



**HAL**  
open science

# Modélisation mathématique détaillée du procédé de réduction directe du minerai de fer

Hamzeh Hamadeh

► **To cite this version:**

Hamzeh Hamadeh. Modélisation mathématique détaillée du procédé de réduction directe du minerai de fer. Matériaux. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0274 . tel-01740462v2

**HAL Id: tel-01740462**

**<https://theses.hal.science/tel-01740462v2>**

Submitted on 25 Jun 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## 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. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# **Modélisation mathématique détaillée du procédé de réduction directe du minerai de fer**

**THESE**

Présentée et soutenue publiquement le 19 décembre 2017

pour l'obtenir du grade de

**Docteur de l'université de Lorraine**

(Science et Ingénierie des Matériaux)

Présentée par

**Hamzeh HAMADEH**

Ingénieur de l'école polytechnique de l'université de Nantes

---

Composition du jury :

Loïc FAVERGEON	
Frédéric MARIAS	Rapporteurs
Jean-Pierre BIRAT	
Sabine DENIS	
Fabrice PATISSON	Examineurs
Thibault QUATRAVAUX	
Antonio TRUEBA	Invité



## Remerciements

Le fruit de mes travaux de recherche marquant l'achèvement d'années de travail enrichissant et de moments inoubliables, j'aimerais bien le partager avec de nombreuses personnes que je tiens à remercier sincèrement pour leur soutien continu qu'elles m'avaient procuré.

Je suis très reconnaissant envers l'équipe du laboratoire 301 procédé d'élaboration qui m'a accueilli durant la période de ma thèse. Je remercie vivement Pr. Eric GAFET, le directeur de mon laboratoire d'accueil.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Pr. Fabrice PATISSON pour m'avoir encadré. Sa rigueur, sa disponibilité et sa confiance tout au long de mon parcours doctoral m'ont permis de réaliser avec enthousiasme ce travail.

Je voudrais également remercier Pr. Sabine DENIS d'avoir accepté d'être présidente du Jury, Dr. Loïc FAVERGEON et Dr. Frédéric MARIAS d'avoir accepté d'être rapporteurs, et Thibault QUATRAVAUX pour son implication en tant qu'examineur dans ce Jury.

Un grand Merci à mes collègues de l'équipe des bons moments: Edgar CASTRO pour leurs soutiens, conseils et bonne humeur.

Je vais terminer par remercier ceux qui me soutiennent depuis des années : ma famille et mes amis.



## Table des matières

Nomenclature .....	8
Introduction .....	11
I. MECANISME ET MODELISATION DE LA REDUCTION A L'ECHELLE D'UNE BOULETTE UNIQUE .....	15
I.1 Etude bibliographique .....	15
I.1.a. Les réactions de réduction des oxydes de fer .....	15
I.1.b. Principaux phénomènes de transport associés aux réactions gaz-solide .....	16
I.1.c. Etudes cinétiques de la réduction des oxydes de fer par les gaz .....	17
I.1.d. Influence de la température .....	20
I.1.e. Influence de la composition de gaz sur la cinétique des réactions .....	21
I.1.f. Dépôts de carbone .....	23
I.2. Modèle cinétique d'une boulette unique .....	25
I.2.a. Représentation géométrique .....	25
I.2.b. Principales hypothèses du modèle .....	26
I.2.c. Détermination des paramètres physiques. ....	27
I.2.d. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	28
I.2.e. Détermination des paramètres cinétiques .....	29
I.2.f. Calcul des temps caractéristiques des étapes élémentaires.....	29
I.2.g. Vitesse globale des réactions.....	31
I.2.h. Exemple de résultat .....	33
I.3. Travail expérimental (Thermogravimétrie).....	34
I.4. Validation du modèle cinétique.....	35
I.4.a. Réduction par (H <sub>2</sub> -He) et (CO-He).....	35
I.4.b. Réduction par (H <sub>2</sub> -CO-He).....	36
I.5 Conclusion.....	38
II. MODELE MATHEMATIQUE DE FOUR A CUVE DE REDUCTION DIRECTE ('REDUCTOR').....	41
II.1. Les technologies de réduction directe .....	41
II.1.a. Procédé MIDREX.....	41
II.1.b. Procédé HYL .....	43
II.1.c. Comparaison des procédés MIDREX et HYL .....	46
II.2. Bibliographie des modèles .....	47

II.3.	Le modèle « REDUCTOR » actuel.....	49
II.3.a.	Principe du modèle .....	49
II.3.b.	Les variables et les réactions chimiques.....	50
II.3.c.	Les équations .....	51
II.3.d.	Calcul des paramètres thermophysiques.....	56
II.3.e.	Calcul des vitesses des réactions .....	57
II.3.f.	Maillage.....	59
II.3.g.	Conditions aux limites .....	60
II.3.h.	Bilans globaux .....	61
II.3.i.	Principe de programme et méthodes de calculs.....	61
II.3.j.	Comparaison de REDUCTOR avec les modèles dans la littérature.....	63
II.4.	Résultats .....	65
II.4.a.	Simulation des usines MIDREX.....	65
II.4.b.	Simulation d'une usine HYL III (ENERGIRON) .....	73
II.4.c.	Simulation d'une usine HYL auto reformage (ENERGIRON ZR).....	79
II.5.	Conclusion.....	82
III.	EXPLOITATION DU MODELE .....	85
III.1.	Calculs paramétriques .....	85
III.1.a.	Effet de la géométrie du réacteur.....	85
III.1.b.	Influence du débit de gaz.....	88
III.1.c.	Influence de la composition du gaz de réduction .....	91
III.1.d.	Influence du diamètre des boulettes du minerai de fer.....	96
III.1.e.	Conclusion sur l'étude paramétrique.....	98
III.2.	Modélisation et simulation du reformeur .....	99
III.2.a.	Objectifs.....	99
III.2.b.	Principe du modèle .....	100
III.2.c.	Donnée de simulation .....	101
III.2.d.	Résultats et discussion .....	102
III.2.e.	Couplage entre le modèle de reformeur et REDUCTOR.....	104
III.2.f.	Conclusion sur la partie reformeur .....	105
III.3.	Pistes d'optimisation d'une usine MIDREX.....	106
III.3.a.	Introduction d'un module d'enrichissement en CO (ACT).....	106
III.3.b.	Utilisation de gaz riche en H <sub>2</sub> dans la zone de refroidissement.....	109



III.3.c. Utilisation du gaz de réduction comme gaz de refroidissement.....	112
III.3.d. Four MIDREX avec un cylindre au centre. ....	115
III.3.e. Conclusion sur la partie optimisation .....	118
Conclusion générale et perspectives .....	121
Bibliographie.....	125
Annexe A. Complément sur la résolution numérique par la méthode des volumes finis .....	129
Annexe B. Modélisation du reformeur.....	135
Annexe C. Fichier de données de REDUCTOR .....	141

## Nomenclature

$a_b$	aire spécifique de la surface d'échange gaz /solide ( $m^2 m_{réacteur}^{-3}$ )
$a_{sp,b}$	aire spécifique de la boulette de départ ( $m^2 kg^{-1}$ )
$a_{sp,Fe}$	aire spécifique de la boulette complètement réduite ( $m^2 kg^{-1}$ )
$a_c$	activité du carbone
$A$	surface du tube ( $m^2$ )
$A_t$	surface du demi-tube par unité de volume libre ( $m^2 m^{-3}$ )
$A_r$	la moitié de la surface réfractaire par unité de volume libre ( $m^2 m^{-3}$ )
$c_{pg}, c_{ps}$	chaleurs molaires moyennes du gaz, du solide ( $J mol^{-1} K^{-1}$ )
$c_{p,fg}, c_{p,pg}$	chaleur molaires moyennes du gaz de combustion, du gaz de procédé ( $J mol^{-1} K^{-1}$ )
$c_t$	concentration molaire totale du gaz ( $mol m^{-3}$ )
$D_{ei}$	coefficient de diffusion effectif de l'espèce gazeuse $i$ dans les pores du solide ( $m^2 s^{-1}$ )
$D_{eim}$	coefficient de diffusion moléculaire effectif de l'espèce gazeuse $i$ dans le mélange gazeux binaire $i-j$ ( $m^2 s^{-1}$ )
$D_{ij}$	coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce gazeuse $i$ dans le mélange gazeux binaire $i-j$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$D_{im}$	coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce gazeuse $i$ dans le mélange gazeux multiconstituant ( $m^2 s^{-1}$ )
$D_{Kni}$	coefficient de diffusion du type Knudsen de l'espèce gazeuse $i$ ( $m^2 s^{-1}$ )
$D_{eKni}$	coefficient de diffusion effectif du type Knudsen de l'espèce gazeuse $i$ ( $m^2 s^{-1}$ )
$d_{crist}$	diamètre des cristallites (m)
$d_{crist,i}$	diamètre initial des cristallites (m)
$d_{crist,f}$	diamètre final des cristallites (m)
$d_{crist,Fe}$	diamètre moyen des cristallites de fer dans la boulette réduite (m)
$d_{grain}$	diamètre moyen des grains dans la boulette (m)
$d_p$	diamètre de la boulette de départ (m)
$d_{te}$	diamètre extérieur des tubes (m)
$d_{ti}$	diamètre intérieur des tubes (m)
$d_c$	diamètre équivalent des boulettes du catalyseur
$D_a, D_r$	coefficient de dispersion axiale ou radiale ( $m^2 s^{-1}$ )
$E_a$	énergie d'activation ( $J mol^{-1}$ )
$E_{fg}$	puissance émissive du corps noir pour le gaz de combustion ( $W m^{-2}$ )
$E_t$	puissance émissive du corps noir pour le tube ( $W m^{-2}$ )
$F$	moitié de flux axiale ( $W m^{-2}$ )
$G$	débit de gaz ( $mol m^{-2} s^{-1}$ )
$G_{pg}$	densité de flux molaire du gaz de procédé ( $mol s^{-1} m^{-2}$ ).
$G'_{pg}$	densité de flux massique du gaz de procédé ( $kg s^{-1} m^{-2}$ ).
$G_{fg}$	densité de flux molaire du gaz de combustion ( $mol s^{-1} m^{-2}$ ).

$h$	coefficient d'échange thermique gaz/solide ( $W m^{-2}K^{-1}$ )
$h_{in}$	coefficient de transfert de chaleur intérieur ( $W m^{-2} K^{-1}$ )
$K_i$	constante d'équilibre de réaction $i$
$k_i$	constante de vitesse de la réaction $i$ ( $mol s^{-1} m^{-3}$ )
$k_g$	coefficient de transfert externe ( $m s^{-1}$ )
$k_a$	coefficient d'absorption des gaz du four ( $m^{-1}$ )
$k_t$	conductivité des tubes ( $W K^{-1}m^{-1}$ )
$k_{pg}$	conductivité du gaz de procédé ( $W K^{-1}m^{-1}$ )
$L$	longueur des tubes (m)
$L_{flamme}$	longueur de flamme (m)
$M$	masse molaire ( $kg mol^{-1}$ )
$m_p$	masse de la boulette de départ (kg)
$P$	pression (Pa)
$\dot{Q}$	terme de bilan thermique (W)
$r$	rayon (m)
$R$	constante des gaz parfaits ( $=8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ )
$Re$	nombre adimensionnel de Reynolds
$R_{CH_4}$	vitesse de disparition de $CH_4$ ( $mol s^{-1}m^{-3}$ )
$R_{CO_2}$	vitesse de formation de $CO_2$ ( $mol s^{-1}m^{-3}$ )
$r_i$	vitesse de réaction $i$ ( $mol s^{-1}m^{-3}$ )
$S$	terme source
$Sc$	nombre adimensionnel de Schmidt
$Sh$	nombre adimensionnel de Sherwood
$t$	temps (min)
$T_g$	température du gaz (K)
$T_s$	température du solide (K)
$T_t$	température de la paroi extérieure du tube (K)
$T_{pg}$	température du gaz de procédé (K)
$T_{fg}$	température du gaz de combustion (K)
$U$	coefficient global de transfert de chaleur ( $W m^{-2} K^{-1}$ )
$u_g$	vitesse du gaz ( $m s^{-1}$ )
$u_{gr}, u_{gz}$	vitesse radiale, axiale, du gaz ( $m s^{-1}$ )
$u_s$	vitesse du solide ( $m s^{-1}$ )
$u_{sr}, u_{sz}$	vitesse radiale, axiale, du solide ( $m s^{-1}$ )
$W$	titre massique d'un constituant solide
$x_i$	titre molaire d'espèce gazeuse
$X$	taux de conversion
$z$	hauteur dans le réacteur à partir du bas

### *Symboles grecs*

$\Delta_r H$	enthalpie de réaction (J/mol)
$\varepsilon$	porosité du solide
$\tau$	temps caractéristique (s)
$\varepsilon_{\text{lit}}$	porosité du lit
$\varepsilon_{\text{ini,b}}$	porosité moyenne de la boulette de départ
$\varepsilon_t$	émissivité du tube
$\lambda$	conductivité thermique ( $\text{W K}^{-1}\text{m}^{-1}$ )
$\mu_g$	viscosité de gaz (Pa s)
$\rho_g$	masse volumique de gaz ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\rho_s$	concentration massique apparente du solide ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\rho_{\text{app,b}}$	masse volumique apparente de la boulette de départ ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\tilde{\rho}_j$	masse volumique de l'espèce j dans le lit ( $\text{kg m}_{\text{lit}}^{-3}$ )
$\rho_\theta$	masse volumique de catalyseur ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\tau$	temps caractéristique (s)
$\eta$	facteur d'efficacité

### *Indices*

a	axial
b	boulette
c	catalyseur
crist	crystallite
chim	chimique
diff	diffusionnel
fg	gaz de combustion
e	entrée
eff	effectif
eq	équilibre
g	gaz
grain	grain
i,j	constituants
intra	intra-cristallite
interc	inter-cristallite
interg	intergranulaire
0, ini	initial
p	particule
pg	gaz de procédé
r	radial
s	solide
t	tube
z	axial

## Introduction

L'industrie sidérurgique est un émetteur intensif de CO<sub>2</sub>. En effet, la production d'acier se fait majoritairement à partir de minerai de fer, par séparation du fer et de l'oxygène contenus dans le minerai de fer grâce à un agent réducteur qui contient du carbone. Elle nécessite aussi une grande dépense énergétique dont la majeure partie provient de combustibles fossiles. Ce procédé conduit donc inéluctablement à la production de CO<sub>2</sub> dans des quantités importantes : typiquement 1,8 t<sub>CO<sub>2</sub></sub> émises pour la production d'1 t d'acier à partir de minerai par la filière classique haut fourneau-convertisseur. A l'échelle mondiale, la sidérurgie est responsable de 31% des émissions de CO<sub>2</sub> de l'industrie, soit 4 à 5 % des émissions de gaz à effet de serre (GES) d'origine anthropique [1]. Face à ce constat, et pour jouer son rôle dans la lutte contre le réchauffement climatique, la sidérurgie mondiale a entrepris diverses actions de R&D pour tenter de réduire son empreinte carbone. En Europe on citera le programme baptisé ULCOS (« Ultra Low CO<sub>2</sub> Steelmaking », 2004-2010) lancé afin de trouver de nouveaux procédés susceptibles d'aboutir à une réduction massive (plus de 50%) des émissions de CO<sub>2</sub>. Suite aux travaux réalisés, de nouveaux procédés de rupture ont été conçus. Les principaux sont ULCOS-BF, haut fourneau à recyclage du gaz de gueulard, HISARNA, nouveau procédé de fusion-réduction, ULCORED, procédé avancé de réduction directe, ULCOWIN et ULCOLYSIS, procédés d'électrolyse du minerai de fer. Mais d'autres procédés ou technologies de rupture ont aussi été étudiés, comme l'utilisation de biomasse comme source de carbone renouvelable ou l'utilisation d'H<sub>2</sub> comme agent réducteur à la place de CO. C'est à cette dernière idée qu'a été consacré le travail de D. Wagner [2] et A. Ranzani da Costa [3]. En théorie, remplacer l'agent réducteur carbone (C) par de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) permettrait de complètement éviter la production de CO<sub>2</sub> correspondant à la réduction du minerai. Malheureusement, l'hydrogène ne se trouve pas à l'état naturel et ne peut être produit qu'à grand renfort d'énergie, ce qui n'est que rarement possible sans émission massive de CO<sub>2</sub> directe ou indirecte.

A côté de ces procédés de rupture, il convient de mentionner deux autres filières de production d'acier à émissions de CO<sub>2</sub> réduites par rapport à la filière classique haut fourneau-convertisseur. La première est la production d'acier à partir de ferraille dans un four électrique (EAF, Electric Arc Furnace). Son bilan énergétique et CO<sub>2</sub> est bien meilleur mais elle ne concerne que le recyclage. Elle est donc limitée par la disponibilité de la ferraille recyclée et ne saurait suffire à satisfaire une demande mondiale d'acier attendue croissante. La seconde est la fabrication d'acier par réduction dite directe (réduction des oxydes par des gaz, le fer étant produit à l'état solide) suivie d'une fusion au four électrique. Cette filière ne produit actuellement qu'environ 6 % du fer mondial [4], elle repose sur l'utilisation de gaz naturel ; par contre, ses émissions de CO<sub>2</sub> sont de 40 à 60 % inférieures à celles de la filière classique haut fourneau convertisseur [5]. La Figure 0-1 montre les tonnages d'acier produit par ces trois filières et par groupe de pays.

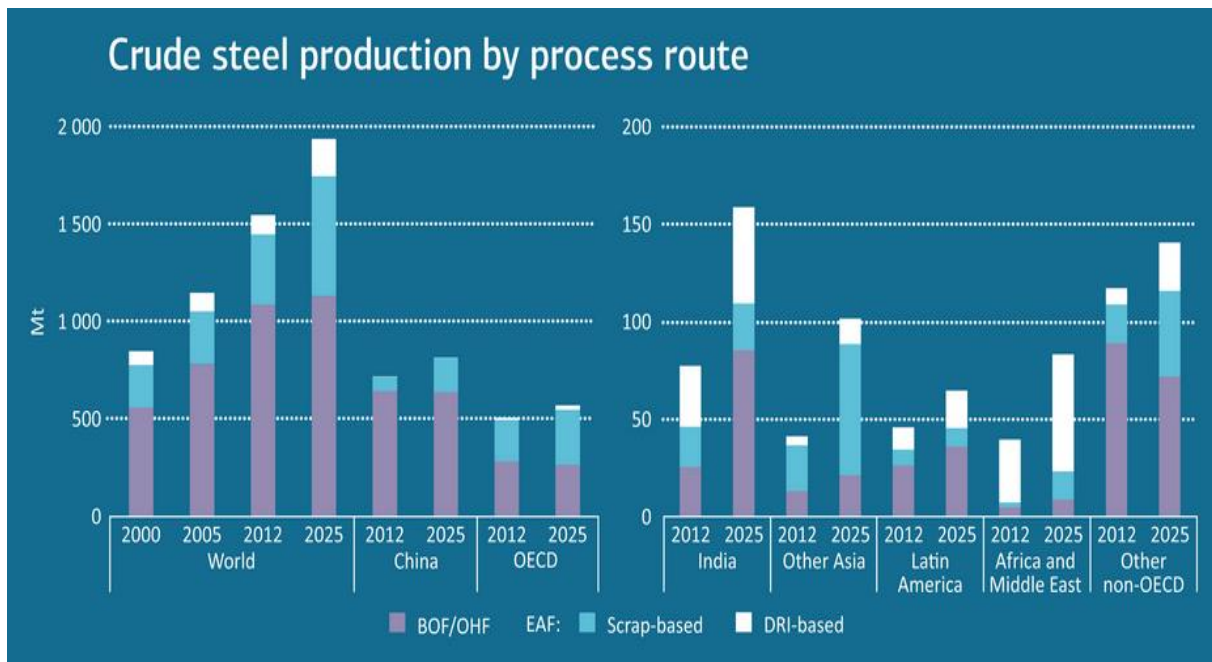


Figure 0-1 : Tonnages d'acier produit [1]

Dans cette thèse nous nous sommes intéressés au procédé de réduction directe, cherchant à le modéliser, le simuler et à l'optimiser en s'autorisant à en explorer de nouvelles variantes. Ce travail s'est inscrit dans le cadre de projet VALORCO (**Valorisation et Réduction des émissions de CO<sub>2</sub> en industrie**), projet initié par ARCELORMITTAL et financé par l'ADEME dans le PIA (programme investissements d'avenir) 'Energie décarbonées'. Un objectif de VALORCO est de trouver des voies de valorisation du CO<sub>2</sub>, innovantes et économiquement fiables, qui permettraient de valoriser le CO<sub>2</sub> extrait des effluents gazeux sidérurgiques. Un autre objectif est de s'intéresser à la réduction des émissions à la source et donc aux procédés alternatifs, réduction directe et électrolyse.

La présente thèse fait donc partie d'une tâche (2.1) du projet VALORCO, motivée par un développement prévisible des procédés de réduction directe sous l'effet de la contrainte CO<sub>2</sub>, de nouvelles sources de gaz disponibles (gaz de schiste, gaz de houille) et de la possibilité d'alimenter les fours de réduction directe par d'autres types de gaz (gaz sidérurgiques, syngaz issu de biomasse). Il faut donc anticiper l'optimisation des réacteurs (choix des technologies, type MIDREX ou HYL, dimensionnement, qualité du DRI produit, réduction de la consommation énergétique et impacts sur l'environnement) notamment en fonction de la composition du gaz réducteur. La modélisation mathématique du procédé est une approche efficace et économique pour y contribuer. C'est le travail dévolu à l'IJL dans cette tâche (Figure 0-2). Les autres partenaires sont ArcelorMittal Research à Maizières-Lès-Metz (AMMR) en charge des données industrielles et Air Liquide (AL) en charge de la modélisation des procédés de traitement des gaz. Les flèches entre les blocs sont des échanges de données.

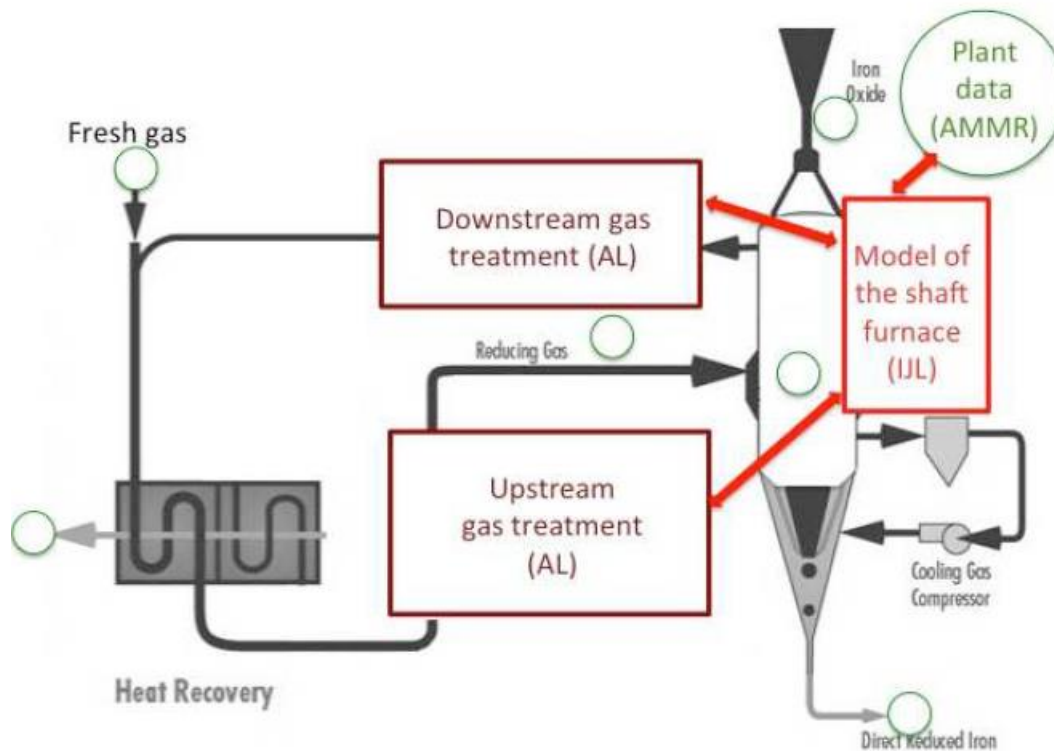


Figure 0-2 : Synoptique du procédé réduction directe et de la tâche 2.1 du projet VALORCO

Dans le cadre d'ULCOS, l'IIL avait développé un logiciel, REDUCTOR, qui simule le fonctionnement physicochimique et thermique d'un four de réduction directe qui serait opéré sous dihydrogène pur [2,3]. Dans le cadre notre travail, ce logiciel a été repris afin d'augmenter considérablement ses fonctionnalités. On a introduit la présence de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> dans les gaz, une description de la cinétique de réduction par CO, ainsi que la prise en compte de la zone basse du four. Cet outil est maintenant capable de simuler le fonctionnement en régime permanent des fours industriels de réduction directe actuels. On a pu le valider par comparaison de résultats calculés et de données industrielles issues d'usines de réduction directe. Après validation, on l'a utilisé en confiance pour la prédiction de fonctionnements nouveaux, avec en particulier des compositions de gaz réducteur inhabituelles et des dimensions modifiées du réacteur, correspondant à une évolution globale des procédés de réduction directe, liée soit à l'usage de gaz alternatifs, soit à des modifications des unités de traitement des gaz du procédé de réduction directe en amont ou en aval du four de réduction. En complément à la modélisation et pour alimenter le modèle en données cinétiques, un certain nombre d'expériences de laboratoire ont été réalisées à l'IIL, en utilisant notamment la thermogravimétrie et l'analyse de gaz pour les cinétiques. Le présent mémoire rend compte de ces travaux.

Le premier chapitre dresse un état de l'art des connaissances actuelles en matière de réduction directe de minerai de fer, puis présente notre étude de la cinétique de réduction d'une boulette unique (expériences et modélisation). Le deuxième chapitre est consacré au développement et à la validation du modèle du four à cuve (REDUCTOR). Les résultats illustrent les détails du fonctionnement interne du réacteur. Dans le troisième chapitre, nous exploitons le potentiel du

modèle. D'abord une étude paramétrique précise l'effet de paramètres comme la géométrie, le débit, la température et la composition de gaz réducteur. Ensuite, le modèle du four à cuve est couplé à un modèle du reformeur. Enfin, des propositions sont faites pour maximiser la métallisation et faire évoluer le procédé de réduction directe.



# I. MECANISME ET MODELISATION DE LA REDUCTION A L'ECHELLE D'UNE BOULETTE UNIQUE

Ce Chapitre débute par une brève étude bibliographique de la réduction des minerais de fer par les gaz (mécanismes et modélisation). Est ensuite présenté le modèle que nous avons mis au point pour simuler cette réduction par les mélanges H<sub>2</sub>-CO à l'échelle d'une seule boulette de solide. Ce modèle est une généralisation de celui précédemment développé par Wagner [2] et Ranzani da Costa [3] à l'IJL.

## I.1 Etude bibliographique

### I.1.a. Les réactions de réduction des oxydes de fer

Les réactions chimiques mises en jeu pour la réduction des oxydes de fer par les gaz sont représentées sur la Figure I-1. En général, le fer se trouve sous forme d'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) dans les minerais. Lors de la réduction de l'hématite, deux oxydes intermédiaires, la magnétite et la wüstite (Fe<sub>1-x</sub>O) sont successivement formés, du moins aux températures supérieures à 570 °C (en dessous de cette température, la wüstite n'apparaît pas), conformément au diagramme de stabilité Fe-O.

Le suivi de l'avancement des réactions de réduction des oxydes de fer peut être caractérisé par le degré de réduction R (oxygène éliminé par rapport à l'oxygène total lié au fer avant la réduction) et par le degré de métallisation M (fer présent sous forme de fer métallique Fe par rapport au fer total dans le minerai de fer).

