et l'extensité spécifique Φ peut être un titre massique ou un titre molaire. Nous considérerons les titres massiques pour les espèces solides et les titres molaires pour les espèces gazeuses, les bilans écrits en moles étant plus simples dans ce cas.

III.5.2.a. Espèces gazeuses

La phase gazeuse qui s'écoule à contre-courant du solide est décrite en écoulement piston avec dispersion axiale et radiale. C'est principalement un mélange d'hydrogène et d'eau avec éventuellement une faible quantité d'inerte (azote). Les coefficients de dispersion sont pris identiques quel que soit le gaz, ce qui permet d'éliminer les termes de dispersion dans l'équation du bilan total de la phase gazeuse.

Bilan en H_2 et H_2O :

En appliquant la formule générale (1), on obtient :

$$div\left(c_t x_i \vec{u}_g\right) = div\left(c_t D \vec{\nabla} x_i\right) + S_i \qquad (2)$$

où i désigne H_2 ou H_2O, c_t la concentration molaire totale du gaz, $\vec{u}_g$ la vitesse en fût vide (superficielle). Après développement de chacun des termes en deux dimensions et en coordonnées cylindriques, on obtient :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial\left(r c_t x_i u_{gr}\right)}{\partial r} + \frac{\partial\left(c_t x_i u_{gz}\right)}{\partial z} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r c_t D_r \frac{\partial x_i}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(c_t D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right) + S_i \qquad (2)$$

avec D_r et D_a, coefficients de dispersion radiale et axiale,

et S_i : $-S_{H2} = S_{H2O} = r_1 + \frac{16}{19} r_2 + r_3$.

Bilan en inertes :

Le titre molaire en inertes est calculé par différence :

$$x_{in} = 1 - x_{H_2} - x_{H_2O} \qquad (3)$$

Bilan total en espèces gazeuses :

La variation du nombre de moles de gaz ne provient que de la réaction chimique. Or chacune des 3 réactions consomme autant de moles d'hydrogène qu'elle libère de moles d'eau. Le nombre de moles de gaz global est donc constant. D'où :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial\left(rc_t u_{gr}\right)}{\partial r} + \frac{\partial\left(c_t u_{gz}\right)}{\partial z} = 0 \qquad (4)$$

Exprimé en masse, le même bilan est l'équation de la continuité. Il comporte un terme source dû à la non-conservation de la masse du gaz lors des réactions hétérogènes

$$\frac{1}{r}\frac{\partial\left(r\rho_g u_{gr}\right)}{\partial r} + \frac{\partial\left(\rho_g u_{gz}\right)}{\partial z} = S_{cont} = M_O\left(r_1 + \frac{16}{19}r_2 + r_3\right) \qquad (5)$$

où M_O : M_{H2O} - M_{H2} est la masse d'une mole d'atomes d'oxygène.

Calcul des coefficients de dispersion axiale et radiale

Les coefficients de dispersion axiale et radiale sont calculés au moyen des nombres de Péclet correspondants pour lesquels de nombreuses corrélations sont disponibles. Wen et Fan[56] donnent des résultats pour l'écoulement d'un gaz à travers un lit fixe de particules sous la forme de l'évolution du nombre de Péclet de particule $Pe = \frac{u_g d_p}{D}$ en fonction des nombres de Reynolds $\mathrm{Re} = \frac{\rho_g u_g d_p}{\varepsilon\mu_g}$ et de Schmidt $Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{mol}}$. La corrélation pour le nombre de Péclet axial est donnée en exemple sur la Figure 66.

Le lit de boulettes dans le four à cuve est en réalité mobile (on parle de lit coulant) mais la très grande vitesse axiale du gaz par rapport à celle du solide autorise à le considérer comme un lit fixe.

III.5.2.b. Espèces solides

On considère que le solide descend verticalement à vitesse constante. L'écoulement est donc piston sans dispersion. Seuls les termes sources et convectifs subsistent dans les équations de bilan.

Bilan en Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Fe_{0.95}O$ ou Fe :

$$-\frac{\partial\left(\rho_s u_s \omega_j\right)}{\partial z} = S_j \qquad (6)$$

où ρ_s est la concentration massique apparente du lit (kg/m^3 de réacteur), u_s la vitesse de descente des solides (comptée positive), j une espèce solide Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Fe_{0,95}O$ ou Fe, et S_j le terme source correspondant. On a

$$S_{Fe_2O_3} = -3M_{Fe_2O_3} r_1$$

$$S_{Fe_3O_4} = M_{Fe_3O_4} (2r_1 - r_2)$$

$$S_{Fe_{0,95}O} = M_{Fe_{0,95}O} \left(\frac{60}{19} r_2 - r_3 \right)$$

$$S_{Fe} = 0{,}95 M_{Fe} r_3$$

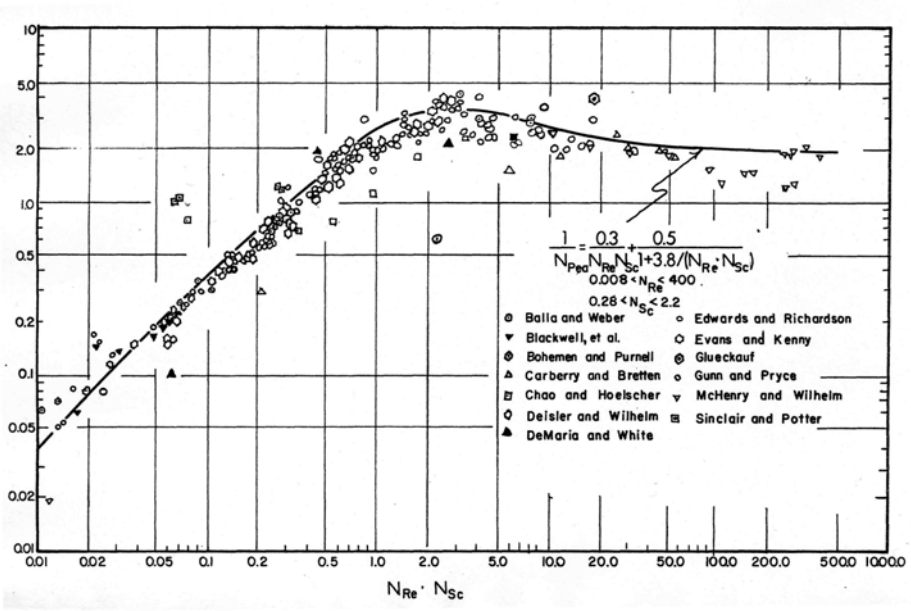


Figure 66 : Corrélation de la dispersion axiale pour un écoulement gazeux en lit fixe[56].

Figure 46 : Gaseous axial dispersion correlation in a packed bed[56].

Bilan global en espèces solides :

La variation de masse de la phase solide provient uniquement de la réaction chimique. On obtient donc le bilan suivant :

$$\frac{\partial(\rho_s u_s)}{\partial z} = M_O \left(r_1 + \frac{16}{19} r_2 + r_3 \right) \qquad (7)$$

III.5.3. Transport de chaleur

L'intérieur du réacteur étant composé d'un mélange hétérogène gaz/solide, les deux phases n'ont pas la même température et des échanges thermiques se mettent en place entre chacune d'elles. Il est donc nécessaire de considérer 2 températures différentes, l'une pour le solide et l'autre pour le gaz.

Conductivités effectives

Pour le solide, afin de prendre en compte les différents types de transports de l'énergie dans le milieu poreux, on utilise la notion de conduction effective[57]. On calcule la conductivité effective comme la somme de deux termes. Le premier est une contribution statique λ_{stat} rendant compte des effets de rayonnement, de conduction gazeuse et de conduction interparticulaire. Le deuxième terme est une contribution dynamique λ_{dyn} traduisant l'influence de la convection gazeuse sur la conduction effective; cette dernière contribution n'est pas la même dans le sens axial et dans le sens radial. On a ainsi :

$$\lambda_a = \lambda_{stat} + \lambda_{dyn,a}$$

$$\lambda_r = \lambda_{stat} + \lambda_{dyn,r}\,.$$

La contribution statique peut être évaluée à partir de différentes corrélations, nous avons utilisé celle de Zehner et Schlünder[58]. Les contributions dynamiques, liées aux phénomènes de dispersion, se calculent par analogie chaleur/masse :

$$\lambda_{dyn,a} = \frac{c_t u_g c_{p,g} d_p}{Pe_a} \qquad \lambda_{dyn,r} = \frac{c_t u_g c_{p,g} d_p}{Pe_r}$$

Pour le gaz, sa conductivité thermique est utilisée directement.

Coefficient d'échange gaz/solide

La densité de flux de chaleur échangée par convection entre gaz et solides s'exprime comme le produit d'un coefficient d'échange par la différence de température locale entre les deux phases. Le coefficient est calculé à partir de la corrélation préconisée par Wakao et Kagueï[59] pour les lits fixes :

$$Nu = 2 + 1{,}1\,\mathrm{Pr}^{1/3}\,\mathrm{Re}^{0,6}$$

Bilans thermiques

L'extensité à considérer est ici l'enthalpie, soit du solide, soit du gaz. Les équations de départ sont les suivantes :

$$div\left(\rho H\vec{u}\right) = div\left(\Gamma\vec{\nabla}H\right) + S$$

où H est l'enthalpie massique. Ces équations sont ensuite transformées en équations en température en faisant apparaître les c_p et en tenant compte des bilans matières. On obtient ainsi :

- pour le solide :

$$-\rho_s u_s c_{ps}\frac{\partial T_s}{\partial z}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\lambda_{eff,r}\frac{\partial T_s}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{eff,a}\frac{\partial T_s}{\partial z}\right)+a_g h\left(T_g-T_s\right)+r_1\left(-\Delta_r H_1\right)+r_2\left(-\Delta_r H_2\right)$$
$$+r_3\left(-\Delta_r H_3\right)+\left(r_1+\frac{16}{19}r_2+r_3\right)\left(c_{PH_2}-c_{PH_2O}\right)\left(T_g-T_s\right)$$

- pour le gaz :

$$\rho_g c_{pg}\left(u_{gr}\frac{\partial T_g}{\partial r}+u_{gz}\frac{\partial T_g}{\partial z}\right)=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\lambda_g\frac{\partial T_g}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_g\frac{\partial T_g}{\partial z}\right)+a_g h\left(T_s-T_g\right)$$
$$-\left(r_1+\frac{16}{19}r_2+r_3\right)\left(c_{PH_2}-c_{PH_2O}\right)\left(T_g-T_s\right)$$

où a_g désigne l'aire de la surface d'échange gaz-solide par unité de volume de réacteur, soit, pour des particules sphériques,

$$a_g=\frac{6(1-\varepsilon)}{d_p}.$$

avec : ε porosité du lit.

Remarquons que les enthalpies des réactions sont entièrement attribuées à la phase solide, en accord avec un déroulement des réactions à l'intérieur des boulettes poreuses.

III.5.4. Pression et vitesse du gaz

Afin d'obtenir les valeurs des champs de pression et de vitesses du gaz à l'intérieur de la cuve, l'équation d'Ergun et l'équation de la continuité sont utilisées et combinées.

L'équation d'Ergun[60] est une simplification du bilan de quantité de mouvement qui relie le gradient de pression à la vitesse du gaz pour des lits de particules. Sous forme vectorielle, elle s'écrit :

$$-\overrightarrow{gradP}=\left[150\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2}\mu_g+1{,}75\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p}\rho_g u_g\right]\overrightarrow{u_g}$$

L'équation de la continuité, en tenant compte de la loi des gaz parfaits pour calculer ρ_g, donne:

$$div\left(\frac{PM_g}{RT_g}\overrightarrow{u_g}\right)=S_{cont}$$

où M_g est la masse molaire du mélange gazeux.

En introduisant la relation d'Ergun dans celle de la continuité, on obtient :

$$-div\left[\alpha\overrightarrow{\mathrm{grad}}\left(P^2\right)\right]=S_{cont}$$

avec :

$$\alpha = \frac{M_g}{2KRT_g} \qquad K = 150\frac{\left(1-\varepsilon\right)^2}{\varepsilon^3 d_p^2}\mu_g + 1{,}75\frac{\left(1-\varepsilon\right)}{\varepsilon^3 d_p}\rho_g u_g$$

C'est cette équation en P^2 qui est tout d'abord résolue pour calculer le champ de pression. Une fois celui-ci obtenu, la relation d'Ergun est utilisée pour déterminer les deux composantes de la vitesse du gaz.

III.5.5. Conditions aux limites

Les conditions aux limites nécessaires à la résolution des équations aux dérivées partielles sont les suivantes :

- En z = 0 (entrée du gaz au bas du réacteur)

  $T_g(r,0) = T_{g,bas}$ = 800 °C dans le cas de référence

  $x_{H2}(r,0) = x_{H2,bas}$

  $x_{H2O}(r,0) = x_{H2O,bas}$

  $x_{in}(r,0) = x_{in,bas}$

  $\vec{u}_g\ (r,0) = \begin{vmatrix} 0 \\ u_{gz,bas} \end{vmatrix}$ $u_{gz,bas}$ calculée à partir du débit, 100 mol/s dans le cas de référence

  $\left.\frac{\partial T_s}{\partial z}\right|_{r,z=0}$: condition de conservation du gradient

- En r = R pour $z_{alim,bas} \leq z \leq z_{alim,haut}$ (entrée latérale du gaz)

  $T_g(R,z) = T_{g,lat}$

  $x_{H2}(R,z) = x_{H2,lat}$

  $x_{H2O}(R,z) = x_{H2O,lat}$

  $x_{in}(R,z) = x_{in,lat}$

  $\vec{u}_g\ (R,z) = \begin{vmatrix} u_{gr,lat} \\ 0 \end{vmatrix}$ $u_{gr,lat}$ calculée à partir du débit, 3634 mol/s dans le cas de référence

  $\left.\frac{\partial T_s}{\partial z}\right|_{R,z}$, $\left.\frac{\partial T_g}{\partial z}\right|_{R,z}$, $\left.\frac{\partial x_i}{\partial z}\right|_{R,z}$: condition de conservation du gradient

- En r = R pour les autres z

  $\left.\frac{\partial T_s}{\partial r}\right|_{R,z} = \left.\frac{\partial T_g}{\partial r}\right|_{R,z}$ = 0 adiabaticité, mais une condition d'échange avec la paroi peut aussi être utilisée

  $\left.\frac{\partial x_i}{\partial r}\right|_{R,z}$ = 0 paroi imperméable

- En r = 0

$$\left.\frac{\partial T_s}{\partial r}\right|_{0,z} = \left.\frac{\partial T_g}{\partial r}\right|_{0,z} = \left.\frac{\partial x_i}{\partial r}\right|_{0,z} = 0 \text{ axe de symétrie}$$

- En z = H (entrée du solide en haut du réacteur)

$T_s(r,H) = T_{s,haut} = 25$ °C dans le cas de référence

$\omega_{Fe203}(r,0) = \omega_{Fe203,haut}$

$\omega_{Fe304}(r,0) = \omega_{Fe304,haut}$

$\omega_{Fe0}(r,0) = \omega_{Fe0,haut}$

$\omega_{Fe}(r,0) = \omega_{Fe,haut}$

$u_s = u_{s,haut}$ calculée à partir du débit, 52 kg/s dans le cas de référence

$P(r,H) = P_{haut} = 101325$ Pa dans le cas de référence

$\left.\frac{\partial T_g}{\partial z}\right|_{r,H}$, $\left.\frac{\partial x_i}{\partial z}\right|_{r,H}$: condition de conservation du gradient

III.5.6. Calcul des vitesses des réactions

Les vitesses des réactions sont calculées selon la loi des temps caractéristiques additifs comme expliqué au chapitre II. Les expressions finales du Tableau 6 sont celles des vitesses r_X (en s^{-1}). Dans le modèle de réacteur qui vient d'être décrit, les vitesses r_1, r_2 et r_3 sont exprimées en $mol.s^{-1}.m^{-3}$ de réacteur. On passe des unes aux autres grâce aux relations suivantes :

- $r_1 = \frac{1}{3}\rho^*_{Fe_2O_3,e}\, r_{X_1}$
- $r_2 = \left(\frac{2}{3}\rho^*_{Fe_2O_3,e} + \rho^*_{Fe_3O_4,e}\right) r_{X_2}$
- $r_3 = \left(\frac{40}{19}\rho^*_{Fe_2O_3,e} + \frac{60}{19}\rho^*_{Fe_3O_4,e} + \rho^*_{Fe_{0,95}O,e}\right) r_{X_3}$

où $\rho^*_{Fe2O3,e}$, $\rho^*_{Fe3O4,e}$, $\rho^*_{Fe0,95O,e}$ sont les concentrations molaires apparentes des différents oxydes à l'entrée du réacteur.

III.5.7. Paramètres thermophysiques

Les chaleurs massiques du solide et du gaz, c_{ps} et c_{pg} sont calculées en fonction des compositions selon le principe d'additivité (loi de Neumann et Kopp), les chaleurs massiques des constituants purs étant des fonctions de la température tirées de la littérature[61].

Pour le calcul de la viscosité du mélange gazeux, on utilise la formule de Wilke, les viscosités des espèces étant tirées du Perry[61]. De même, la conductivité thermique est calculée en fonction de la composition par la formule de Wilke, les conductivités des gaz étant celles du Perry[61]. La conductivité du solide est calculée par la formule de Hashin et Shtrikman[62].

Le coefficient de diffusion binaire $D_{H2\text{-}H2O}$ est calculé suivant la formule de Chapman-Enskog corrigée pour la polarité d'H_2O. Les valeurs obtenues en fonction de la température sont ensuite lissées selon la loi puissance

$$D_{H_2-H_2O} = 2{,}4828\times10^{-9} T_g^{1{,}762} \ (\mathrm{m^2\ s^{-1}})$$

Enfin, les enthalpies des réactions et les constantes d'équilibre sont issues des données thermodynamiques du logiciel Gemini.

III.5.8. Bilans globaux

Les bilans globaux matières et thermique sont calculés. Pour les bilans matières, les postes de ces bilans sont simplement les flux massiques et molaires entrants et sortants, par espèces et totaux. Le bilan enthalpique global (gaz+solide sur l'ensemble du réacteur, en l'absence de pertes thermiques) s'écrit quant à lui :

$$\dot{H}_{g,entrée} - \dot{H}_{g,sortie} = \dot{H}_{s,sortie} - \dot{H}_{s,entrée}$$

où chaque $\dot{H}$ désigne un flux d'enthalpie (en W). En exprimant les flux enthalpiques comme produits des enthalpies massiques et des flux massiques $\dot{m}$ et en tenant compte des bilans matières globaux, on fait apparaître les flux de chaleurs sensibles et de réaction, que nous noterons ici $\dot{Q}$:

$$\dot{Q}_{g,entrée} - \dot{Q}_{g,sortie} = \dot{Q}_{s,sortie} - \dot{Q}_{s,entrée} + \dot{Q}_{réactions}$$

Tous ces termes sont à évaluer par rapport à une même température de référence (prise égale à 25 °C). Les expressions sont les suivantes :

$$\dot{Q}_{g,entrée} = \dot{m}_{g,entrée} \int_{T_{ref}}^{T_{g,entrée}} c_{pg}\, dT_g$$

$$\dot{Q}_{g,sortie} = \dot{m}_{g,sortie} \int_{T_{ref}}^{T_{g,sortie}} c_{pg}\, dT_g$$

$$\dot{Q}_{s,entrée} = \dot{m}_{s,entrée} \int_{T_{ref}}^{T_{s,entrée}} c_{ps}\, dT_s$$

$$\dot{Q}_{s,sortie} = \dot{m}_{s,sortie} \int_{T_{ref}}^{T_{s,sortie}} c_{ps}\, dT_s$$

$$\dot{Q}_{réactions} = \sum_{réactions} \dot{n}_{échangées\ par\ réaction} \Delta_r h^*_{réaction}(T_{ref})$$

III.6. Principe du programme et méthodes de calculs

III.6.1. Architecture

Le programme est structuré selon le schéma de la Figure 67.