Le minerai de fer de départ peut être du minerai en morceaux calibrés ou des agglomérés tels que des boulettes ou des microboulettes. Boulettes (10 à 20 mm de diamètre) et microboulettes (1 à 8mm) sont produites par bouletage de différentes fractions fines de minerai et cuisson à haute température pour éliminer les matières volatiles et obtenir une dureté suffisante des solides dans les réacteurs de réduction. On devine tout de suite les différences qui peuvent en résulter sur la réductibilité de ces divers types de minerais et agglomérés. Celle-ci est influencée principalement par la granulométrie, la surface spécifique et la porosité du minerai. La minéralogie a aussi une forte influence, puisque l'hématite, la magnétite ou la wüstite ne sont pas réduites de la même façon. Les constituants de la gangue (silice, alumine, chaux, etc.) interviennent aussi dans la réaction.

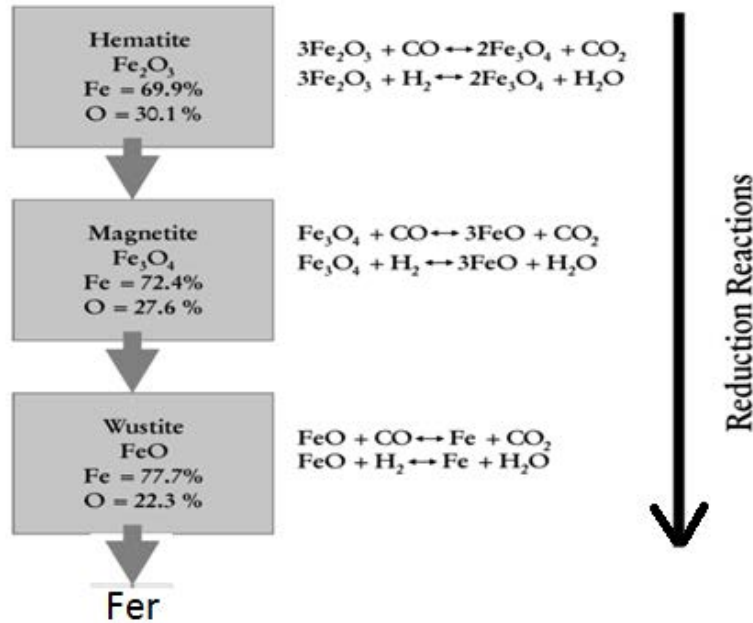
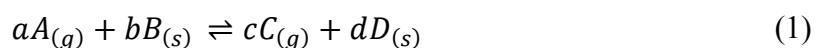


Figure I-1: Les réactions de réduction des oxydes de fer

### I.1.b. Principaux phénomènes de transport associés aux réactions gaz-solide

Une réaction chimique hétérogène fait appel à des processus de transport des réactifs et des produits fluides, associés aux processus chimiques de la réaction proprement dite. Nous ne détaillerons pas ceux-ci dans le cas général, nous ne mentionnons ici que les principaux, ceux intervenant lors de la réduction des oxydes de fer, et nous renvoyons le lecteur à [6] pour plus de détails.

Pour une réaction gaz-solide se déroulant au sein d'une particule poreuse, du type



où a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques. Les différentes étapes de la réaction sont:

1. Transfert de masse dans la phase gazeuse du flux de gaz réactif A vers la surface extérieure de la particule solide
2.
  - a. Diffusion du gaz réactif à travers les pores du solide,
  - b. Adsorption du gaz réactif sur la surface de solide
  - c. Réaction chimique à la surface de solide
  - d. Désorption du produit gazeux C à partir de la surface du solide
  - e. Diffusion du produit gazeux à travers les pores du solide
3. Transfert de masse dans la phase gazeuse du produit gazeux C à partir de la surface extérieure du solide vers le flux de gaz externe.

L'étape c peut se dérouler à l'interface B/D ou à l'interface gaz/D et être éventuellement accompagnée de diffusion d'espèce solide à travers la phase D si celle-ci est dense.

Un concept important est celui d'étape limitante. L'un des processus ci-dessus, intrinsèquement plus lent, peut contrôler (« limiter ») la cinétique d'ensemble. On parlera ainsi de régime chimique (limité par l'étape 2c), de régime diffusionnel (étape 2a ou 2e limitante), de régime de transfert externe (étape 1 ou 3 limitante), voire de régimes mixtes.

Pour les réactions endothermiques ou exothermiques les étapes de réaction et de diffusion sont accompagnées par :

- la consommation ou la libération de chaleur au lieu de la réaction,
- le transfert de chaleur par convection entre le flux gazeux et la surface de la particule solide,
- le transfert de chaleur par conduction dans le solide

Les réactions et l'évolution thermique peuvent conduire à des changements dans la structure des pores, ce qui peut avoir un effet marqué sur la vitesse de réaction globale.

### **I.1.c. Etudes cinétiques de la réduction des oxydes de fer par les gaz**

La réduction des oxydes de fer par  $H_2$  ou  $CO$  a été largement étudiée, alors que les études de la cinétique de réduction avec des mélanges  $H_2$ - $CO$  sont moins nombreuses. La mise au point de modèles mathématiques pour simuler la réduction des boulettes d'oxyde de fer est très importante pour l'optimisation des procédés. La plupart des travaux associent étude expérimentale, interprétation des résultats et modélisation de la cinétique. Cette dernière peut se réduire à l'obtention de lois cinétiques analytiques simples ou bien faire appel au développement de modèles mathématiques plus ou moins sophistiqués. Nous distinguerons ici les modèle USCM (unreacted shrinking core model) à un ou plusieurs fronts séparant les phases solides (fer-wüstite-magnétite-hématite, de l'extérieur vers le centre, pour un modèle à 3 fronts), les modèles de grains (grains models, où la boulette est supposée constituée d'un ensemble de grains, pris sphériques) et les modèles homogènes (la boulette est vue comme un continuum). On distinguera aussi ceux en régime quasi-stationnaire (PSS, pseudo steady-state) et ceux en régime transitoire (USS, unsteady state). Nous avons répertorié les principales études antérieures dans le Tableau I-1 et les avons classifiées, un peu arbitrairement en approches expérimentales-analytiques et en modélisation mathématique.

**Approches expérimentales-analytiques** - McKewan [7,8] a conduit plusieurs études expérimentales sur la détermination du mécanisme de contrôle cinétique, en utilisant l'hydrogène comme gaz réducteur. Il en a conclu que la réduction était contrôlée par des réactions chimiques interfaciales. Il a obtenu une corrélation analytique entre le temps, et le taux de réduction global, en utilisant le modèle USCM basique avec l'hypothèse de l'état pseudo-stationnaire (PSS). Turkdogan et al. [9] ont mené une autre étude expérimentale sur la réduction d'une boulette d'hématite par l'hydrogène. Ils ont à l'inverse trouvé que la vitesse de réduction était principalement contrôlée par la diffusion des gaz dans les pores de la couche de fer (pour les particules d'oxyde de grande taille). Szekely et El-Tawil [10] ont étudié la réduction de disques d'hématite par un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Ils ont observé que le temps requis pour atteindre une certaine conversion, dépend fortement de la composition du gaz réducteur. Un peu plus tard, Towhidi et Szekely [11,12] ont publié une étude expérimentale et analytique complète sur la réduction d'une boulette d'hématite par

l'hydrogène ou un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Ils ont indiqué que la vitesse globale peut être contrôlée par la diffusion ou par la réaction chimique selon la température et la taille des boulettes. Ils ont également constaté qu'un dépôt de carbone peut se produire pendant la réduction avec un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, lorsque la température est inférieure à 900 ° C. A des températures plus élevées et avec une teneur élevée en hydrogène du gaz réducteur, le dépôt de carbone diminue. Les effets de la température sur la cinétique de réduction du minerai de fer ont été expérimentalement étudiés par Paul et Mukherjee [13]. Ces auteurs ont trouvé que la cinétique de réduction non-isotherme de boulettes de minerai de fer se déroulait en régime mixte, contrôlé, par la diffusion volumique et la réaction de premier ordre. Par contre, en conditions isothermes, la vitesse de réduction n'est contrôlée que par diffusion. Proctor et al. [14] ont réalisé une étude expérimentale de la réduction d'une boulette d'hématite par un mélange gazeux H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO-CO<sub>2</sub>. Ils ont déterminé que la vitesse de réduction dépendait de la teneur en oxygène des boulettes, du potentiel réducteur de la phase gazeuse, de la température, des caractéristiques physiques du minerai et des changements structurels pendant la réduction. Ils en ont conclu que ni un contrôle chimique ni un contrôle diffusionnel n'était suffisant pour décrire l'ensemble de processus de réduction. Moon et al. [15] ont étudié expérimentalement la réduction des boulettes denses d'hématite par un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone à 800-900 ° C. Ils ont eux aussi trouvé que la réduction ne pouvait pas être décrite par une étape limitante unique. Le processus de réduction est initialement contrôlé par la réaction chimique à l'interface oxyde/fer; un contrôle mixte intervient ensuite, suivi d'un contrôle par la diffusion intraparticulaire à travers la couche réduite vers la fin de la réduction. Les effets de la forme et de la taille du minerai de fer sur la vitesse de réduction ont été étudiés expérimentalement et analytiquement par Kang et al. [16,17]. Ils ont constaté que la vitesse de réduction augmentait quand la taille des particules diminuait et que, pour des particules non sphériques, la vitesse de réduction était plus rapide lorsque le rayon des particules diminuait.

**Modélisation mathématique-** En dépit des nombreuses études expérimentales menées, il n'existe pas de loi cinétique complète qui puisse bien décrire la réduction d'une boulette d'hématite. La principale raison de ce constat est la complexité des processus mis en jeu lors de la réduction en raison de la diversité des paramètres intervenant. Pour tenter de mieux décrire cette réalité complexe, les chercheurs se sont tournés vers des modèles mathématiques plus élaborés, comme les modèles USCM à trois interfaces, les modèles de zones, les modèles homogènes et les modèles de grains.

Spitzer et al. [18,19] ont développé des modèles mathématiques pour décrire la cinétique de réduction de boulettes denses et de boulettes poreuses d'oxyde de fer par l'hydrogène. Dans leur modélisation, ils ont considéré une interface USCM pour les boulettes denses et trois interfaces USCM (hématite-magnétite, magnétite-wüstite, wüstite-fer) pour les boulettes poreuses. Tien et Turkdogan [20] ont développé une formulation mathématique PSS et isotherme, basée sur des observations expérimentales, avec un modèle à zones pour étudier le processus de réduction par l'hydrogène ou le monoxyde de carbone. Tsay et al. [21] ont généralisé le modèle de Spitzer pour deux mélanges de gaz réactifs constitués d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Hara et al. [22] ont développé un modèle USCM à trois interfaces

pour décrire la cinétique de réduction de boulettes poreuses en trois étapes simultanées. Negri et al. [24] ont présenté une généralisation du modèle de Hara pour la réduction de boulettes poreuses, basée sur le modèle des trois interfaces sous forme matricielle. Ils ont également considéré une diffusivité et un coefficient de transfert de masse différents pour les réactifs et les produits. Yu et Gillis [23] ont étudié la réduction PSS de l'hématite par l'hydrogène et le monoxyde de carbone, interprétés par un modèle homogène à l'échelle des boulettes.

Tableau I-1 Résumé des principales études sur la réduction d'une boulette d'hématite

Auteur	type d'étude (Analy. Exp. Math.)	Etat (PSS/USS)	Isotherme (ISO ou non)	Gaz de réduction	Model
McKewan [7,8]	Exp. Analy.	PSS	ISO	H <sub>2</sub>	USCM
Spitzer et al. [18]	Math.	PSS	ISO	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	USCM (boulette dense)
Spitzer et al. [19]	Math.	PSS	ISO	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> -He	USCM 3 interfaces
Tien and Tukdogan [20]	Math.	PSS	ISO	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, CO-CO <sub>2</sub>	Modèle de zones
Szekely and El- Tawil [10]	Exp.	PSS	ISO	H <sub>2</sub> -CO	-
Tsay et al. [21]	Math.	PSS	ISO	H <sub>2</sub> -CO	USCM 3 interfaces
Hara et al. [22]	Math.	PSS	ISO	H <sub>2</sub> -CO	USCM 3 interfaces
Yu and Gillis [23]	Math.	PSS	ISO	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-N <sub>2</sub> , CO-CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	Homogène
Towhidi and Szekely [11]	Exp. et Analy.	PSS	ISO	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> -CO	USCM
Towhidi and Szekely [12]	Exp.	PSS	ISO	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> -CO, H <sub>2</sub> -CO-N <sub>2</sub>	-
Negri et al. [24]	Math.	PSS	ISO	H <sub>2</sub> -CO	USCM 3 interfaces
Usui et al. [25]	Math. /Exp.	PSS/USS	ISO	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	Zones/Grains
Paul and Mukherjee [13]	Exp. /Analy.	PSS	ISO/Non	CO	USCM
Proctor et al. [14]	Exp. /Analy.	PSS	ISO	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CO- CO <sub>2</sub>	USCM
Moon et al. [15]	Exp. /Analy.	PSS	ISO	H <sub>2</sub> -CO	USCM
Kang et al. [16,17]	Exp. /Analy.	PSS	ISO	CO-CO <sub>2</sub>	USCM/zone
Valipour and Saboochi [26]	Math.	USS	Non	H <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	Modèle de grains
Bonalde et al. [27]	Exp./Math.	PSS	ISO	H <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CO	Modèle de grains
Ranzani da Costa et al. [28]	Exp./ Math	PSS	ISO	H <sub>2</sub> -He	USCM/grains 3 interfaces

Usui et al. [25] ont étudié la réduction isotherme d'une boulette de wüstite par l'hydrogène, en employant un modèle de grains, en hypothèse pseudo-stationnaire et non stationnaire. Ils ont indiqué que la solution PSS de leur modèle était pratiquement aussi précise que la solution USS. La cinétique de la réduction d'une boulette d'hématite par un gaz du type MIDREX, composé de CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, a été étudiée par Bonalde et al. [27] à l'aide du modèle de grains PSS isotherme. Ils ont constaté que la réduction se déroulait dans ce cas en régime mixte tout au long du processus de réduction.

Cette analyse de la bibliographie montre la grande diversité des travaux, que ce soit au niveau des approches ou au niveau des résultats obtenus. Nous présenterons plus loin notre propre modèle, extension de celui précédemment mis au point à l'IJL par A. Ranzani da Costa [3]

Dans les paragraphes suivants, nous détaillons plus spécifiquement l'effet de la température sur les vitesses de réduction des minerais de fer, ainsi que l'influence de la composition du gaz (comparaison des cinétiques de réduction d'oxyde de fer par H<sub>2</sub>, CO et les mélanges H<sub>2</sub>-CO). La présence de CO dans le gaz de réduction à des températures basses a de plus une influence sur les dépôts de carbone que nous présenterons :

#### I.1.d. Influence de la température

L'effet de la variation de la température entre 605 et 1234 °C sur la vitesse de réduction de boulettes d'hématite par H<sub>2</sub> pur est illustré par la Figure I-2 [3,12]. La vitesse de réduction augmente globalement avec la température car la plupart des processus cinétiques sont activés par la température. C'est ce qu'on observe, dans la gamme de température inférieure à 900 °C. Cependant, quand on arrive à une température supérieure à 900°C, on note qu'un fort ralentissement a lieu aux conversions élevées (X>60%) et il faut finalement plus de temps à une température de 950 °C pour avoir une conversion totale de l'oxyde de fer. Si on augmente la température au-delà de 950 °C, la réaction commence à accélérer de nouveau.

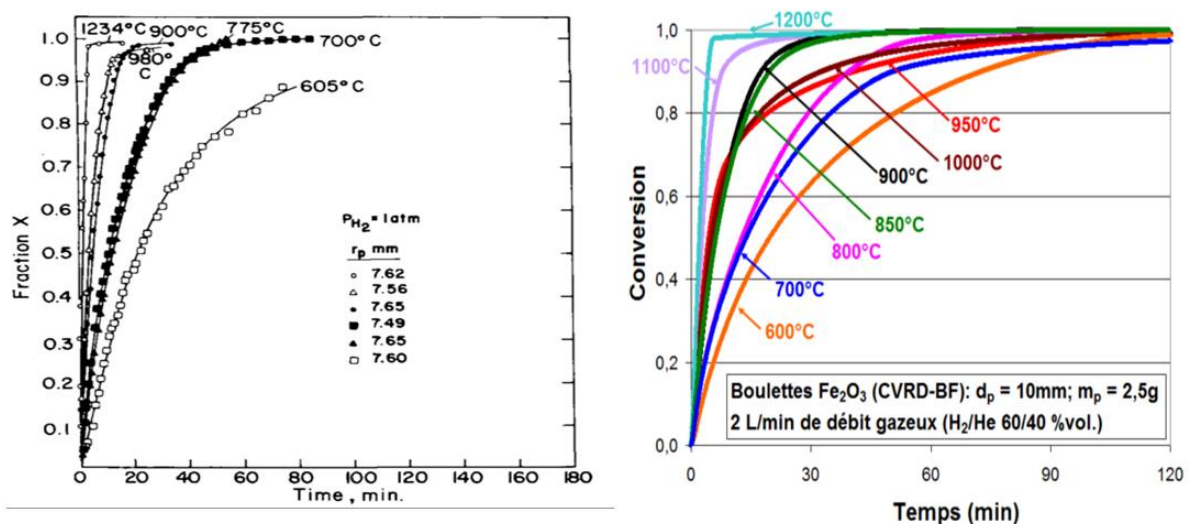


Figure I-2 : Effet de la température sur la réduction d'une boulette d'oxyde de fer H<sub>2</sub> pur [3,12]

Lorsque le monoxyde de carbone pur est utilisé pour réduire de l'hématite poreuse, la réduction s'arrête à environ 50 % pour une briquette et à environ 40 % pour une boulette à

700 °C, et à environ 90% pour une briquette et à 60 % pour une boulette à 800 °C (Figure I-3). Le ralentissement précédemment observé avec H<sub>2</sub> apparaît à 900°C quand il s'agit de la réduction par CO. La réduction incomplète à basse température est due à un dépôt de carbone sur la surface de l'échantillon qui, d'une part augmente la masse et, d'autre part, ferme les pores et empêche la diffusion des gaz.

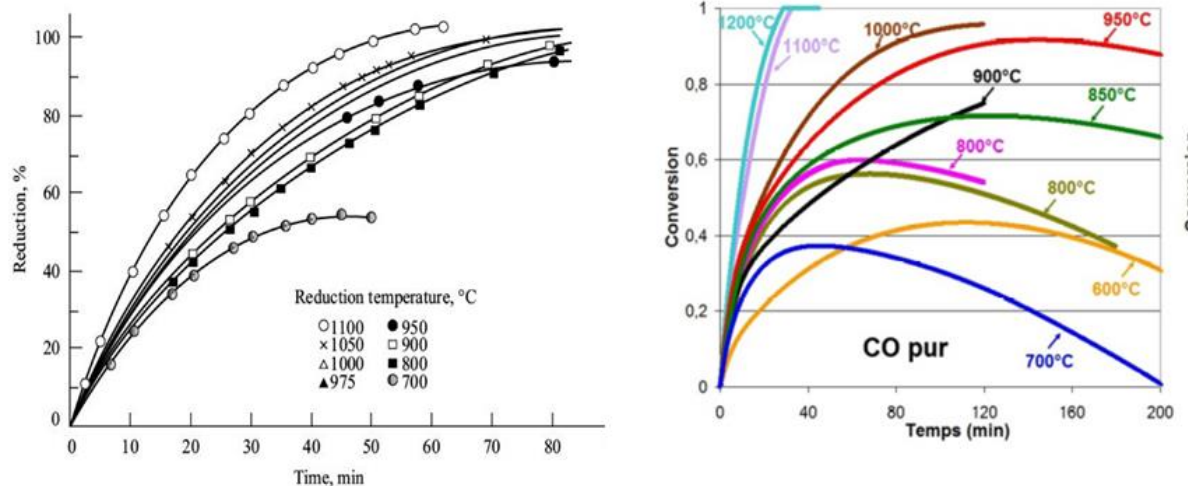


Figure I-3 : Courbes de réduction de l'oxyde de fer par CO pur (à gauche réduction d'une briquette, à droite réduction d'une boulette) [3,29]

La Figure I-4 montre qu'en général la transformation de l'hématite en fer s'accélère avec l'augmentation de la température par un gaz réducteur 50%CO-50%H<sub>2</sub> et le ralentissement n'apparaît pas avec le changement de température [29].

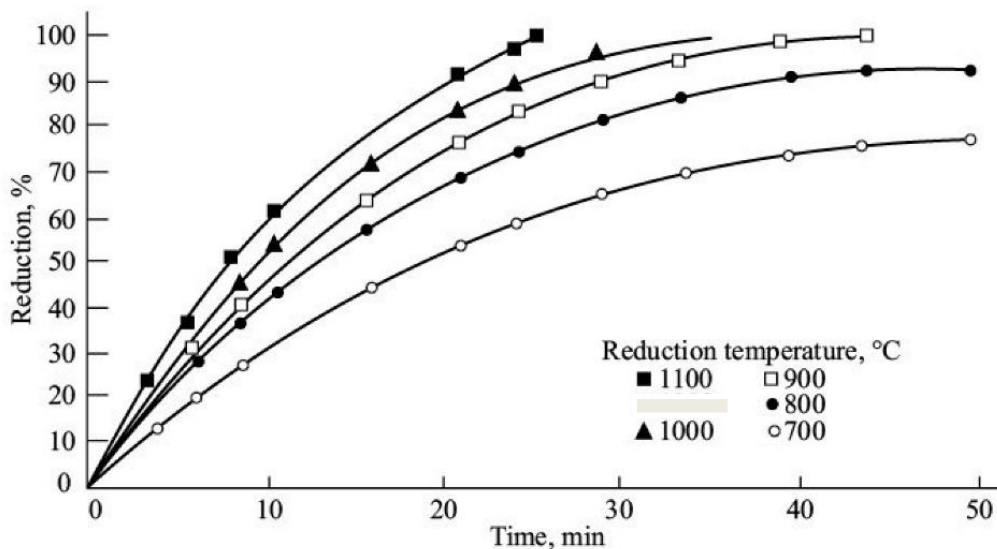


Figure I-4 : Courbe de réduction d'une boulette oxyde de fer par 50%CO-50%H<sub>2</sub> [29]

### I.1.e. Influence de la composition de gaz sur la cinétique des réactions

Durant les procédés industriels de réduction directe, le gaz réducteur obtenu par reformage du méthane est un syngaz pour lequel le rapport H<sub>2</sub>/CO est un paramètre très important. Plusieurs

études ont été menées, sur l'effet de la composition du gaz sur la vitesse de réduction des oxydes de fer.

Extraites du travail de Bonalde et al. [27], les courbes de réduction en fonction du temps par 3 gaz différents H<sub>2</sub> pur, CO pur et gaz MIDREX (55,7% H<sub>2</sub>, 34% CO, 4% CH<sub>4</sub> et 6,3% CO<sub>2</sub>) sont représentées sur la Figure I-5.

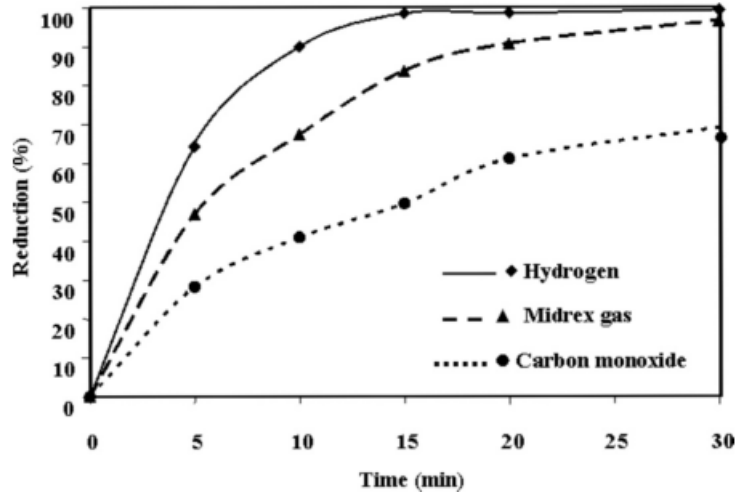


Figure I-5 : La réduction d'une boulette d'hématite par H<sub>2</sub>, CO et gaz MIDREX à 850 °C et 2L/min débit de gaz [27]

Les expériences ont été réalisées à 850 °C avec un débit total de 2L/min. La réaction la plus rapide a eu lieu lors de l'utilisation de H<sub>2</sub>, la réduction la plus lente lors de l'utilisation de CO, et la réduction par le gaz MIDREX se révèle intermédiaire. Dans ces conditions, avec H<sub>2</sub> la réduction totale a duré 15 minutes, alors que la réduction par CO a exigé plus de 30 minutes, soit deux fois plus.

Il est intéressant d'examiner l'effet de la composition du gaz à différentes températures. La Figure I-6 montre le rapport de la vitesse de réduction d'une boulette poreuse par un mélange H<sub>2</sub>-CO sur la vitesse de réduction par CO pur, à différentes températures allant de 500 °C à 1234°C. Aux basses températures inférieures à 780 °C, la vitesse de réduction par H<sub>2</sub> pur est de 2 à 3 fois plus rapide que celle avec CO pur, alors qu'à des températures supérieures à 780°C, la vitesse de réduction avec H<sub>2</sub> pur est 8 à 10 fois plus rapide que celle avec CO pur. Dans les cas où on a des mélanges H<sub>2</sub>-CO, pour les hautes températures, la vitesse de réduction augmente avec la teneur en H<sub>2</sub> dans le gaz d'une façon linéaire, mais dans le cas des basses températures, l'augmentation de la teneur en H<sub>2</sub> fait augmenter la vitesse de réduction jusqu'à un maximum quand le gaz contient 25 % de H<sub>2</sub>. Au-delà, la vitesse de réduction commence à diminuer avec l'augmentation de la teneur en H<sub>2</sub> jusqu'à 50% de H<sub>2</sub>. Quand le gaz de réduction contient plus de 50 % de H<sub>2</sub>, la vitesse de réduction augmente à nouveau avec l'augmentation de la teneur de H<sub>2</sub>. La Figure I-7 montre que la substitution de H<sub>2</sub> dans le gaz réducteur à la place de CO améliore la vitesse de réduction d'une boulette dense. La vitesse de réduction à 1000°C par H<sub>2</sub> pur est 3,5 fois plus grande que lorsque le gaz réducteur est du CO pur.



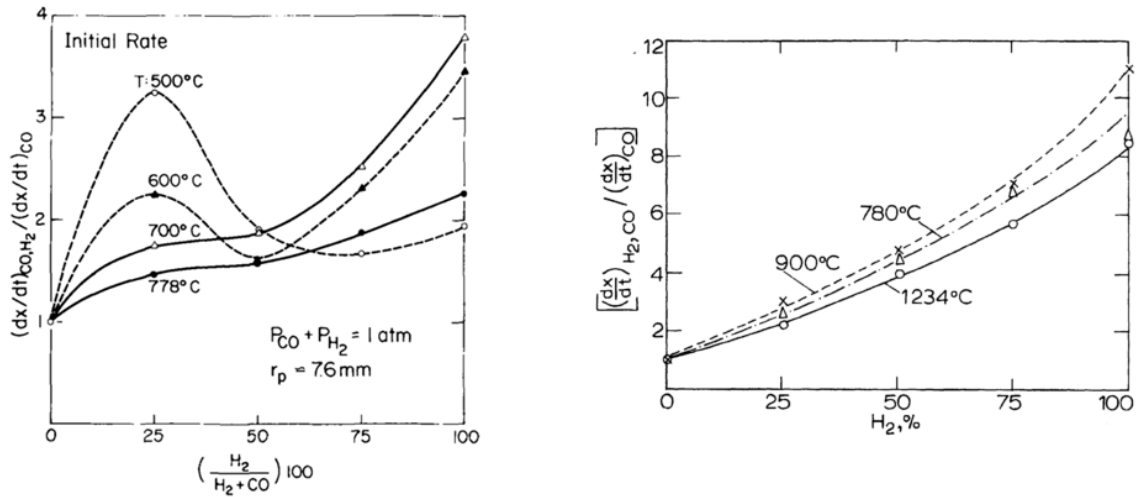


Figure I-6 : Courbes du rapport des vitesses de réduction par un mélange de gaz sur la vitesse de réduction par CO pur [11,12]

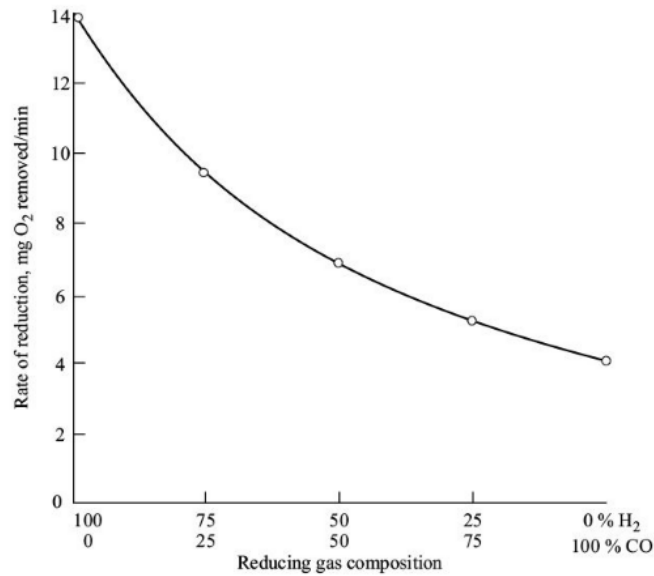
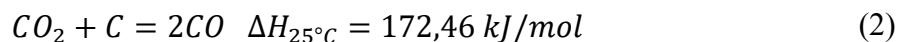


Figure I-7 : L'effet de composition de gaz sur la vitesse de réduction de boulette dense à 1000°C [29]

### I.1.f. Dépôts de carbone

Dans le paragraphe précédent, on a étudié l'influence de composition de gaz sur la vitesse de réduction de l'oxyde de fer. La Figure I-3 montre cependant qu'à basse température, on observe un gain de masse et une réduction incomplète, qui résulte d'un dépôt de carbone sur la surface de l'échantillon. Ce dépôt de carbone s'explique par la réaction de Boudouard :



La Figure I-8 montre l'équilibre des réactions de réduction avec CO et la courbe de composition et température d'équilibre CO-CO<sub>2</sub> pour la réaction de Boudouard.

Cette réaction joue un rôle primordial dans les procédés de réduction des oxydes de fer (haut fourneau et réduction directe)

À gauche de la courbe sigmoïde sur la Figure I-8, à basse température, le dioxyde de carbone est le gaz stable. Le monoxyde de carbone décompose en carbone sous forme de suie et en dioxyde de carbone. On observe cette formation de suie dans les procédés de réduction directe. Inversement, à haute température, le dioxyde de carbone réagit avec le carbone pour produire du monoxyde de carbone. À une température supérieure à 1000°C, la réaction est totale, la phase gazeuse est 100 % CO et 0% CO<sub>2</sub>. Cela signifie que thermodynamiquement le dioxyde de carbone ne peut pas exister à une température supérieure à 1000°C en présence de carbone.

Il faut noter que la courbe d'équilibre de Boudouard de la Figure I-8 traverse la courbe wüstite-fer à 700 °C et la courbe magnétite-wüstite à 650 °C. Cela signifie que thermodynamiquement la wüstite ne peut pas être réduite à une température inférieure à 700 °C et la magnétite ne peut pas être réduite à une température inférieure à 650 °C parce que le monoxyde de carbone se décompose en dioxyde de carbone et de carbone. De même, la réduction de la magnétite en fer à une température inférieure à 570 °C est thermodynamiquement impossible. Cependant, cette réduction a lieu à basse température car la vitesse de réaction des gaz avec le carbone est relativement lente par rapport à la vitesse de réaction des gaz avec les oxydes de fer.

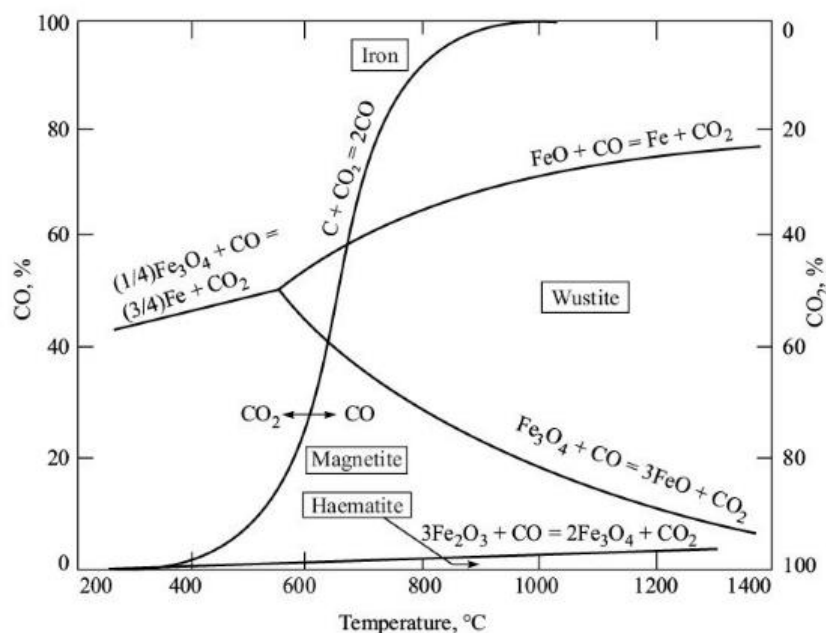


Figure I-8 : Diagramme d'équilibre du système oxygène-carbone-fer en fonction de la température et de la composition du gaz [29]

Cependant, bien que la thermodynamique indique que le dépôt de carbone est fortement favorisé par une basse température et des concentrations élevées en monoxyde de carbone, en pratique cette réaction ne parvient jamais à état d'équilibre car les vitesses de réaction sont très lentes à basse température et aussi parce que le dépôt de carbone nécessite la

nucléation du carbone sur des sites catalytiques qui ne peuvent pas toujours être disponibles. Quoiqu'il en soit, une partie du carbone formé sur le DRI est bien la suie formée par cette réaction. Un autre composé carboné, le carbure de fer ( $Fe_3C$ ), communément appelé cémentite, peut également être formé par la réaction suivante :



Le carbone sous cette forme est réputé plus bénéfique en sidérurgie que sous forme de suie.

## I.2. Modèle cinétique d'une boulette unique

Le modèle cinétique que nous allons employer pour simuler la réduction d'une boulette de minerai de fer est une extension de celui précédemment développé par Ranzani da Costa [3]. Il répond à deux critères : (1) être suffisamment détaillé pour décrire les trois oxydes, les six réactions de réductions, l'évolution morphologique de la boulette, (2) être mathématiquement suffisamment simple pour pouvoir être inclus ensuite dans le modèle multiparticulaire du four à cuve.

### I.2.a. Représentation géométrique

La Figure I-9 montre la représentation de la boulette et de son évolution retenue pour la modélisation. Celle-ci est déduite d'un ensemble d'observations expérimentales [3].

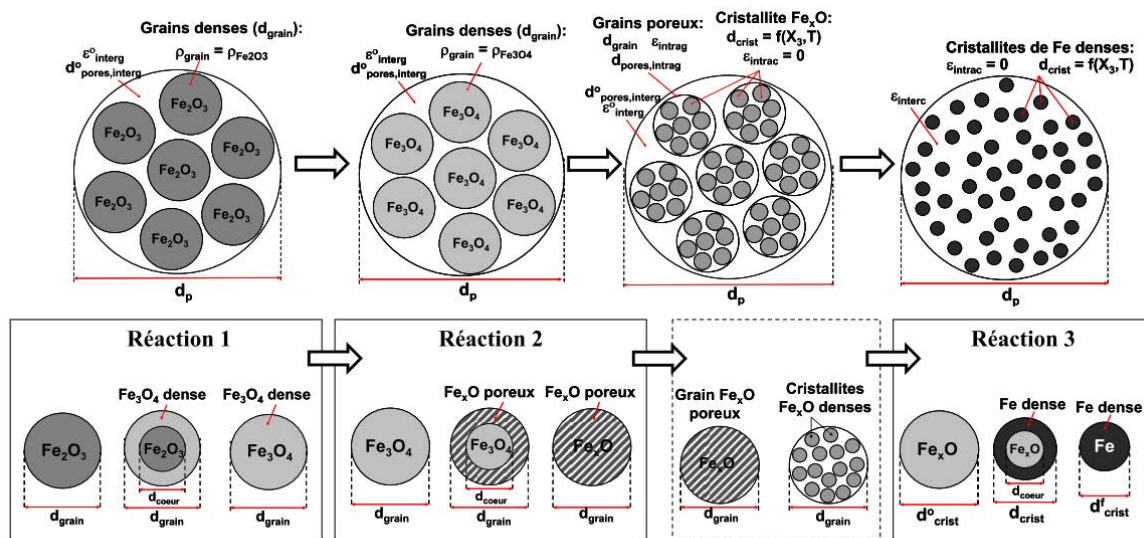


Figure I-9 : Schéma du modèle cinétique de réduction des boulettes d'hématite par  $H_2$ . (a) Evolution de la morphologie au cours de la transformation à l'échelle de la boulette. (b) Mécanismes des réactions à l'échelle des grains (réactions 1 et 2) et à l'échelle des cristallites (réaction 3)[3]

La boulette initiale est supposée constituée de grains denses et sphériques d'hématite. Ceux-ci se transforment en magnétite selon le modèle USCM, puis les grains de magnétite se transforment en wüstite poreuse tout en fragmentant. Au state wüstite, les grains initiaux ont disparu, la boulette est constituée de petits grains de wüstite que nous dénommons cristallites pour les distinguer des grains initiaux. Ces cristallites de wüstite se transforment ensuite en fer, toujours selon le modèle USCM, la couche de fer formée pouvant souder les grains entre eux. Les pores séparant les grains et les cristallites ont différentes tailles et varient avec la

température et l'avancement des réactions. Accéder expérimentalement aux distributions de taille des grains était presque impossible, nous avons considéré un diamètre moyen mais qui peut varier en fonction de la température et de l'avancement [3]

### I.2.b. Principales hypothèses du modèle

- a. La boulette d'hématite de départ est supposée être constituée de grains denses, sphériques, de même taille, dont le diamètre initial ( $d_{grain,ini}$ ) peut être déterminé à partir des valeurs de la surface spécifique  $a_{sp,b}$ . La porosité moyenne de la boulette initiale est calculée à partir de l'équation (4). Sauf indication contraire, les données correspondent à des boulettes CVRD-DR, c'est-à-dire de la compagnie VALE (Brésil) et le grade DR (pour réduction directe).

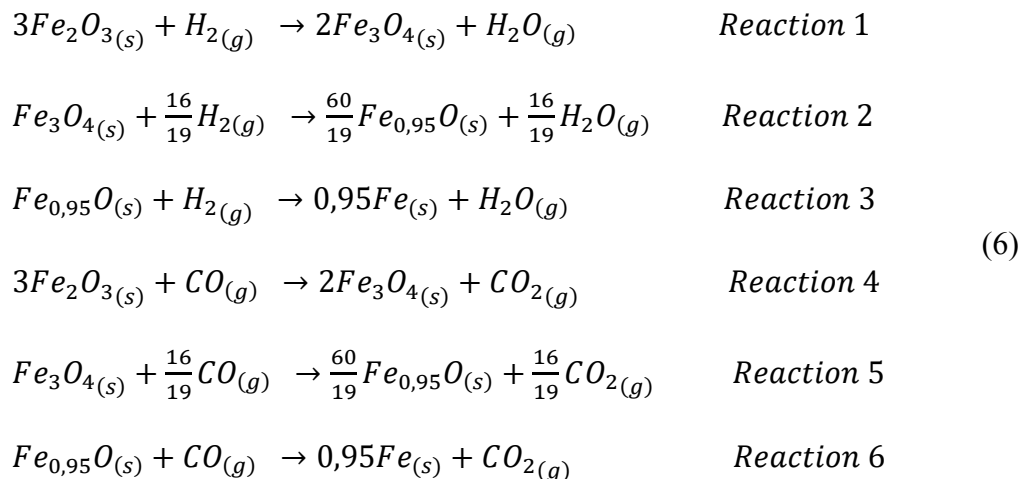
$$\varepsilon_{ini,b} = 1 - \frac{\rho_{app,b}}{\rho_{Fe_2O_3}} \quad (4)$$

$$d_{grain,ini} = \frac{6}{\rho_{Fe_2O_3} * a_{sp,b}} \quad (5)$$

Tableau I-2 Les caractéristiques physiques des boulettes industrielles

Type de boulette	Pays	$a_{sp,b}$ ( $m^2/g$ )	$\rho_{app,b}$ ( $kg/m^3$ )	$\varepsilon_{ini,b}$	$d_{grain}(\mu m)$
CVRD-BF	Brésil	0,0210	4750	0,10	54,2
CVRD-DR	Brésil	0,0604	3528	0,33	18,9
LKAB-KPRS	Suède	0,0563			20,2

- b. Comme les grains sont initialement denses, la densité apparente initiale du grain est égale à la densité théorique de l'hématite  $\rho_{grain,ini} = \rho_{Fe_2O_3} = 5275 \text{ kg/m}^3$
- c. Le modèle décrit les six réactions suivantes :



Elles ont été considérées comme réactions réversibles et de premier ordre relativement à chaque réactif gazeux.

- d. La température est uniforme dans la boulette et ne change pas pendant la réduction.

- e. On considère que la morphologie de la boulette change radicalement au stade de la wüstite et que les grains de départ se divisent en cristallites. La taille de ces cristallites, denses et composées de wüstite au départ dépend de la température et du degré de réduction. Leur diamètre initial ( $d_{crist,ini}$ ) est déterminé à partir de la surface spécifique du fer final ( $a_{sp,Fe}$ ). Ces cristallites sont séparées les unes des autres par des pores intercristallites de diamètres variés. On tient compte de la distribution de taille de ces pores, qui change avec la température de réduction, pour le calcul de la diffusion intercristallites

### I.2.c. Détermination des paramètres physiques.

Les paramètres physiques (porosité moyenne, intergranulaire, intragranulaire, intracristallite, tortuosité diamètres de pores) et de transport (coefficient de diffusion, coefficient de transfert externe) ont été déterminés avec beaucoup de soin par Ranzani da Costa [3] dans le cas de la réduction de boulettes CVRD par H<sub>2</sub> pur. Nous ne détaillerons pas ici ces calculs et ces résultats. Nous présentons ci-dessous les principales modifications apportées pour tenir compte d'un gaz multiconstitué : H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>.

#### Calcul des coefficients de diffusion effectifs ( $D_{eff}$ )

- Coefficients de diffusion effectifs pour les réactions 1, 2,4 et 5

La diffusion d'une espèce gazeuse à travers un milieu poreux dépend fortement de la structure de la matrice solide: la fraction de vide, la tortuosité et la distribution de la taille des pores ainsi que les diffusivités binaires des constituants du gaz. Lorsque la taille des pores est grande devant le libre parcours moyen des molécules de gaz, la diffusion moléculaire (chocs molécules-molécules) est prédominante, et la diffusivité binaire pour une paire d'espèces gazeuses peut être calculée à l'aide de la relation de Chapman-Enskog [30]. À l'inverse, dans un milieu poreux avec des pores fins, le mécanisme de diffusion de Knudsen (chocs molécules-parois) prévaut. La diffusivité de Knudsen pour une espèce gazeuse est donnée par la relation suivante:

$$D_{kn,i} = \frac{\bar{d}_{pores}}{3} \sqrt{\frac{8.R.T}{\pi.MM_i}} \quad (7)$$

$\bar{d}_{pores}$  ; est le diamètre moyen de la distribution des pores présents dans le solide.

Le cas qui nous intéresse est complexe puisque le mélange gazeux comporte 6 composants : (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>). On peut définir un coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse (i) dans le mélange.  $D_{im}$  est obtenu à partir de l'équation de diffusion du composant (i) par d'autres composants stagnants d'un mélange comme suit [31] :

$$D_{im} = \frac{(1 - y_i)}{\sum_{j=1, j \neq i}^6 \left( \frac{y_j}{D_{ij}} \right)} \quad (8)$$

Selon la taille des pores, il est possible que ces deux modes de diffusion, moléculaire et de Knudsen, se produisent simultanément. Pour estimer le coefficient de diffusion résultant on

peut utiliser la relation Bosanquet reflétant les deux mécanismes de diffusion à travers deux résistances en parallèle:

$$D_i = \left( \frac{1}{D_{im}} + \frac{1}{D_{Kni}} \right)^{-1} \quad (9)$$

On détermine finalement le coefficient de diffusion effectif en tenant compte des caractéristiques du milieu poreux (porosité  $\varepsilon$  et tortuosité  $\Gamma$ ) :

$$D_{ei} = \frac{\varepsilon}{\Gamma} \left( \frac{1}{D_{im}} + \frac{1}{D_{Kni}} \right)^{-1} \quad (10)$$

○ *Calcul de la viscosité de gaz*

Nous avons retenu la formule de Wilke [32]

$$\mu_m = \sum_i \frac{y_i \mu_i}{\sigma_i} \quad (11)$$

$$\sigma_i = \sum_j y_j \Phi_{ij}$$

dans laquelle les coefficients  $\Phi_{ij}$  sont calculés par :

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \quad (12)$$

○ *Coefficients de diffusion effectifs pour la réaction 3 et 6*

La détermination du coefficient de diffusion effectif à partir de la distribution de taille de pores faite dans le cas du dihydrogène n'ayant pas été refaite dans le cas du monoxyde de carbone, nous pris le même expression [3] pour les deux gaz ;

$$D_{H_2,eff} = D_{CO,eff} = 4,767751 \cdot 10^{-7} T - 2,6851 \cdot 10^{-4} \quad (13)$$

#### I.2.d. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les 6 réactions de réduction sont théoriquement réversibles. Pour estimer la force motrice des réactions (cf. Partie I.2.g), il est nécessaire pour le modèle de calculer les valeurs de  $x_{k,eq(i)}$  pour chaque réaction dans le cas du mélange ( $H_2, H_2O, CO, CO_2, CH_4, N_2$  ou  $He$ ).

Pour les réactions avec  $H_2$  :

$$\begin{aligned} x_{H_2,eq} + x_{H_2O,eq} + x_{CO,\infty} + x_{CO_2,\infty} + x_{CH_4,\infty} + x_{He,\infty} \\ = x_{H_2,\infty} + x_{H_2O,\infty} + x_{CO,\infty} + x_{CO_2,\infty} + x_{CH_4,\infty} + x_{He,\infty} \end{aligned} \quad (14)$$

$$x_{H_2,eq(i)} = \frac{1 - x_{CO} - x_{CO_2} - x_{CH_4} - x_{He}}{(1 + K_{eq(i)})}$$

Pour les réactions avec CO :

$$x_{CO,eq(i)} = \frac{1 - x_{H_2} - x_{H_2O} - x_{CH_4} - x_{He}}{(1 + K_{eq(i)})} \quad (15)$$

### I.2.e. Détermination des paramètres cinétiques

Devant la diversité des valeurs des paramètres cinétiques chimiques (facteurs de fréquence et énergies d'activation) proposées par la littérature, notre approche a été de considérer ces paramètres comme inconnus et de les déterminer par ajustement entre les courbes cinétiques expérimentales et calculées. Les constantes relatives aux réactions par l'hydrogène avaient été déterminées de cette manière [3]. Nous les avons conservées et avons déterminées celles relatives aux réactions par CO. Le principe de l'ajustement est de déterminer  $k_i$  en ajustant la courbe  $X = f(t)$  calculée sur les courbes  $X = f(t)$  obtenues expérimentalement dans différentes conditions (différentes températures, composition de gaz). On utilise ensuite la loi d'Arrhenius:

$$k_i = K_{0i} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \quad (16)$$

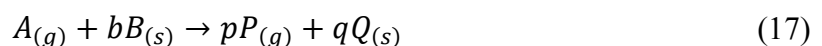
pour déterminer les énergies d'activation et les facteurs de fréquence en traçant les diagrammes d'Arrhenius  $\ln(k_i) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Les valeurs finales obtenues sont les suivantes ( $k_{0i}$  en m/s et  $E_{ai}$  en J/mol) (Tableau I-3).

Tableau I-3 Valeurs des énergies d'activation  $E_{ai}$  et facteurs de fréquence

Réaction	$k_{0i}$ (m/s)	$E_{ai}$ (J/mol)
1	$7,79 * 10^{-4}$	27000
2	$1,11 * 10^{-2}$	55000
3	16	136000
4	13	113859
5	0,053	73674
6	0,0027	69488

### I.2.f. Calcul des temps caractéristiques des étapes élémentaires

Notre modèle cinétique de boulette isolée repose sur la loi des temps caractéristiques additifs présentée par Sohn [33]. Partant du concept de résistances au transport et transfert de matière en série, on obtient une loi cinétique analytique approchée, mais rendant compte de processus multiples et facilement incorporable à un modèle de réacteur. Pour expliquer le concept, on peut considérer le schéma de la Figure I-10. Une particule sphérique, de rayon initial  $r_0$ , initialement composée de 100% de solide B, mise en contact avec le gaz réactif A, forme le produit Q (Equation 17), selon le modèle du cœur rétrécissant.



Dans la Figure I-10  $x_{A,\infty}$  est le titre molaire en gaz réactif A dans le mélange gazeux autour de la particule et  $x_{A,eq}$  est le titre en A quand le système atteint l'équilibre.

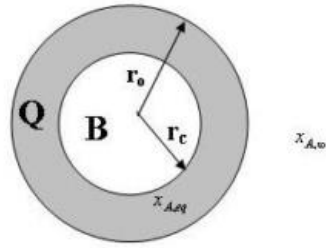


Figure I-10 : Schéma d'une particule sphérique dense, de rayon initial  $r_0$ , composée initialement de 100% de solide B, qui, en contact avec le gaz réactif A, forme le solide Q et le gaz produit P, selon le modèle du cœur rétrécissant

Avant d'être transformée selon (17), une molécule de A du gaz extérieur doit successivement traverser la couche limite entourant la particule (transfert externe), traverser la couche de Q (diffusion) et réagir avec B à l'interface B/Q (réaction). On considère donc trois résistances en série. Le temps de réaction total  $t_X = 1$  requis pour l'achèvement de la réaction peut alors être calculé comme la somme des temps caractéristiques correspondant à chacune des étapes élémentaires, soit :

$$t_{X=1} \approx \tau_{chim} + \tau_{diff} + \tau_{ext} \quad (18)$$

Il est également possible d'exprimer le temps  $t_X$  nécessaire pour obtenir un taux de conversion X quelconque en utilisant les temps caractéristiques et des fonctions de la conversion  $f(X)$ ,  $g(X)$  et  $h(X)$ . On obtient donc l'expression suivante :

$$t_X = \tau_{chim}f(X) + \tau_{diff}g(X) + \tau_{ext}h(X) \quad (19)$$

En calculant la dérivée de cette expression par rapport à X et en prenant l'inverse, on obtient une expression de la vitesse instantanée, de la réaction ( $r_X = \frac{dX}{dt_X}$ ) en fonction du taux de conversion X.

Nous redonnons ci-dessous sans démonstration (cf. [3] pour celle-ci) les expressions des temps caractéristiques et des fonctions de conversion pour les 3 réactions et les 2 réactifs  $H_2$  et CO

- Régime chimique

$$\begin{aligned} \tau_{chim,i} &= \frac{\tilde{\rho}_{Fe_2O_3} d_{grain,ini}}{6k_i c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})} \quad k = H_2 \text{ et } CO \quad i = 1 \text{ et } 4 \\ \tau_{chim,i} &= \frac{\tilde{\rho}_{Fe_3O_4} d_{grain,ini}}{2k_i c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})} \quad k = H_2 \text{ et } CO \quad i = 2 \text{ et } 5 \\ \tau_{chim,i} &= \frac{\tilde{\rho}_{Fe_{0,95}O} d_{crist,ini}}{2k_i c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})} \quad k = H_2 \text{ et } CO \quad i = 3 \text{ et } 6 \end{aligned} \quad (20)$$



$$f(X) = \left[ 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (21)$$

- Régime de transfert externe

$$\tau_{ext,i} = \frac{\tilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini} d_p}{18k_g c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})} \quad k = H_2 \text{ et } CO, \quad i = 1 \text{ et } 4$$

$$\tau_{ext,i} = \frac{8\tilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini} d_p}{57k_g c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})} \quad k = H_2 \text{ et } CO, \quad i = 2 \text{ et } 5 \quad (22)$$

$$\tau_{ext,i} = \frac{\tilde{\rho}_{Fe_{0,95}O} d_p}{6k_g c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})} \quad k = H_2 \text{ et } CO, \quad i = 3 \text{ et } 6$$

$$h(X) = X \quad (23)$$

- Régime de diffusion

$$\tau_{diff,interg(i)} = \frac{\tilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini} (d_p)^2}{72(D_{k,eff})_{interg,i} c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})} \quad i = 1 \text{ et } 4$$

$$\tau_{diff,interg(i)} = \frac{2\tilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini} (d_p)^2}{57(D_{k,eff})_{interg,i} c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})} \quad i = 2 \text{ et } 5$$

$$\tau_{diff,intrag(i)} = \frac{2\tilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini} (d_{grain,ini})^2}{57(D_{k,eff})_{intrag,i} c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})} \quad i = 2 \text{ et } 5 \quad (24)$$

$$\tau_{diff,interc(i)} = \frac{\tilde{\rho}_{Fe_{0,95}O,ini} (d_p)^2}{24(D_{k,eff})_{interc,i} c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})} \quad i = 3 \text{ et } 6$$

$$\tau_{diff,intrac,(i)} = \frac{\tilde{\rho}_{Fe_{0,95}O} d_{crist,ini}^2}{24D_{sol} (c_{ox,eq} - c_{ox,\infty})} \quad i = 3 \text{ et } 6$$

$$g(X) = \left[ 1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) \right] \quad (25)$$

### I.2.g. Vitesse globale des réactions.

Pour obtenir les vitesses globales  $r_{x,i}(X)$  des différentes réactions on commence par ajouter les différentes contributions (les différents processus diffusionnels s'ajoutent entre eux) pour calculer  $t_x(X)$  puis on différencie et on inverse cette expression. Le Tableau I-4 récapitule les expressions obtenues.

Tableau I-4 Synthèse des équations concernant la cinétique de chaque réaction

	Hématite → Magnétite	Magnétite → Wüstite	Wüstite → Fer
Transfert externe	$\tau_{ext,i} = \frac{\tilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini} d_p}{18k_g c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})}$	$\tau_{ext,i} = \frac{8\tilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini} d_p}{57k_g c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})}$	$\tau_{ext,i} = \frac{\tilde{\rho}_{Fe_{0,95}O} d_p}{6k_g c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})}$
Diffusion intergranulaire	$\tau_{diff,interg(i)} = \frac{\tilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini} (d_p)^2}{72(D_{k,eff})_{interg,i} c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})}$	$\tau_{diff,interg(i)} = \frac{2\tilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini} (d_p)^2}{57(D_{k,eff})_{interg,i} c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})}$	X
Diffusion intragranulaire	X	$\tau_{diff,intrag(i)} = \frac{2\tilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini} (d_{grain,ini})^2}{57(D_{k,eff})_{intrag,i} c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})}$	X
Diffusion intercrystallite	X	X	$\tau_{diff,interc(i)} = \frac{\tilde{\rho}_{Fe_{0,95}O} (d_p)^2}{24(D_{k,eff})_{interc,i} c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})}$
Diffusion intacrystallite (phase solide)	X	X	$\tau_{diff,intrac,(i)} = \frac{\tilde{\rho}_{Fe_{0,95}O} d_{crist,ini}^2}{24D_{sol} (c_{ox,eq} - c_{ox,\infty})}$
Réaction chimique	$\tau_{chim,i} = \frac{\tilde{\rho}_{Fe_2O_3} d_{grain,ini}}{6k_i c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})}$	$\tau_{chim,i} = \frac{\tilde{\rho}_{Fe_3O_4} d_{grain,ini}}{2k_i c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})}$	$\tau_{chim,i} = \frac{\tilde{\rho}_{Fe_{0,95}O} d_{crist,ini}}{2k_i c_t (x_{k,\infty} - x_{k,eq(i)})}$

Réaction	Vitesse des réactions $mol\ m^{-3}\ s^{-1}$
i=1 et 4	$r_i = \frac{1}{3} \tilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini} \left\{ \tau_{ext,i} + 2\tau_{diff,interg(i)} \left[ (1 - X_i)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] + \frac{\tau_{chim,i}}{3} (1 - X_i)^{\frac{2}{3}} \right\}^{-1}$
i=2 et 5	$r_i = \frac{1}{3} \tilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini} \left\{ \tau_{ext,i} + 2(\tau_{diff,interg(i)} + \tau_{diff,intrag(i)}) \left[ (1 - X_i)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] + \frac{\tau_{chim,i}}{3} (1 - X_i)^{\frac{2}{3}} \right\}^{-1}$
i=3 et 6	$r_i = \frac{1}{3} \tilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini} \left\{ \tau_{ext,i} + 2(\tau_{diff,interc(i)} + \tau_{diff,intrac,(i)}) \left[ (1 - X_i)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] + \frac{\tau_{chim,i}}{3} (1 - X_i)^{\frac{2}{3}} \right\}^{-1}$

### I.2.h. Exemple de résultat

Le tracé de la variation des fractions massiques de chaque oxyde en fonction du temps (Figure I-11) dans une boulette ( $d_p=14$  mm) au cours de la réduction par  $H_2$ -CO à  $900^\circ C$  (débit gazeux 2L/min  $H_2/CO/He$  30/30/40 %vol) révèle que les deux premières réactions (1,2 et 4,5) sont très rapides. Au contraire, la réduction de la wüstite est significativement plus longue. Nous pouvons conclure que la réduction de la wüstite en fer contrôle la transformation globale.