III.6.2. Méthode numérique

La méthode de calcul utilisée pour résoudre les équations est la méthode des volumes finis[63]. Elle consiste à résoudre les équations uniquement en certains points situés à l'intérieur d'un quadrillage du réacteur couramment appelé maillage. Le domaine d'étude est donc subdivisé en volumes de contrôle, ou cellules, qui ne se recouvrent pas et tels que chacun englobe un point et un seul du maillage. Les équations aux dérivées partielles telles que celles décrites précédemment sont discrétisées et passées sous forme algébrique. Le principe de la méthode est d'intégrer chaque bilan sur un volume de contrôle, les dérivées étant réécrites comme des relations entre des points voisins du maillage. Le système d'équations algébriques obtenu est ensuite résolu au moyen de méthodes numériques classiques comme par exemple la méthode de Jacobi, la méthode de Gauss-Seidel (retenue dans notre cas), ou encore la méthode de résolution par matrices tridiagonales. Pour ne pas alourdir cette partie du texte principal, nous avons reporté en annexe B la présentation plus détaillée de la résolution numérique.

III.7. Simulations et résultats

III.7.1. Comparaison Fortran/Excel

Le modèle cinétique implémenté dans le programme FORTRAN de simulation du four à cuve est par essence le même que celui développé sous Excel pour interpréter les expériences thermogravimétriques. Les paramètres cinétiques sont bien identiques mais les calculs effectivement réalisés diffèrent. Il nous a donc paru nécessaire d'effectuer une première simulation afin de vérifier que la cinétique réactionnelle subie par le solide descendant dans la cuve correspondait bien à celle du cube dans la thermobalance. Pour cela, plusieurs aménagements ponctuels ont été apportés au programme Fortran :

- Les fractions molaires en hydrogène et en inerte du mélange gazeux ont été fixées à 0,6 et 0,4, comme dans les conditions de référence expérimentales.
- L'alimentation en gaz a été placée en totalité en bas de la cuve.
- Les températures des deux phases ont été fixées à 800 °C.
- La pression a été fixée à la pression atmosphérique.

Dans ces conditions, puisque la vitesse de descente du solide est constante, la hauteur dans la cuve peut être directement comparée au temps des expériences dans la thermobalance. Les résultats qui avaient été obtenus par le calcul Excel pour la simulation de la réduction à l'intérieur de la balance sont rappelés sur Figure 68. La Figure 69 présente l'évolution des

fractions molaires solides en fonction du temps de séjour du solide au sein de la cuve calculées par le modèle Fortran du four à cuve.

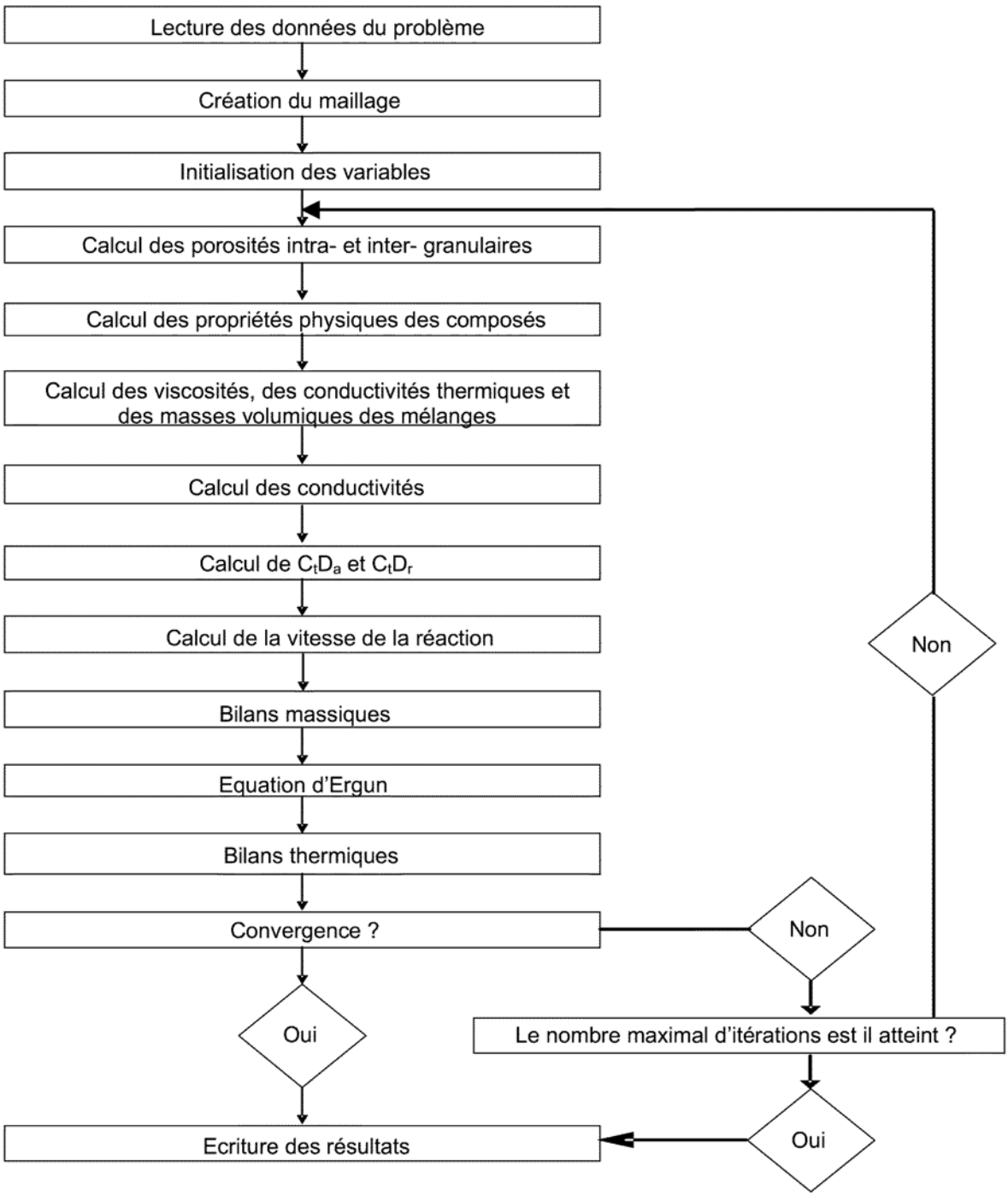


Figure 67 : Organigramme du programme.

Figure 67: Flow chart of the program.

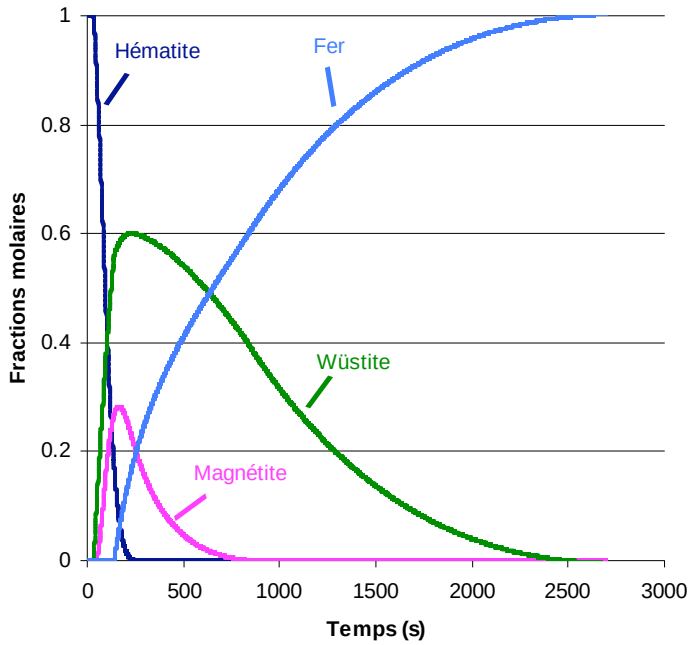


Figure 68 : Evolution des fractions molaires solides pour la simulation de l'expérience en conditions de référence (calcul Excel).

Figure 68: Evolution of the solid molar fractions for the simulation of the experiment carried out in the reference conditions (Excel calculation).

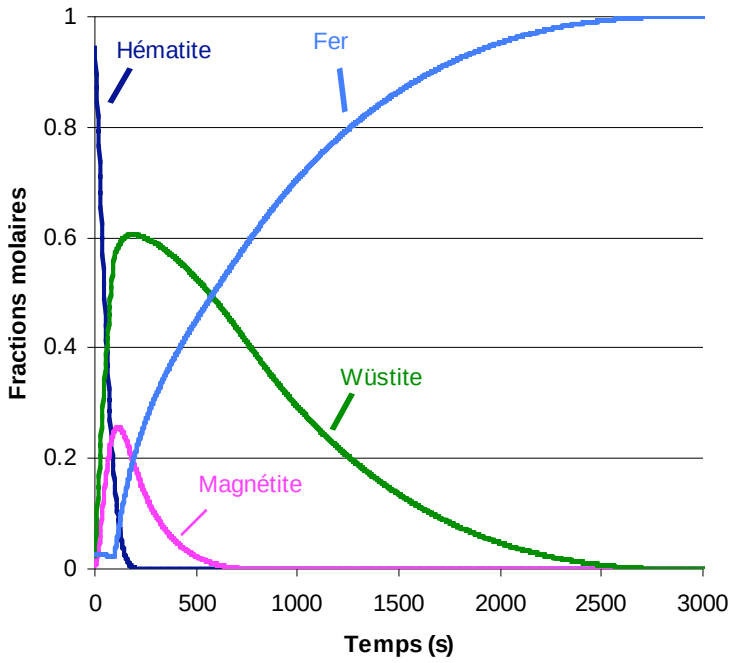


Figure 69 : Evolution des fractions molaires solides à l'intérieur de la cuve pour les conditions expérimentales de référence (modèle de four).

Figure 69: Evolution of the solid molar fractions inside the shaft for the simulation of the experiment carried out in the reference conditions (shaft model).

En comparant les courbes d'évolution des fractions molaires de chacun des solides deux à deux, il apparaît clairement que la réduction subie par le solide dans la cuve est exactement la même que celle subie par le cube dans la thermobalance. Les amplitudes de variation ainsi que les temps d'obtention des maximums ou de disparition complète sont identiques. Ceci valide le passage de la simulation sous Excel au modèle Fortran.

III.7.2. Cas de référence

Afin de pouvoir mener l'étude de l'influence de différents paramètres à partir d'un cas de base unique, des conditions de références ont été choisies. Elles sont les suivantes :

- Un maillage 201x21.
- Une cuve de 6 m de haut et 3,3 m de rayon.
- Le solide est alimenté à 25 °C avec un débit de 52 kg s^{-1} permettant d'atteindre 1 million de tonnes de fer produit par an. Il est constitué de 100 % d'hématite.
- Le gaz, composé de 98 % molaires d'hydrogène et de 2 % d'eau, est alimenté à 800 °C avec un débit total de 3734 mol s^{-1} (3634 mol s^{-1} par le côté et 100 mol s^{-1} par le bas). La valeur du débit total d'hydrogène, fournie par VAI, est celle qui a été utilisée par le SP4 d'ULCOS dans son évaluation du procédé de réduction directe à l'hydrogène pur[37]. Un tel débit représente 3,8 fois le débit stœchiométrique nécessaire à la réduction complète de l'hématite en fer, soit 5,6 moles de dihydrogène par mole de fer.
- Les boulettes sont de mêmes caractéristiques que les boulettes CVRD et les cubes décrits au chapitre II. Leur diamètre est de 12 mm.

Tous les calculs ont été menés sur un cluster de PC (16 processeurs AMD Opteron Dual Core) sous Linux. En pratique, le code n'étant pas parallélisé, un seul processeur est en charge d'un seul calcul à la fois. Le temps de calcul est d'environ 40 h pour le cas de référence.

Les résultats qui suivent sont présentés sous la forme de cartes colorées d'isovaleurs des différentes variables. Dans la mesure où leurs étiquettes étaient lisibles, des lignes de niveaux ont été insérées. L'injection latérale de gaz, non représentée, se situe entre les cotes z = 20 et z = 50 cm.

La Figure 70 présente tout d'abord l'évolution des fractions massiques solides des différents oxydes ainsi que du fer. La progression de la réduction du solide au fur et à mesure de sa descente dans la cuve apparaît clairement. Dans un premier temps, l'hématite se transforme très vite en magnétite, puis en wüstite et enfin en fer. La fraction massique de fer en bas de cuve est de 1. Avec cette hauteur de réacteur, aucune influence de l'alimentation latérale ne peut être vue puisque toute la réaction se passe dans les 4 premiers mètres du réacteur.

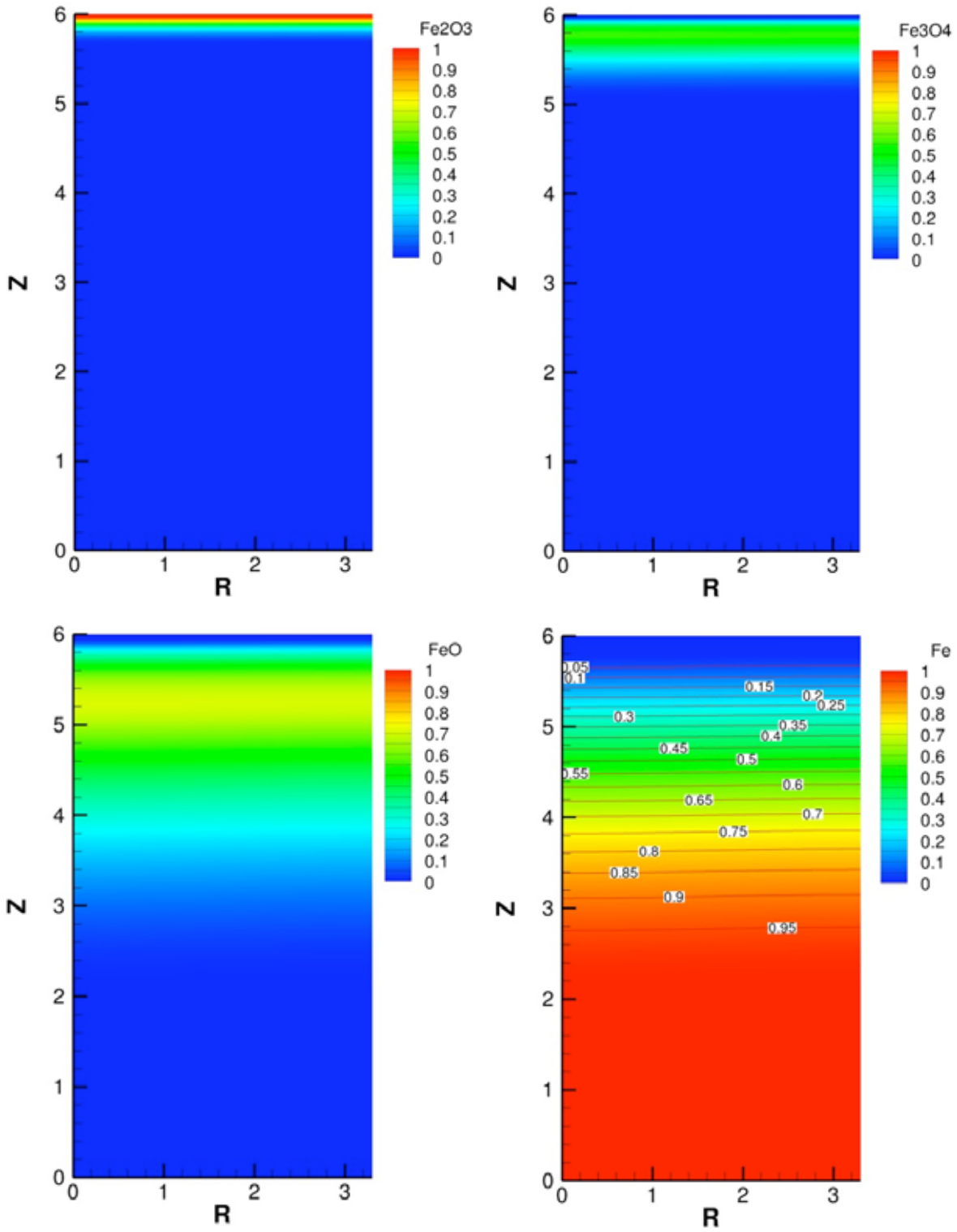


Figure 70 : Evolution des fractions massiques solides à l'intérieur de la cuve dans les conditions de référence.

Figure 70: Solid mass fractions inside the shaft for the simulation in the reference conditions.

Comme le montre la Figure 71, la fraction molaire en eau présente dans le gaz varie de 0,02 à l'alimentation à 0,28 en sortie. Cette valeur en sortie permet de rester dans le domaine de stabilité du fer partout dans la cuve et de ne jamais avoir de réaction inverse.