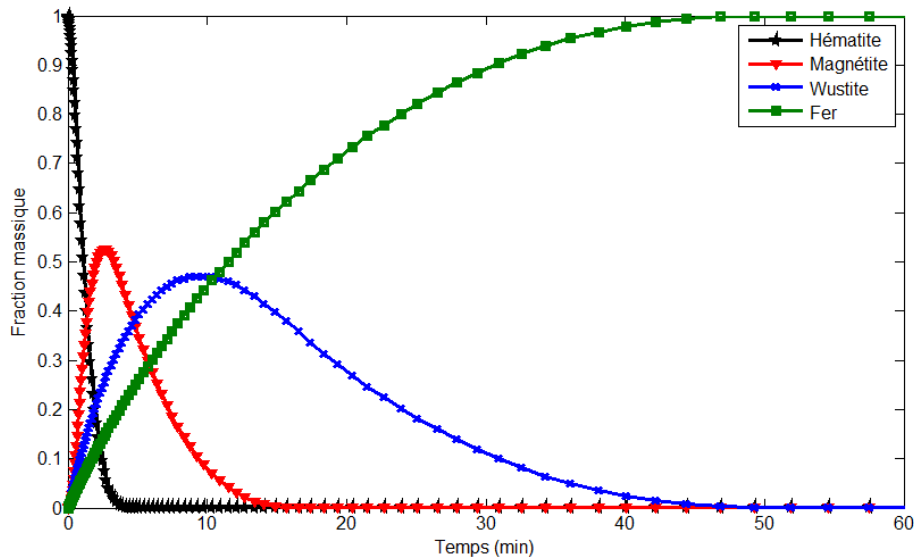


Figure I-11 : Variation des fractions massiques des différents oxydes et du fer présents dans une boulette ( $d_p = 14$  mm), au cours de la réduction par  $H_2$ -CO, à  $900^\circ C$ . Résultats de la simulation dans les conditions de référence (2 L/min de débit gazeux  $H_2/CO/He$  30/30/40 % vol.).

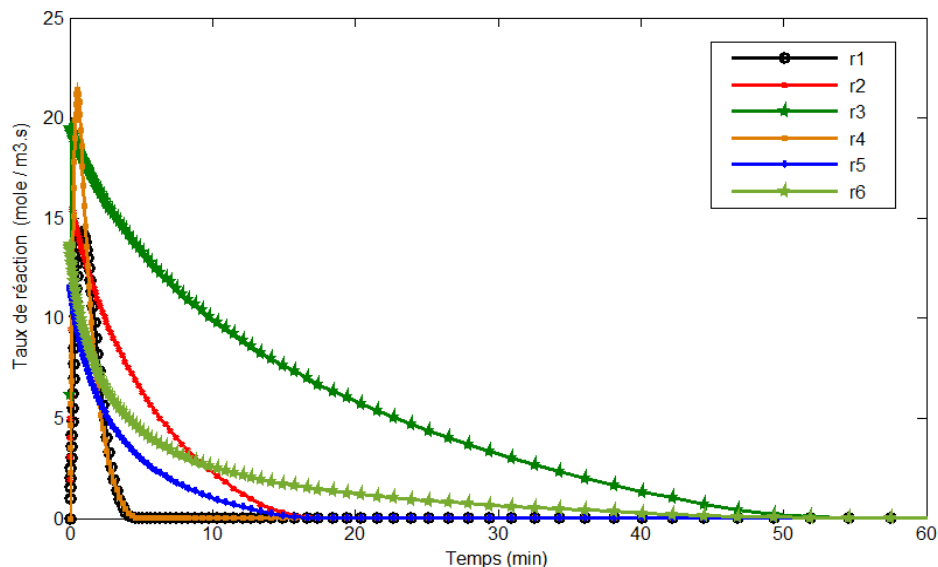


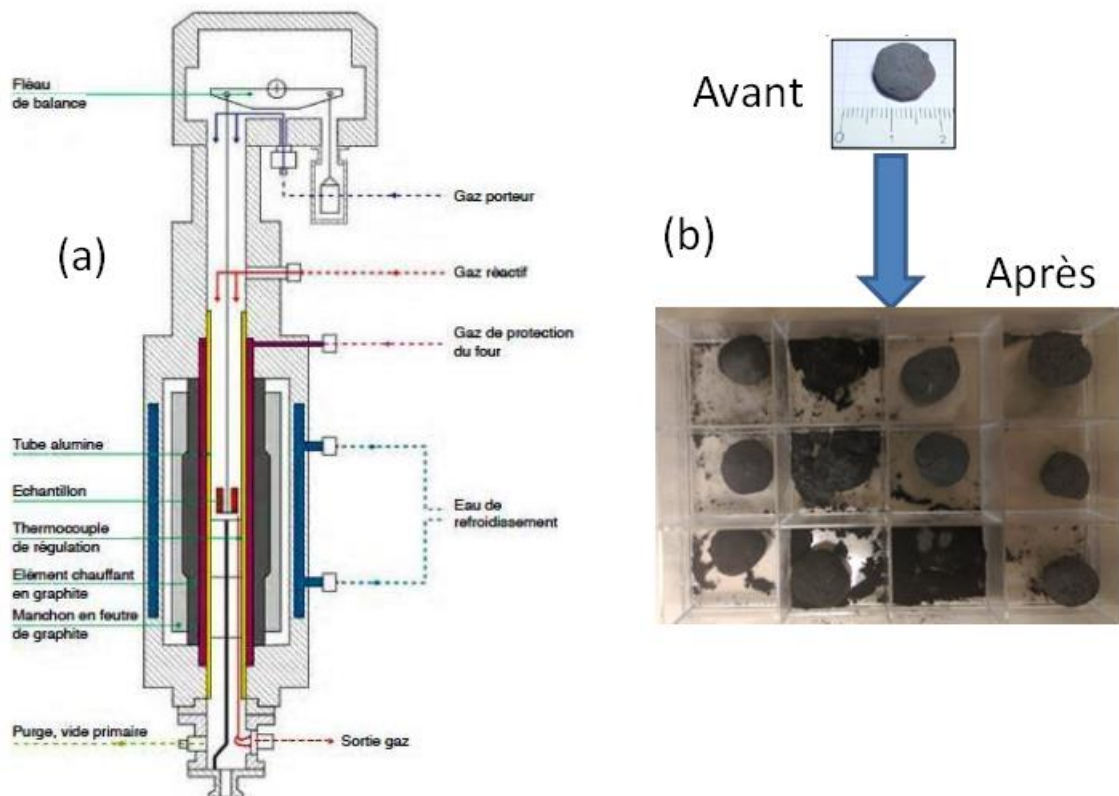
Figure I-12 : Variation de vitesse de réaction (en  $mol.s^{-1}.m^{-3}$ ) de chacune des réactions en fonction du temps au cours de la réduction par  $H_2$ -CO, à  $900^\circ C$ . Résultats de la simulation dans les conditions de référence (2 L/min de débit gazeux  $H_2/CO/He$  30/30/40 % vol.).

Dans les conditions de réduction simulées (30%  $H_2$  30% CO 40% He à  $900^\circ C$ ), la résistance externe à la diffusion de gaz est négligeable ; le débit de gaz (2 L / min) est suffisant pour que

cela. Notre modèle peut aussi être utilisé pour calculer les vitesses de chaque réaction (Figure I-12). On remarque qu'il existe une différence entre les réductions par  $H_2$  et  $CO$  : les deux gaz sont équivalents pour la transformation de l'hématite en magnétite, mais les vitesses des réactions 2, 3 (par  $H_2$ ) sont plus élevées que celles des réactions 5, 6 (par  $CO$ ). Ce résultat confirme ceux de la plupart des autres études sur la plus grande réactivité de l'hydrogène.

### I.3. Travail expérimental (Thermogravimétrie)

La cinétique de réduction des boulettes d'hématite par  $H_2$  avait précédemment été étudiée en détail au laboratoire [3]. Par contre, nous n'avons rien d'équivalent sur la réduction par  $CO$  ou par les mélanges  $CO-H_2$ . Nous avons donc entrepris une campagne de mesures de ces cinétiques par thermogravimétrie. Dans cette technique (Figure I-13), l'échantillon relié à une balance et placé dans un four, réagit avec un gaz qui subit un cycle thermique dans une atmosphère contrôlée et la variation de sa masse est enregistrée au cours du temps. A partir des données acquises, on peut par dérivation déterminer la vitesse et interpréter les résultats. Pour ce travail, nous avons utilisé une thermobalance SETARAM TG 96, qui peut mesurer une perte de poids jusqu'à 4 g, ce qui est plus que suffisant pour la réduction complète des boulettes industrielles utilisées ( $m_p$  entre 2g et 12g).



9

Figure I-13 : (a) Schéma de la thermobalance TG96 (b) Les échantillons avant et après la réduction

Dans la plupart des expériences, nous avons utilisé un mélange de gaz  $H_2-CO$  et  $He$ , le débit total était de  $2L / min$  (vitesse moyenne du gaz à l'intérieur du four d'environ  $0,2 m/s$ ). Ce débit a été choisi pour réduire l'influence du transfert externe du gaz vers la surface de la boulette. Les expériences ont été réalisées aux températures de  $850 ^\circ C$ ,  $900 ^\circ C$  et  $950 ^\circ C$ ,

températures représentatives de celles qui prévalent dans un four à cuve de réduction directe (voir le Tableau I-5).

Les boulettes utilisées étaient des boulettes CVRD composées d'environ 96% de  $Fe_2O_3$  et de 4% d'autres oxydes ( $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ , etc.). Pour tous les essais, le diamètre des boulettes était entre 12 mm et 15 mm.

Tableau I-5 Les différents essais thermogravimétriques réalisés

	0 % CO 40 % H <sub>2</sub> 60 % He	10 % CO 50 % H <sub>2</sub> 40 % He	20 % CO 40 % H <sub>2</sub> 40 % He	30 % CO 30 % H <sub>2</sub> 40 % He	40 % CO 20 % H <sub>2</sub> 40 % He	40 % CO 0 % H <sub>2</sub> 60 % He
850 °C	X	X	X	X	X	X
900 °C	X	X	X	X	X	X
950 °C	X	X	X	X	X	X

#### I.4. Validation du modèle cinétique

Afin de valider les cinétiques calculées par le modèle, les résultats ont été comparés aux données expérimentales.

##### I.4.a. Réduction par (H<sub>2</sub>-He) et (CO-He)

Les courbes de la Figure I-14 correspondent à la simulation des essais thermogravimétriques dans les cas 40% H<sub>2</sub>-60% He ou 40% CO-60% He, à 850 ° C, 900 ° C et 950 ° C.

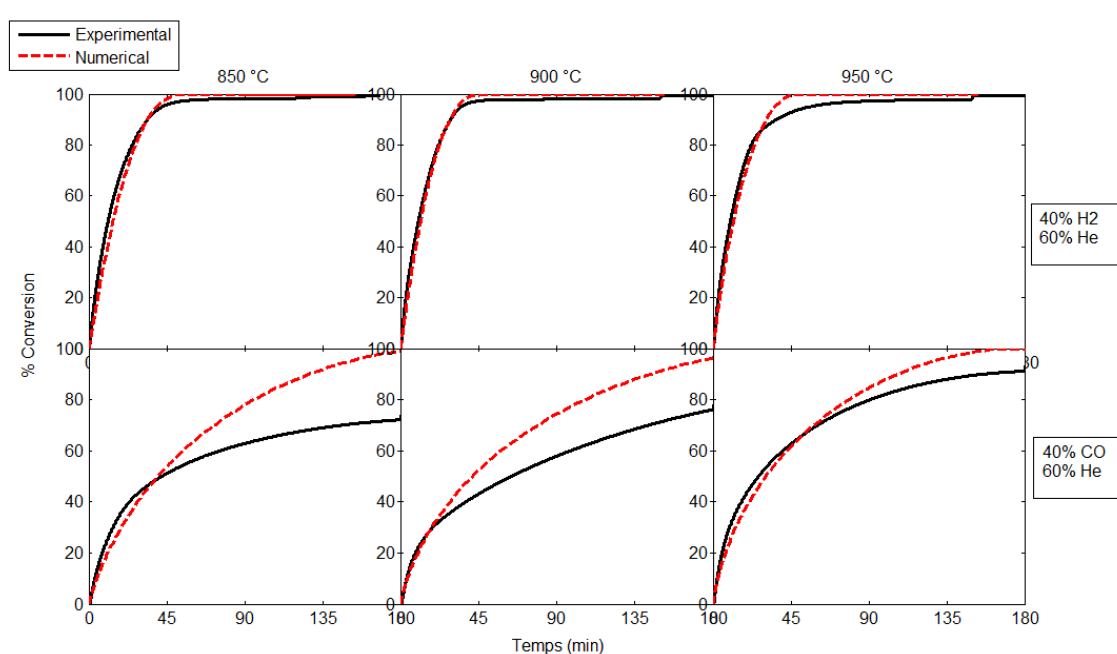


Figure I-14 : Première comparaison des résultats cinétiques du modèle avec les essais thermogravimétriques avec H<sub>2</sub> pur (dans He) et CO pur (dans He)

Dans le cas de la réduction par H<sub>2</sub>-He, le modèle simule bien les courbes expérimentales pour les 3 températures (l'accord étant toutefois un peu moins bon sur la fin à 950°C), alors que dans le cas de la réduction par CO-He, le modèle ne décrit bien que le début de la transformation. Nous expliquerons l'origine de cet écart plus loin. Les courbes de la Figure I-14 confirment à nouveau que la réduction de l'hématite par H<sub>2</sub> est toujours plus rapide que celle par CO.

#### I.4.b. Réduction par (H<sub>2</sub>-CO-He)

Les courbes de la Figure I-15 correspondent à la simulation des essais thermogravimétriques de réduction par différents mélanges H<sub>2</sub>-CO-He, à 850 ° C, 900 ° C et 950 ° C.

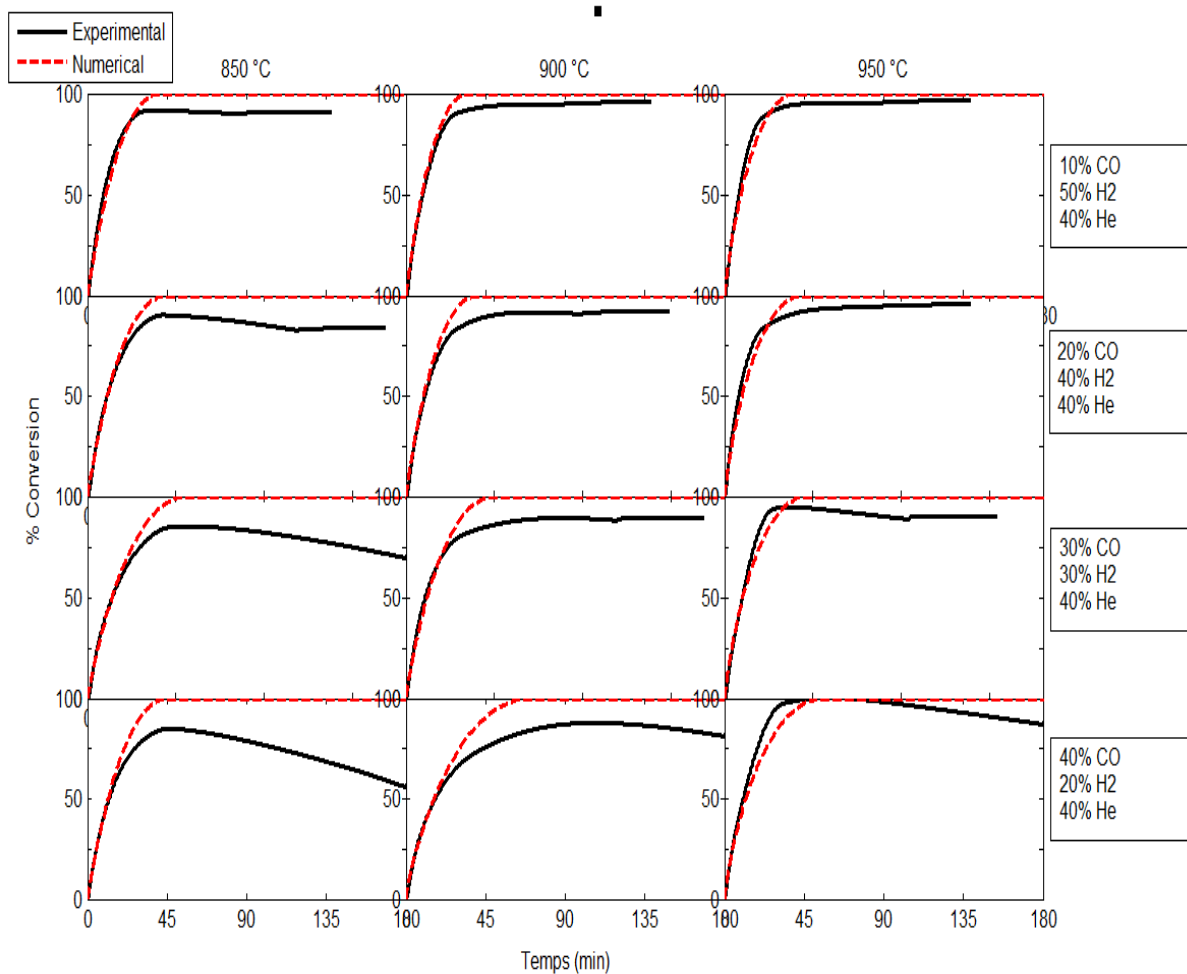


Figure I-15 : Première comparaison des résultats cinétiques du modèle avec les essais thermogravimétriques avec les mélanges H<sub>2</sub>-CO-He

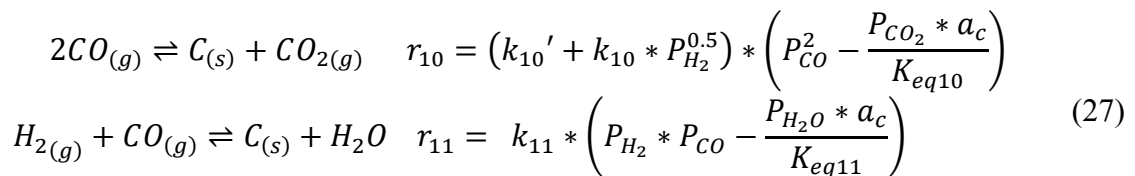
On note tout d'abord que l'allure globale des courbes (montée assez rapide les 45 premières minutes) est plus proche de celle de la réduction par H<sub>2</sub> que celle de la réduction par CO, ce qui est dû à la présence d'H<sub>2</sub> dans le mélange (minimum 20%). On remarque ensuite une inversion des courbes expérimentales (gain de masse) à 850 ° C pour les teneurs en CO supérieures à 10 %. En fait, aux basses températures, les réactions de Boudouard inverse et la formation de la cémentite, qui se déroulent en présence de CO dans le gaz, sont thermodynamiquement favorables et provoquent ce gain de masse de la boulette en raison du

dépôt de carbone sur la surface de l'échantillon et de l'incorporation de Fe<sub>3</sub>C dans la boulette. Ce dépôt est clairement visible sur certaines des photographies des boulettes après réaction (Figure I-13). Dans notre modèle d'une boulette unique, nous n'avons pas tenu en compte du dépôt de carbone, donc les courbes expérimentales de la Figure I-15 à 850°C et lorsque la conversion dépasse 50% (40% de CO), 70% (30%CO) et 80% (20%CO) ne peuvent être correctement simulées.

En raison de la présence du carbone dans la boulette et sur sa surface, la variation de masse mesurée n'est pas équivalente à la masse de l'oxygène perdu ; on a plutôt :

$$\Delta m_{\text{mesuré}} = m(t) - m_{\text{initiale}} = -m_{\text{Oxygène,perdu}} + m_{\text{Carbone}} \quad (26)$$

Ne pouvant à partir des seules expériences thermogravimétriques évaluer la masse de carbone déposée, nous avons calculée celle-ci en modélisant le dépôt de carbone à partir des deux réactions suivantes (numérotées 10 et 11) :



Pour évaluer la masse d'oxygène perdue, il faut ajouter la masse de carbone aux mesures ( $m_{\text{Oxygène}} = -\Delta m_{\text{mesuré}} + m_{\text{Carbone}}$ ,  $\Delta m$  étant négative). Les expressions des vitesses de ces réactions et leurs constantes cinétiques sont prises de la littérature (Tableau I-6).

Tableau I-6 Les cinétiques des réactions de dépôt de carbone

	$k_i$ ( $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ )	Références
$k_{10}$	$1,8 \exp\left(-\frac{27200}{RT}\right)$	[34,35]
$k_{10}'$	$2,2 \exp\left(-\frac{8800}{RT}\right)$	[34,35]
$k_{11}$	$5 \exp\left(-\frac{16480}{RT}\right)$	[34,35]

Après correction de la perte de masse expérimentale pour tenir compte du dépôt de carbone, nous avons obtenu les courbes présentées sur la Figure I-16. L'accord est cette fois –ci très satisfaisant et il nous conduit à considérer le modèle cinétique complet (réduction par H<sub>2</sub>+CO) comme validé.

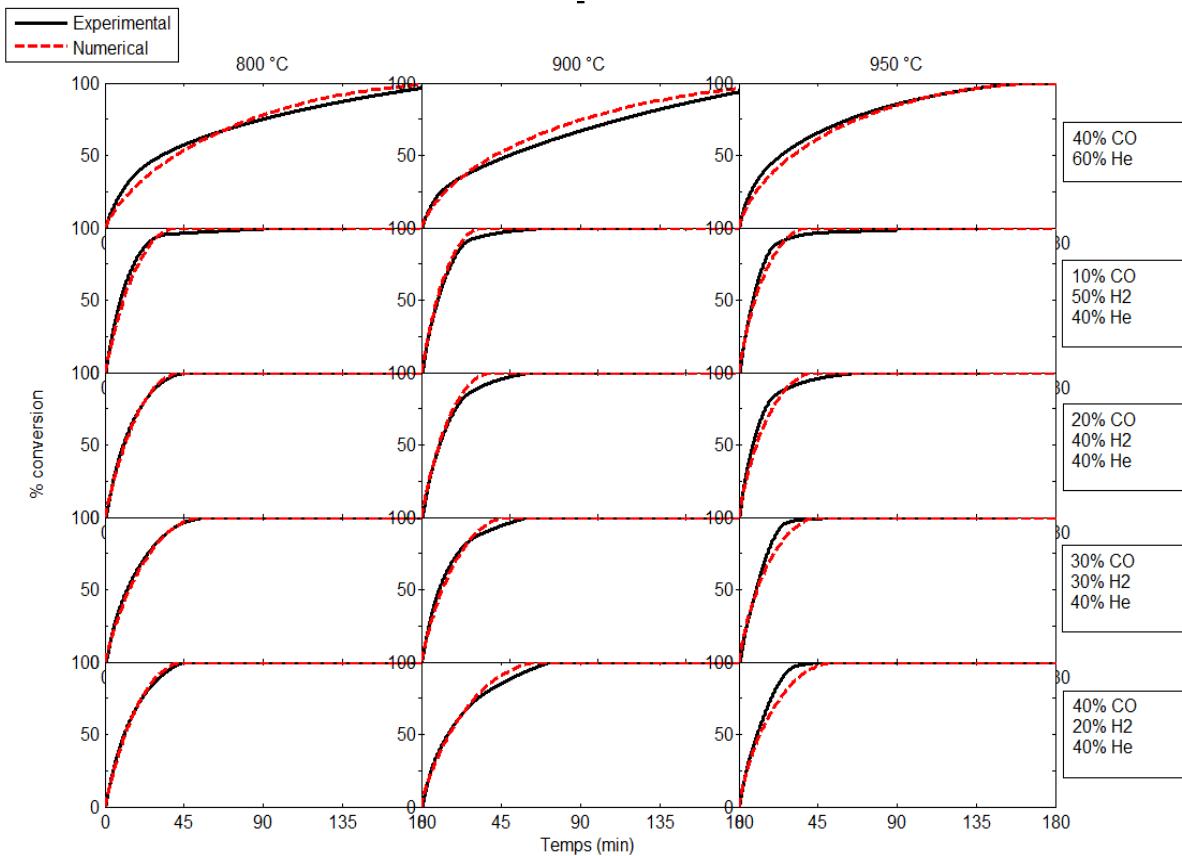


Figure I-16 : Seconde comparaison des résultats cinétiques du modèle avec les essais thermogravimétriques avec CO pur (dans He) et avec les mélanges H<sub>2</sub>-CO-He, après la prise en compte du dépôt de carbone

## I.5 Conclusion

La courte analyse bibliographique des principales caractéristiques de la réduction des minerais de fer par le gaz et de leur interprétation sous forme de lois cinétiques et de modèles mathématiques montre que l'approche précédemment développée par Ranzani da Costa [3] est la mieux adaptée pour décrire un ensemble de processus dans une boulette dont la structure granulaire évolue tout en gardant un modèle simple.

Nous avons donc repris cette approche en la généralisant pour décrire le processus de réduction d'une boulette de minerai de fer par du gaz de synthèse, un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone. Outre l'introduction des 3 réactions supplémentaires de réduction par CO, il a fallu tenir compte de la nature multiconstituée du gaz (6 espèces) qui influence la diffusion et les équilibres thermodynamiques.

Pour valider le modèle et obtenir les constantes cinétiques relatives à la réduction par CO (celles relatives à H<sub>2</sub> étaient déjà connues) nous avons mesuré les cinétiques de réduction par CO et les mélanges H<sub>2</sub>-CO par thermogravimétrie, entre 850 et 950 °C. A 850 °C et aux titres en CO supérieurs à 10%, il se forme un dépôt de carbone significatif sur les boulettes. Nous avons calculé le cinétique de formation de ce dépôt à partir de données de la littérature. Après



corrections des courbes expérimentales pour retrancher l'effet de ce dépôt, on constate que le modèle simule très bien les courbes expérimentales pour les 3 températures (850 °C, 900 °C et 950 °C) et l'ensemble des compositions du gaz : H<sub>2</sub> pur, CO pur et leurs mélanges. On remarque que la vitesse de réduction globale est davantage affectée par la composition du gaz que par la température. On note aussi qu'une concentration supérieure en H<sub>2</sub> conduit à une vitesse de réaction plus élevée, conformément à la littérature.



## II. MODELE MATHEMATIQUE DE FOUR A CUVE DE REDUCTION DIRECTE ('REDUCTOR')

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au cœur du procédé de réduction directe : le four à cuve (shaft furnace) dans lequel s'opère la réduction du minerai de fer en fer par les gaz. Après une description des différents procédés actuellement utilisés, nous passerons en revue les modèles mathématiques publiés dans la littérature, puis nous présenterons en détails notre propre modèle. La fin du chapitre est consacrée aux résultats du modèle, à leur validation, et à la simulation de différents types de four à cuve (MIDREX, HYL III et HYL sans reformeur).

### II.1. Les technologies de réduction directe

#### II.1.a. Procédé MIDREX

MIDREX a construit plus de 70 modules de four à cuve dans 21 pays dans le monde depuis 1969. La production de DRI (Direct Reduced Iron, ou éponge de fer) par le procédé MIDREX représente environ 65% de la production mondiale soit 47 Mt en 2016 [36]. Le procédé MIDREX utilise généralement le gaz naturel comme source de gaz réducteur et source d'énergie, mais une variante connue sous le nom de MXCOL utilise le charbon qui est gazéifié. Une installation de réduction directe de type MIDREX est composée de deux unités principales: le four à cuve où le minerai de fer est réduit, et le reformeur qui génère le gaz de réduction envoyé dans le four à cuve, auxquelles il faut ajouter le système de production et de récupération de chaleur (Figure II-1).

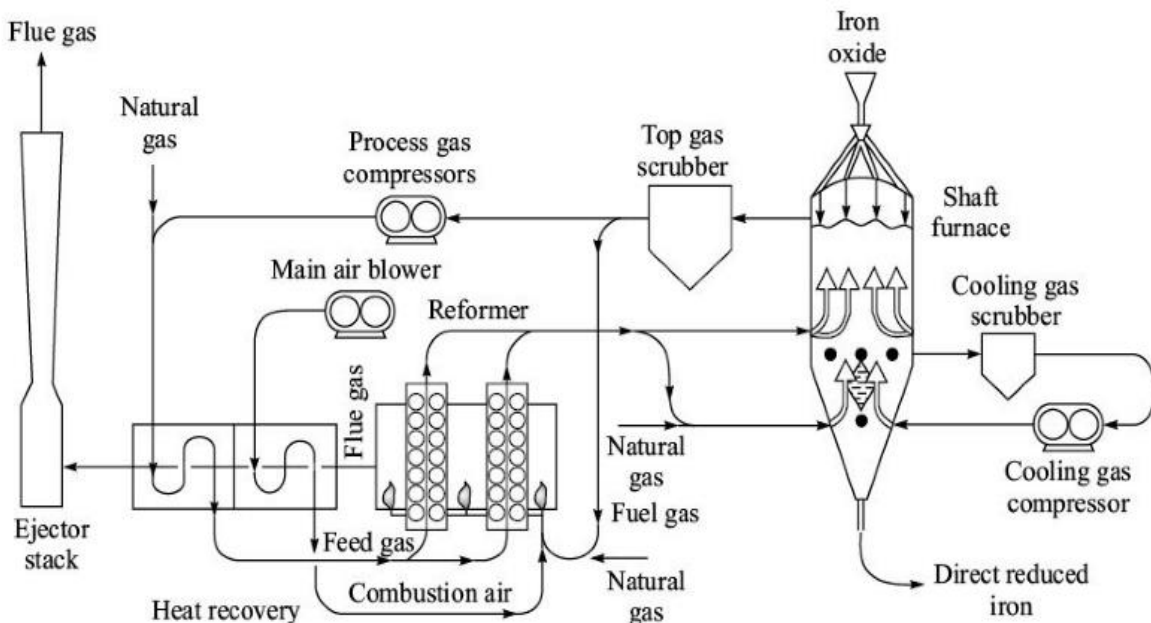


Figure II-1 : Procédé MIDREX [29]

**Réduction** : Le minerai de fer, en boulettes ou en morceaux, est introduit au sommet du four à cuve. Lors de sa descente dans le four par gravité, la charge solide s'échauffe et l'oxygène

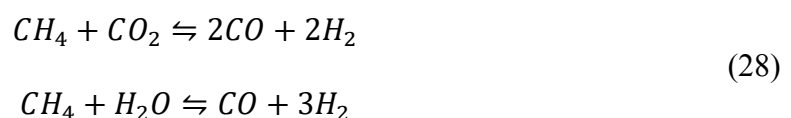
est éliminé du minerai de fer (réduction) par des gaz réducteurs remontant à contre-courant (H<sub>2</sub> et CO). Ces gaz réagissent avec les oxydes de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et FeO) du minerai et les convertissent en fer métallique, produisant en même temps H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. Le DRI est refroidi et cémenté par un gaz de refroidissement (méthane) entrant dans la partie inférieure du four à cuve. Le plus souvent, le DRI froid est stocké pour une utilisation ultérieure dans un four d'aciérie électrique (EAF) voisin. Le DRI peut également être déchargé à chaud et alimenter une machine de briquetage pour la production de fer briqueté à chaud (HBI, Hot Briquetted Iron), ou bien alimenter à chaud un four électrique (EAF).

La Figure II-2 montre des photographies des différents produits.



Figure II-2 : Produits du procédé MIDREX : DRI, HBI et Hot DRI (de gauche à droite)

**Reformeur:** Le gaz de tête (sortant par le haut du four à cuve), après lavage et élimination éventuelle du CO<sub>2</sub>, est recyclé et divisé en deux parties : une partie est utilisé comme gaz combustible et l'autre partie est mélangée avec du gaz naturel et alimente le reformeur. Il s'agit d'une chambre revêtue de réfractaires contenant des tubes en alliage remplis de catalyseur. Le gaz est chauffé et reformé lorsqu'il traverse les tubes, selon les réactions principales :



Le gaz reformé, un syngaz contenant 88 à 92% de H<sub>2</sub> et de CO (base sèche), est ensuite introduit dans le four à cuve comme gaz réducteur

**Production et récupération de la chaleur :** Dans le procédé MIDREX, la chaleur est produite en plusieurs endroits par combustion du gaz naturel. Le four à cuve lui-même est chauffé par les gaz réducteurs, ce qui impose de faire circuler un débit suffisant dans le système (4 à 5 fois le débit stœchiométrique nécessaire à la réduction). Une intégration énergétique permet d'optimiser le procédé. Il y a notamment un important système de récupération de chaleur en amont de reformeur. Une partie de la chaleur sensible du gaz de combustion du reformeur est récupérée pour préchauffer le mélange de gaz d'alimentation, l'air de combustion du brûleur et l'alimentation en gaz naturel.

### II.1.b. Procédé HYL

Ce procédé, principal concurrent du procédé MIDREX, a connu de nombreuses évolutions depuis la première usine (Monterrey Mexique, 1957). Actuellement, le procédé HYL III réalise 17 à 20% de la production mondiale de DRI soit environ 11 Mt [29]. Il a de nombreux points communs avec le procédé MIDREX, mais aussi des différences dont les principales sont un fonctionnement sous pression du four à cuve et un reformage à la vapeur séparé (Figure II-3).

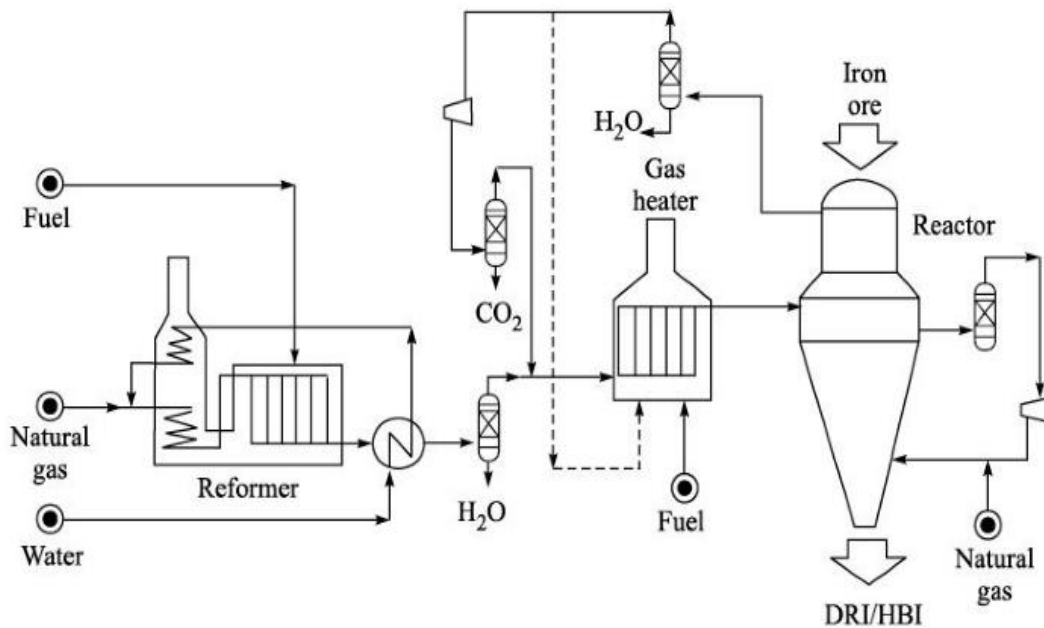


Figure II-3 : Procédé HYL III [29]

Les réacteurs HYL III sont caractérisés par un four à cuve sous pression (6-8atm). La charge d'oxyde de fer (boulettes ou minerai en morceaux) est introduite à travers un mécanisme d'étanchéité. Un système automatisé de vannes permet la mise sous pression et la dépressurisation des bacs d'entrée. La vitesse de descente est régulée par une vanne rotative à la sortie du réacteur. La zone supérieure du four est alimentée en gaz réducteurs chauds à partir d'un réchauffeur de gaz, qui reçoit du gaz réducteur refroidi, épuré, du haut du réacteur, ainsi que du gaz de réduction frais provenant du reformeur de gaz naturel. La zone de refroidissement des solides dans la partie inférieure du four à cuve est alimentée en gaz de refroidissement, qui est recyclé au moyen d'un compresseur de gaz. Après refroidissement, le DRI est évacué par un mécanisme d'étanchéité similaire à celui de l'entrée du réacteur. Certaines des caractéristiques distinctives de ce procédé HYL par rapport au procédé MIDREX sont :

- Le reformage du gaz naturel s'effectue à l'aide de la vapeur et le gaz de process ne passe pas dans le reformeur. Ceci entraîne une plus longue durée de vie du catalyseur, et des teneurs élevées en soufre des gaz de procédé peuvent ainsi être tolérées. Autre conséquence, le reformeur n'a pas besoin d'être aussi grand que nécessaire lorsque le gaz de tête est recyclé dans celui-ci, ceci est revendiqué comme un avantage

significatif de HYL III. Cependant, des installations de séparation  $\text{CO}_2$  sont nécessaires à la place.

- Pour obtenir la température la plus élevée possible pour la réduction, une chambre de combustion est incorporée dans l'entrée de gaz réducteur au réacteur. La combustion partielle du gaz naturel fournit de l'énergie supplémentaire et améliore l'efficacité de cémentation des gaz (teneur en carbone du DRI).
- La zone de réduction dans la partie supérieure du four à cuve est séparée de la zone de refroidissement dans la partie inférieure par une zone isobare qui empêche les gaz de se mélanger entre les zones de refroidissement et de réduction.
- Le fonctionnement à haute pression permet d'intensifier le procédé et de diminuer la taille de l'équipement.
- Le gaz réducteur utilisé est plus riche en hydrogène que dans le procédé MIDREX (80% vs 60%) on exploite donc mieux les vitesses de réduction intrinsèquement plus élevées par  $\text{H}_2$  que par  $\text{CO}$ .
- On choisit aussi une température de réduction plus élevée (950 °C et plus), ce qui permet d'obtenir une meilleure efficacité de réduction.

Les procédés de réduction directe basés sur le gaz naturel utilisent conventionnellement un reformeur pour produire un syngaz réducteur  $\text{CO-H}_2$ . Ces unités de reformage nécessitent un catalyseur (typiquement un élément métallique tel que le nickel dans une matrice céramique) pour améliorer la cinétique des réactions de reformage. Une tendance récente est d'effectuer tout ou partie du reformage au sein du four à cuve lui-même. C'est le fer métallique présent dans DRI qui sert alors de catalyseur. Pour comprendre l'auto-reformage, il faut se rappeler que pour reformer le gaz naturel, trois conditions doivent être remplies: disponibilité adéquate de composants oxydants, haute température et présence d'un catalyseur. Dans la partie inférieure de la zone de réduction d'un four à cuve, toutes ces conditions prévalent et, par conséquent, l'auto-reformage devient possible. Le gaz réducteur entrant dans le réacteur contient des concentrations contrôlées de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CO}_2$  et lorsqu'il rencontre de grandes quantités du catalyseur (fer métallique), le reformage se produit.

HYL SA a mis en œuvre ce concept de reformage in situ ou 'auto-reformage' version IV de HYL, encore appelée HYL ZR 'Zero Reforming' (Figure II-4).

Ce procédé commence par l'injection de gaz naturel avec le gaz recyclé dans un humidificateur. La quantité d'eau est contrôlée afin d'ajuster in fine le dépôt de carbone sur DRI. Ensuite, le gaz réducteur est préchauffé dans le récupérateur de chaleur, puis chauffé dans le chauffe-gaz jusqu'à 900 °C. De l'oxygène est alors injecté dans la ligne de transfert pour une combustion très partielle du gaz réducteur destinée à augmenter sa température à environ 1020 °C.

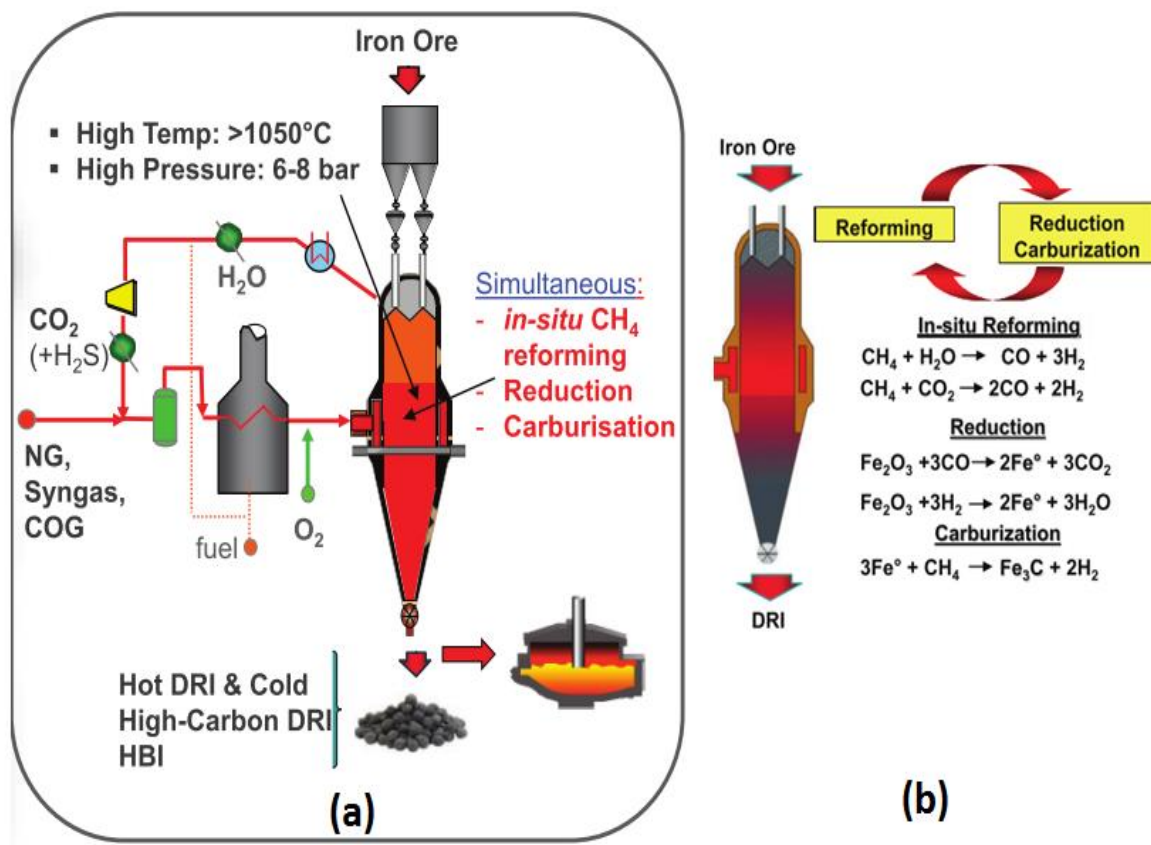


Figure II-4 : Technologie de HYL IV ou HYL ZR-Zero Reforming [37]

Dans la zone de réduction, le gaz s'écoule vers le haut à contre-courant du lit mobile des solides, et réduit les oxydes de fer. Dans la partie inférieure de la zone de réduction, des réactions de reformage ont lieu dès que le gaz chaud entre en contact avec le DRI métallique. En conséquence, non seulement la carburation du catalyseur n'est pas un problème, mais en fait, elle est bénéfique. L'ajustement des oxydants ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) dans les gaz entrant dans le réacteur permet de contrôler le degré de carburation du DRI. Le gaz de tête est refroidi, l'eau est éliminée, ainsi qu'une partie du  $\text{CO}_2$  (par une VPSA, vacuum pressure swing absorption). L'élimination de l'eau et  $\text{CO}_2$  augmente le potentiel réducteur du gaz recyclé. Une partie du gaz froid est purgée du système pour contrôler la pression du réacteur.

La première installation de HYL pour un auto-reformage à l'échelle industrielle a été établie en 1998 à l'usine Monterey HYL au Mexique qui a une capacité de 675 000 t de DRI/an.

Récemment, HYL et Danieli ont lancé ensemble un procédé nommé **ENERGIRON** pour la production de DRI, il s'agit en fait du procédé HYL (avec ou sans reformeur) mais avec en principe, une source de gaz réducteur modulable : gaz naturel, du gaz de cokerie, ou, plus généralement, tout gaz contenant des quantités importantes d'hydrocarbures /hydrogène / monoxyde de carbone. Comme HYL, le procédé se caractérise par l'élimination sélective des produits de réduction : eau et dioxyde de carbone. L'élimination sélective du  $\text{CO}_2$  est un facteur clé pour réduire les niveaux d'émission de gaz à l'effet de serre. Lorsque la source de réduction des gaz est du gaz naturel, la configuration du procédé peut ou non inclure un

reformeur externe. Le système avec un reformeur externe consomme légèrement plus de gaz, mais la consommation électrique est minimisée. Le système sans-reformeur minimise, la consommation de gaz naturel, mais nécessite une puissance supplémentaire (électricité + oxygène). La qualité du produit est également différente dans les deux cas : DRI avec jusqu'à 2.4% C dans le premier cas DRI avec plus de 4% C, dans le second.

Deux usines de cette nouvelle génération ENERGIRON ZR ont été construites : une usine de 2 Mt/an pour Suez Steel en 2009 et une usine de 2,5 Mt/an pour Nucor Steel en 2010 [37].

### II.1.c. Comparaison des procédés MIDREX et HYL

Le Tableau II-1 présente une comparaison synthétique des trois procédés

Tableau II-1 Comparaison des principaux procédés de réduction directe

	MIDREX	HYL III	HYL auto reformage
Type de réacteur de réduction	Four à cuve vertical	Four à cuve vertical	Four à cuve vertical
Taille de réacteur de réduction	1Mt/an diamètre de four à cuve 5,5m	1,75Mt/an diamètre de four à cuve 4,5m	-
Oxyde de fer chargé	Mélange de boulettes et minerai en morceaux	Mélange de boulettes et minerai en morceaux	Mélange de boulettes et minerai en morceaux
Production du gaz réducteur	Reformage catalytique du gaz (gaz naturel + gaz de procédé) en utilisant le gaz de tête du four à cuve	Reformage catalytique du gaz naturel en utilisant la vapeur d'eau	gaz naturel gaz de cokerie, tout gaz contenant des quantités importantes d'hydrocarbures /hydrogène / monoxyde de carbone
Réactions de reformage	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$
Pression de fonctionnement	1-2atm	6-8atm	6-8atm
Température de gaz réducteur	850-900 °C	920-980 °C	930-1050°C
Flexibilité dans les opérations	Les systèmes de réduction et de reformage du gaz fonctionnent comme des unités interconnectées	Les systèmes de réduction et de reformage du gaz fonctionnent indépendamment	La réduction et le reformage du gaz ont lieu dans le même réacteur



## II.2. Bibliographie des modèles

La modélisation mathématique des procédés et leur simulation numérique sont des outils aujourd'hui largement développés pour optimiser ces procédés (augmenter leur productivité, la qualité du produit, réduire la consommation énergétique, réduire l'empreinte environnementale), les modifier, former des opérateurs, voire mieux en comprendre le fonctionnement. Comme les autres procédés sidérurgiques, consommateurs d'énergie et émetteurs de CO<sub>2</sub>, le four à cuve des procédés de réduction directe a été l'objet de nombreux travaux de modélisation mathématique. Nous avons sélectionné 14 références [38-51].

Les premières études de réacteurs à lit mobile gaz-solide datent des années 1950 [38–40]. Ces études se basent sur des modèles simples linéaires pour obtenir la dépendance des vitesses de réaction en fonction de la température du solide afin de résoudre analytiquement le modèle du réacteur. La validité de ces solutions est limitée à une gamme réduite de températures. Schaefer [41] a procédé à une étude du comportement en régime permanent du réacteur et a montré l'existence d'états stationnaires multiples. Yoon et al. [42] ont développé un modèle pour un réacteur de gazéification du carbone de type Lurgi. Ils ont utilisé le modèle de base des particules solides rétrécissantes et ont supposé des températures identiques dans les phases solides et gaz. Amundson and Arri [43] ont repris le même modèle tout en considérant des températures différentes dans les deux phases. Yagi et Szekely [44] ont étudié l'effet d'une distribution non uniforme des flux de gaz et de solide sur la performance d'un réacteur à lit mobile, par un modèle mathématique qui décrit la réduction de boulettes d'oxyde de fer avec de l'hydrogène dans un système de lit mobile à contre-courant. Takenaka et al. [45] ont développé un modèle de four à cuve dans lequel les équations de la vitesse de réduction proviennent d'un modèle USCM à trois interfaces et qui résout à la fois des bilans de masse et de chaleur. Les paramètres cinétiques du modèle ont été déterminés par ajustement.

Parisi et Laborde [46] ont présenté le premier modèle 1D assez complet de la zone de réduction d'un four à cuve (H<sub>2</sub>, CO, 2 températures, bilans de masse et de chaleur) avec lequel ils ont pu simuler de façon satisfaisante les données de deux usines MIDREX : Siderca (Argentine) et Gilmore Steel Corporation (Etats-Unis). Le modèle cinétique est l'USCM à un seul front (l'hématite est réduite directement en fer) et, surtout, les constantes cinétiques et diffusionnelles ont été déterminées par ajustement avec des valeurs différentes pour les deux simulations présentées.

Valipour et Saboohi [47] ont développé un modèle bidimensionnel de la zone de réduction d'un four MIDREX. Les boulettes d'hématite sont réduites par un mélange gazeux d'hydrogène, de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone, le modèle cinétique est l'USCM à trois interfaces (hématite-magnétite, magnétite-wüstite et wüstite-fer). Les équations de conservations sont résolues numériquement selon la méthode des volumes finis. Les résultats du modèle ont été comparés avec les données d'exploitation de l'usine MIDREX de Gilmore.

Alamsari et al. [48] ont créé un modèle mathématique 1D décrivant les 3 zones d'un four à cuve, modèle qui tient compte de la réaction de gaz à l'eau, du reformage à la vapeur de méthane et des réactions de carburation. Le modèle cinétique est l'USCM à un front. Les

équations sont résolues par une méthode aux éléments finis. Les résultats ont été comparés aux données d'une usine locale non précisée. Les coefficients cinétiques de toutes les réactions ont été fortement corrigés par rapport à ceux tirés de la littérature.

Alhumaizi et al. [35] se sont attachés à modéliser l'ensemble d'une usine MIDREX d'Arabie Saoudite (four à cuve, reformeur, laveur) en tenant compte des interactions entre unités. Le modèle de four à cuve décrit surtout la zone de réduction (les autres zones font l'objet d'hypothèses de taux de transformations fixés). C'est un modèle monodimensionnel, qui tient compte de la réduction par  $H_2$  et  $CO$  (modèle cinétiques USCM à trois fronts), du reformage du méthane et de la réaction de gaz à l'eau et des réactions de carburation. Malgré des ajustements sur les paramètres cinétiques, la comparaison aux mesures de l'usine n'est pas tout à fait satisfaisante.

Wagner puis Ranzani da Costa et al. [2,3,28] ont construit un modèle 2D, en régime stationnaire, appelé "REDUCTOR" pour simuler la zone de réduction d'un réacteur contre-courant dans lequel les boulettes d'hématite sont réduites par de l'hydrogène pur. Ce modèle est basé sur la résolution numérique des bilans locaux de masse, de l'énergie et de la quantité de mouvement du gaz et par la méthode des volumes finis. Un sous-modèle de boulette unique a été inclus dans le modèle de four pour simuler les réactions successives (hématite / magnétite / wüstite / fer), en utilisant le concept des temps de réaction additifs. Les paramètres cinétiques ont été tirés d'expériences de réduction de boulettes d'hématite dans un four de thermobalance, dans différentes conditions, de température et de composition du gaz.

Xu et al. [49] ont développé un modèle mathématique tridimensionnel, résolvant les équations des bilans de masse, de quantité de mouvement, et d'énergie par la méthode des volumes finis pour étudier le fonctionnement du four de pré-réduction du procédé COREX, un procédé sidérurgique alternatif de réduction/fusion. Ce modèle semble avoir été validé et exploité pour étudier les hétérogénéités d'écoulement des gaz et des solides dans les directions radiales et axiales. La réduction est en trois étapes, par  $H_2$  et  $CO$ , et on tient compte de la réaction du gaz à l'eau. Malheureusement, très peu de détails sont donnés sur les équations cinétiques et sur les valeurs des paramètres.

Dalle Nogare et al. [50] ont présenté un modèle 2D axisymétrique d'un four à cuve assez complet (8 réactions, modèle USCM à 2 interfaces,  $CO-H_2-CH_4$ ) à haute température. Le modèle décrit les solides comme un fluide continu non newtonien, dont la viscosité est fonction du champ d'écoulement lui-même et des propriétés d'attrition des solides. Le modèle a été utilisé pour simuler le four du procédé ENERGIRON, les résultats sont comparés avec des données usine et exploités pour commenter le fonctionnement de réacteur. Il est regrettable qu'aucune équation ne soit donnée dans la publication ce qui limite son intérêt pour les modélisations.

Shams et Moazeni [51] se sont basés sur les hypothèses de Parisi et Laborde [46] et ils ont développé un modèle simulatoire, en lui adjoignant cependant une description des zones de transition et de refroidissement, les réactions qui y prennent place étant supposées être à l'état d'équilibre. Les résultats sont en accord avec les données publiées par Parisi et Laborde [46] pour l'usine MIDREX de Gilmore. L'effet des réactions en zone de refroidissement est

discuté.

Un tableau comparatif de la plupart de ces modèles, plus le nôtre, figure plus loin au paragraphe II.3.j

### II.3. Le modèle « REDUCTOR » actuel.

Dans ce travail, nous avons étendu le modèle de Ranzani da Costa et al. [3] pour simuler toutes les parties d'un four à cuve, alimenté au gaz de synthèse par le côté et au gaz naturel par le bas. Dans ce système, les boulettes de minerai de fer sont réduites par CO-H<sub>2</sub> à contre-courant dans la zone de réduction, avant de descendre la zone de transition et de refroidissement. Ce modèle, en deux dimensions, avec trois zones, deux températures, huit réactions chimiques hétérogènes et deux homogènes est plus détaillé que les précédents présentés dans la littérature. Le modèle peut simuler des fours MIDREX, HYL III et ENERGION ZERO REFORMER. Nous présentons ci-après ce modèle, discutons les résultats obtenus et incluons également une validation vis-à-vis de données d'usine. Le logiciel correspondant a été nommé REDUCTOR.