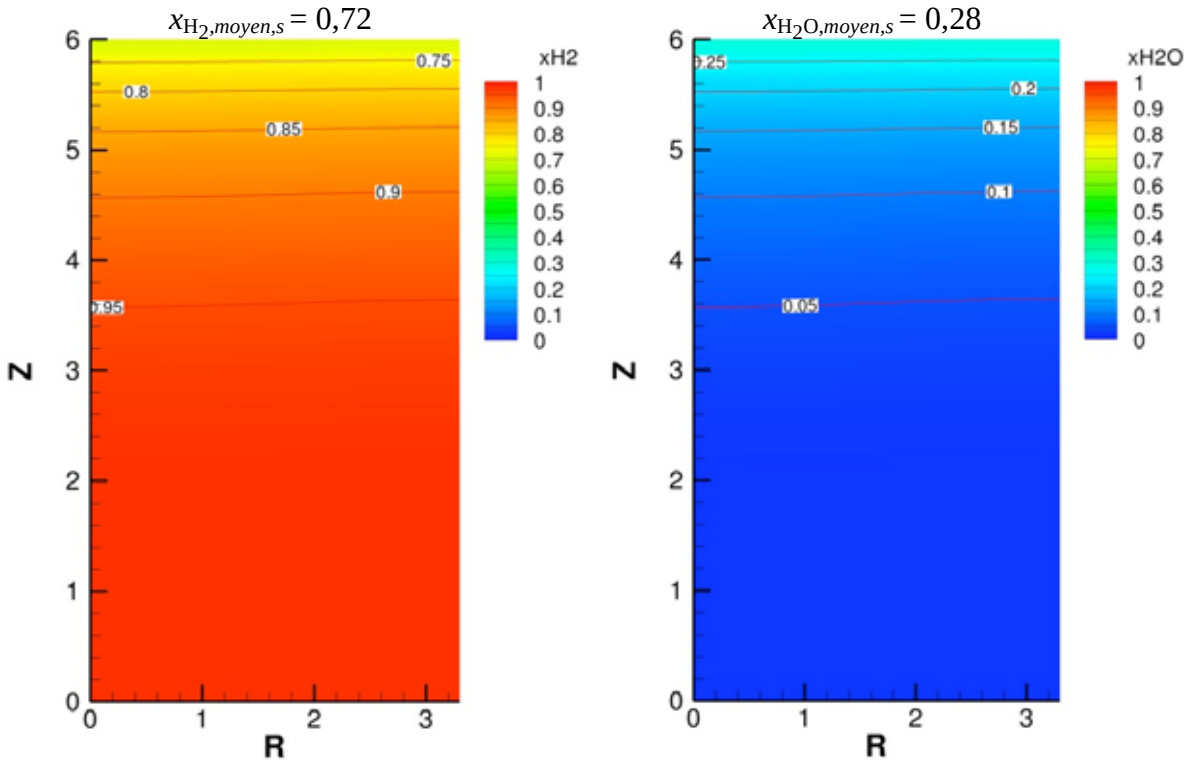


Figure 71 : Evolution des fractions molaires en hydrogène et en eau dans le gaz à l'intérieur de la cuve dans les conditions de référence.

Figure 71: Hydrogen and water gaseous molar fractions inside the shaft in the reference conditions.

La Figure 72 présente l'évolution de la température du solide et du gaz en kelvins. Hormis dans les tous premiers centimètres sous l'alimentation en solide, les deux phases sont à la même température, malgré le fait que les effets endothermiques et exothermiques des réactions soient attribués exclusivement au solide. Ceci montre que les échanges thermiques entre les deux phases sont très bons. Le débit gazeux de 4,8 fois la stoechiométrie est suffisant pour assurer un apport calorifique permettant à l'ensemble de la cuve d'être pratiquement à la température d'alimentation gazeuse.

L'influence de la présence de l'alimentation latérale peut être observée sur la Figure 73 où l'évolution de la pression au sein de la cuve apparaît. Celle-ci, égale à la pression atmosphérique au niveau de l'alimentation du solide en tête de réacteur, augmente jusqu'à atteindre 1,2 bars au niveau de l'arrivée en gaz. A partir de 2,5 m au dessus du bas de la cuve, les profils de pression deviennent complètement plats.

Les vecteurs vitesse de la phase gazeuse au sein du réacteur apparaissent sur la Figure 74. Ceux-ci provenant de l'application de la relation d'Ergun au champ de pression, on retrouve le même comportement. En effet, très vite, la composante radiale de la vitesse disparaît pour laisser place à un flux gazeux uniquement vertical, avec un profil plat caractéristique des lits de particules.

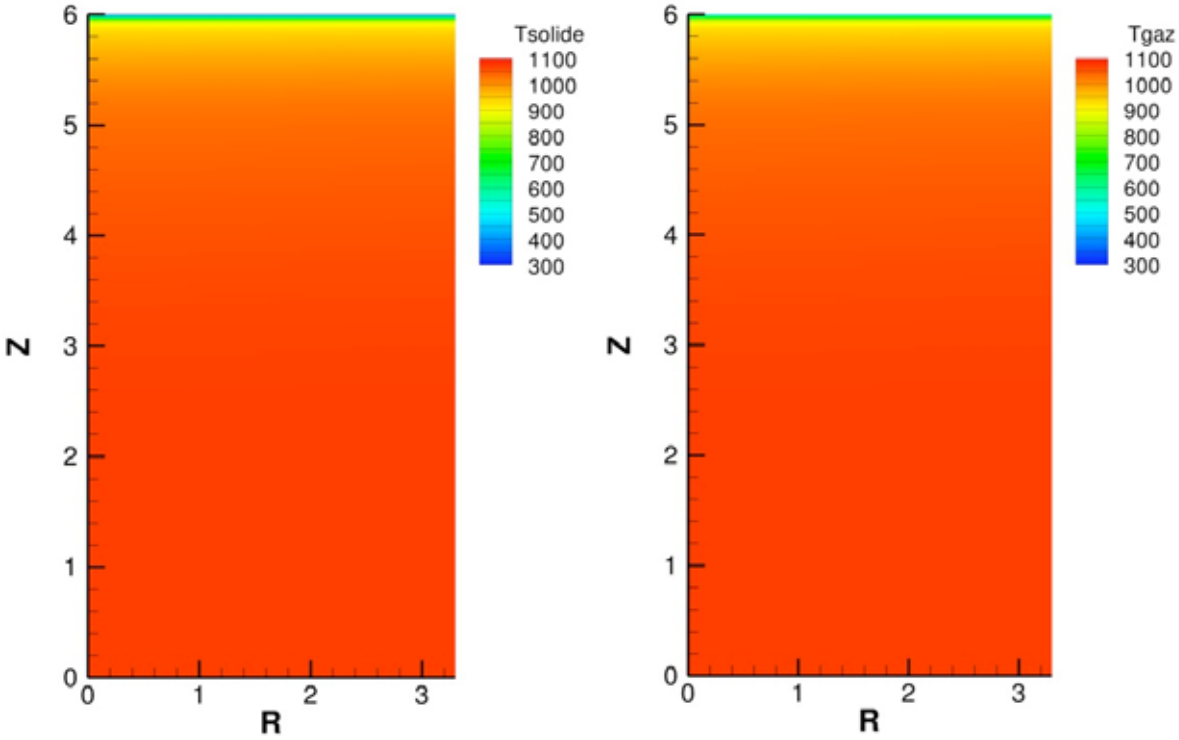


Figure 72 : Evolution de la température (K) du solide et du gaz à l'intérieur de la cuve dans les conditions de référence.

Figure 72: Solid and gas temperatures (K) inside the shaft in the reference conditions.

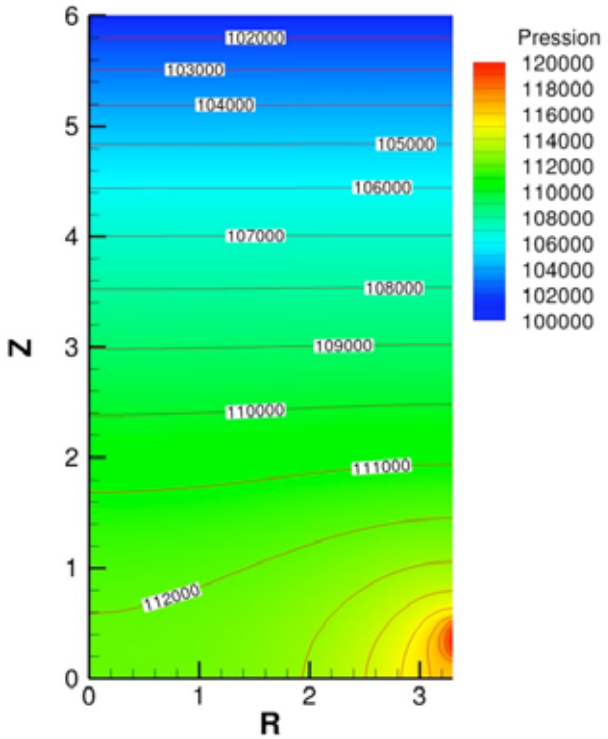


Figure 73 : Evolution de la pression (Pa) à l'intérieur de la cuve dans les conditions de référence.

Figure 73: Pressure (Pa) inside the shaft in the reference conditions.

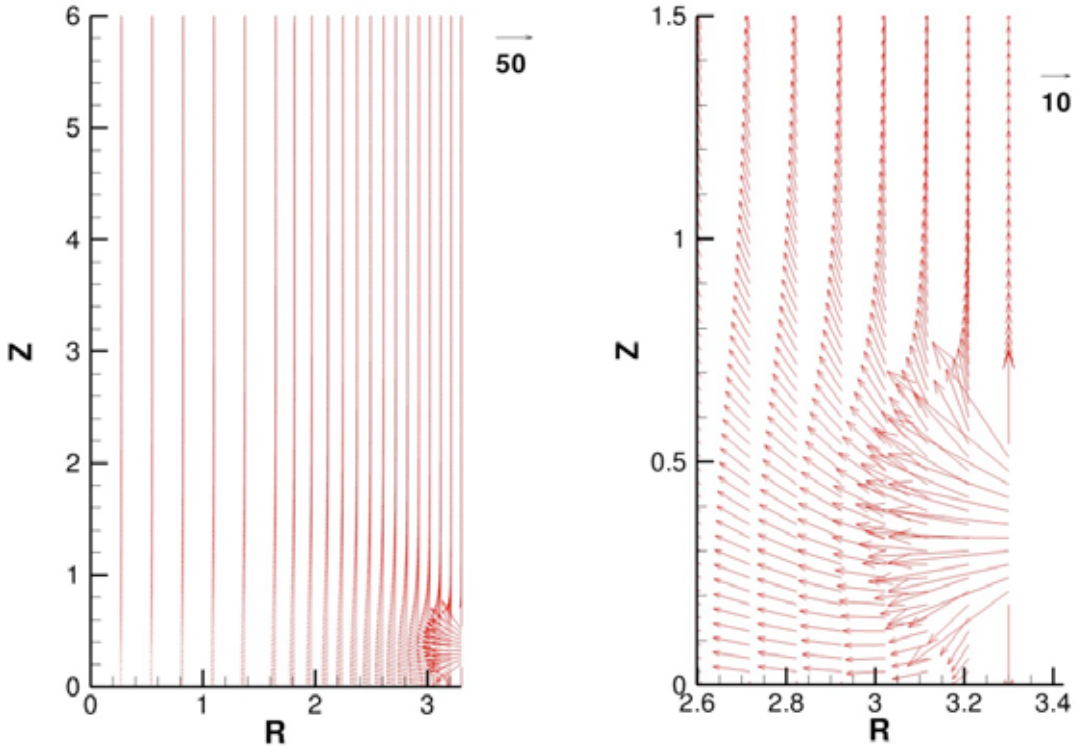
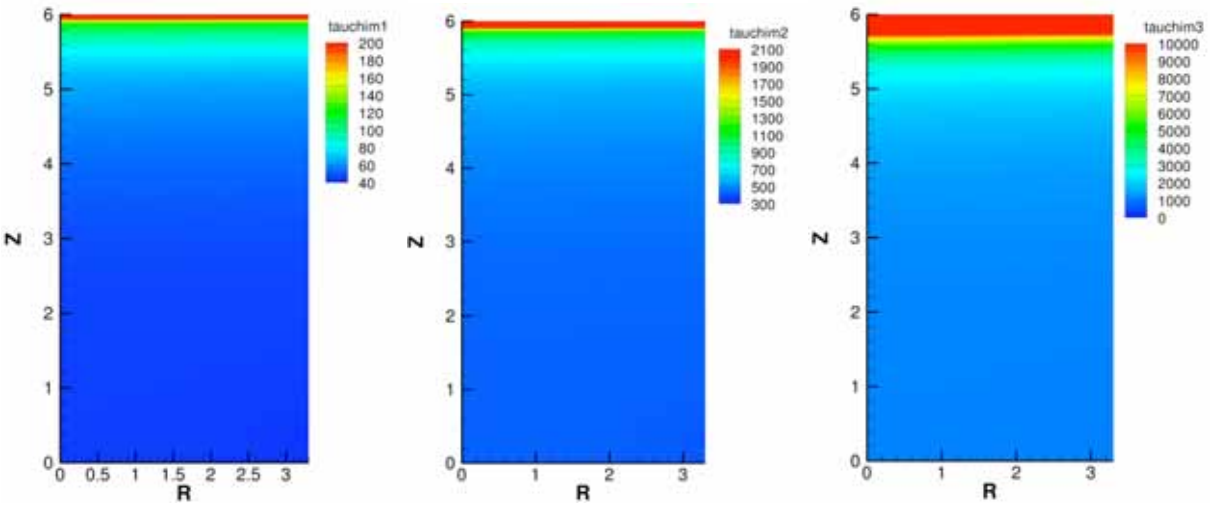


Figure 74 : Evolution de la vitesse du gaz (m s^{-1}) à l'intérieur de la cuve.

Figure 74: Gas velocities (m s^{-1}) inside the shaft.

Les temps caractéristiques de régime chimique et de diffusion intergranulaire sont présentés sur la Figure 75 pour chacune des trois réactions de réduction. Les zones en rouge situées en haut de la cuve, correspondant à des temps très élevés (bien plus que ne le montrent les échelles), proviennent du fait qu'à cette hauteur, la température du solide est basse (température ambiante). Ces zones ne sont donc pas réellement exploitables pour déterminer un régime limitant. Dans le reste de la cuve, les valeurs montrent que les réactions se passent toutes les trois en régime mixte, les deux temps étant à chaque fois du même ordre de grandeur dans les zones où la réaction a effectivement lieu.



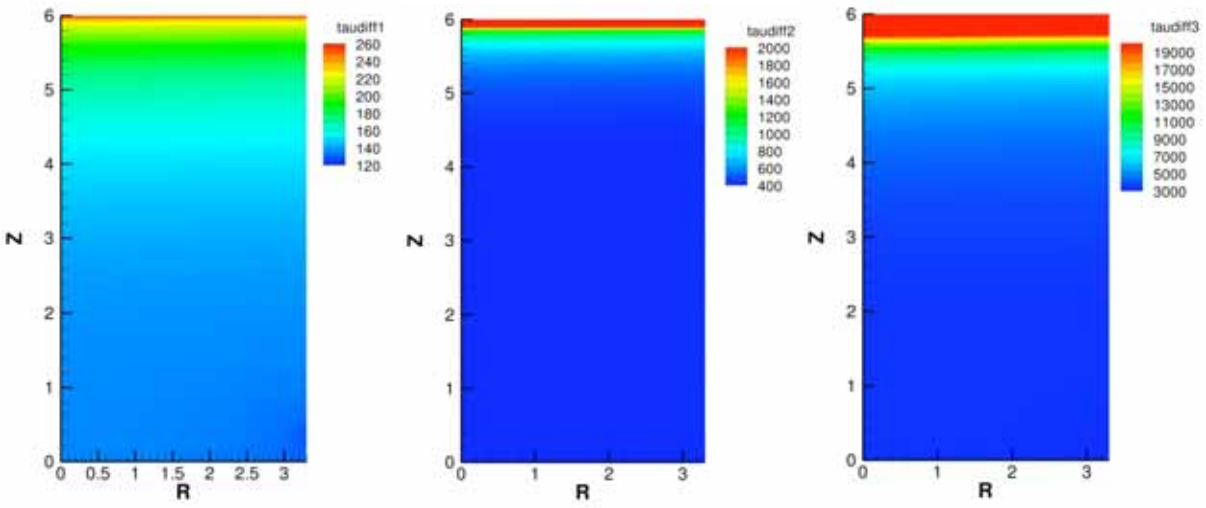


Figure 75 : Evolution des temps de régime chimique et de diffusion intergranulaire (s) à l'intérieur de la cuve.

Figure 75: Chemical and intergranular diffusion times (s) inside the shaft.

Les bilans globaux de la simulation sont récapitulés dans le tableau 7.

		Entrée	Sortie	Réactions
Solide	Débit	52,0 kg s^{-1}	36,4 kg s^{-1}	
	Composition	100 % Fe_2O_3	100 % Fe	
				651 moles Fe
	Température	25 °C	800 °C	
	Chaleur sensible	0	18 774 W	
Gaz	Débit	8,7 kg s^{-1}	25,8 kg s^{-1}	
	Composition	98 % H_2 2 % H_2O	71,6 % H_2 28,4 % H_2O	
	Température	800 °C	174 °C	
	Chaleur sensible	85 966 W	18 220 W à 174 °C *35 039 W si 310 °C*	
	Chaleur réaction			32 153 W

Tableau 7 : Bilans globaux de la simulation de référence.

Table 7: Overall balances of the reference simulation.

Si le bouclage des bilans matières est satisfaisant, il n'en est pas tout à fait de même pour les bilans thermiques. La chaleur sensible (et donc la température) du gaz sortant est trop faible. Il faudrait une température de gaz de gueulard de 310 °C pour assurer le bouclage. Le problème peut provenir de la condition limite en sortie, mal adaptée aux très forts gradients

thermiques présents à ce niveau. Ce point devra être approfondi. Du point de vue des ordres de grandeur, notons que la chaleur de réaction (pour l'ensemble des trois réactions de réduction, globalement endothermique) représente environ 37 % de l'apport calorifique par les gaz, ce qui constitue un poste thermique plus élevé que celui de l'échauffement des solides (22 % de l'apport).

A partir de ce cas de référence, une série de simulations a été réalisée de manière à étudier l'influence d'un certain nombre de paramètres, soit opératoires, soit physico-chimiques.

III.7.3. Etude paramétrique

III.7.3.a. Paramètres opératoires

Taille du réacteur

Industriellement, les fours à cuve MIDREX actuels ont des hauteurs de cuve d'environ 9 m pour 3,3 m de rayon. La vitesse de la réaction étant plus grande avec l'hydrogène pur qu'avec le mélange gazeux utilisé dans ce procédé, l'utilisation d'un four plus petit peut éventuellement être envisagée. L'avantage étant d'économiser sur l'investissement initial nécessaire à la construction du réacteur, tout en conservant un taux de conversion convenable en sortie. Dans un premier temps, nous avons fait varier la hauteur du réacteur tout en gardant le rayon et tous les autres paramètres constants.

La Figure 76 présente les résultats obtenus lors des simulations pour des réacteurs de 6, 5 et 4 m de hauteur, de gauche à droite. Tout d'abord, pour le réacteur le plus petit, l'alimentation gazeuse (entre z = 0,2 et z = 0,5 m) se situant dans une zone où la réaction se déroule encore, un fort profil radial apparaît. La conversion supérieure aux abords de l'arrivée du gaz s'explique essentiellement par une pression et une température plus élevée dans cette zone. Au centre du réacteur, le titre molaire final en fer ne dépasse pas 0,97. Ensuite, dans le cas du réacteur de 5 m de hauteur, l'influence de l'alimentation est visible mais très faible, les profils étant pratiquement horizontaux. Enfin, dans le cas de référence, avec un réacteur de 6 m, les profils sont tous plats.