#### II.3.a. Principe du modèle

Le modèle est basé sur la résolution numérique des équations de conservation locales de masse, énergie et quantité de mouvement en utilisant la méthode des volumes finis en géométrie axisymétrique 2D. Il utilise un sous-modèle d'une boulette isolée pour calculer la cinétique de réduction. La géométrie est considérée comme cylindrique pour les zones de réduction et de transition, et conique pour la zone de refroidissement (Figure II-5). La charge solide est chargée par le haut du réacteur en un lit mobile de particules solides (les boulettes de minerai de fer) qui descendent par gravité. Les boulettes ont un diamètre constant et unique  $d_p$  et une composition initiale connue. Les composants solides sont : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>0.95</sub>O, Fe, C et la gangue (inerte). Les composants du gaz sont : H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. Le gaz réducteur est alimenté par la paroi latérale à une hauteur ( $z = H_{alim,gaz}$ ) et se déplace principalement vers le haut à contre-courant du solide. Le gaz de refroidissement est introduit à partir du bas du réacteur et la majeure partie de ce gaz quitte le réacteur par la sortie latérale située à la hauteur ( $z = -H_{sortie,refroidissement,gaz}$ ). La température et la composition des gaz d'entrée sont connues. La température du solide varie avec la position (r, z) dans le four, mais est uniforme à l'intérieur des boulettes. Ce modèle est basé sur une description fidèle des phénomènes physico-chimiques et thermiques, de l'échelle du réacteur à l'échelle des cristallites (réacteur, boulette, grain, cristallite). Comme on a vu dans le chapitre I, les boulettes sont constituées, initialement, de grains denses qui, au fur et à mesure que la réduction progresse, se subdivisent en cristallites. Le modèle prend ainsi en compte trois niveaux différents de porosité:

- la porosité interparticulaire ( $\epsilon_{lit}$ ) qui représente la fraction de vide située entre les boulettes
- la porosité intergranulaire ( $\epsilon_{interg}$ ) qui représente la fraction de vide située entre les grains, au sein d'une boulette

- la porosité intragranulaire ( $\epsilon_{intrag}$ ) qui est la fraction de vide à l'intérieur d'un grain entre les cristallites,

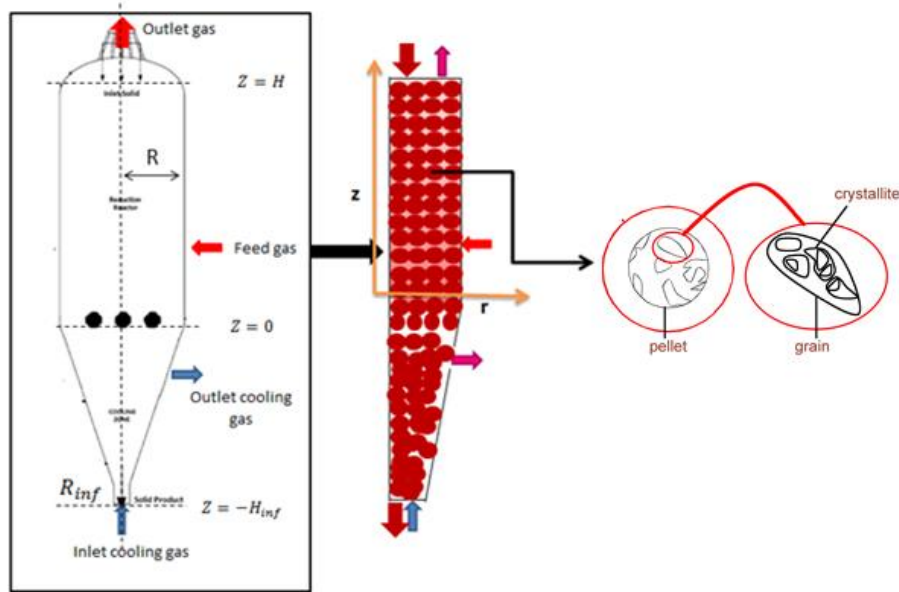


Figure II-5: Schéma représentatif du principe du modèle REDUCTOR

Le modèle cinétique d'une seule boulette fonctionne comme un « sous-modèle » du modèle global du four. Dans REDUCTOR, il est intégré sous forme de subroutine pour calculer, à partir du concept des temps caractéristiques additifs décrit précédemment, les vitesses globales et les degrés de conversion de chacune des six réactions de réduction.

Les réactions impliquant les espèces en phase gazeuse, catalysées par les oxydes et le fer, comprennent le reformage à la vapeur, la réaction du gaz à l'eau et le craquage du méthane.

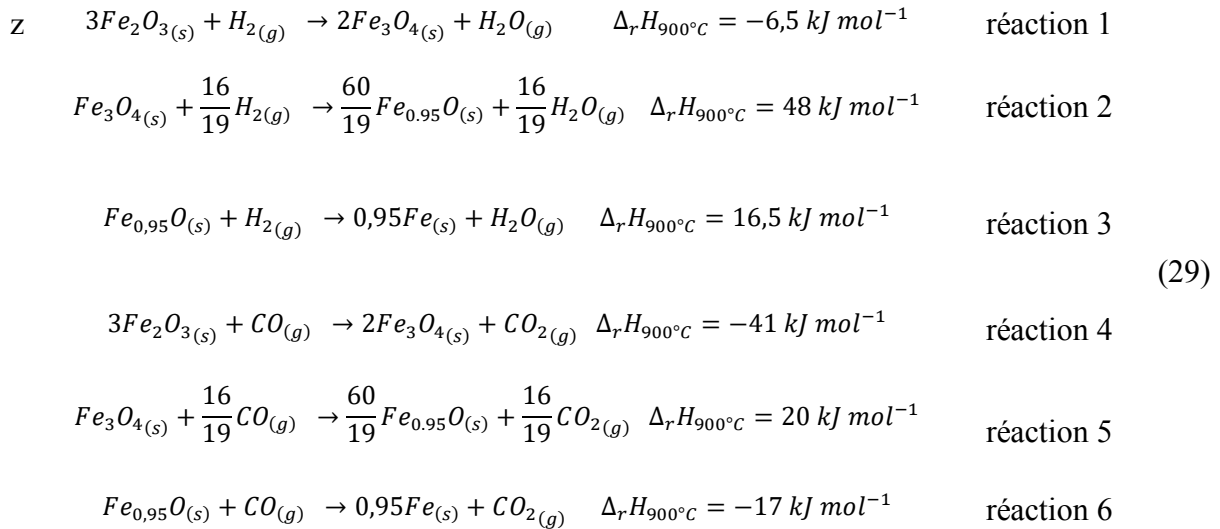
### II.3.b. Les variables et les réactions chimiques

Après résolution des bilans différentiels des différentes grandeurs extensives, on calcule en tous points à l'intérieur du four les variables suivantes :

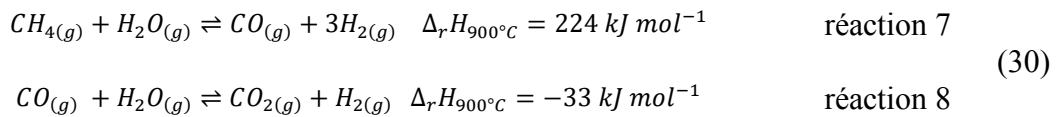
- Les titres molaires en  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  et en  $N_2$  dans le mélange gazeux :  $x_{H_2}$ ,  $x_{CO}$ ,  $x_{H_2O}$ ,  $x_{CO_2}$ ,  $x_{CH_4}$  et  $x_{N_2}$
- Les titres massiques en  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_{0.95}O$ ,  $Fe$ ,  $C$  et gangue dans le solide :  $w_{Fe_2O_3}$ ,  $w_{Fe_3O_4}$ ,  $w_{Fe_{0.95}O}$ ,  $w_{Fe}$ ,  $w_C$  et  $w_{gangue}$
- Les températures du solide ( $T_s$ ) et du gaz ( $T_g$ ).
- La pression  $P$
- Les composantes axiale et radiale de la vitesse du gaz :  $u_{gz}$  et  $u_{gr}$
- Les composantes :  $\rho u_{sz}$  et  $\rho u_{sr}$  de la densité de flux massique du solide
- Les vitesses globales des réactions chimiques ( $r_i$ )

Les réactions chimiques prises en compte sont :

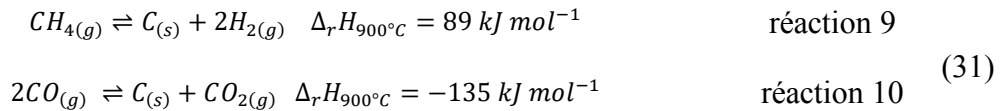
- Les réactions de réduction de minerai de fer :



- Les réactions de reformage du méthane et de réaction de gaz à l'eau se produisent également dans la phase gazeuse



- Deux autres réactions possibles conduisant à une décomposition du carbone ont été considérées et supposées avoir lieu sur la couche de fer : la décomposition du méthane et la réaction de Boudouard inverse



### II.3.c. Les équations

- Phase gazeuse

**Equation de la conservation de la quantité de mouvement combinée avec l'équation de continuité de gaz**

Le lit descendant de boulettes solides à travers lequel le gaz s'écoule vers le haut peut être considéré comme un milieu poreux constitué de sphères solides quasi stationnaires (la vitesse du gaz est bien supérieure à celle du solide). Les équations suivantes sont utilisées pour calculer la pression du gaz (Eq32) et la vitesse (Eq34):

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{rc_t}{K} \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{c_t}{K} \frac{\partial p}{\partial z} \right) = S_{mol,tot} = 2r_7 + r_9 - r_{10} \quad (\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}) \tag{32}$$

$$K = \frac{150(1 - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3 d_p^2} \mu_g + \frac{1.75(1 - \varepsilon)}{\varepsilon_b^3 d_p} \rho_g u_g \quad (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}) \tag{33}$$

$$\vec{u}_g = -\frac{1}{K} \vec{\nabla} P \quad (34)$$

### **Bilans molaires pour les espèces gazeuses**

En considérant un écoulement 2D pour le gaz dans un système de coordonnées cylindriques et en notant  $S_i$  le terme source net d'espèces  $i$  par l'ensemble des 10 réactions, on a :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial (r c_t x_i u_{g,r})}{\partial r} + \frac{\partial (c_t x_i u_{g,z})}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r c_t D_r \frac{\partial x_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( c_t D_z \frac{\partial x_i}{\partial z} \right) + S_i \quad (35)$$

(mol m<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>)

avec  $D_r$  et  $D_z$ , les coefficients de dispersion radiale et axiale et les  $S_i$  donnés dans le Tableau II-2 :

Tableau II-2 Les termes sources de l'équation (35)

i	$S_i$ (mole m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
$H_2$	$S_{H_2} = -r_1 - \frac{16}{19} r_2 - r_3 + 3r_7 + r_8 + 2r_9$
CO	$S_{CO} = -r_4 - \frac{16}{19} r_5 - r_6 + r_7 - r_8 - 2r_{10}$
$H_2O$	$S_{H_2O} = r_1 + \frac{16}{19} r_2 + r_3 - r_7 - r_8$
$CO_2$	$S_{CO_2} = r_4 + \frac{16}{19} r_5 + r_6 + r_8 + r_{10}$
$CH_4$	$S_{CH_4} = -r_7 - r_9$

Le titre en azote est calculé par :

$$x_{N_2} = 1 - x_{H_2} - x_{H_2O} - x_{CO} - x_{CO_2} - x_{CH_4}$$

### **Calcul des coefficients de dispersion axiale et radiale**

Les coefficients de dispersion axiale et radiale sont calculés à partir des nombres de Péclet correspondants pour lesquels de nombreuses corrélations sont disponibles. Wen et Fan [52] donnent des résultats pour l'écoulement d'un gaz à travers un lit fixe de particules sous la forme du nombre de Péclet de particule  $Pe = \frac{u_g d_p}{D}$  en fonction des nombre de Reynolds  $Re = \frac{\rho_g u_g d_p}{\mu_g}$  et de Schmidt  $Sc = \frac{\nu_g}{D_{mol}}$ . La corrélation pour le nombre de Péclet axial est donnée à titre d'exemple sur la Figure II-6.

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.

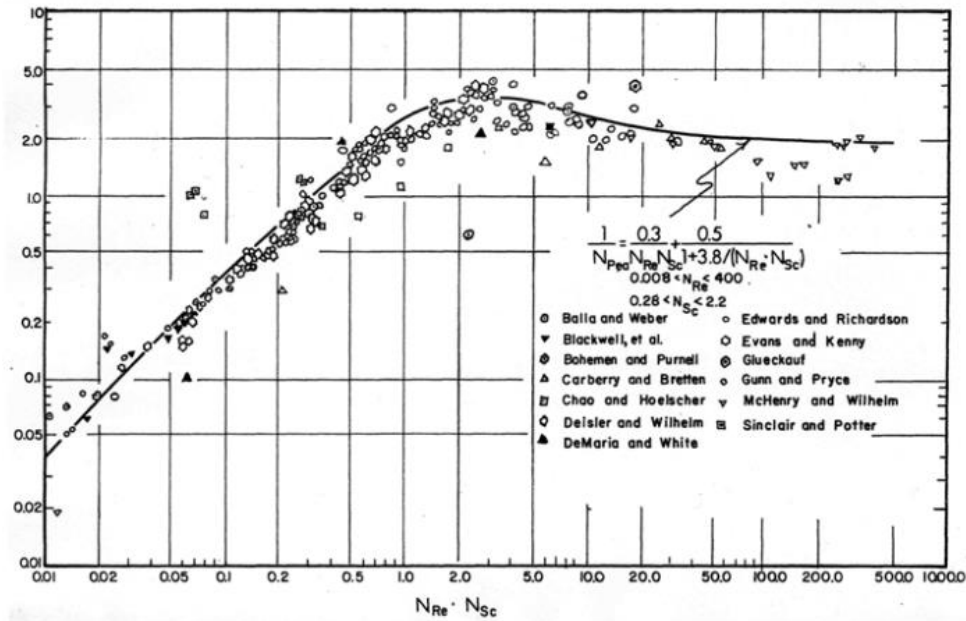


Figure II-6 : Corrélation de la dispersion axiale pour un écoulement gazeux en lit fixe [52]

### Bilan thermique du gaz

L'intérieur du réacteur étant composé d'un mélange hétérogène gaz/solide, les deux phases gaz et solide n'ont pas la même température et des échanges thermiques convectifs 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.

L'extensité à considérer est ici l'enthalpie, soit du solide, soit du gaz. On tient compte de la convection et de la conduction. Les équations de départ en enthalpie sont ensuite transformées en équations en température en faisant apparaître les  $c_p$  et en tenant compte des bilans matières. On obtient ainsi

$$\begin{aligned} \rho_g c_{pg} \left( u_{gr} \frac{\partial T_g}{\partial r} + u_{gz} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \\ = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + a_b h (T_s - T_g) \\ + \sum_i S_i \int_{T_g}^{T_s} c_{p_i} dT \quad (W m^{-3}) \end{aligned} \quad (36)$$

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

$$a_b = \frac{6(1 - \varepsilon_{lit})}{d_p}$$

La densité de flux de chaleur échangée par convection entre gaz et solides (avant dernier terme) 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 [53] pour les lits fixes.

$$Nu = 2 + 1,1Pr^{\frac{1}{3}} Re^{0,6} \quad (37)$$

Le dernier terme de l'équation (36) représente l'échauffement des gaz lors des réactions hétérogènes.

- **Phase solide**

### *Écoulement des grains*

En ce qui concerne l'écoulement des grains, dans la partie cylindrique du four, la vitesse de solide a été supposée verticale et uniforme. Par contre dans la zone conique de refroidissement une vitesse radiale a été prise en compte en plus de la vitesse axiale. Ceci a nécessité de revoir tous les termes convectifs dans les équations de transport pour ajouter ceux correspondant à la nouvelle composante de la vitesse. À partir d'une étude bibliographique sur les écoulements granulaires, nous avons sélectionné le modèle de Mullins [54,55], où la vitesse radiale est calculée comme proportionnelle au gradient radial de la vitesse axiale (Equation 38). Cette hypothèse est basée sur le fait que les particules ont tendance à dériver horizontalement vers une région d'écoulement vers le bas plus rapide car elles sont susceptibles de trouver plus d'espace pour se déplacer dans cette direction. En supposant que la fluctuation de densité est faible dans les régimes granulaires denses, ils ont combiné l'équation (39) à la condition d'incompressibilité

$$u_{s,r} = -B \frac{\partial u_{s,z}}{\partial r} \quad (38)$$

$$\frac{\partial u_{s,z}}{\partial z} = B \left( \frac{\partial^2 u_{s,z}}{\partial r^2} + \frac{\partial u_{s,z}}{r \partial r} \right) \quad (39)$$

La condition limite à considérer pour les parois latérales du réacteur est que la vitesse est parallèle à la paroi. Bien que les auteurs ne discutent pas de cette situation, la condition peut être naturellement généralisée au cas où les parois latérales ne sont pas verticales. On écrit que :

$$\vec{u}_s \cdot \vec{n} = 0 \text{ à la paroi latérale} \quad (40)$$

$\vec{n}$  est le vecteur normal à la paroi.

Ce modèle cinématique a été testée expérimentalement et le paramètre B a été mesuré par différents auteurs. Nedderman et Tüzün [56] ont trouvé  $B \approx 2,24d_p$  pour diverses tailles de particules. Les expériences menées par Mullins avec des particules de minerai de fer monodisperse indiquent  $B \approx 2d_p$  [57]. Medina et al. [58] ont utilisé la vélocimétrie par image (PIV) pour obtenir le champ de vitesse et ils ont constaté que B augmente de  $\approx 1,5d_p$  à  $\approx 4d_p$  avec les différentes hauteurs. Samadani et al. [59] ont déterminé  $B \approx 3,5d_p$  avec des billes de verre en utilisant une technique des images pour trouver les contours de vitesse. Tous ces auteurs ont affirmé que la prédiction du modèle cinématique correspondait bien avec leur expérience. Dans notre modèle on a choisi  $B \approx 2d_p$ . Il nous manque une étude expérimentale



pour déterminer la bonne valeur (par exemple par la mesure de la vitesse de sortie du solide) mais nous avons vérifié que ce paramètre n'influe en fait pas sur les résultats globaux des simulations.

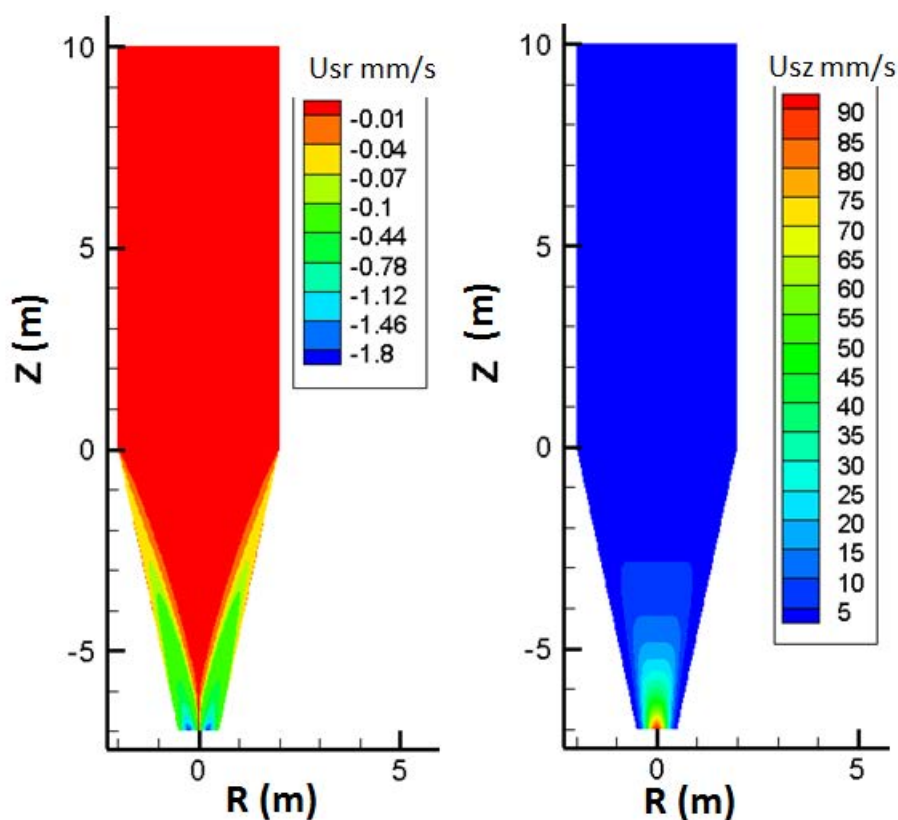


Figure II-7 : Valeurs des vitesses de solide (vitesse radiale  $U_{sr}$  et vitesse axiale  $U_{sz}$ )

La résolution des équations (38 et 39) est faite dans le code REDUCTOR en même temps que celle des autres équations, avec les conditions aux limites mentionnées à l'équation (40). A titre d'illustration, pour un débit d'entrée du solide de 72 kg/s, la Figure II-7 montre les composantes des vitesses du solide dans le réacteur. La vitesse verticale, égale à 1,72 mm/s en zone cylindrique, diminue rapidement au voisinage de la paroi oblique. Le long de l'axe central, on détermine que la vitesse verticale augmente rapidement vers la sortie.

### ***Bilans massiques pour les espèces solides***

Le bilan massique de solide l'espèce solide  $j$  s'écrit :

$$-\frac{\partial(\rho_b u_{s,z} w_j)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho_b u_{s,r} w_j)}{\partial r} = S_j \quad (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}) \quad (41)$$

Les termes  $S_j$  sont donnés dans le Tableau II-3

Tableau II-3 Les termes sources de l'équation (41)

$j$	$S_j \text{ (kg m}^{-3} \text{s}^{-1})$
$Fe_2O_3$	$-3M_{Fe_2O_3}(r_1 + r_4)$

$Fe_3O_4$	$M_{Fe_3O_4}(2r_1 - r_2 + 2r_4 - r_5)$
$Fe_{0,95}O$	$M_{Fe_{0,95}O} \left( \frac{60}{19}r_2 - r_3 + \frac{60}{19}r_5 - r_6 \right)$
$Fe$	$0.95M_{Fe}(r_3 + r_6)$
$C$	$M_c(r_9 + r_{10})$

### Bilan thermique de solide

$$\begin{aligned}
& -\rho_b u_{s,z} c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial z} + \rho_b u_{s,r} c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial r} \\
& = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda_{eff,r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_{eff,z} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + a_b h (T_g - T_s) \\
& + \sum_{n=1}^{12} (-r_n \Delta_r H_n) \quad (W m^{-3})
\end{aligned} \quad (42)$$

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 [60]. On calcule la conductivité effective comme la somme de deux termes. Le premier est une contribution statique  $\lambda_{stat}$  rendant compte des effets de rayonnement, de conduction gazeuse et de conduction interparticulaire. Le deuxième terme est une contribution dynamique  $\lambda_{dyn}$  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:

$$\begin{aligned}
\lambda_a &= \lambda_{stat} + \lambda_{dyn,a} \\
\lambda_r &= \lambda_{stat} + \lambda_{dyn,r}
\end{aligned} \quad (43)$$

La contribution statique peut être évaluée à partir de différentes corrélations, nous avons utilisé celle de Zehner et Schlünder [61]. Les contributions dynamiques, liées aux phénomènes de dispersion, se calculent par analogie chaleur/masse :

$$\lambda_{dyn,a} = \frac{c_t u_g c_{p,sol} d_p}{Pe_a} \quad \lambda_{dyn,r} = \frac{c_t u_g c_{p,sol} d_p}{Pe_r} \quad (44)$$

Le dernier terme de l'équation (42) représente l'apport de chaleur par les différentes réactions. Celui-ci est attribué à la phase solide pour toutes les réactions. Pour les réactions hétérogènes parce qu'elles ont lieu à l'intérieur des boulettes, pour les réactions homogènes parce qu'elles sont catalysées par le solide et qu'elles ont donc lieu en surface des boulettes.

### II.3.d. Calcul des 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 [62]. Pour le calcul de la viscosité du mélange gazeux, on utilise la formule de Wilke, les viscosités des espèces étant tirées de Perry [62]. De même, la conductivité thermique est calculée en

fonction de la composition par la formule de Wilke, les conductivités des gaz étant celles de Perry [62]. La conductivité du solide est calculée par la formule de Hashin et Shtrikman [63].

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

### II.3.e. Calcul des vitesses des réactions

- *Les réactions de réduction directe (réactions 1 à 6)*

La réduction en trois étapes par H<sub>2</sub> et CO de boulettes (qui sont un assemblage poreux de grains) est une série complexe de processus de transport et réactions chimiques qui ne sont pas faciles à décrire par les modèles habituels de réactions gaz-solides. Dans REDUCTOR, un sous-modèle est utilisé pour calculer la vitesse de réaction d'une boulette unique en fonction de sa composition et des conditions externes du gaz (température et composition). Il est basé sur la loi des temps de réaction additifs et sur les données expérimentales pour les paramètres cinétiques. Les détails ont été donnés dans le chapitre précédent

- *Reformage du méthane et réaction du gaz à l'eau*

Les réactions de reformage du méthane et du gaz à l'eau sont connues pour être catalysées par le fer ou les oxydes de fer [64,65] ; leur vitesse est fonction de la composition des gaz de réduction, de la température et de la masse de catalyseur.

➤ Reformage du méthane

Le reformage du méthane par la vapeur est une réaction catalysée par les solides. Cependant, étant donné que la décomposition de CH<sub>4</sub> est rarement observée sur les oxydes de fer, nous avons supposé, comme Takahashi et al. [64], que cette réaction ne se produisait que lorsque le fer était présent à la périphérie des boulettes, condition que nous avons supposée remplie quand le degré de réduction était supérieur à 50%. La cinétique est la suivante (équation 45) :

$$r_7 = k_7(1 - \varepsilon_{lit})(1 - \varepsilon_{interg}) \left( P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{eq,7}} \right) \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (45)$$

➤ Réaction du gaz à l'eau

$$r_8 = k_8(1 - \varepsilon_{lit})(1 - \varepsilon_{interg}) \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq,8}} \right) \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ pour Fe} \\ \text{et Fe}_{0,95}\text{O catalyseur} \quad (46)$$

$$r_8 = k'_8 \rho_c (1 - \varepsilon_{lit})(1 - \varepsilon_{interg}) \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq,8}} \right) \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ pour Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{et Fe}_3\text{O}_4 \text{ catalyseur}$$

Cette réaction est quant à elle catalysée à la fois par le fer et les oxydes de fer [64]. Les constantes de vitesse de réaction  $k_8$  et  $k'_8$  sont dépendantes du catalyseur. Nous avons choisi les valeurs spécifiques aux fours de réduction directe données dans [64] et [65], la première

pour l'hématite et la magnétite, et la dernière pour le fer et la wüstite. La cinétique de cette réaction est donnée par l'équation (46) :

- **Réaction de carbonisation**

Dans un four à cuve, du carbone peut se former soit par la décomposition du méthane (réaction 9) soit par la réaction de Boudouard inverse (réaction 10). Ces deux réactions sont réversibles et la vitesse des réactions inverses est fonction de l'activité du carbone. Celle-ci peut être calculée par la relation de Chipman [66] :

$$\log a_c = \frac{2300}{T} - 0.92 + \left(\frac{3860}{T}\right) C + \log\left(\frac{C}{1-C}\right) \quad (47)$$

où  $C$  est le rapport atomique  $C / Fe$

- Réaction de décomposition du méthane

La cinétique de cette réaction est donnée par l'équation (48) :

$$r_9 = \frac{k_9}{P_{H_2}^{0.5}} (1 - \varepsilon_{lit})(1 - \varepsilon_{interg}) \left( P_{CH_4} - \frac{P_{H_2}^2 a_c}{K_{eq,9}} \right) \quad (48)$$

La valeur de la constante de vitesse de réaction  $k_9$  incluse dans l'équation (48) a été calculée grâce aux références [34,35] (Tableau II-4).

- Décomposition de monoxyde de carbone

La cinétique de cette réaction est donnée par l'équation (49) :

$$r_{10} = (k_{10} P_{H_2}^{0.5} + k'_{10}) \left( P_{CO}^2 - \frac{P_{CO_2} a_c}{K_{eq,10}} \right) \quad (49)$$

Les constantes de vitesse  $k_{10}$  et  $k'_{10}$  ont été tirées par les références [34,35] (Tableau II-4).

NB : Dans le DRI, le carbone peut se trouver sous forme élémentaire (suie) ou sous la forme de cémentite  $Fe_3C$ . Par manque d'informations disponibles dans la littérature sur la formation de  $Fe_3C$  dans les fours de réductions directe, nous n'avons pas fait de distinction entre ces deux formes. Tout le carbone est considéré comme  $C$ .

Tableau II-4 Constantes cinétiques de réaction (7) à (10)

Réactions	constants $k_i$ des réactions		Références
7	$k_7 = 392 * \exp\left(\frac{6770}{RT}\right) (mole\ cm^{-3}\ s^{-1})$		[64]
8	$Fe$	$k_8 = 93,3 * \exp\left(-\frac{7320}{RT}\right) (mole\ cm^{-3}\ s^{-1})$	[64]
	$Fe_{0,95}O$	$k_8 = 1,83 * 10^{-5} * \exp\left(\frac{7.84}{RT}\right) (mole\ cm^{-3}\ s^{-1})$	[64]

	$Fe_3O_4$	$k_8 = 2,683372 * 10^5 * \exp\left(-\frac{112000}{RT}\right)$ ( $mole\ kg_{cat}^{-1}s^{-1}$ )	[65]
	$Fe_2O_3$	$k_8 = 4,56 * 10^3 * \exp\left(-\frac{88000}{RT}\right)$ ( $mol\ kg_{cat}^{-1}s^{-1}$ )	[65]
9		$k_9 = 16250 * \exp\left(-\frac{55000}{RT}\right)$ ( $mole\ m^{-3}s^{-1}$ )	[34,35]
10		$k_{10} = 1,8 * \exp\left(-\frac{27200}{RT}\right)$ ( $mole\ m^{-3}s^{-1}$ ) $k'_{10} = 2,2 * \exp\left(-\frac{8800}{RT}\right)$ ( $mole\ m^{-3}s^{-1}$ )	[34,35]

### II.3.f. Maillage

La forme géométrique de four à cuve nous a conduits à utiliser les coordonnées cylindriques pour construire les mailles. Pour la partie cylindrique on a conservé le maillage régulier en r utilisé par Ranzani da Costa [3]. Pour la partie conique, une grille non orthogonale a été construite, tout en gardant le système des coordonnées cylindriques et en conservant le nombre de mailles radiales pour pouvoir relier de manière simple les deux zones.

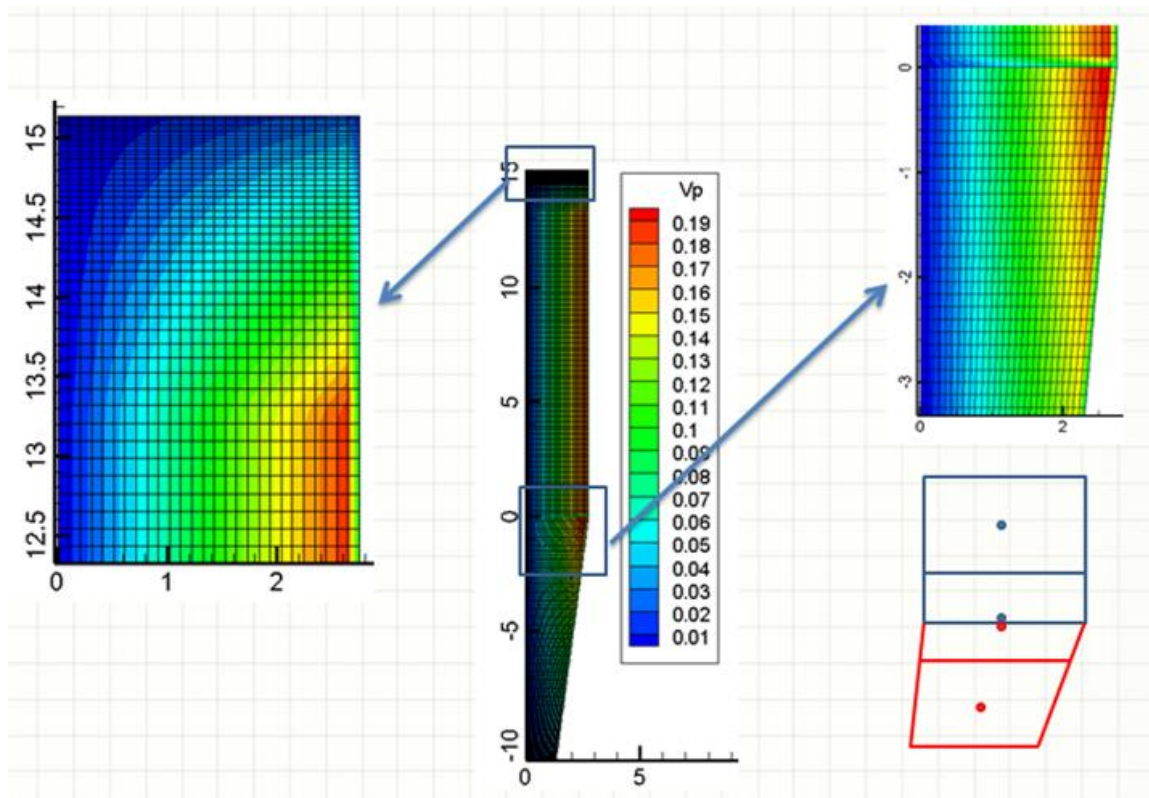


Figure II-8 Les volumes des mailles (m)

Dans la partie haute de four, les gradients thermiques axiaux sont très importants à cause du contact entre le solide froid et le gaz chaud. Il est donc souhaitable de raffiner le maillage axial dans cette zone pour augmenter la précision des bilans thermiques. La hauteur des mailles décroît au fur et à mesure que l'on se rapproche du haut du réacteur, les mailles sont donc les plus fines là où les gradients sont les plus marqués. Le maillage reste par contre régulier dans la partie basse, ce qui permet de limiter le nombre de mailles total et donc le temps de calcul à des valeurs raisonnables.

La modélisation de la partie basse du four, conique, a nécessité, de construire un maillage particulier adapté à cette géométrie. La non-orthogonalité de ce maillage a imposé des formulations spécifiques pour le calcul des flux convectifs et diffusifs à travers les surfaces (Annexe A).

La Figure II-8 donne un aperçu du maillage du réacteur, avec le tracé des mailles et l'indication de leur volume (en  $m^3$ )

### II.3.g. Conditions aux limites

Les conditions aux limites nécessaires à la résolution des équations aux dérivées partielles sont pour la plupart des données opératoires de fonctionnement d'un four à cuve. Il s'agit des caractéristiques des gaz et des solides entrants (Figure II-9) ainsi que des pressions des gaz en sortie. Les dimensions indiquées sur la figure correspondent à l'usine de Contrecœur (ArcelorMittal Canada).

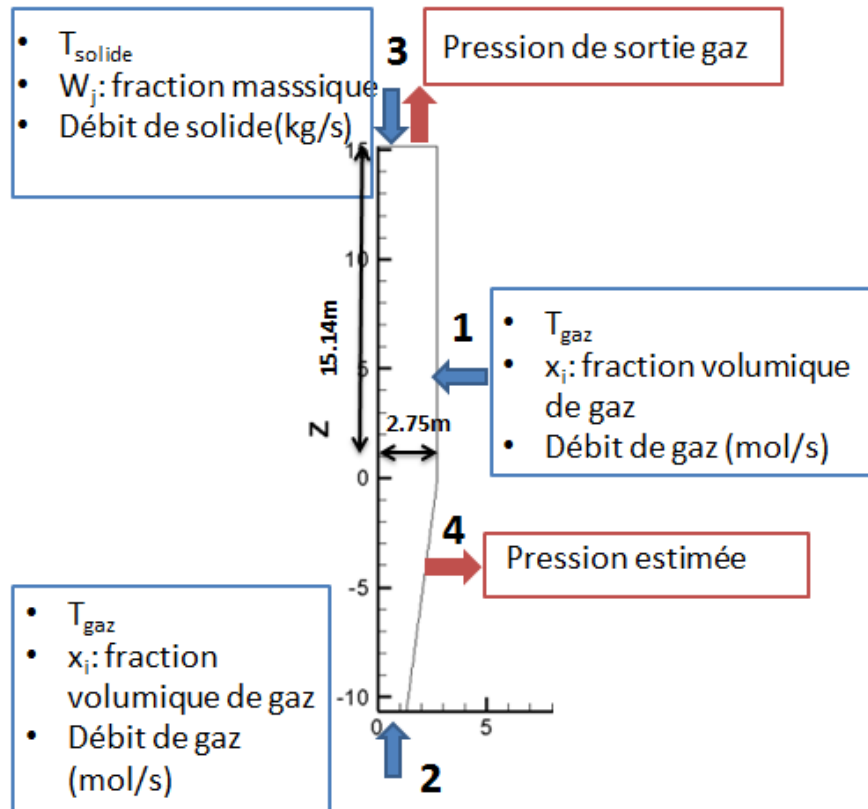


Figure II-9 Les conditions aux limites

Toutes ces données sont connues pour un fonctionnement donné, sauf celle de la pression à la sortie des gaz de refroidissement (point 4 de la Figure II-9). Nous déterminons cette pression pour obtenir la répartition suivante du gaz en sortie de la zone de refroidissement : 87% du gaz sort à cet endroit et 13% remonte en zone de transition (chiffres communiqués par l'usine de Contrecœur).

A ces conditions s'ajoutent des conditions de flux nuls sur l'axe de symétrie et aux parois :

- Axes symétrie :  $\frac{\partial T_s}{\partial r} = \frac{\partial T_g}{\partial r} = \frac{\partial x_i}{\partial r} = 0$
- A la paroi :  $\frac{\partial T_s}{\partial r} = \frac{\partial T_g}{\partial r} = \frac{\partial x_i}{\partial r} = 0$

### II.3.h. 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 :

$$\dot{H}_{s,sortie} - \dot{H}_{s,entrée} = \dot{H}_{g,entrée} - \dot{H}_{g,sortie} \quad (50)$$

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  $\dot{Q}$  :

$$\dot{Q}_{s,sortie} - \dot{Q}_{s,entrée} + \dot{Q}_{réactions} = \dot{Q}_{g,entrée} - \dot{Q}_{g,sortie} \quad (51)$$

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

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{g,entrée} &= \dot{m}_{g,entrée} \int_{T_{ref}}^{T_{g,entrée}} C_{pg} dT_g \\ \dot{Q}_{g,sortie} &= \dot{m}_{g,sortie} \int_{T_{ref}}^{T_{g,sortie}} C_{pg} dT_g \\ \dot{Q}_{s,entrée} &= \dot{m}_{s,entrée} \int_{T_{ref}}^{T_{s,entrée}} C_{ps} dT_s \\ \dot{Q}_{s,sortie} &= \dot{m}_{s,sortie} \int_{T_{ref}}^{T_{s,sortie}} C_{ps} dT_s \\ \dot{Q}_{réactions} &= \sum_{réactions} n_{échangées \text{ par } réactions} \Delta_r H_{réaction}^0(T_{ref}) \end{aligned} \quad (52)$$

### II.3.i. Principe de programme et méthodes de calculs

L'architecture du programme est restée la même que celle sur laquelle s'était basée Ranzani da Costa durant son travail de thèse [3] (Figure II-10) :

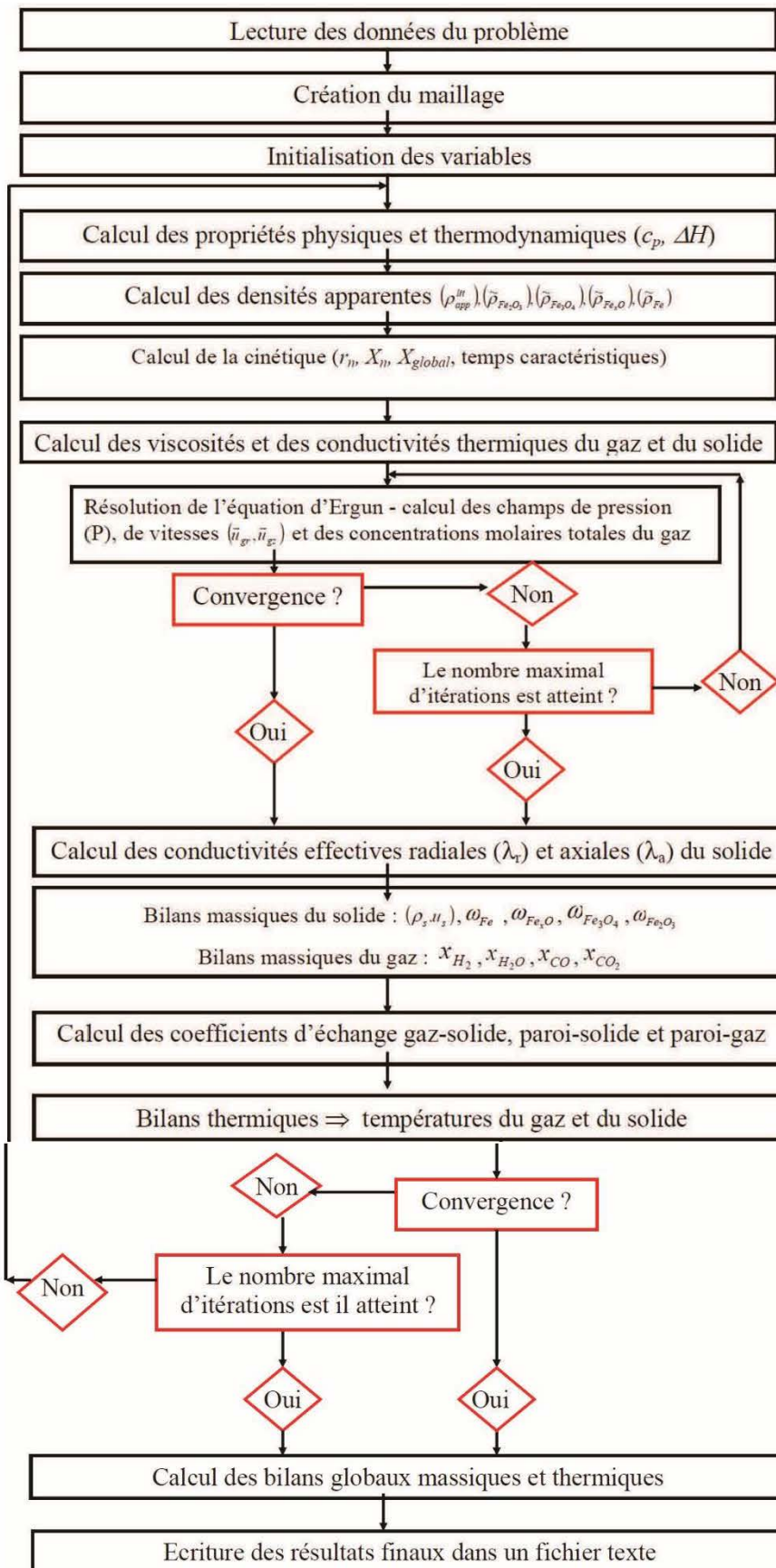


Figure II-10 : Structure du code du modèle REDUCTOR



*La méthode de calcul utilisée* pour résoudre les équations est celle des volumes finis [67] et avec prise en compte d'un maillage non-orthogonal [68,69]. Le volume du réacteur est subdivisé en un nombre fini de petits volumes de contrôle ou mailles (typiquement 160×28 en zone cylindrique et 90×28 en zone conique). La discrétisation consiste à résoudre les équations uniquement en certains points situés à l'intérieur des mailles. Les principes de la méthode des volumes finis est d'intégrer sur chaque volume de contrôle les équations aux dérivées partielles. Les termes de flux sont ensuite évalués par approximation aux interfaces entre les volumes finis. La méthode est dite conservative : le flux entrant à travers une face d'un volume donné est égal au flux sortant venant du volume adjacent. C'est un avantage sur d'autres méthodes comme les différences finies. Le système d'équations algébriques obtenu est ensuite résolu au moyen de méthodes numériques classiques comme par exemple la méthode de Jacobi ou la méthode de Gauss-Seidel (retenue dans notre cas). Nous avons reporté en annexe A la présentation plus détaillée de la résolution numérique.

### **II.3.j. Comparaison de REDUCTOR avec les modèles dans la littérature**

La plupart des caractéristiques des modèles de la littérature et de REDUCTOR ayant été présentées, nous avons construit le Tableau II-5 qui permet une comparaison d'ensemble de ces modèles.

Tableau II-5 Comparaison des modèles mathématiques de la réduction du minerai de fer dans un four à cuve

Modèle	Solide	Gaz	Modèle cinétique	Réaction gaz à l'eau	Reformage du méthane	Dépôt de carbone	Zone de refroidissement	Nombre de sorties de gaz	Dimensions	Méthode numérique	Validation
Parisi et Laborde [46]	$Fe_2O_3$	$H_2, CO, H_2O, CO_2$	$h \rightarrow f$	Non	Non	Non	Non	1	1D	DF	2 MIDREX
Valipour et Saboohi[47]	$Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, Fe$	$H_2, CO, H_2O, CO_2$	$h \rightarrow m$ $m \rightarrow w$ $w \rightarrow f$	Non	Non	Non	Non	1	2D	VF	MIDREX
Alamsari et al. [48]	$Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, Fe$	$H_2, CO, H_2O, CO_2, CH_4$	$h \rightarrow m$ $m \rightarrow w$ $w \rightarrow f$	Oui	Oui	Non	Oui	1	1D	EF	Réacteur DRI
Alhumaizi et al. [35]	$Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, Fe, C$	$H_2, CO, H_2O, CO_2, CH_4$	$h \rightarrow m$ $m \rightarrow w$ $w \rightarrow f$	Oui	Oui	Oui	Oui	1	1D	DF	MIDREX
Ranzani da Costa et al. [28]	$Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, Fe$	$H_2, H_2O$	$h \rightarrow m$ $m \rightarrow w$ $w \rightarrow f$	Non	Non	Non	Non	1	2D	VF	Non
Xu et al. [49]	$Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, Fe$	$H_2, CO, H_2O, CO_2$	$h \rightarrow m$ $m \rightarrow w$ $w \rightarrow f$	Oui	Non	Non	Non	1	3D	VF	COREX
Dalle Nogare et al. [50]	$Fe_2O_3, FeO, Fe, C$	$H_2, CO, H_2O, CO_2, CH_4$	$h \rightarrow w$ $w \rightarrow f$	Oui	Oui	Oui	Non	1	2D	VF	ENERGIRON
Shams et Moazeni [51]	$Fe_2O_3, FeO, Fe, C$	$H_2, CO, H_2O, CO_2, CH_4$	$h \rightarrow w$ $w \rightarrow f$	Oui	Oui	Oui	Oui	2	1D	DF	MIDREX
<b>REDUCTOR</b>	<b><math>Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, Fe, C</math> Gangue</b>	<b><math>H_2, CO, H_2O, CO_2, CH_4, N_2</math></b>	<b><math>h \rightarrow m</math> <math>m \rightarrow w</math> <math>w \rightarrow f</math></b>	<b>Oui</b>	<b>Oui</b>	<b>Oui</b>	<b>Oui</b>	<b>2</b>	<b>2D</b>	<b>VF</b>	<b>2 MIDREX + ENERGIRON</b>

## II.4. Résultats

### II.4.a. Simulation des usines MIDREX

Ce modèle a été appliqué pour simuler le fonctionnement du four à cuve de deux usines MIDREX nord-américaines de capacités tout à fait différentes. La première est celle d'ArcelorMittal Canada située à Contrecœur (Québec). Les données la concernant nous ont été transmises par ArcelorMittal. Sa capacité de production est de 120 t/h (pour un des fours). La seconde est l'usine de Gilmore (Oregon, USA) maintenant arrêtée, mais qui fut la première unité MIDREX opérationnelle. Les données la concernant sont tirées des références [46,51]. Sa capacité de production était bien moindre: 26,4 t/h. Les dimensions des réacteurs et les caractéristiques connues des flux solides et des gaz entrant sont indiquées sur la Figure II-11.

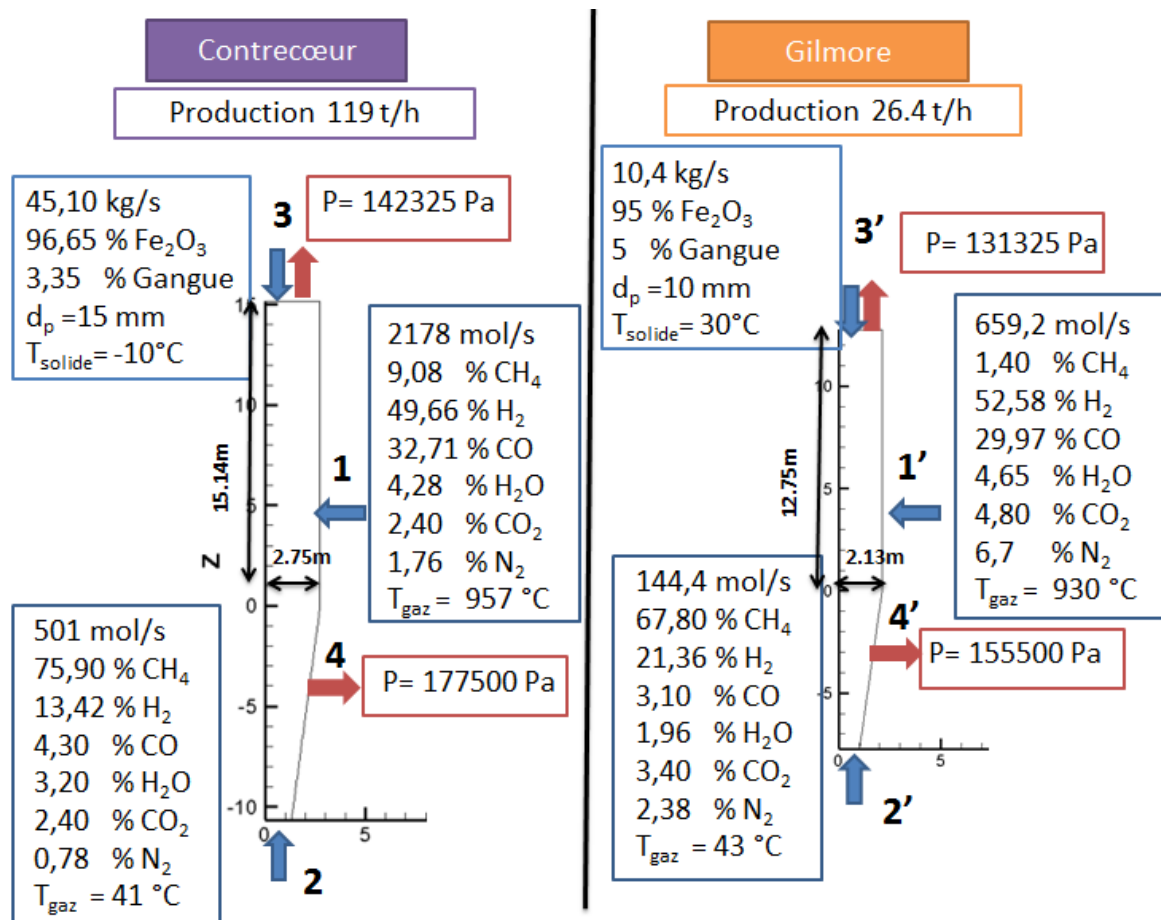


Figure II-11 : Cas des références : usine de Contrecœur et usine de Gilmore

#### II.4.a.1. Validation

Connaissant ces débits massiques solides et gazeux, la température et les compositions en entrée, les débits, la température et les compositions solides et gazeuses ont été calculés aux points de sortie et comparés aux données de l'usine correspondantes. Le Tableau II-6 récapitule cette comparaison pour les deux usines. L'accord peut être considéré comme tout à fait satisfaisant d'autant plus qu'il concerne deux réacteurs de capacité différentes et qui ont été simulés avec les mêmes paramètres de modélisation. Bien que ces résultats ne soient que globaux (grandeurs moyennes en sortie) et comme il n'était pas possible de réaliser des

mesures plus fines in-situ, nous avons estimé qu'ils étaient suffisantes pour considérer le modèle comme validé. Dans les paragraphes qui suivent nous présentons des résultats plus détaillés de la simulation de l'usine Contrecœur.

Tableau II-6 Comparaison des résultats du modèle avec les données industrielles (n.c. non communiqué)

		Usine Contrecœur	Résultats REDUCTOR	Usine Gilmore	Résultats REDUCTOR	Unité
Sortie de solide	Composition (%)					
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	wt %
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0	0	wt %
	FeO	7,47	7,1	n.c.	4,3	wt %
	Fe	85,72	85,9	n.c.	87,77	wt %
	C	2	2,2	2	0,91	wt %
	Gangue	4,71	4,8	6,3	7,02	wt %
	Production	119,2	119,8	26,4	27,33	t/h
Métallisation	93,8	94	93	95,3	%	
Sortie de gaz	Composition (%)					
	Débit	193	200	n.c.	54	kNm <sup>3</sup> /h
	H <sub>2</sub>	40,28	40,41	37	37,72	vol %
	CO	19,58	19,89	18,9	20,87	vol %
	H <sub>2</sub> O	19,03	19,52	21,2	20,61	vol %
	CO <sub>2</sub>	17,09	14,69	14,3	13,13	vol %
	CH <sub>4</sub>	2,95	3,91	8,6	7,67	vol %
	N <sub>2</sub>	1,02	1,55			vol %
Températures	285	284	n.c.	285	°C	

#### II.4.a.2. Champ de pression, vitesse du gaz et champ de température

La Figure II-12 (a) montre le champ de pression à l'intérieur du réacteur ainsi que les lignes de courant et les vecteurs vitesses du gaz. Les entrées et sorties du gaz sont indiquées par les larges flèches rouges et bleues. Les dimensions sont en mètre. Le gaz qui entre latéralement en zone de réduction (H=5,32m) remonte ensuite essentiellement verticalement mais une partie circule avant en zone de transition. On note ainsi qu'une partie de gaz de refroidissement remonte au centre de la zone de réduction. La pression quant à elle diminue linéairement le long du lit de l'entrée du gaz réducteur vers sa sortie. La carte des vecteurs vitesses montre une vitesse axiale uniforme dans la zone de réduction, typique d'un milieu poreux. La vitesse est très faible en zone de transition. Les vitesses maximales sont observées au niveau des entrées et sorties latérales.

Les Figure II-12 (b) et (c) représentent les cartes des températures du solide et du gaz dans le réacteur. On observe en premier lieu que la température du gaz est presque égale à la température solide, sauf au sommet, comme l'avait déjà trouvé Ranzani da Costa [3]. Le profil axial de la température de la phase solide le long de la zone de réduction augmente rapidement près de l'entrée, là où la phase solide entre froide dans le réacteur, et rencontre les gaz chauds. On note ensuite que la température n'est pas uniforme dans toute la zone de

réduction, avec des variations axiales et radiales. De la zone la plus chaude autour de l'entrée de gaz, elle diminue de manière significative, principalement en raison du reformage et de la décomposition du méthane (réactions endothermiques). Enfin on constate que non seulement le gaz de refroidissement joue son rôle pour refroidir le DRI dans la zone inférieure, mais qu'il influence aussi le champ de température en zone de réduction. En effet, la fraction du gaz de refroidissement qui remonte en zone de réduction maintient une température plus basse le long de l'axe du four dans cette zone (la température au centre de réacteur à la même hauteur que l'injection est 408 °C).