Etant donné que l'important est que la conversion soit homogène et la plus élevée possible au niveau de la sortie du réacteur, un réacteur de 5 m de hauteur semble être le cas le plus intéressant. Néanmoins, ceci n'est vrai que dans le cas où la température à l'intérieur de la cuve est assez haute pour assurer une cinétique suffisante. L'étude de l'influence de la température d'alimentation du gaz montrera qu'une baisse de température peut rapidement entraîner une diminution de la vitesse de réaction ayant pour effet de rendre le réacteur de 5 m trop court pour assurer une conversion complète.

Dans un deuxième temps, nous avons décidé de faire varier le rayon du réacteur en divisant la section par deux et en doublant la hauteur de manière à conserver le volume total.

De cette manière, le solide et le gaz voient leurs vitesses axiales multipliées par deux et l'axe de symétrie se retrouve plus proche de la paroi latérale. Les résultats sont présentés sur la Figure 77 où les cartes ont été mises à la même hauteur.

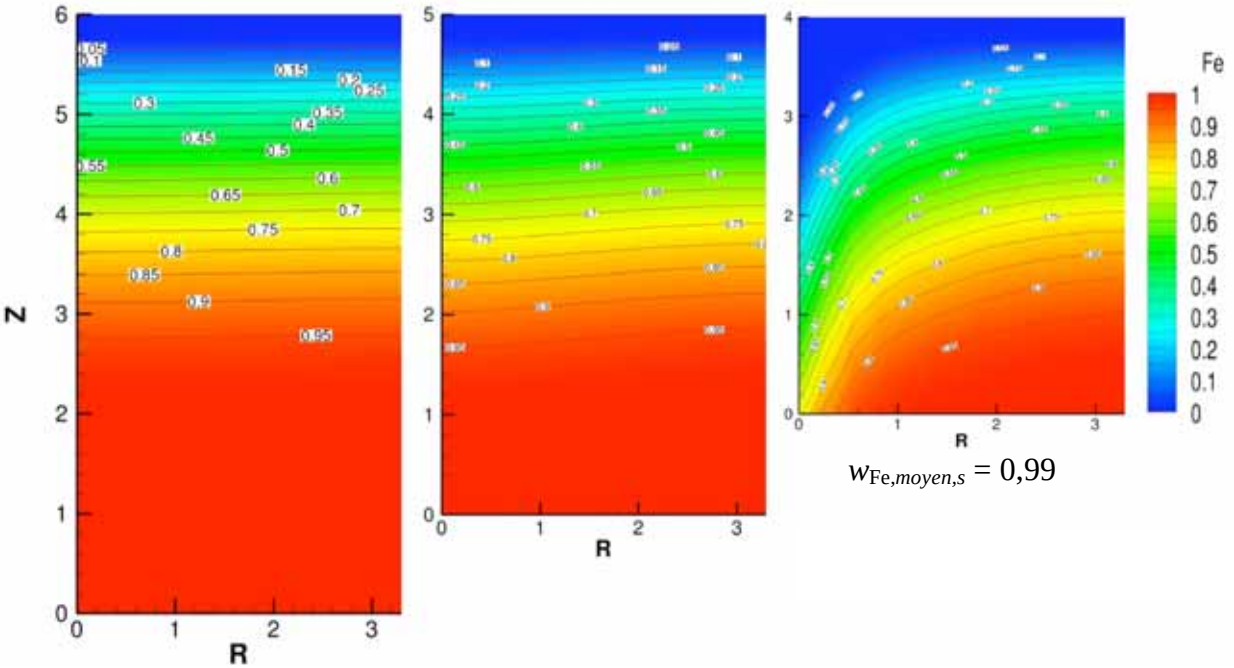


Figure 76 : Influence de la hauteur du réacteur sur la fraction molaire en fer.

Figure 76: Influence of the shaft height on the iron molar fraction.

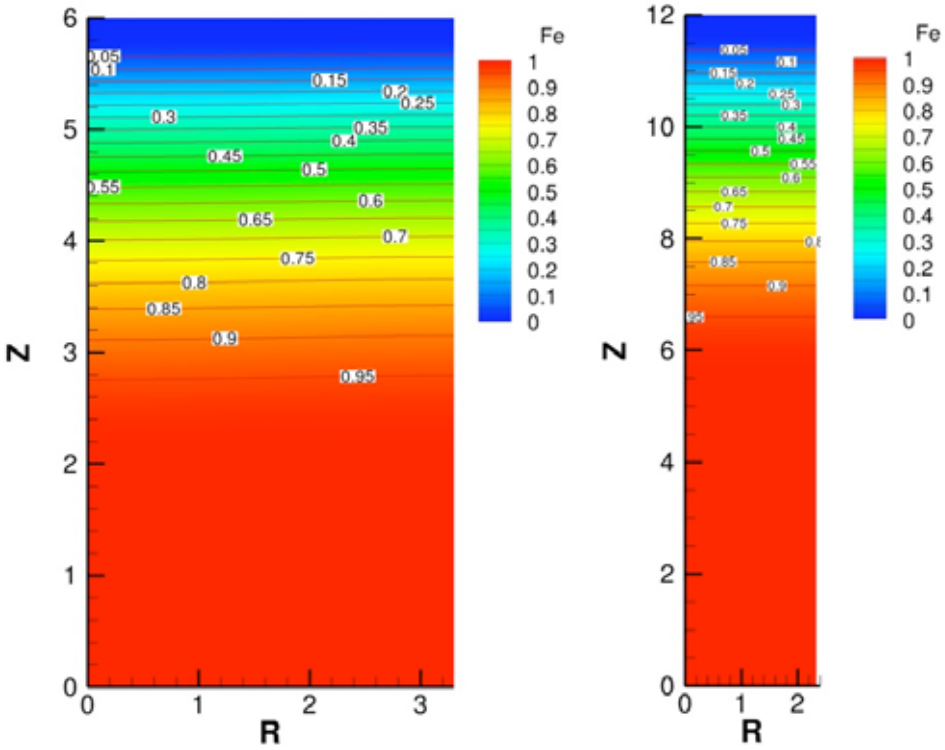


Figure 77 : Influence de la section du réacteur sur la fraction molaire en fer.

Figure 77: Influence of the shaft cross-section on the iron molar fraction.

Les deux réacteurs se comportent pratiquement de la même manière, le doublement des vitesses axiales ayant pour effet unique de doubler la longueur nécessaire pour obtenir une certaine conversion. Le léger décalage entre les deux pourrait provenir d'une amélioration des transferts externes ou également d'une disparition totale de l'influence de l'alimentation latérale dans le cas du réacteur le plus haut. Pour d'autres géométries de réacteurs, moins hauts, dans lesquels l'alimentation latérale joue un rôle important dans la qualité du solide sortant, le fait de diminuer la section du réacteur aurait probablement plus d'intérêt quand dans le cas de référence où la réaction se passe dans une zone où les vitesses gazeuses n'ont pratiquement plus de composantes radiales.

Débit de gaz alimenté

Le débit de référence de 3,8 fois la stoechiométrie (5,6 mol_{H_2}/mol_{Fe}) provient de calculs globaux réalisés par J. Schenk (VAI) sur la base des pratiques industrielles du procédé MIDREX. Ce débit a été déterminé de manière à assurer un apport calorifique suffisant pour conserver une température homogène au sein de la cuve et pour obtenir en sortie une concentration en eau ne bloquant pas les réactions chimiques. Néanmoins, rien n'indique qu'il s'agisse d'un optimum pour une réduction par l'hydrogène pur. L'intérêt industriel évident de la diminution du débit de gaz réside dans des économies d'équipement et de fonctionnement des circuits gaz si le débit à gérer est plus faible. Nous avons simulé le déroulement de la réaction pour des débits de gaz de 2,4 et 3,2 fois la stoechiométrie, toutes choses égales par ailleurs. Les résultats sur l'évolution de la fraction molaire en fer et sur la température dans la cuve sont rassemblés sur la Figure 78.

Dans le cas où le débit de gaz est fixé à 2,4 fois le débit stoechiométrique, le solide ne réagit plus qu'au voisinage de l'alimentation en gaz entraînant l'apparition d'un gradient radial fort au niveau de la conversion. Ceci est dû au fait que le gaz alimenté ne suffit plus pour contrebalancer les calories consommées par les réactions chimiques et pour réchauffer le solide jusqu'à une température suffisamment élevée comme le montre la carte des températures où l'on voit qu'une grosse partie de la cuve se trouve à 600-700 °C. Ce débit ne pourrait donc pas être utilisé industriellement. Dans le cas où le débit de gaz alimenté est 3,2 fois le débit stoechiométrique, la température atteint bien les 800 °C mais bien plus bas que dans le cas de base. La réaction se fait plus rapidement que précédemment et la conversion est homogène et totale au niveau de la sortie du solide. L'influence de l'alimentation latérale est visible car les profils ne sont pas plats, la réaction se faisant plus rapidement près de la paroi où la température du solide est plus élevée. Ce débit de 3,2 fois la stoechiométrie semble être utilisable industriellement et être donc préférable à celui du cas de référence.

Bien évidemment, ces résultats sur le débit de gaz dépendent pour beaucoup de la géométrie du réacteur et de la position de l'alimentation latérale. En effet, un débit gazeux de 3,2 fois la stoechiométrie ne pourrait être utilisé dans un réacteur qui ne ferait que 4 m de hauteur par exemple, alors qu'un débit de 3,8 fois la stoechiométrie donnerait une conversion pratiquement complète à la sortie du réacteur comme l'a montré la Figure 76.

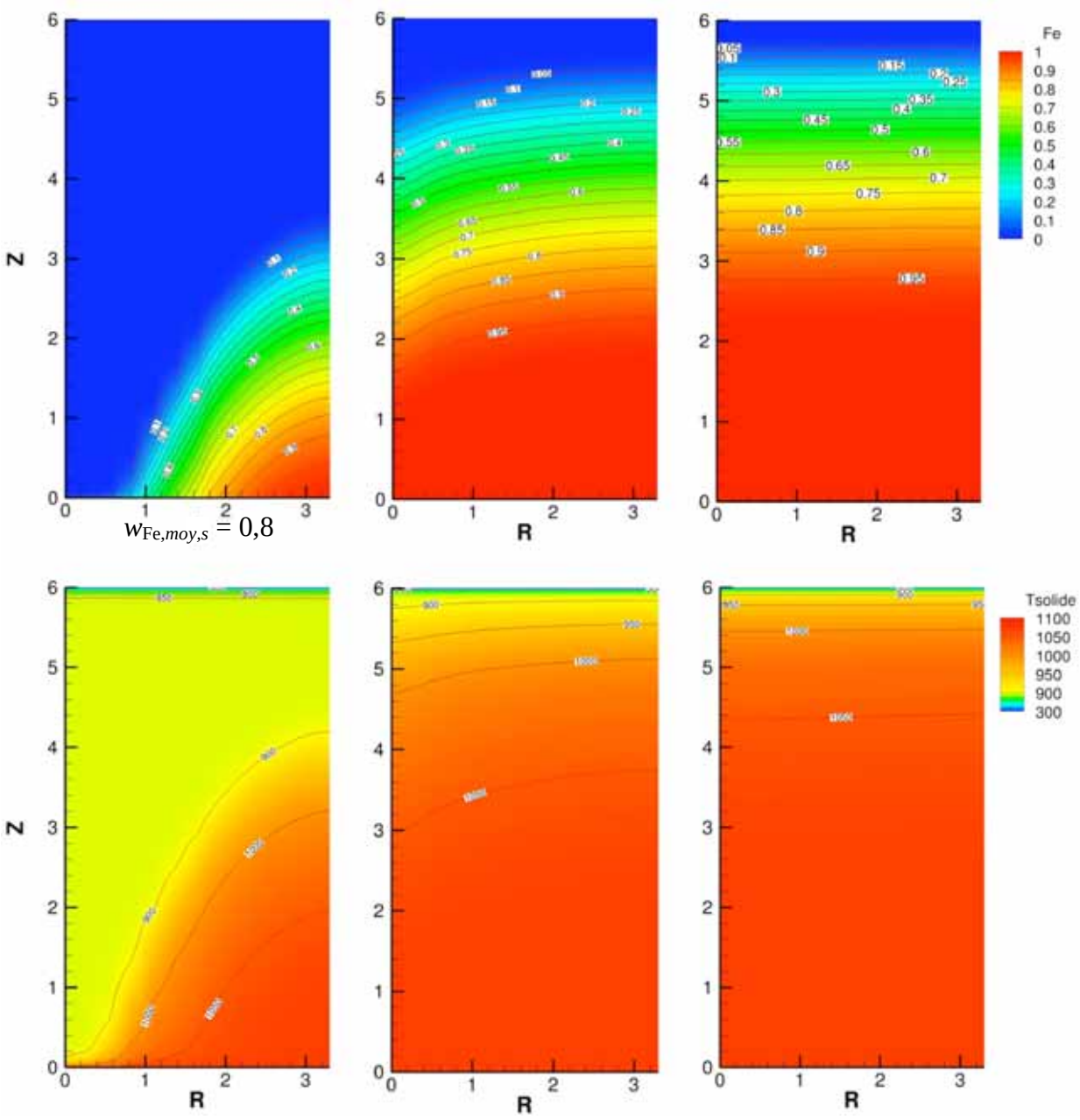


Figure 78 : Influence du débit de gaz sur la fraction molaire en fer et sur la température du solide. De gauche à droite : 2,4, 3,2 et 3,8 fois la stoechiométrie.

Figure 78: Influence of the gas flowrate on the iron molar fraction and the solid temperature. From left to right: 2.4, 3.2 and 3.8 times the stoichiometry.

Température du gaz

L'étude expérimentale présentée dans le chapitre II a montré l'influence importante de la température sur la vitesse de réaction. A des températures inférieures à 800 °C, les constantes cinétiques diminuent entraînant un ralentissement global. Le même comportement se retrouve pour les températures supérieures du fait de la présence d'un frittage des cristallites entre elles et d'une densification de la couche de fer. Les cartes de la Figure 79 ont été obtenues pour des températures d'alimentation gazeuse de 600, 700, 800, 900 et 1000 °C. La température de 800 °C apparaît alors bien comme un optimum dans le déroulement de la

réaction. Pour 600 et 700 °C, le solide en sortie ne comporte qu'une faible fraction de fer, le reste étant constitué des oxydes précédents. La zone réactionnelle se trouvant au niveau de l'alimentation en gaz, des gradients radiaux importants apparaissent. Dans les températures supérieures, l'importance du frittage sur la vitesse de la transformation de la wüstite en fer est visible. En effet, alors que dans le cas de référence, le fer est complètement formé 2 m au dessus de la base de la cuve, pour des températures de 900 et 1000 °C, il ne l'est pas entièrement, même au niveau de la sortie.

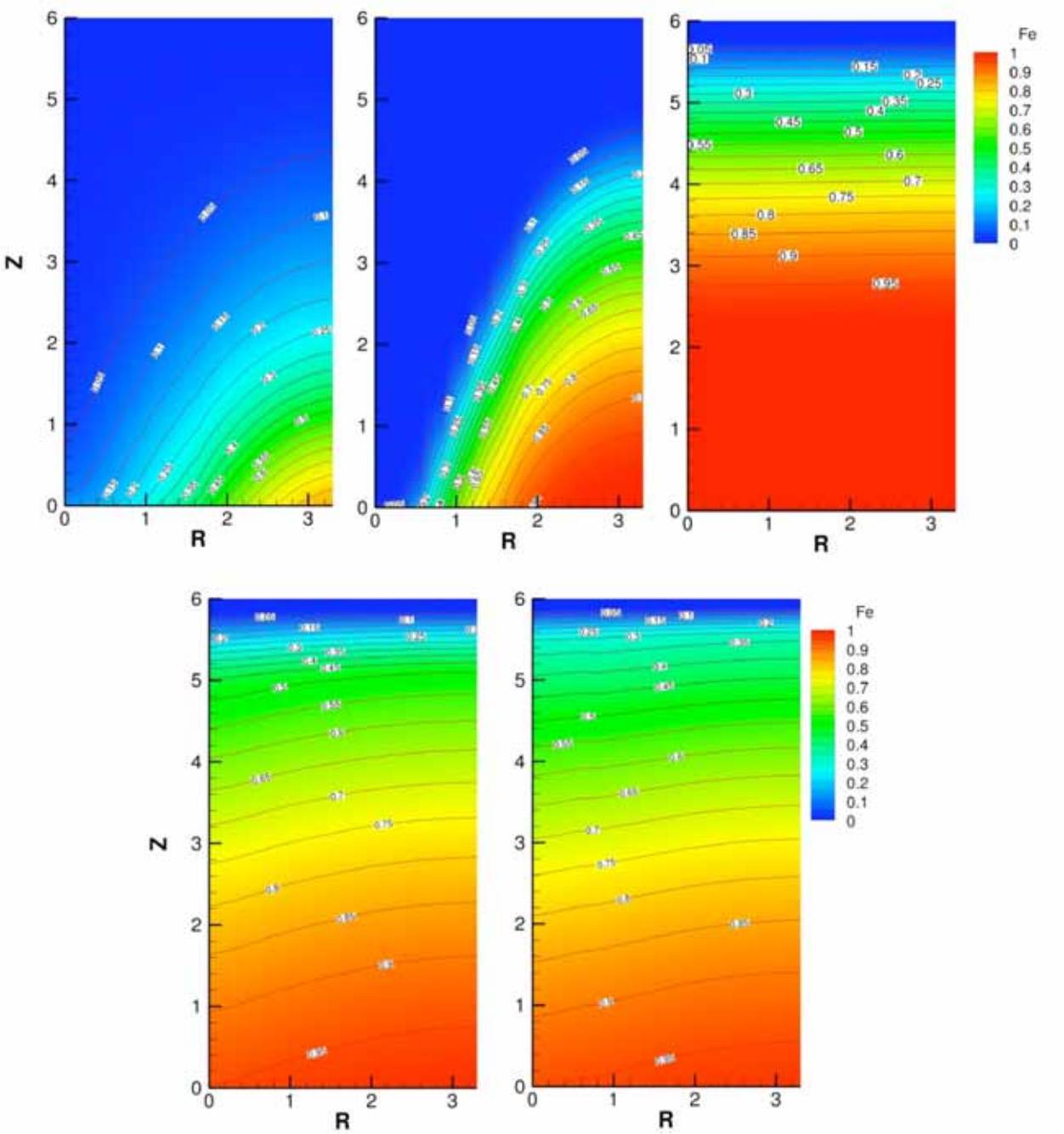


Figure 79 : Influence de la température d'alimentation du gaz sur la fraction molaire en fer. De gauche à droite et de haut en bas : 600, 700, 800, 900 et 1000°C.

Figure 79: Influence of the gas inlet temperature on the iron molar fraction. From left to right and top to bottom: 600, 700, 800, 900 and 1000 °C.

Nous avons également effectué une étude de l'influence de la température d'alimentation du solide en tête du four. Les résultats sont très proches du cas de référence dans lequel le solide est alimenté à température ambiante. Ceci s'explique par le fait que les échanges thermiques entre les deux phases sont très bons et que le solide prend très vite la température du gaz. Ainsi, tant que le débit de gaz est suffisant pour réchauffer le solide, la température d'alimentation de ce dernier n'a pas d'influence.

Taille des boulettes

Du fait que la réaction se déroule en régime mixte chimique/diffusionnel, la taille des boulettes de départ a une influence sur la vitesse de transformation. Les boulettes industrielles considérées dans le cas de référence, ont un diamètre d'environ 12 mm. Des cas utilisant des boulettes de 6 et 24 mm ont été simulés et ont donné les résultats de la Figure 80. Le comportement attendu d'une augmentation de la vitesse quand la taille des boulettes diminue apparaît bien. Avec des boulettes de 6 mm, le fer est entièrement produit dans les 2 premiers mètres du réacteur contre les 4 premiers pour le cas de référence. A l'inverse, pour les boulettes de 24 mm, un réacteur de 6 m ne suffit pas puisque la fraction molaire en fer à la sortie est d'environ 0,75. L'emploi de boulettes de réduction directe plus petites semble donc une piste intéressante pour la pratique industrielle. Signalons cependant ici que ces résultats demanderaient à être confortés, dans la mesure où nos cinétiques n'ont été déterminées qu'à partir de cubes plus petits que les boulettes réelles.

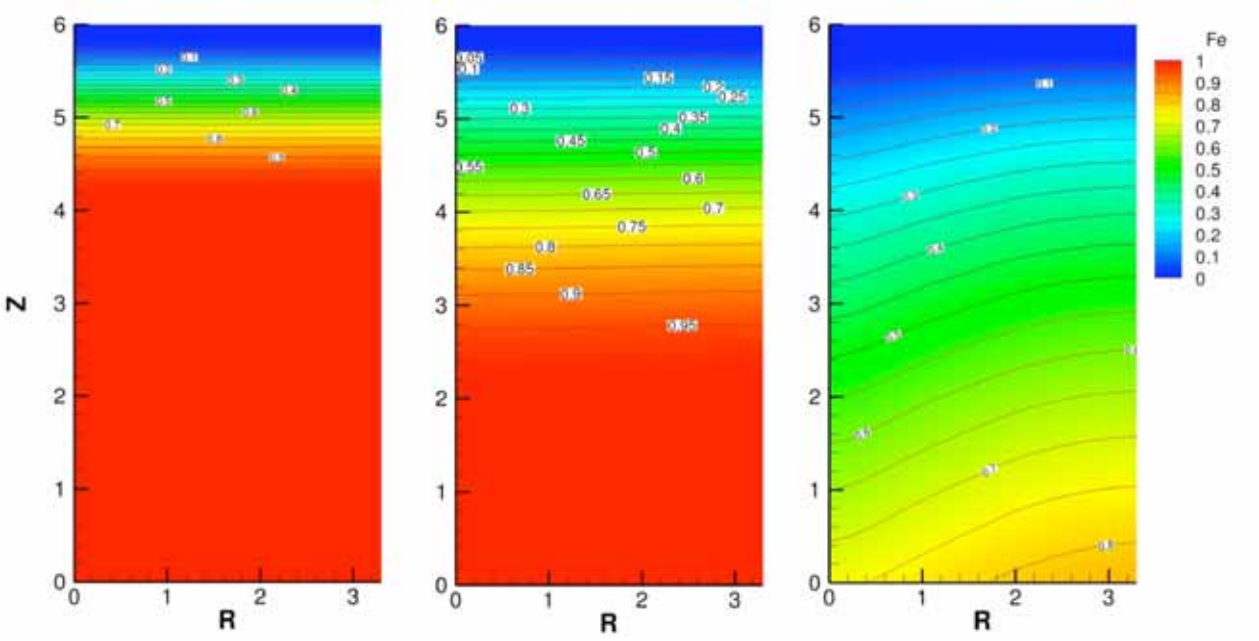


Figure 80 : Influence de taille des boulettes. De gauche à droite : 6, 12 et 24 mm.

Figure 80: Influence of the pellet size. From left to right: 6, 12 and 24 mm.

Teneur en eau

L'eau étant l'un des produits de chacune des 3 réactions intermédiaires conduisant à la fabrication du fer, elle a un rôle important dans la position des équilibres réactionnels. En effet, plus la teneur en eau sera élevée, moins les forces motrices déterminant les cinétiques

seront grandes, entraînant une diminution des vitesses. Suivant les cas, les teneurs en eau dans le four à cuve peuvent atteindre des niveaux élevés comme on peut le voir sur la Figure 81 qui présente l'évolution de la fraction molaire en eau dans le gaz réducteur pour des alimentations comportant 0, 2, 4 et 10 % d'eau.

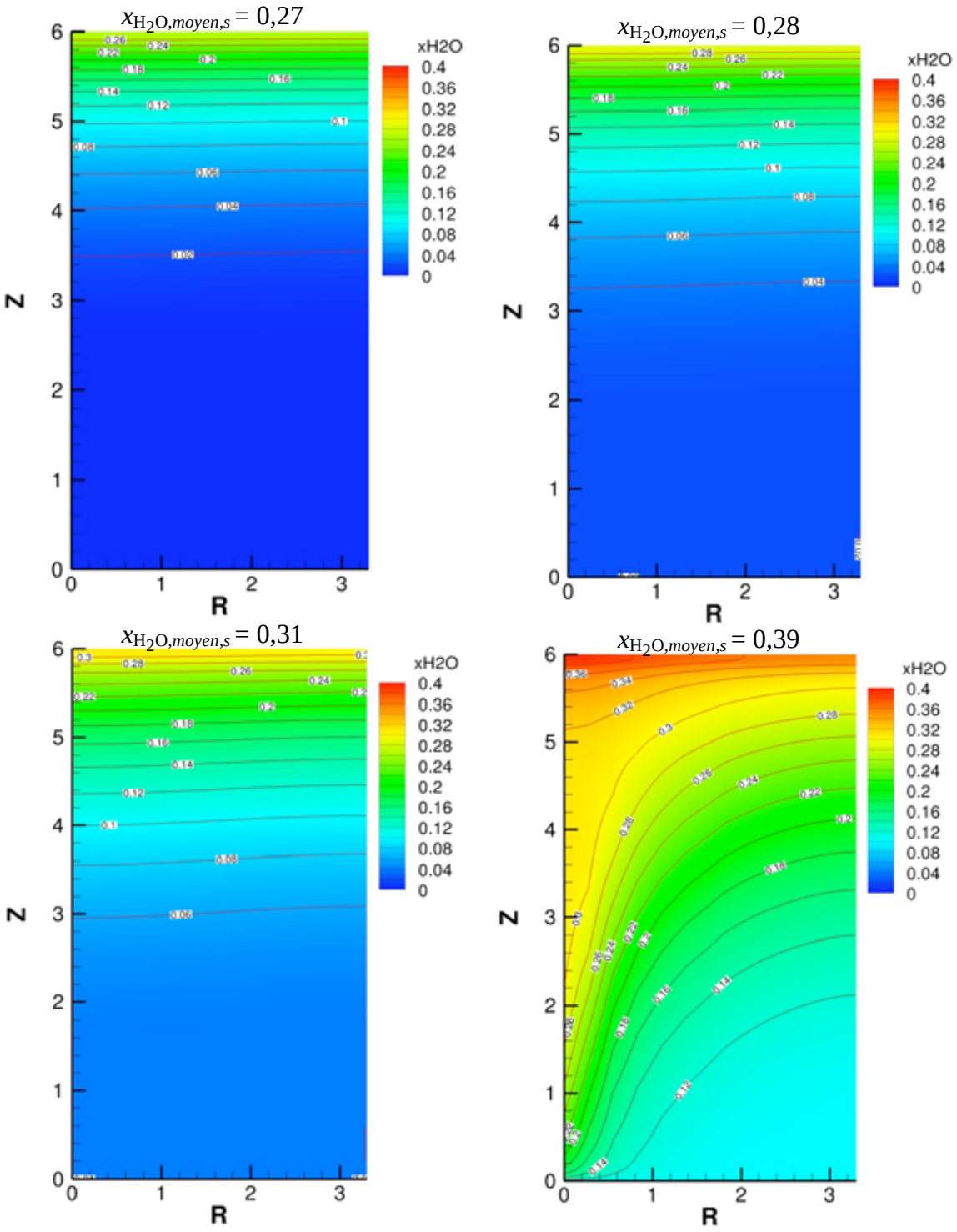


Figure 81 : Influence de la teneur en eau dans le gaz d'alimentation.
De gauche à droite et de haut en bas : 0, 2, 4 et 10 %.

Figure 81: Influence of the water content in the inlet gas.
From left to right and top to bottom: 0, 2, 4 and 10 %.

Même dans le cas d'une alimentation complètement sèche, le titre molaire en eau au niveau de la sortie du gaz est de 0,27, pour les autres cas il est de 0,28, 0,31 et 0,39 respectivement. L'utilisation de 10 % d'eau dans le gaz amène également des gradients radiaux sur toute la hauteur du réacteur, signe que la réaction est probablement plus difficile. Ceci est confirmé par la Figure 82 où l'on voit que lorsque le gaz est alimenté avec 10 % d'eau, le solide qui sort en bas de la cuve n'est pas complètement transformé en fer dans la zone située prêt de l'axe de symétrie. Dans les autres cas, avec 0 et 4 % d'eau, les résultats sont très similaires au cas de référence.

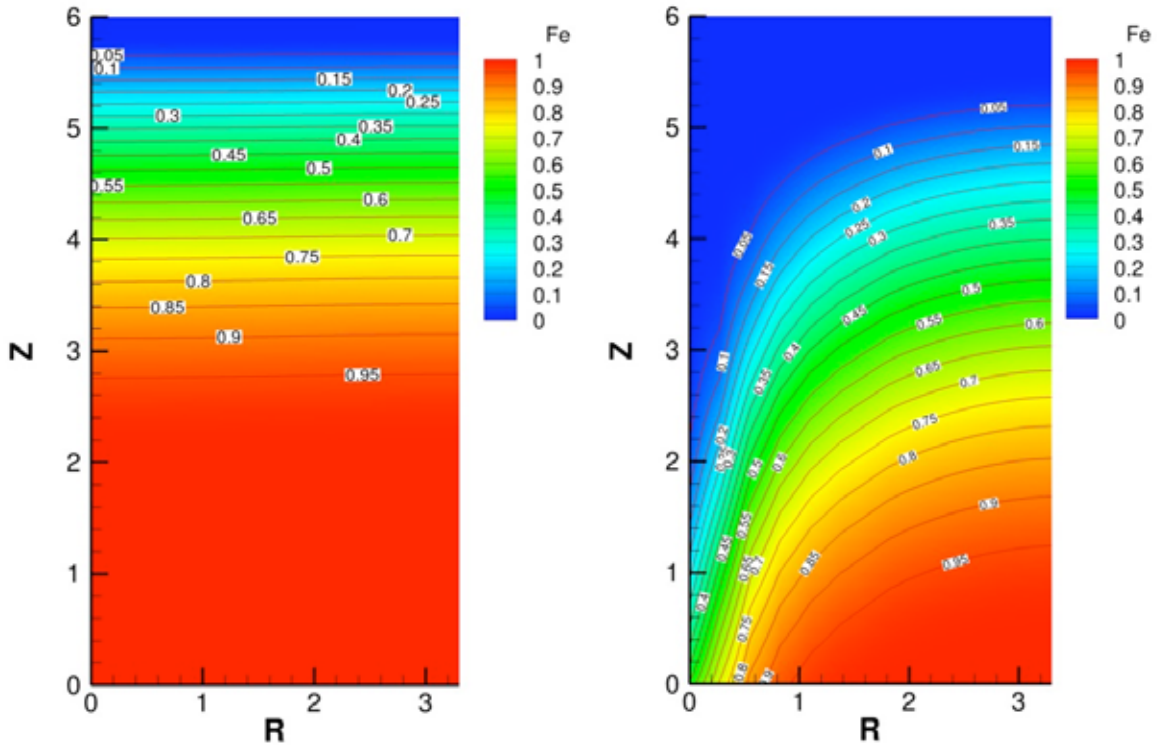


Figure 82 : Influence de la teneur en eau dans le gaz d'alimentation sur la fraction molaire en fer pour des teneurs de 2 et 10 %.

Figure 82: Influence of the water content in the inlet gas on the iron molar fraction for 2 and 10 % of water.

III.7.3.b. Paramètres cinétiques

Afin de justifier l'importance de la description des différents mécanismes pouvant limiter la réaction globale, une étude portant sur la variation des paramètres cinétiques a été menée.

Constantes d'équilibre multipliées par 1000

Le fait de multiplier les constantes d'équilibres de chacune des trois réactions par 1000 entraîne une augmentation des forces motrices en diminuant la valeur du titre molaire en hydrogène à l'équilibre. Les vitesses de tous les processus intervenant dans la réaction globale font intervenir cette force motrice. Ainsi, toutes les étapes de la transformation sont influencées par la valeur des constantes d'équilibre. Néanmoins, elles ne le sont pas toutes de

la même manière. Ainsi, l'effet sur la réaction wüstite/fer, dont la constante d'équilibre est faible, sera supérieur à celui sur les deux premières réactions qui se déroulent plus nettement hors équilibre ($x_{H2,eq}$ << x_{H2}, cf. diagramme de Chaudron en Figure 2). La Figure 83 montre l'impact de la multiplication des constantes d'équilibres par 1000 sur la teneur en fer dans le solide.

Il apparaît que la multiplication des constantes d'équilibre a entraîné une forte accélération de la vitesse de la dernière transformation, la réaction est terminée en 1,5 m contre plus de 3 m pour le cas de référence. Cette simulation illustre bien le poids des contraintes thermodynamiques, en complément des limitations cinétiques, sur la force motrice et donc sur la vitesse des transformations, en particulier la réaction wüstite/fer..

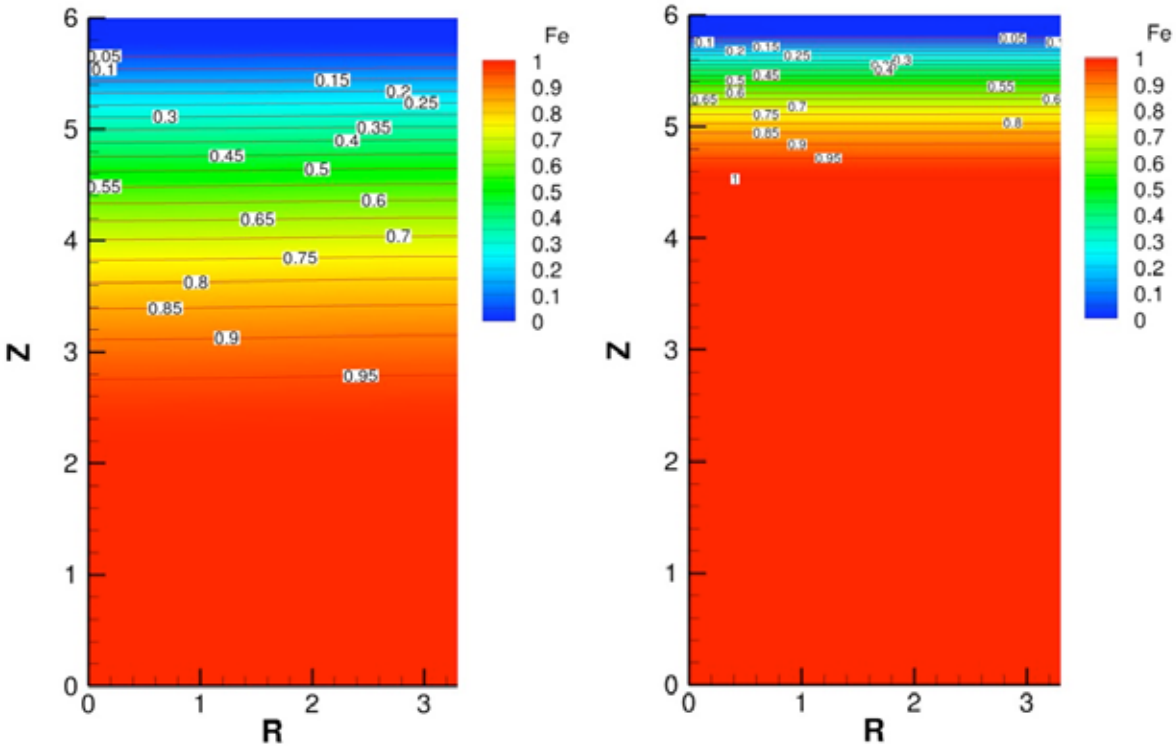


Figure 83 : Influence d'une multiplication par 1000 des constantes d'équilibre sur la fraction molaire en fer.

Figure 83: Effect of using equilibrium constants 1000 times greater on the iron molar fraction.

En régime chimique pur et en régime diffusionnel pur

Le chapitre II ainsi que les résultats reportés sur la Figure 75 du chapitre III ont montré que la transformation se passait en régime mixte chimique/diffusionnel au niveau des boulettes. La détermination des deux temps caractéristiques qui définissent les vitesses de ces processus fait intervenir plusieurs paramètres comme les constantes de réactions chimiques ou le coefficient de diffusion binaire de l'hydrogène et de l'eau. La modification artificielle de l'importance de chacun des deux temps caractéristiques renseigne sur leur importance relative et permet de déterminer s'il est utile de connaître avec précision ces paramètres. La Figure 84

présente les résultats pour le cas de référence, pour le cas en régime diffusionnel et pour celui en régime chimique.

Dans le cas où le temps caractéristique de réaction chimique est divisé par 100, la résistance diffusionnelle devient celle qui limite la vitesse de réaction globale. La transformation de l'hématite en fer se fait alors plus rapidement puisque tout semble fini 70 cm plus haut que dans le cas de référence. Néanmoins, l'observation de la carte de droite sur laquelle le temps de diffusion a été divisé par 100, révèle un impact sur la vitesse de transformation est beaucoup plus important. Dans ce cas, une teneur en fer de 95 % molaire est atteinte en 1,10 m. Ceci révèle que la résistance diffusionnelle domine, en accord avec les observations de la Figure 75. Notons finalement que les deux types de temps caractéristiques ayant une influence sur le déroulement de la réaction globale, leur détermination précise est nécessaire.

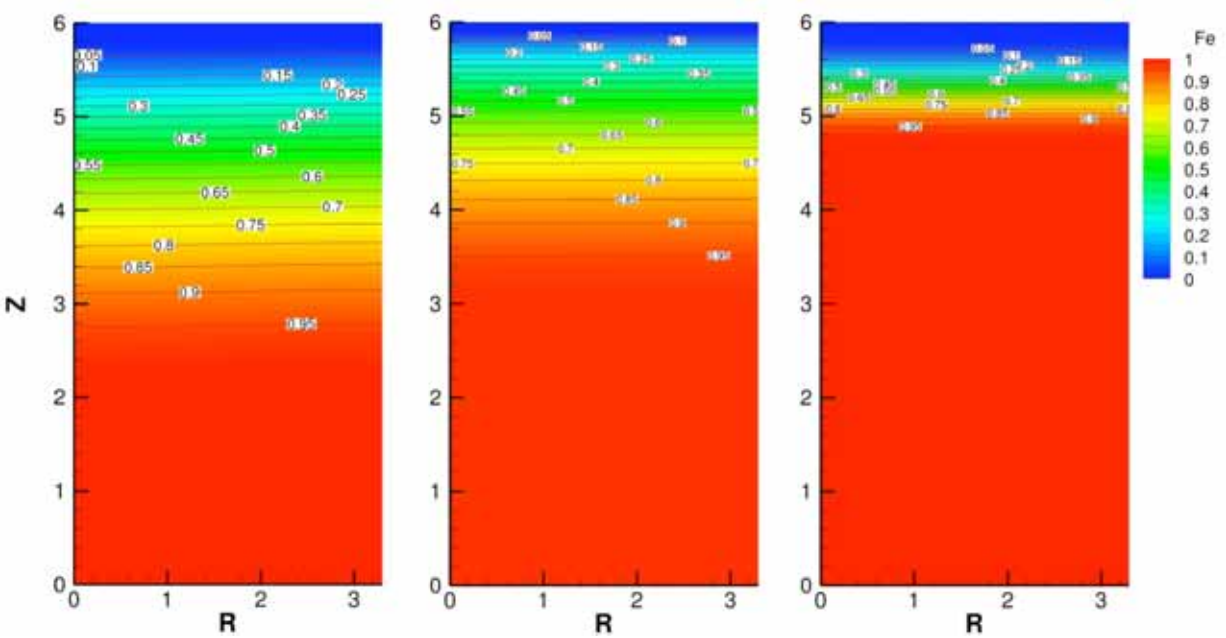


Figure 84 : Influence des temps caractéristiques chimique et de diffusion intergranulaire sur la fraction molaire en fer. De gauche à droite : référence, τ_{chim}/100 (régime diffusionnel) et τ_{diff}/100 (régime chimique).

Figure 84: Influence of the chemical and the intergranular diffusion characteristic times on the iron molar fraction. From left to right: reference, τ_{chim}/100 (diffusional regime), τ_{diff}/100 (chemical regime).

Absence de frittage à haute température

Le chapitre II a montré que le ralentissement de la réaction apparaissant dans les derniers pourcents de conversion et à haute température pouvait être expliqué par un frittage des cristallites. L'influence du phénomène peut être observée sur la Figure 85 où les cas à 1000 °C avec et sans prise en compte du frittage sont reportés. Il apparaît que la prise en compte du frittage à 1000 °C entraîne un allongement important du temps de réaction puisqu'au lieu de mettre 2 m pour obtenir une teneur molaire en fer de 95 %, celle-ci est atteinte en environ 5,50 m. La prise en compte du frittage était donc bien nécessaire pour bien décrire la cinétique de la transformation de l'hématite en fer. Les résultats soulignent qu'une simple augmentation de la température n'est pas une bonne solution pour améliorer les

performances en conversion et qu'un contrôle de la température de fonctionnement de la cuve sera nécessaire pour assurer une conversion suffisante en sortie de réacteur.

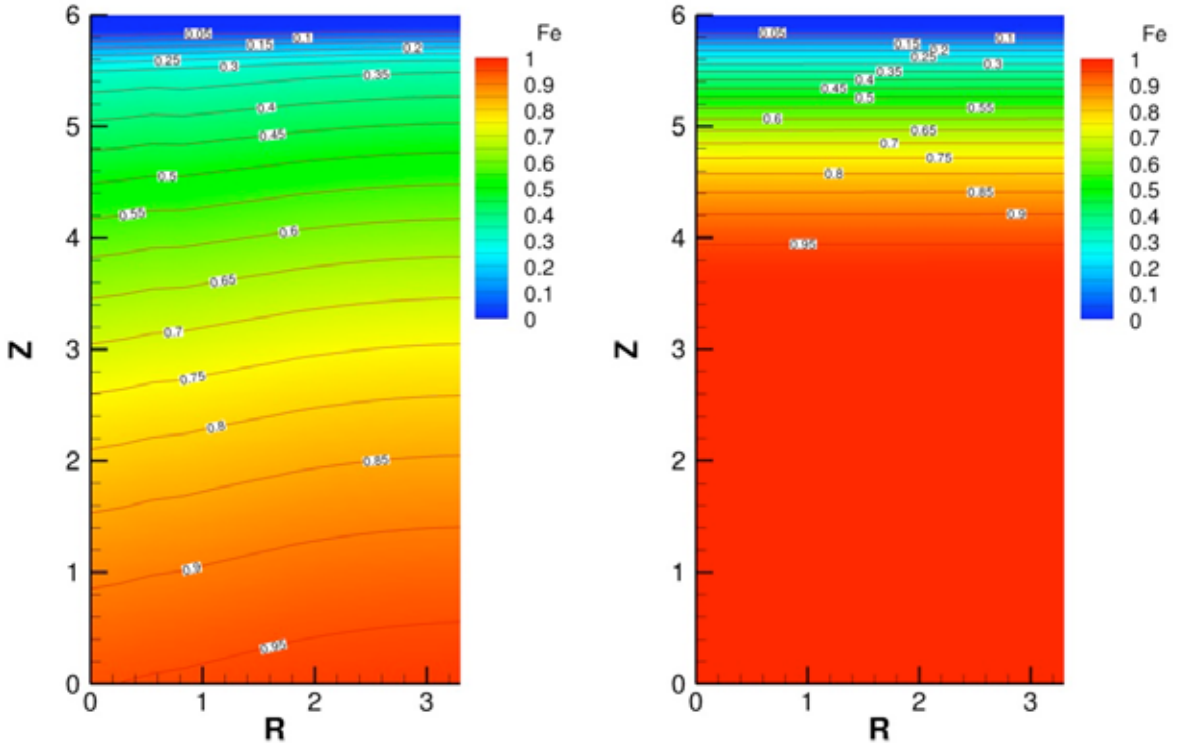


Figure 85 : Influence de la prise en compte du frittage sur la fraction molaire en fer. A gauche : avec frittage, à droite : sans frittage.

Figure 85: Influence of taking into account the sintering. On the left: with sintering, on the right: without sintering.

III.8. Conclusion

Ce chapitre a présenté en détail le modèle mathématique et numérique de four à cuve qui a été développé au cours de cette thèse. Ce modèle permet de simuler le fonctionnement du réacteur, en tenant compte des écoulements du gaz et du solide, des transferts de matière et de chaleur, ainsi que des transformations chimiques qui provoquent la réduction de l'hématite en fer. Le frittage qui affecte, à haute température, la couche de fer produite lors de la dernière étape est pris en compte au moyen d'un temps caractéristique.

Les équations qui régissent le modèle ont toutes été développées, les principales étant les bilans différentiels écrits à l'échelle des cellules qui composent le maillage. Ceux-ci sont discrétisés selon le formalisme des volumes finis. Le système d'équations obtenu est résolu au moyen de la méthode de Gauss-Seidel.

L'étude paramétrique a montré que de nombreux facteurs pouvaient influencer les performances d'un four à cuve fonctionnant sous hydrogène. Beaucoup d'entre eux ont un effet monotone (au sens mathématique) simplement conforme au sens physique pressenti, par exemple l'augmentation de la teneur en eau du gaz ralentit la conversion, la diminution de la

taille des boulettes l'augmente etc. D'autres grandeurs révèlent des optimums de nature physique. Ainsi la température de 800 °C semble optimale pour obtenir le plus vite une conversion totale. Enfin, certaines conditions opératoires peuvent conduire à des optimums physico-économiques. Par exemple, le débit de gaz doit obligatoirement être plusieurs fois supérieur au débit stoechiométrique théorique pour assurer un apport calorique suffisant au réacteur. Mais pour une géométrie de réacteur donnée, il existe un débit minimum satisfaisant. Un peu inversement, pour des débits de solide et de gaz donnés, on peut déterminer une hauteur de réacteur optimale. Notons d'ailleurs ici que le volume de réacteur nécessaire pour une conversion totale est avec H_2 bien inférieure à celui des réacteurs actuels employant des mélanges H_2/CO. Enfin, cette étude a aussi montré tout l'intérêt d'une description détaillée des différents phénomènes physico-chimiques et d'une détermination précise des paramètres cinétiques dans la mesure où presque tous ont une influence notable sur les résultats simulés.

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre du projet de recherche européen ULCOS (*Ultra Low CO_2 Steelmaking*), visant à réduire drastiquement les émissions de CO_2 sidérurgiques, nous avons entrepris d'étudier, tant expérimentalement que par modélisation mathématique, la possibilité d'une réduction directe du minerai de fer par l'hydrogène dans un réacteur de type four à cuve. Les travaux préliminaires du sous-projet (SP4) "*Hydrogen-based steelmaking*" d'ULCOS ont en effet démontré les très bons résultats d'une nouvelle filière de fabrication de l'acier fondée sur l'emploi d'hydrogène (réduction directe par l'hydrogène suivie d'une fusion du fer préréduit en four électrique) du point de vue des émissions de CO_2. Les freins à l'émergence d'une telle filière ont également été identifiés : il s'agit du coût en CO_2 de la production de l'hydrogène, qui dépend fortement du procédé et du coût en CO_2 de la production d'électricité, et du futur prix de l'hydrogène, dont on peut espérer qu'il devienne compétitif si une économie de l'hydrogène se développe dans les années 2020.

La première partie de notre démarche a été d'étudier et de synthétiser les connaissances sur la réduction des minerais de fer par l'hydrogène dont nous pourrions tirer parti pour notre étude. Les influences de différents paramètres sur les performances de la réaction ont été analysées, notamment celle de la température de mise en oeuvre ou celle de la teneur en eau dans le gaz alimenté. Les différents mécanismes physico-chimiques impliqués ont été présentés et deux caractéristiques propres à cette réaction ont été mises en avant. La première est l'existence d'un ou de deux ralentissements cinétiques dans les domaines de températures classiquement utilisés en fours à cuve. Ils apparaissent dans les derniers pourcents de conversion de la wüstite en fer et allongent fortement le temps total d'atteinte de la métallisation complète. La seconde est l'apparition possible d'un phénomène de collage des particules du lit entre elles à haute température pouvant entraîner des problèmes d'écoulement du solide dans la cuve.

Ensuite, toujours dans le but de pouvoir décrire de manière appropriée le déroulement du procédé, une campagne expérimentale de réduction de boulettes de minerai (CVRD) par l'hydrogène a été entreprise. Nous avons associé à cet effet des mesures thermogravimétriques de la cinétique de réduction à différentes températures, différentes compositions de gaz réactif (H_2 + He + H_2O) et pour différentes tailles de particules, à des caractérisations physicochimiques des échantillons en cours de réduction, notamment par microscopie électronique à balayage et spectroscopie Mössbauer. Les observations effectuées sur les essais interrompus ont permis de caractériser les échantillons à chaque étape de la transformation. Les deux premières réactions sont très rapides et une porosité apparaît sur les grains constitutifs des particules. Le passage de la wüstite au fer est, quant à lui, plus lent. Il se produit au niveau des cristallites issues de la désagrégation des grains précédents et peut être accompagné à haute température d'un frittage entraînant un fort ralentissement de la vitesse expliquant que 800 °C semble être la température optimale de mise en oeuvre de la

réaction. Afin de pouvoir extraire des données cinétiques à partir des différents essais, un modèle cinétique simplifié permettant de reproduire les courbes expérimentales a été mis au point. Celui-ci repose sur la loi des temps caractéristiques additifs. Il rend compte des trois étapes de réduction, du transfert externe gaz-particule, des processus de transport par diffusion gazeuse intraparticulaire et intragranulaire, ainsi que du frittage et de la diffusion en phase solide dans la couche de fer. Les résultats de ce modèle ont été comparés avec succès aux expériences et un jeu de paramètres cinétiques chimiques en a été tiré, ainsi qu'une corrélation pour le calcul du temps de frittage.

Enfin, la dernière partie de la thèse a consisté à développer un modèle mathématique d'un four à cuve fonctionnant sous hydrogène. Il s'agit d'un modèle fondé sur la description des principaux phénomènes physiques, chimiques et thermiques intervenant : écoulement du solide et du gaz, réactions avec leur cinétique tirée des expériences, frittage à haute température, transferts thermiques. Les équations des bilans locaux de matière, d'énergie et de quantité de mouvement sont discrétisées et résolues numériquement en suivant la méthode des volumes finis. Le modèle est bidimensionnel (géométrie cylindrique) en régime permanent. Le code est écrit en Fortran 90. Les différentes simulations effectuées ont permis de mettre en relief certains paramètres pouvant influer fortement sur les performances du procédé. Tout d'abord, comme le laissait supposer la partie expérimentale, 800 °C est la température optimale de mise en oeuvre de la réaction. Par ailleurs, la réduction par l'hydrogène étant plus rapide que celle par un mélange CO-H_2, il est possible d'utiliser un four à cuve plus compact que ceux des procédés MIDREX et HYL actuels pour obtenir une même production et avec un DRI réduit à 100 %. Une autre piste d'optimisation serait d'employer des boulettes plus petites, sous réserve d'en disposer et de vérifier l'effet de la taille sur les questions d'écoulement du solide et du gaz. Le débit de gaz est également un paramètre intéressant dans le cadre d'une optimisation du procédé. Il semble dans notre cas qu'un débit de quatre fois la stoechiométrie soit suffisant pour assurer une température constante au sein de la cuve. Néanmoins, ce résultat est à recalculer pour chaque changement de géométrie du réacteur. Enfin, la teneur en eau dans le gaz alimenté doit être contrôlée puisque, selon la longueur du réacteur, une teneur maximale existe pour assurer une conversion suffisante en sortie de réacteur.

Un certain nombre de perspectives et de travaux complémentaires se dégagent à l'issue de cette étude, qui pour la plupart ont d'ailleurs déjà été intégrés dans le programme du travail que le LSG2M va poursuivre dans ULCOS.

Au niveau expérimental, mais aussi théorique et de modélisation, il faudrait maintenant s'intéresser au phénomène de collage : son origine chimique et/ou thermique, ses conditions expérimentales d'apparition, sa traduction dans le modèle de procédé, son influence sur les performances de réacteur. Sur le plan expérimental, il serait aussi souhaitable de réaliser des essais cinétiques complémentaires en employant directement des boulettes de taille industrielle pour vérifier certaines données cinétiques extrapolées du cas des cubes de 5 mm d'arête.

Au niveau du modèle, une optimisation des paramètres numériques (critères de relaxation, de convergence, etc.), ainsi que des méthodes de résolution utilisées, pourrait

permettre de réduire les temps de calcul et ainsi de simuler des maillages plus fins que 201x21 dans des durées raisonnables.

Enfin, la prise en compte de la présence de monoxyde de carbone dans le modèle permettrait de pouvoir confronter les résultats calculés aux données expérimentales issues des procédés actuels de fours à cuve tels que MIDREX ou HYL. Cette extension ferait en outre de ce modèle un outil de simulation des procédés de réduction directe très général.

Bibliographie

[1] **GIEC,** "Changements climatiques 2001", rapport de synthèse du GIEC (IPCC), Genève, 2001,

[2] **http://www.citepa.org,** CITEPA

[3] **L. V. Bogdandy and H. J. Engell,** The Reduction of Iron Ores, Springer-Verlag, 1971

[4] **J. Astier,** Réduction Directe, Techniques de l'ingénieur, ME 1, M7580, 2004

[5] **G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut and O. Zahraa,** Cinétique et catalyse, Lavoisier, 1994

[6] **J. Szekely, J. W. Evans and H. Y. Sohn,** Gas-Solid Reactions, Academic Press, 1976

[7] **E. T. Turkdogan and J. V. Vinters,** Gaseous Reduction of Iron Oxides.1. Reduction of Hematite in Hydrogen, Metallurgical Transactions, 1971, 2, 11, 3175-3188

[8] **E. R. Pescott,** Kinetics of the gaseous direct reduction of iron ores in multi-component gas mixtures, Rapport interne de la société British Steel, 1976

[9] **I. Gaballah, P. Bert, L. C. Dufour and C. Gleitzer,** Kinetics of the reduction of wustite by hydrogen and carbon monoxide + hydrogen mixtures. Observation of trichites, Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie, 1972, 69, 7-8, 523-30

[10] **M. Moukassi, P. Steinmetz, B. Dupre and C. Gleitzer,** Mechanism of reduction with hydrogen of pure wustite single crystals, Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 1983, 14B, 1, 125-32

[11] **E. T. Turkdogan, R. G. Olsson and J. V. Vinters,** Gaseous Reduction of Iron Oxides.2. Pore Characteristics of Iron Reduced from Hematite in Hydrogen, Metallurgical Transactions, 1971, 2, 11, 3189-3196

[12] **P. Hayes,** The effect of adsorbed oxygen on the kinetics of chemical reactions on metal surfaces, Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 1979, 10B, 4, 489-96

[13] **A. A. El-Geassy and V. Rajakumar,** Influence of particle size on the gaseous reduction of wustite at 900.apprx.1100 DegC, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1985, 25, 12, 1202-11

[14] **O. Devisme,** Contribution à l'étude de la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène: Mécanisme et cinétique de la réaction, Mémoire présenté en vue d'obtenir le diplôme d'ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers, 2005

[15] **C. Wagner,** Mechanism of the reduction of oxides and sulfides to metals, Journal of Metals, 1952, 4, Trans., 214-6

[16] **D. H. St John and P. C. Hayes,** Microstructural features produced by the reduction of wustite in hydrogen/water gas mixtures, Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 1982, 13B, 1, 117-24

[17] **D. H. St. John, S. P. Matthew and P. C. Hayes,** Establishment of product morphology during the initial stages of wustite reduction, Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 1984, 15, 4, 709-17

[18] **E. T. Turkdogan and J. V. Vinters,** Gaseous Reduction of Iron Oxides.3. Reduction-Oxidation of Porous and Dense Iron Oxides and Iron, Metallurgical Transactions, 1972, 3, 6, 1561-&

[19] **J. F. Gransden and J. S. Sheasby,** Sticking of Iron-Ore During Reduction by Hydrogen in a Fluidized-Bed, Canadian Metallurgical Quarterly, 1974, 13, 4, 649-657

[20] **R. Nicolle and A. Rist,** The mechanism of whisker growth in the reduction of wustite, Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 1979, 10B, 3, 429-38

[21] **S. El Moujahid and A. Rist,** The nucleation of iron on dense wustite: a morphological study, Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 1988, 19B, 5, 787-802

[22] **D. H. St John, S. P. Matthew and P. C. Hayes,** The Breakdown of Dense Iron Layers on Wustite in Co/Co2 and H2/H2o Systems, Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, 1984, 15, 4, 701-708

[23] **J. F. Gransden, J. S. Sheasby and M. A. Bergougnou,** Defluidization of iron ore during reduction by hydrogen in a fluidized bed, Chemical Engineering Progress, Symposium Series, 1970, 66, 105, 208-14

[24] **S. P. Matthew, D. H. St. John, J. V. Hardy and P. C. Hayes,** Techniques for the preparation and examination of partially reduced oxides, Metallography, 1985, 18, 4, 367-79

[25] **Y. K. Rao,** Mechanism and the intrinsic rates of reduction of metallic oxides, Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 1979, 10B, 2, 243-55

[26] **S. K. El-Rahaiby and Y. K. Rao,** The kinetics of reduction of iron oxides at moderate temperatures, Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 1979, 10B, 2, 257-69

[27] **W. Pluschkell and B. V. S. Sarma,** Direct observation of the growth of iron on magnetite, Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 1973, 44, 3, 161-6

[28] **H. W. Gudenau, M. Hirsch, H. Denecke and R. Degel,** Process technology problems during the direct reduction of fine iron ore in a fluidized-bed with hydrogen-rich gas, Stahl und Eisen, 1997, 117, 4, 91-99

[29] **S. Hayashi and Y. Iguchi,** Factors affecting the sticking of fine iron ores during fluidized bed reduction, ISIJ International, 1992, 32, 9, 962-71

[30] **N. Towhidi and J. Szekely,** Reduction kinetics of commercial low-silica hematite pellets with carbon monoxide-hydrogen mixtures over the temperature range 600-1234 °C, Ironmaking and Steelmaking, 1981, 8, 6, 237-49

[31] **F. Patisson, B. Dussoubs and D. Ablitzer,** Using Sohn's law of additive reaction times for modeling a multiparticle reactor. The case of the moving bed furnace converting uranium trioxide into tetrafluoride, Advanced Processing of Metals and Materials, Sohn International Symposium, Proceedings, San Diego, CA, United States, Aug. 27-31, 2006, 2006, 1, 141-153

[32] **H. Y. Sohn,** The law of additive reaction times in fluid-solid reactions, Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 1978, 9B, 1, 89-96

[33] **J. R. Culham, M. M. Yovanovich, P. Teerlstra, C. S. Wang, G. Refai-Ahmed and R.-M. Tain,** Simplified analytical models for forced convection heat transfer from cuboids of arbitrary shape, Journal of Electronic Packaging, 2001, 123, 3, 182-188

[34] **R. M. German,** Sintering theory and practice, Wiley, 1996

[35] **S. Hébrard,** Etude et modélisation des phénomènes de transport de matière couplés à la morphologie de la poudre lors de la pyrohydrolyse réductrice du difluorure d'uranyle, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004

[36] **Y. Hiram and A. Nir,** A simulation of surface tension driven coalescence, Journal of Colloid and Interface Science, 1983, 95, 2, 462-70

[37] **ULCOS,** Report of the second year, 2006

[38] **www.midrex.com,** MIDREX Technologies, Inc.

[39] **J. B. Guillot,** Modèles globaux de réacteurs gaz-solide, Actes de l'école d'été "Elaboration des matériaux et génie des procédés", édités par D. Ablitzer et J.P. Petitet, 2005,

[40] **J. Aguilar, R. Fuentes and R. Viramontes,** Simulation of iron ore reduction in a fixed bed, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 1995, 3, 2, 131-47

[41] **Y. Hara, M. Sakawa and S. Kondo,** Mathematical model of a shaft furnace for reduction of iron-ore pellets, Tetsu to Hagane, 1976, 62, 3, 315-23

[42] **E. K. T. Kam and R. Hughes,** A model for the direct reduction of iron ore by mixtures of hydrogen and carbon monoxide in a moving bed, Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 1981, 59, 3, 196-206

[43] **E. D. Negri, O. M. Alfano and M. G. Chiovetta,** Moving-Bed Reactor Model for the Direct Reduction of Hematite. Parametric Study, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34, 12, 4266-76

[44] **D. R. Parisi and M. A. Laborde,** Modeling of counter current moving bed gas-solid reactor used in direct reduction of iron ore, Chemical Engineering Journal, 2004, 104, 1-3, 35-43

[45] **Y. K. Rao and P. Pichestapong,** Modeling of the Midrex direct-reduction ironmaking process: Mass transfer and virtual equilibrium at steady state, Symposium Series - South African Institute of Mining and Metallurgy, 1994, S14, Proceedings - XVth CMMI Congress, 1994, Vol. 2, 81-92

[46] **R. H. Spitzer, F. S. Manning and W. O. Philbrook,** Improved mathematical model for gaseous reduction of hematite in a fixed bed, Metallurgical Society Conferences [Proceedings], 1966, 32, 85-124

[47] **R. Takahashi, Y. Takahashi, J. Yagi and Y. Omori,** Operation and simulation of pressurized shaft furnace for direct reduction, Transaction ISIJ, 1986, 26, 765-774

[48] **Y. Takenaka, Y. Kimura, K. Narita and D. Kaneko,** Mathematical model of a direct reduction shaft furnace and its application to actual operations of a model plant, Computers & Chemical Engineering, 1986, 10, 1, 67-75

[49] **Q. T. Tsay, W. H. Ray and J. Szekely,** The modeling of hematite reduction with hydrogen plus carbon monoxide mixture: Part II. The direct reduction process in a shaft furnace arrangement, AIChE Journal, 1976, 22, 6, 1072-79

[50] **J. Yagi and J. Szekely,** The effect of gas and solids maldistribution on the performance of moving-bed reactors: the reduction of iron oxide pellets with hydrogen, AIChE Journal, 1979, 25, 5, 800-10

[51] **J. Yagi and J. Szekely,** A mathematical formulation for the reduction of iron oxide pellets in moving beds with non-uniform gas and solids flow, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1977, 17, 10, 569-75

[52] **T. Yanagiya, J. Yagi and Y. Omori,** Reduction of iron ore pellets in moving bed, Ironmaking Steelmaking, 1979, 6, 93-100

[53] **K. O. Yu and P. P. Gillis,** Mathematical simulation of direct reduction, Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 1981, 12B, 1, 111-20

[54] **C. DelCorso, S. Palella and M. Castore,** Mathematical and experimental simulation of the blast furnace stack region, Mathematiche Modelle des Hochofenprozesse (Düsseldorf, December), 1971, 93-101

[55] **R. H. Spitzer, F. S. Manning and W. O. Philbrook,** Generalized model for the gaseous, topochemical reduction of porous hematite spheres, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1966, 236, 12, 1715-24

[56] **C. Y. Wen and L. T. Fan,** Models for flow systems and chemical reactors, Marcel Dekker Inc New York, 1975

[57] **G. F. Froment and K. B. Bischoff,** Chemical reactor analysis and design. 2° ed., New York: Wiley, 1990

[58] **P. Zehner and E. U. Schlünder,** Einfluss der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchströmten Schüttungen, Chemical Engineering Technology, 1972, 44, 1303-1308

[59] **N. Wakao and S. Kaguei,** Heat and mass transfer in packed beds, Gordon and Breach science publishers, 1982

[60] **S. Ergun,** Fluid flow through packed columns, Chemical Engineering Progress, 1952, 48, 2, 89-94

[61] Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition), McGraw-Hill, 1997

[62] **Z. Hashin and S. Shtrikman,** A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials, J. Applied Physics, 1962, 33, 3125

[63] **S. V. Patankar,** Numerical heat transfer and fluid flow, New York: Hemisphere Publishing Corp. 197, 1980

[64] **B. Dussoubs, J. Jourde, F. Patisson, J. L. Houzelot and D. Ablitzer,** Modeling of a moving bed furnace for the production of uranium tetrafluoride. Part 1: formulation of the model, Chemical Engineering Science, 2003, 58, 12, 2617-2627

[65] **K. Lumsden, F. Patisson**, The reduction of hematite pellets with hydrogen: thermogravimetric experiments and scanning electron microscope observations, Rapport LSG2M, déc. 2006.

Annexe A

Calcul des temps caractéristiques

Ces calculs correspondent aux 3 situations présentées au paragraphe II.4.3 .

Régime de transfert externe

Le flux d'hydrogène qui traverse la couche limite est :

$$-6a^2 N_{H_2} = 6a^2 k_g c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2 eq}\right)$$

Or, en régime de transfert externe, le flux d'hydrogène qui traverse la couche limite est égal à la consommation molaire de solide (ici la wüstite par exemple).

$$6a^2 k_g c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2 eq}\right) = -\frac{dn_{FeO}}{dt} = n_{FeO,i}\frac{dX}{dt} = \rho^*_{FeO,cube,i} a^3 \frac{dX}{dt}$$

D'où :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{6k_g c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2 eq}\right)}{\rho^*_{FeO,cube,i} a}$$

En intégrant on obtient :

$$\tau_{ext} = \frac{\rho^*_{FeO,cube,i} a}{6k_g c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2 eq}\right)}$$

$$t_X = \tau_{ext} X$$

Régime chimique

Le nombre de moles de réactif qui disparaissent au cours de la réaction est égal à la variation de volume du cœur. Dans le cas des cristallites de wüstite, on a :

$$4\pi r_c^2 k_r c_t \left(x_{H_2\infty}^{n_1} - \frac{x_{H_2O\infty}^{n_2}}{K}\right) = -\rho^*_{FeO,ini,crist} 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt}$$

En intégrant et en supposant la réaction d'ordre 1 par rapport à chaque réactif :

$$k_r c_t \left(x_{H_2\infty} - \frac{x_{H_2O\infty}}{K}\right)\left[dt\right]_0^{t_{X=1}} = -\rho^*_{FeO,ini,crist}\left[dr_c\right]_{r_{crist}}^0$$

D'où :

$$\tau_{chim} = \frac{\rho^*_{FeO,ini,crist}\, r_{crist}}{k_r c_t \left(x_{H_2\infty} - \frac{x_{H_2O\infty}}{K} \right)}$$

Avec $X = 1 - \left(\frac{r_c}{r_{crist}} \right)^3$, on obtient :

$$t_X = \tau_{chim} \left[1 - \left(1 - X \right)^{1/3} \right]$$

Régime diffusionnel (au niveau d'un grain)

Le nombre de moles de gaz qui traversent la couche de produit poreuse reste constant pour tout rayon r compris entre celui du cœur r_c et le rayon initial r_{gr}.

$$4\pi r^2 \left(- D_{H_2,eff} c_t \frac{dx_{H_2}}{dr} \right) = constante$$

En intégrant entre r_c et r_g, on obtient :

$$\frac{1}{constante} = \frac{\frac{1}{r_g} - \frac{1}{r_c}}{4\pi D_{H_2,eff} c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2eq} \right)}$$

Or, le nombre de moles de gaz qui traversent la couche de produit poreuse est égal au nombre de moles de solide qui réagit, au coefficient stoechiométrique prêt, et donc il peut être relié à la variation de volume du coeur. Si on prend toujours l'exemple de la transformation de la wüstite en fer, cela donne :

$$\frac{dn_{FeO}}{dt} = constante = \rho^*_{FeO,grain}\, 4\pi\, r_c^2 \frac{dr_c}{dt}$$

En intégrant entre le rayon initial et le rayon final (0), on obtient le temps caractéristique de diffusion :

$$\tau_{diff} = \frac{\rho^*_{FeO,grain} r_g^2}{6 D_{H_2,eff} c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2eq} \right)}$$

En n'intégrant qu'entre le rayon initial et le rayon du cœur, on obtient :

$$t_X = \tau_{diff} \left[1 - 3\left(1 - X \right)^{2/3} + 2\left(1 - X \right) \right]$$

Régime diffusionnel avec frittage

Ce calcul correspond au cas de la diffusion à travers la couche de fer entourant les cristallites en présence d'un phénomène de frittage. On considère une diffusion gazeuse (régime de Knudsen) à travers les pores, cette diffusion étant de plus en plus difficile au fur et à mesure que les pores disparaissent, et une diffusion en phase solide, dont le rôle est négligeable sans frittage mais qui est la seule subsistant après une éventuelle densification complète de la couche de fer.

On exprime le coefficient de diffusion effectif comme

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_{crist}}{\tau_{crist}} D_{Kn} + \left(1 - \varepsilon_{crist}\right) D_{sol}$$

où ε_{crist} est la porosité de la couche de fer des cristallites, τ_{crist} sa tortuosité, D_{Kn} le coefficient de diffusion de Knudsen de H_2 dans les pores des cristallites et D_{sol} le coefficient de diffusion en phase fer solide.

$$D_{Kn} = \frac{2}{3} r_{pores,crist} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{H_2}}}$$

$$D_{sol} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Compte tenu de la variation de la porosité et du rayon des pores en fonction du temps,

$$r_{pores} = r_{pores,0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right)$$

$$\varepsilon_{crist} = \varepsilon_{crist,0} \exp\left(-\frac{2t}{\tau_f}\right)$$

où τ_f est le temps caractéristique de frittage,

$$\tau_f = k_0 d_{crist}^3 T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

on obtient

$$D_{eff}(t) = \frac{\varepsilon_0}{\tau_{crist}} D_{Kn,0} \exp\left(-\frac{3t}{\tau_f}\right) + \left(1 - \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{2t}{\tau_f}\right)\right) D_{sol}$$

Pour calculer la vitesse de transformation dans ce régime, on reprend l'équation différentielle du régime diffusionnel du paragraphe précédent,

$$D_{eff}\, dt = \frac{\rho^*_{FeO,crist}}{c_t\left(x_{H_2\infty} - x_{H_2 eq}\right)} \left(\frac{r_c^2}{r_{crist,0}} - r_c\right) dr_c$$

appliquée ici à une cristallite et avec un coefficient D_{eff} qui est une fonction du temps. L'intégration de cette équation est plus complexe et ne permet pas d'expliciter une relation $t_X = f(X)$. Par contre, on obtient facilement la vitesse en fonction du degré de conversion

$$X = 1 - \left(\frac{r_c}{r_{crist,0}} \right)^3$$

par la même expression que pour le régime de diffusion sans frittage

$$r_X = \left\{ 2\tau_{diff,fritt}(t) \left[(1-X)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right] \right\}^{-1}$$

mais avec une variable $\tau_{diff,fritt}(t)$

$$\tau_{diff,fritt}(t) = \frac{\rho^*_{FeO,crist} r^2_{crist,0}}{6 D_{eff}(t) c_t \left(x_{H_2\infty} - x_{H_2 eq} \right)}$$

qui n'est plus le temps de conversion complète sous ce régime.

Annexe B

Discrétisation et résolution des équations de bilan

La méthode numérique utilisée pour résoudre le problème est celle des volumes finis. La première étape est la discrétisation des équations différentielles, c'est-à-dire leur transformation mathématique en équations algébriques. Par exemple, chaque dérivée peut être exprimée comme une relation algébrique entre points voisins situés sur le maillage. Mais la méthode des volumes finis, contrairement à d'autres méthodes numériques, ne se réduit pas à des manipulations mathématiques. Elle repose sur une réelle base physique, puisque les équations algébriques en question correspondent à l'intégration des bilans locaux sur les volumes de contrôle.

Maillage

Il existe toute une nomenclature pour la description du maillage, celle-ci est illustrée sur la Figure 86.

Le point auquel l'équation discrétisée est résolue est appelé « P ». Les points voisins sont désignés au moyen des points cardinaux est, ouest (west en anglais), nord et sud. Le premier voisin dans la direction des r croissants est « E », son symétrique par rapport à « P » est « W ». Le premier voisin dans la direction des z croissants est appelé « N » est le symétrique « S ». Chaque point est donc qualifié par une lettre majuscule. Les surfaces délimitant le volume de contrôle sont nommées au moyen des lettres minuscules « e, w, n et s ».

Pour résoudre les équations, il est nécessaire de connaître les paramètres géométriques (δ, Δ, positions des différents points …). La détermination de ces grandeurs est effectuée au niveau d'un sous-programme « Maillage » qui, à partir des données lues auparavant dans le fichier de données, calcule chacun des paramètres.

Il est important, lors du choix des paramètres du maillage, de considérer leur influence sur la précision et le temps du calcul. Celui-ci peut passer de quelques heures à plusieurs jours, voire semaines. Le maillage optimum est celui pour lequel le temps de calcul est raisonnable, tout en donnant des résultats dont la précision ne s'améliore plus en augmentant le nombre de nœuds. Cet optimum est déterminé par expérimentation, en affinant le maillage au fur et à mesure.

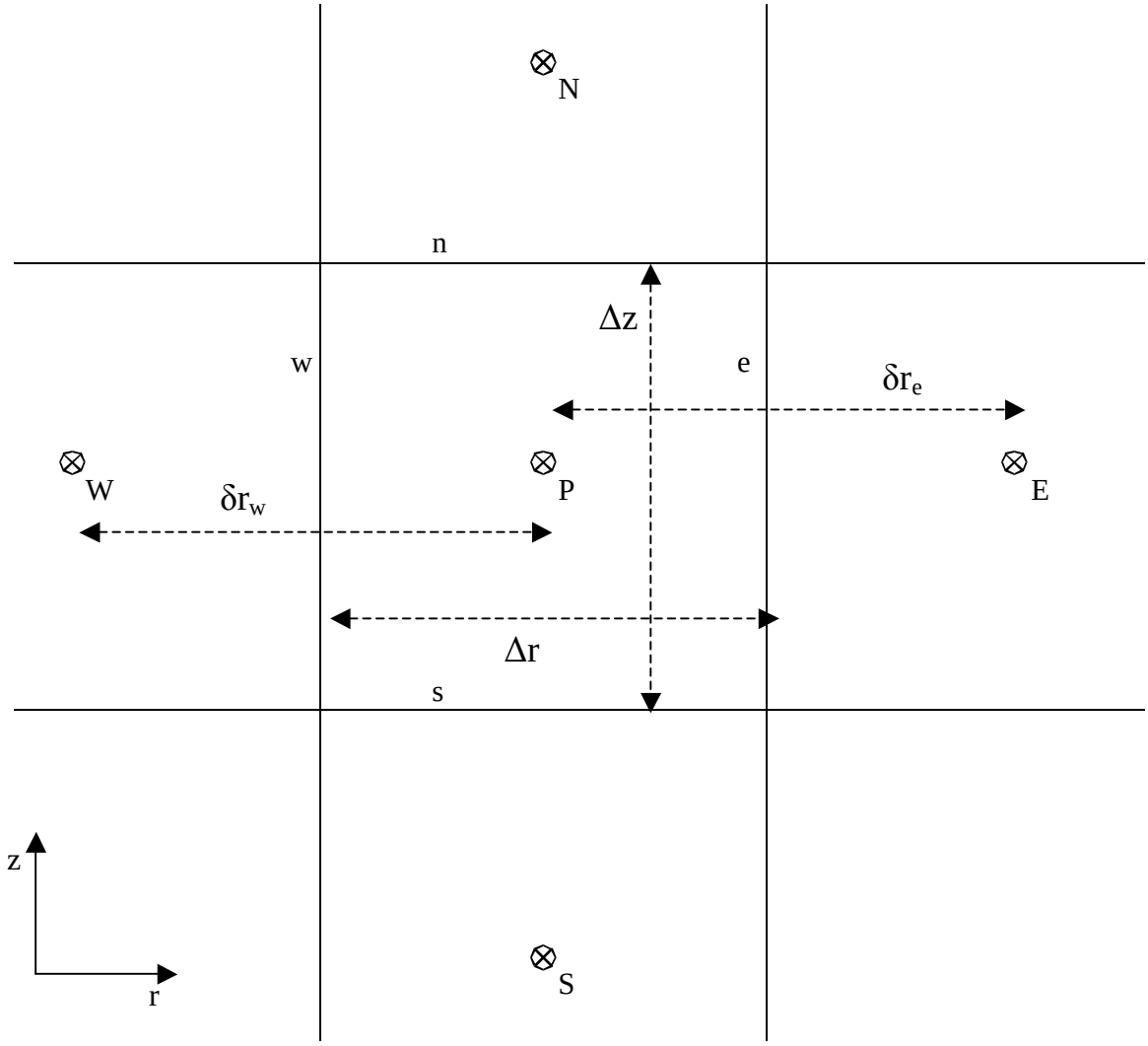


Figure 86 : Représentation schématique d'un maillage

Figure 86 : Representative scheme of a grid

Dans notre cas, le maillage de référence utilisé est un 201x21, c'est-à-dire qu'il comporte 201 points verticalement et 21 horizontalement. Il est construit en deux zones. La première est située entre l'axe de symétrie et la moitié du rayon de la cuve. Dans cette zone, un tiers des points totaux sont présents et répartis à égale distance les uns des autres. La deuxième correspond à la partie située entre la moitié du rayon de la cuve et le bord. Les deux tiers des points totaux y sont placés de manière à ce que chaque cellule représente le même volume, ce qui a pour effet de resserrer le maillage prêt de la paroi. De cette manière, le maillage obtenu permet d'obtenir une description plus fine des phénomènes à deux dimensions provenant de l'alimentation à la paroi, tout en n'ayant pas des largeurs de mailles très élevées au centre de la cuve. La Figure 87 représente le maillage pour une cuve de 6 m de haut et 3,3 m de rayon.

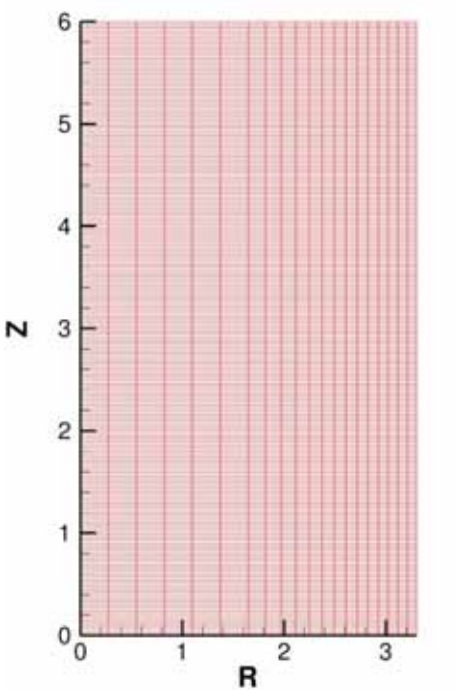


Figure 87 : Représentation du maillage de la cuve

Figure 87: Representation of the grid of the shaft

Discrétisation des équations

Le but de la discrétisation est, à partir des équations différentielles aux dérivées partielles, d'obtenir un système d'équations algébriques pouvant être résolu au moyen de méthodes numériques. La forme générique d'une équation discrétisée est la suivante :

$$a_P \Phi_P = \sum_{nb} \left(a_{nb} \Phi_{nb} \right) + b$$

où l'indice « nb » (pour l'anglais « neighbour ») désigne les points voisins du point « P ». Chacune des dérivées partielles est exprimée comme une différence entre points voisins, divisée par la distance entre ces points.

La discrétisation entière est présentée pour le cas des espèces gazeuses car c'est le cas le plus complet. On donne ensuite directement les formes finales pour les bilans solides.

Espèces gazeuses

Bilan en espèces gazeuses

L'équation de départ est du même type pour H_2 et H_2O, « i » pourra donc désigner l'un ou l'autre.

$$\frac{1}{r}\frac{\partial\left(rc_T x_i u_{gr}\right)}{\partial r} + \frac{\partial\left(c_T x_i u_{gz}\right)}{\partial z} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rc_T D_r \frac{\partial x_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z} \right) + S_i$$

En multipliant par « r », on obtient :

$$\frac{\partial\left(rc_T x_i u_{gr}\right)}{\partial r} + r\frac{\partial\left(c_T x_i u_{gz}\right)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r}\left(rc_T D_r \frac{\partial x_i}{\partial r}\right) + r\frac{\partial}{\partial z}\left(c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right) + S_i r$$

L'intégration sur le volume de contrôle donne :

$$\int_{r_w}^{r_e}\int_{z_s}^{z_n}\left[\frac{\partial\left(rc_T x_i u_{gr}\right)}{\partial r}drdz\right] + \int_{r_w}^{r_e}\int_{z_s}^{z_n}\left[r\frac{\partial\left(c_T x_i u_{gz}\right)}{\partial z}drdz\right] =$$

$$= \int_{r_w}^{r_e}\int_{z_s}^{z_n}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(rc_T D_r \frac{\partial x_i}{\partial r}\right)drdz\right] + \int_{r_w}^{r_e}\int_{z_s}^{z_n}\left[r\frac{\partial}{\partial z}\left(c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right)drdz\right] + \int_{r_w}^{r_e}\int_{z_s}^{z_n}\left[S_i rdrdz\right]$$

Puis par séparation des variables :

$$\int_{r_w}^{r_e}\left[\frac{\partial\left(rc_T x_i u_{gr}\right)}{\partial r}dr\right]\int_{z_s}^{z_n}dz + \int_{r_w}^{r_e}rdr\int_{z_s}^{z_n}\left[\frac{\partial\left(c_T x_i u_{gz}\right)}{\partial z}dz\right] =$$

$$= \int_{r_w}^{r_e}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(rc_T D_r \frac{\partial x_i}{\partial r}\right)dr\right]\int_{z_s}^{z_n}dz + \int_{r_w}^{r_e}rdr\int_{z_s}^{z_n}\left[\frac{\partial}{\partial z}\left(c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right)dz\right] + S_i\int_{r_w}^{r_e}rdr\int_{z_s}^{z_n}dz$$

$$\left[\left(rc_T x_i u_{gr}\right)_e - \left(rc_T x_i u_{gr}\right)_w\right]\left(z_n - z_s\right) + \left[\left(c_T x_i u_{gz}\right)_n - \left(c_T x_i u_{gz}\right)_s\right]\left(\frac{r_e^2}{2} - \frac{r_w^2}{2}\right) =$$

$$= \left[\left(rc_T D_r \frac{\partial x_i}{\partial r}\right)_e - \left(rc_T D_r \frac{\partial x_i}{\partial r}\right)_w\right]\left(z_n - z_s\right) + \left[\left(c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right)_n - \left(c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right)_s\right]\left(\frac{r_e^2}{2} - \frac{r_w^2}{2}\right) + S_i\int_{r_w}^{r_e}rdr\int_{z_s}^{z_n}dz$$

En multipliant par 2 π on obtient :

$$\left(c_T x_i u_{gr}\right)_e S_e - \left(c_T x_i u_{gr}\right)_w S_w + \left(c_T x_i u_{gz}\right)_n S_n - \left(c_T x_i u_{gz}\right)_s S_s =$$

$$= \left(c_T D_r \frac{\partial x_i}{\partial r}\right)_e S_e - \left(c_T D_r \frac{\partial x_i}{\partial r}\right)_w S_w + \left(c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right)_n S_n - \left(c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right)_s S_s + S_i V_p$$

Puis :

$$\left[\left(c_T x_i u_{gr}\right) - \left(c_T D_r \frac{\partial x_i}{\partial r}\right)\right]_e S_e - \left[\left(c_T x_i u_{gr}\right) - \left(c_T D_r \frac{\partial x_i}{\partial r}\right)\right]_w S_w +$$

$$+ \left[\left(c_T x_i u_{gz}\right) - \left(c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right)\right]_n S_n - \left[\left(c_T x_i u_{gz}\right) - \left(c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right)\right]_s S_s = S_i V_p$$

L'équation du bilan global sur les espèces gazeuses est :

$$\left(c_T u_{gr}\right)_e S_e - \left(c_T u_{gr}\right)_w S_w + \left(c_T u_{gz}\right)_n S_n - \left(c_T u_{gz}\right)_s S_s = S^{'} V_p$$

En posant :

$$F_n = \left(c_T u_g\right)_n S_n, F_s = \left(c_T u_g\right)_s S_s, F_e = \left(c_T u_g\right)_e S_e, F_w = \left(c_T u_g\right)_w S_w$$

$$J_n = \left(c_T u_g x_i - c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right)_n S_n, J_s = \left(c_T u_g x_i - c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right)_s S_s$$

$$J_e = \left(c_T u_g x_i - c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right)_e S_e, J_w = \left(c_T u_g x_i - c_T D_a \frac{\partial x_i}{\partial z}\right)_w S_w$$

En soustrayant l'équation de bilan global multipliée par la fraction molaire au point « P » :

$$\left(J_n - F_n x_{i,p}\right) - \left(J_s - F_s x_{i,p}\right) + \left(J_e - F_e x_{i,p}\right) - \left(J_w - F_w x_{i,p}\right) = \left(S_i - S^{'} x_{i,p}\right) V_p$$

On exprime ensuite les différentes parties de cette équation en fonction des points voisins du point « P » :

$$\left(J_n - F_n x_{i,p}\right) = a_N \left(x_{i,P} - x_{i,N}\right), \left(J_s - F_s x_{i,p}\right) = a_S \left(x_{i,S} - x_{i,P}\right)$$

$$\left(J_e - F_e x_{i,p}\right) = a_E \left(x_{i,P} - x_{i,E}\right), \left(J_w - F_w x_{i,p}\right) = a_W \left(x_{i,W} - x_{i,P}\right)$$

On obtient ainsi l'équation sous sa forme générique finale :

$$a_P x_{i,P} = a_E x_{i,E} + a_W x_{i,W} + a_N x_{i,N} + a_S x_{i,S} + r_i V$$

avec :

$$a_P = a_N + a_S + a_W + a_E$$

Les coefficients a_i sont calculés comme suit :

$$a_N = D_n A\left(\left|P_n\right|\right) + \left\|-F_n, 0\right\| \qquad a_S = D_s A\left(\left|P_s\right|\right) + \left\|F_s, 0\right\|$$

$$a_E = D_e A\left(\left|P_e\right|\right) + \left\|-F_e, 0\right\| \qquad a_W = D_w A\left(\left|P_w\right|\right) + \left\|F_w, 0\right\|$$

avec :

$$D_n = \frac{\left(c_T D\right)_n S_n}{\delta x_n}, \; D_s = \frac{\left(c_T D\right)_s S_s}{\delta x_s}, \; D_e = \frac{\left(c_T D\right)_e S_e}{\delta x_e}, \; D_w = \frac{\left(c_T D\right)_w S_w}{\delta x_w}$$

$$P_n = \frac{F_n}{D_n}, \; P_s = \frac{F_s}{D_s}, \; P_e = \frac{F_e}{D_e}, \; P_w = \frac{F_w}{D_w}$$

Le symbole $\| \; \|$ signifie que l'on garde la valeur maximale de ce qui est à l'intérieur et les fonctions $A\left(\left|P\right|\right)$, qui proviennent d'une approximation du profil de la variable en fonction du nombre de Péclet de maille, sont calculées par la loi dite « power law » de Patankar[63]

Espèces solides

Bilan en espèces solides

L'équation de départ est du même type pour toutes les espèces solides. « i » pourra donc désigner le fer ou chacun de ses oxydes. L'équation de départ est :

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\rho_s \omega_i u_s\right) = M_i r_i$$

Cette équation se discrétise en :

$$\omega_{i,P} = \frac{\left(\rho_s u_s\right)_n \omega_{i,N} S_n + M_i r_i V}{\left(\rho_s u_s\right)_s S_s}$$

Bilan global en espèces solides

L'équation de départ est :

$$\frac{\partial\left(\rho_s u_s\right)}{\partial z} = M_O\left(r_1 + \frac{16}{19} r_2 + r_3\right)$$

u_s étant prise positive alors qu'elle est dans le sens contraire de u_g, cette équation se discrétise en :

$$\left(\rho_s u_s\right)_s S_s - \left(\rho_s u_s\right)_n S_n = M_O\left(r_1 + \frac{16}{19} r_2 + r_3\right) V$$

Linéarisation des termes sources

Dans le formalisme de la méthode des volumes finis, les termes sources doivent être linéarisés pour permettre d'assurer la convergence du code numérique, ou de l'accélérer. Il s'agit d'écrire tout terme source *S(x)* sous la forme :

$$S(x) = S_c + S_p x$$

où *x* représente la variable du bilan différentiel considéré. Un critère de convergence des volumes finis impose :

$$S_c \geq 0$$
$$S_p \leq 0$$

La méthode classique consiste à développer *S(x)* au premier ordre en *x* pour obtenir :

$$S_c = S\left(x^*\right) - \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{x^*} x^*$$
$$S_p = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{x^*}$$

où x^* désigne la valeur de *x* obtenue à l'itération précédente.

Néanmoins, pour que la condition $S_p \leq 0$ soit respectée, il faut $\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{x^*} \leq 0$, ce qui n'est pas toujours le cas. Il faut alors utiliser des schémas de linéarisation moins classiques mais qui permettent de décrire ce type de terme source, comme celui adopté par Dussoubs et coll. lors de la modélisation d'un four à lit coulant pour la production de tétrafluorure d'uranium[64]. Ce schéma a la propriété de pouvoir prendre en compte les termes sources positifs ou négatifs de manière identique. Il est utilisable pour toute variable comprise entre 0 et 1, et est donc d'une grande utilité dans le cas des bilans matières où les vitesses de réactions peuvent changer de signe au cours de la convergence. Les expressions pour S_c et S_p sont les suivantes :

$$S_c = \frac{\left\| 0, S^* \right\|}{1 - x^*}$$

$$S_p = \frac{S^* - S_c}{x^*}$$

Dans les deux bilans thermiques, un autre schéma de linéarisation est employé, également utilisé par Dussoubs et coll.[64]. S'il permet de tenir compte des changements de signe éventuels du terme source, il donne en plus la possibilité de traiter la variation exponentielle (loi d'Arrhenius) du terme source en jouant sur l'importance des termes S_c et S_p pour stabiliser la convergence et ce par l'intermédiaire du paramètre θ ($\theta \geq 1$).

$$S_c = \left\| 0, S^* \right\|$$

$$S_p = \left(1 - \theta \left\| 0, \mathrm{sgn}\left(S^*\right) \right\|\right) \frac{S^*}{T^*}$$

où sgn(S^*) est défini par :

- sgn(S^*) = 1 pour $S^* \geq 0$
- sgn(S^*) = -1 pour $S^* < 0$

La valeur de θ a été prise égale à 2.

Résolution

La résolution du système d'équations algébriques couplées s'effectue par la méthode de Gauss-Seidel. Cette dernière consiste dans un premier temps à partir d'une valeur supposée de l'ensemble des variables et paramètres définissant le système. On calcule ensuite au moyen des équations discrétisées les nouvelles valeurs de ces variables maille par maille. L'originalité est que toute valeur nouvellement calculée intervient alors immédiatement dans le calcul de la maille suivante. Ce procédé permet un accès plus rapide au résultat mais peut poser certains problèmes de convergence, notamment dans le cas de termes sources importants. On a alors recours à une relaxation qui permet de diminuer les instabilités. La technique consiste à remplacer la valeur nouvellement calculée de la variable par :

$$x_{nouveau} = \left(1-\alpha\right) x_{nouveau} + \alpha x_{ancien}$$

α est le coefficient de relaxation qui doit être compris entre 0 et 1.

Convergence

La convergence du modèle vers la solution est évaluée à chaque itération. Pour chacune des variables *x*, la différence entre la valeur nouvellement calculée et celle de l'itération précédente x^* est calculée. Ces différences sont ensuite additionnées en valeur absolue sur toutes les mailles du domaine pour donner une somme par variable. La convergence est atteinte lorsque la plus grande des sommes est inférieure au critère de convergence.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Jean-Bernard GUILLOT, Professeur, LGPM, Ecole Centrale de Paris, Châtenay-Malabry

Monsieur Ange NZIHOU, Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Albi

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur WAGNER Damien

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude expérimentale et modélisation de la réduction du minerai de fer par l'hydrogène"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Science et ingénierie des matériaux »**

Fait à Vandoeuvre, le 15 janvier 2008
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY

TEL 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Résumé

Cherchant des voies de réduction drastique des émissions de CO_2 d'origine sidérurgique (projet européen ULCOS), nous avons envisagé une réduction du minerai de fer par l'hydrogène pur dans un réacteur du type four à cuve. L'approche suivie a associé bibliographie, expérimentation et modélisation. Le déroulement de la réaction chimique et sa cinétique ont été analysés à partir d'expériences thermogravimétriques et de caractérisations physico-chimiques d'échantillons en cours de réduction. Un modèle cinétique spécifique a été mis au point, qui simule les réactions successives, les différentes étapes du transport de matière et le frittage éventuel du fer, à l'échelle d'une particule de solide. Enfin, un modèle numérique bidimensionnel du four à cuve a été écrit. Il décrit l'évolution des températures et des compositions des solides et des gaz en tous points d'un réacteur fonctionnant sous hydrogène. Une des originalités de ce modèle est l'utilisation de la loi des temps caractéristiques additifs pour exprimer les vitesses des réactions. Celle-ci permet de coupler les deux échelles que sont celles des particules et du réacteur, tout en gardant des temps de calculs raisonnables. A partir des simulations réalisées, l'influence des paramètres du procédé a été quantifiée. Des conditions opératoires optimales ont été dégagées, qui illustrent bien le potentiel du procédé.

Mots-clés : Réduction directe, hydrogène, minerai de fer, four à cuve, cinétique, modélisation mathématique, temps caractéristiques.

Abstract

In an effort to find new ways to drastically reduce the CO_2 emissions from the steel industry (ULCOS project), the reduction of iron ore by pure hydrogen in a shaft furnace was investigated. The work consisted of literature, experimental, and modelling studies. The chemical reaction and its kinetics were analysed on the basis of thermogravimetric experiments and physicochemical characterisations of partially reduced samples. A specific kinetic model was designed, which simulates the successive reactions, the different steps of mass transport, and possible iron sintering, at the particle scale. Finally, a 2-dimensional numerical model of a shaft furnace was developed. It depicts the variation of the solid and gas temperatures and compositions throughout the reactor. One original feature of the model is using the law of additive characteristic times for calculating the reaction rates. This allowed us to handle both the particle and the reactor scale, while keeping reasonable calculation time. From the simulation results, the influence of the process parameters was assessed. Optimal operating conditions were concluded, which reveal the efficiency of the hydrogen process.

Keywords : Direct reduction, hydrogen, iron ore, shaft furnace, kinetics, mathematical model, characteristic times.