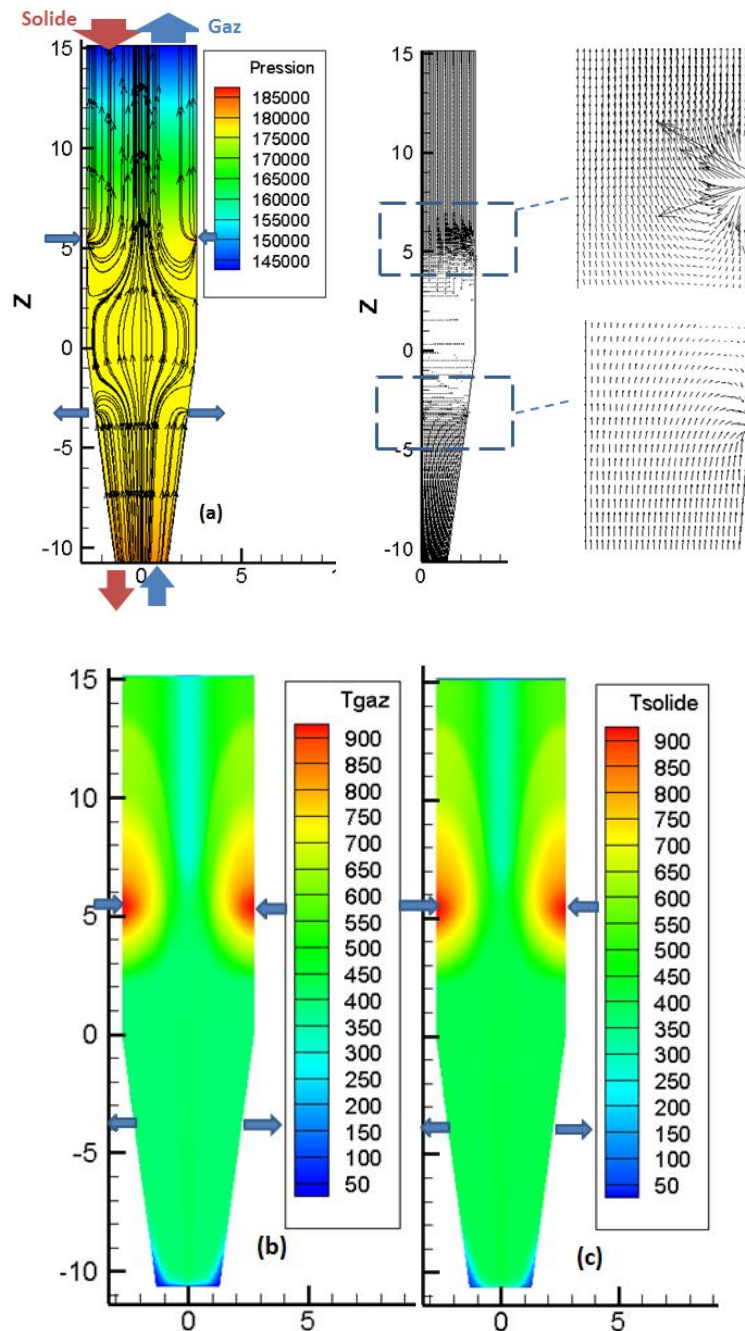


Figure II-12 : (a) Champ de pression (Pa), lignes de courant et vecteurs vitesses du gaz dans le réacteur, (b) distribution de température (°C) dans la phase gazeuse, (c) distribution de température (°C) dans les solides

### II.4.a.3. Fractions massiques des solides

La Figure II-13 illustre l'évolution des fractions massiques des composés du solide dans tout le réacteur. La Figure II-13(a) montre que l'hématite est entièrement convertie en magnétite très rapidement dans la partie supérieure du réacteur. Ensuite, la magnétite est réduite en wüstite, comme le montre la Figure II-13(b) la réduction nécessitant plus de temps (de hauteur) dans la zone centrale qu'ailleurs. Au-dessous, le domaine de présence de la wüstite est plus large et de forme différente (Figure II-13 (c)). Pour des rayons supérieurs à 1,5 m, la réduction est complète en environ 6 m depuis le haut du four, alors que dans la zone centrale, elle n'est pas encore terminée à la sortie du four. La carte du fer métallique (Figure II-13(d)) complète la figure : on distingue deux zones : la première et la plus étendue, qui titre 100% de fer métallique, et la seconde, limitée autour de l'axe central du réacteur, qui contient de la wüstite non convertie. Cet effet n'aurait pas pu apparaître avec des simulations 1D ou par des simulations limitées à la seule la zone de réduction. Il résulte d'une réaction beaucoup plus rapide au-dessus de l'entrée de gaz réducteur, où le gaz est riche en H<sub>2</sub> et CO et la température est élevée, les conditions étant inversées dans la zone centrale. Le flux vers le haut d'une partie du gaz de refroidissement montant au centre de la zone de transition joue également un rôle.

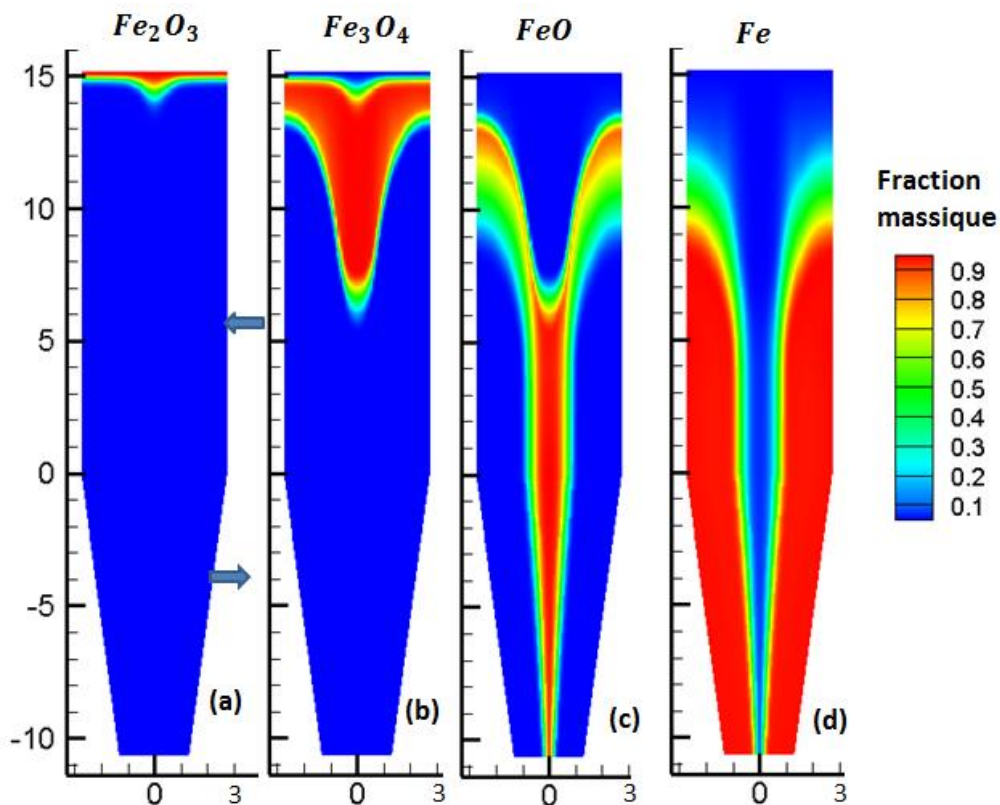


Figure II-13 : Fractions massiques des solides

La Figure II-14 montre la carte du titre massique en carbone dans tout le réacteur. On note son recouvrement avec celle du fer, conformément au rôle du catalyseur joué par le fer pour le dépôt de carbone.

Le gaz de réduction entre à une température élevée et avec la présence du carbone qui s'est déposé par la décomposition de méthane, le CO<sub>2</sub> commence à gazéifier ce carbone pour le transformer en CO, ce qui explique la diminution du titre en carbone près de la paroi.

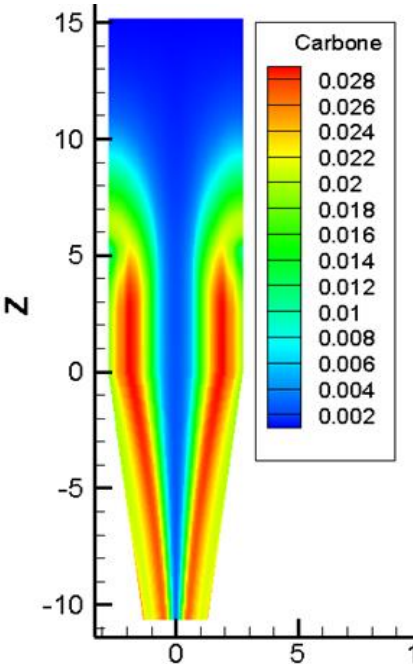
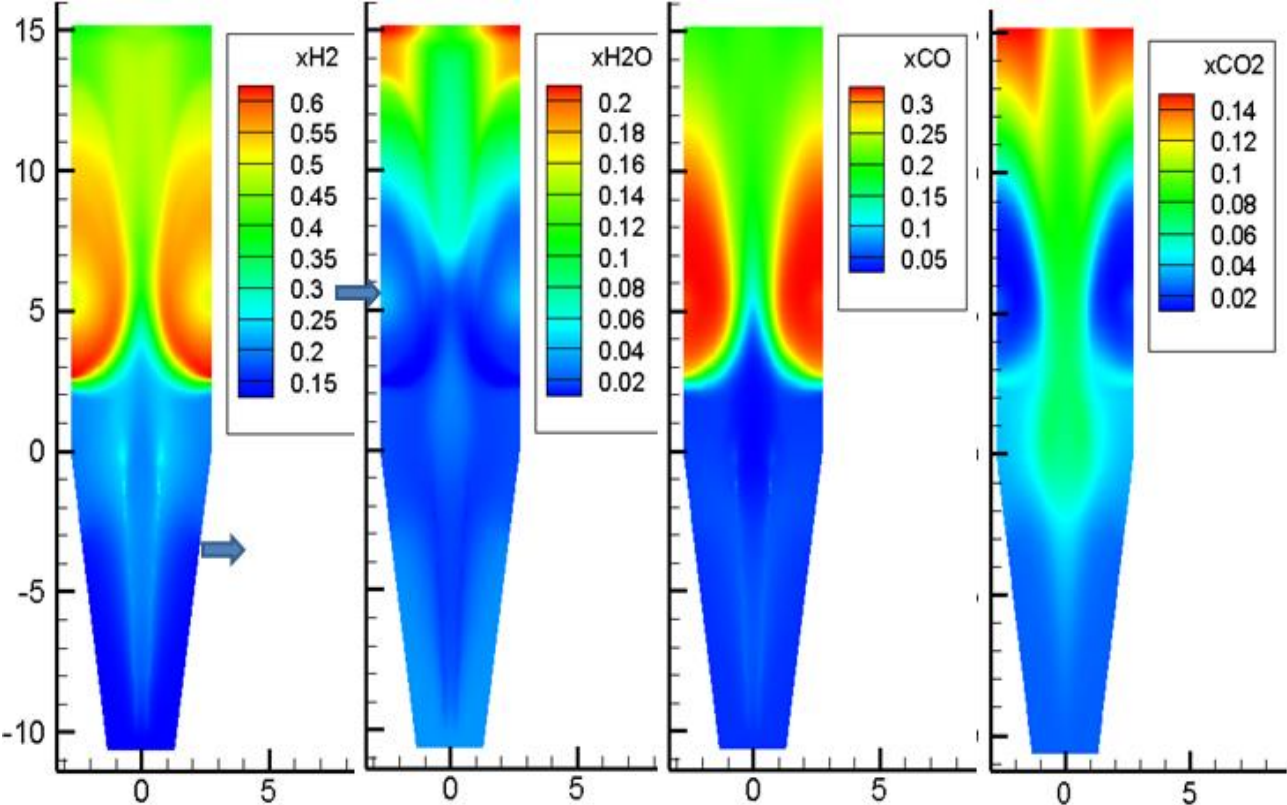


Figure II-14 : Titre massique en carbone

**II.4.a.4. Fractions molaires de la phase gazeuse**



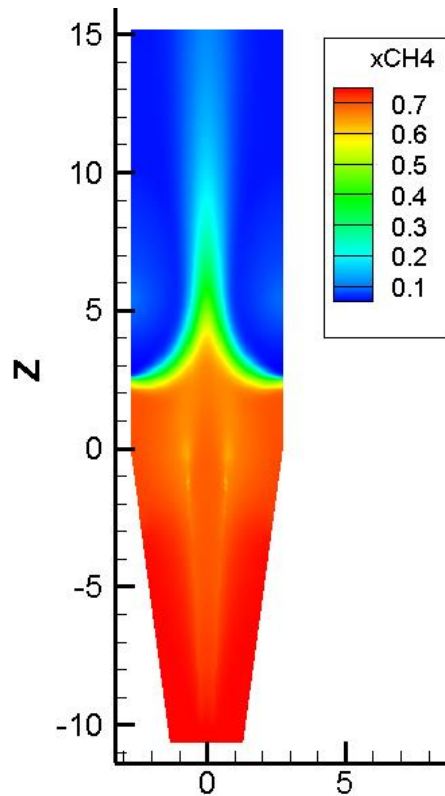


Figure II-15 : Fractions molaires de la phase gazeuse

La Figure II-15 montre la variation de la fraction molaire des composants de la phase gazeuse. Hormis dans la partie inférieure où prédomine le méthane, dans le reste de four, les variations sont plus complexes, car résultant d'un ensemble de réactions. Globalement, la concentration en  $H_2$  et  $CO$  augmente dans les zones où le reformage du méthane a lieu et diminue dans la zone de réduction avec l'oxydation de ces gaz en  $H_2O$  et  $CO_2$ . La carte de méthane montre bien qu'une partie de celui-ci remonte le long de l'axe du four.

#### II.4.a.5. Cartographie d'un four MIDREX en différentes zones

A partir des champs 2D de la température et de la composition du gaz et des phases solides, nous avons commencé à analyser les transformations à l'intérieur du four, mais il existe des informations complémentaires que l'on peut tirer du modèle (vitesses des réactions). Après une synthèse de l'ensemble de ceux-ci avons subdivisé le four en huit zones, distinguées en fonction de leurs caractéristiques thermiques et chimiques prédominantes. La Figure II-16 montre ce diagramme, complété de quelques chiffres.

**Zone 1 :** Le solide s'échauffe très rapidement et l'hématite se transforme en magnétite. C'est l'hydrogène qui réalise cette réduction (11% du total du gaz réducteur contre 0,2% pour  $CO$ )

**Zone 2 :** La magnétite est convertie en wüstite par 18% de  $H_2$  et 5%  $CO$ . La composition gazeuse évolue grandement dans cette zone.

**Zone 3 :** La réduction de la wüstite en fer prend toute sa place dans cette zone, réalisée par  $H_2$  et  $CO$  d'une façon égale (66% du gaz réducteur réagit). La présence de fer métallique catalyse le reformage du méthane par  $H_2O$ .



**Zone 4 :** Cette zone est caractérisée par un gaz très réducteur, le fer est déjà sous forme métallique et catalyse la disparition du méthane : une partie se décompose et une autre est reformée pour enrichir le gaz en H<sub>2</sub> et CO.

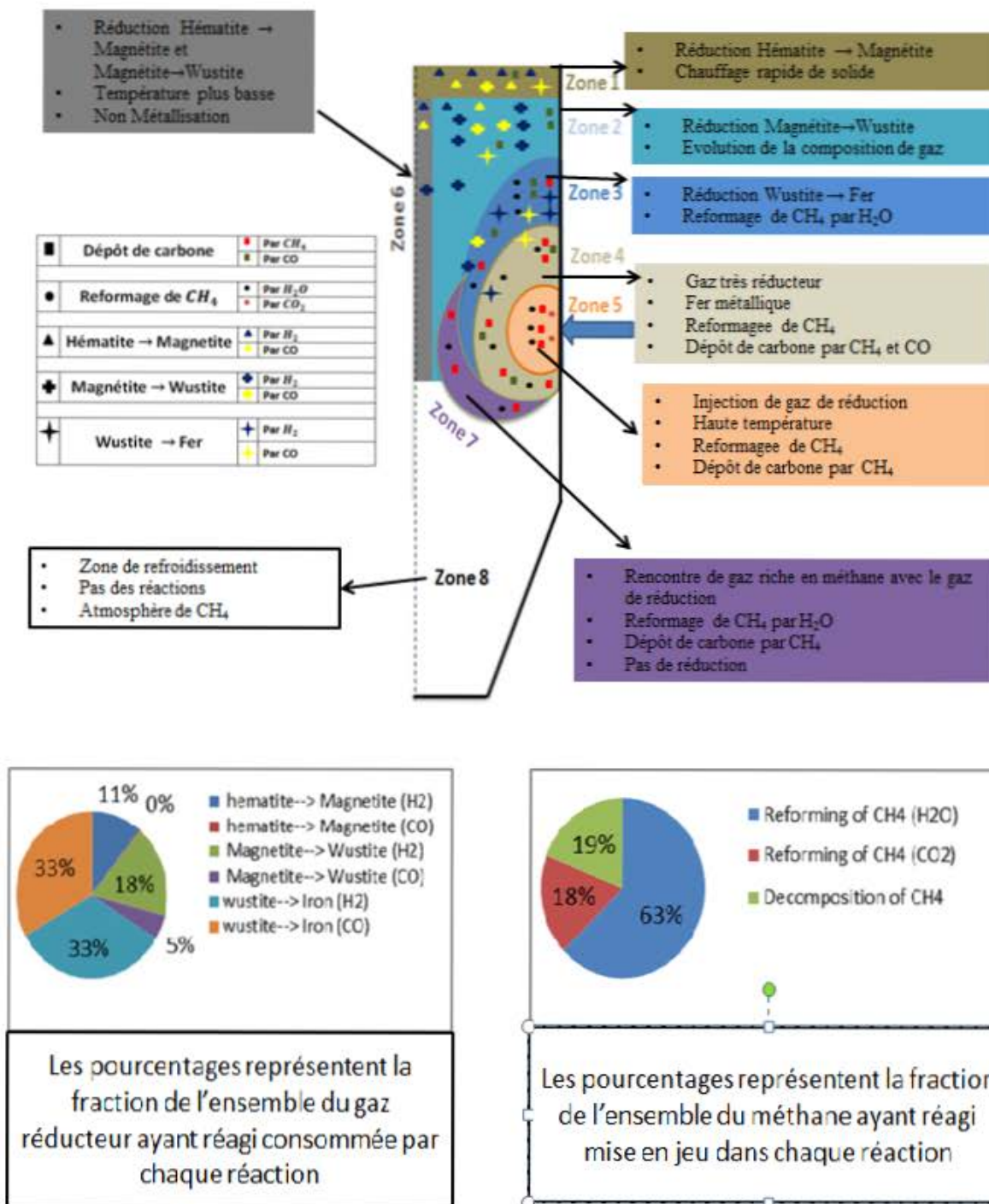


Figure II-16 : Cartographie du four à cuve en huit zones

**Zone 5 :** C'est la partie du réacteur la plus chaude, au niveau de l'injection du gaz réducteur, et le lieu du maximum du reformage du méthane, par H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.

**Zone 6 :** C'est la zone centrale plus froide déjà signalée. Cette zone n'est pas bien chauffée par le gaz injecté et le gaz n'est pas très réducteur (présence de méthane en grande quantité) ce qui explique l'absence de métallisation. Toutefois l'hématite est convertie en wüstite.

**Zone 7 :** C'est le lieu où une partie du gaz de refroidissement qui est riche en méthane continue son passage de la zone conique vers la zone de transition et se mélange avec le gaz chaud de réduction. Comme ce gaz n'est pas très riche en H<sub>2</sub>O, le reformage du méthane est limité et la partie la plus grande se décompose en carbone et H<sub>2</sub>.

**Zone 8 :** C'est la partie conique du réacteur, sous atmosphère de méthane, où s'effectue le refroidissement des boulettes de fer sans présence de réactions chimiques.

Les fractions du méthane qui a réagi dans les zones 3, 4, 5 et 6 se distribuent comme suit; 63% réformé par H<sub>2</sub>O, 18% réformé par CO<sub>2</sub> et 19% décomposé en carbone et H<sub>2</sub>

Cette décomposition en zones est très instructive pour suivre le déroulement des réactions. Elle dépend cependant fortement de la composition du gaz réducteur. Il y a des zones qui fusionnent ou disparaissent quand on change de gaz réducteur.

#### II.4.a.6. Bilans globaux

Les bilans globaux de la simulation sont récapitulés dans le Tableau II-7

Le bouclage des bilans matières est satisfaisant (erreur 0,11 %), il est un peu moins satisfaisant pour les bilans thermiques (erreur 1,4 %).

Tableau II-7 Bilans globaux de la simulation de référence de l'usine de Contrecoeur

	Entrant	Sortant	Difference
Masse de solide (kg)	45,1	33,31	<b>11,79</b>
Masse de gaz (kg)	38,20	50,07	<b>-11,86</b>
Masse d'hématite (kg)	43,59	0	43,56
Masse de magnétite (kg)	0	0	0
Masse de wüstite (kg)	0	2,33	-2,33
Masse de fer (kg)	0	28,69	-28,69
Masse de carbone (kg)	0	0,74	-0,74
Masse d'hydrogène (kg)	2,31	2,02	0,29
Masse d'Méthane (kg)	9,26	1,55	7,71
Masse d'eau (kg)	1,97	8,74	-6,77
Masse de CO (kg)	20,57	13,84	6,73
Masse de CO <sub>2</sub> (kg)	2,87	16,07	-13,19
Moles d'hématite	272,97	0	272,97
Moles de magnétite	0	0	0
Moles de wüstite	0	33,77	-33,77
Moles de fer	0	513,84	-513,84
Moles de carbone	0	61,89	-61,89
Moles d'hydrogène	1149,14	1004,13	145,00
Moles d'Méthane	578,60	97,18	481,40
Moles d'eau	109,34	485,07	-375,73

Moles de CO	734,44	494,28	240,16
Moles de CO <sub>2</sub>	65,29	365,15	-299,86
XH <sub>2</sub>	0,49	0,40	0,09
XCH <sub>4</sub>	0,09	0,04	0,05
XH <sub>2</sub> O	0,04	0,19	-0,15
XCO	0,33	0,20	0,13
XCO <sub>2</sub>	0,02	0,15	-0,12
XN <sub>2</sub>	0,01	0,015	0,002
H d'hydrogène (MJ/s)	30,03	8,54	21,48
H d'Méthane (MJ/s)	11,45	6,50	4,95
H d'eau (MJ/s)	3,34	4,51	-1,16
H du CO (MJ/s)	21,00	4,02	16,98
H du CO <sub>2</sub> (MJ/s)	2,46	4,31	-1,85
H Totale (MJ/s)	71,69	33,54	<b>38,14</b>
H Totale 10 réactions (MJ/s)			<b>37,12</b>

#### II.4.b. Simulation d'une usine HYL III (ENERGIRON)

Après ces simulations de fours MIDREX, on a utilisé le même modèle pour simuler le fonctionnement des fours HYL III et HYL sans reformeur. La difficulté pour trouver des données industrielles relatives à ces procédés a limité nos possibilités de valider notre modèle au cas d'une usine ENERGIRON (type HYL III) qui produit du DRI chaud (HDRI) dont quelques données étaient disponibles dans la référence [50]. Dans une première partie, on va présenter notre simulation de cette usine ENERGIRON (production 200 t/h de HDRI), ensuite on va montrer les résultats obtenus dans la même configuration mais pour produire du DRI froid et, finalement, on présentera une simulation d'une usine HYL sans reformeur sans comparaison avec des données industrielles.

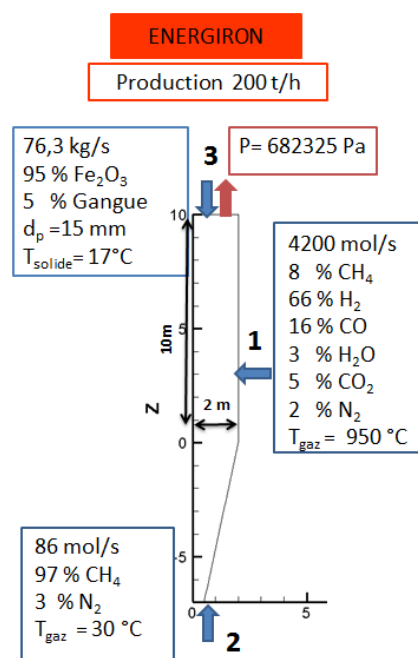


Figure II-17 : Cas simulé d'une usine ENERGIRON [50]

Tout d'abord remarquons que le four d'une unité HYL III produisant 200 t/h de DRI est plus petit que celui d'un MIDREX produisant 100t/h. Le four HYL III fonctionne à des pressions plus élevées (6 à 8 bars) ce qui nous a obligé à introduire un facteur correctif sur la réaction de reformage du méthane (réaction 7). La nouvelle valeur de la cinétique est :

$$k_7 = 26,13 * \exp\left(\frac{6770}{RT}\right)$$

Les dimensions du réacteur et les caractéristiques connues du gaz d'entrée et des flux solides et la pression des gaz de sortie sont indiquées sur la Figure II-17. Notre modèle détermine l'écoulement du gaz à partir du champ de pression. Si on laisse le débit de gaz de refroidissement à 86 mol/s, ce gaz de refroidissement ne peut pas pousser le gaz de réduction vers la sortie. Nous avons dû augmenter son débit à la valeur de 106 mol/s. En parallèle, pour conserver le bon débit total de méthane introduit, nous avons diminué le titre en CH<sub>4</sub> du gaz de réduction de 8% à 7,3%.

#### II.4.b.1. Résultats et discussion

Avec les données de fonctionnement de la Figure II-17 et les quelques corrections signalées, on a utilisé le modèle REDUCTOR pour simuler ce four à cuve. Les résultats sur les sorties solide et gaz sont indiquées dans le Tableau II-8 et sont comparées aux données disponibles.

Tableau II-8 Comparaison des résultats de REDUCTOR avec des données de l'usine ENERGIRON (n.d. : non disponible)

		ENERGIRON	Résultats REDUCTOR	Unité
Sortie de solide	Composition (%)			
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.	0	wt %
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	n.d.	0	wt %
	FeO	n.d.	5,1	wt %
	Fe	n.d.	86	wt %
	C	0<C<3,5	1,75	wt %
	Gangue	n.d.	7,15	wt %
	Production	200	201	t/h
	Métallisation	95,5	95,5	%
Sortie de gaz	Composition (%)			
	Débit	367	366	kNm <sup>3</sup> /h
	H <sub>2</sub>	41	42,2	vol %
	CO	13	12,85	vol %
	H <sub>2</sub> O	29	28,3	vol %
	CO <sub>2</sub>	8	8,1	vol %
	CH <sub>4</sub>	7	6,75	vol %
	N <sub>2</sub>	2	1,8	vol %
	Températures	420	412	°C

Ici à nouveau, et pour la simulation d'une unité très différente des précédentes, l'accord peut être qualifié de satisfaisant. Des résultats plus détaillés sont donnés ci-dessous.

#### II.4.b.2. *Champ de pression, vitesse du gaz et champ de température.*

Le diagramme de l'écoulement du gaz dans le réacteur est représenté sur la Figure II-18 (a), il y a deux entrées et une sortie : 1) à mi-hauteur du four, le gaz réducteur entre dans le réacteur et s'écoule vers le haut à travers la zone cylindrique supérieure et 2) en bas il y a une injection de gaz naturel.

Comme le montre Figure II-18 (a), le temps de séjour du gaz n'est pas uniforme. A partir du bas de l'injection latérale, les chemins sont plus longs, le gaz descend vers le bas, s'écoulant ainsi plus profondément à l'intérieur du réacteur. Les gaz introduits un peu au-dessus montent directement vers le haut le long de la paroi, traversent un chemin plus court vers la sortie supérieure et ont un temps de séjour inférieur dans le réacteur. Le gaz naturel introduit au bas du réacteur s'écoule vers le haut à travers le cône et se concentre au centre de la zone cylindrique confinée par le gaz réducteur qui entre de la périphérie. Ces deux flux ont un mélange minimal par diffusion à leur interface, mais ils traversent principalement le réacteur de manière séparée, occupant une section transversale proportionnelle à leur débit, jusqu'à ce que les deux quittent le réacteur au haut.

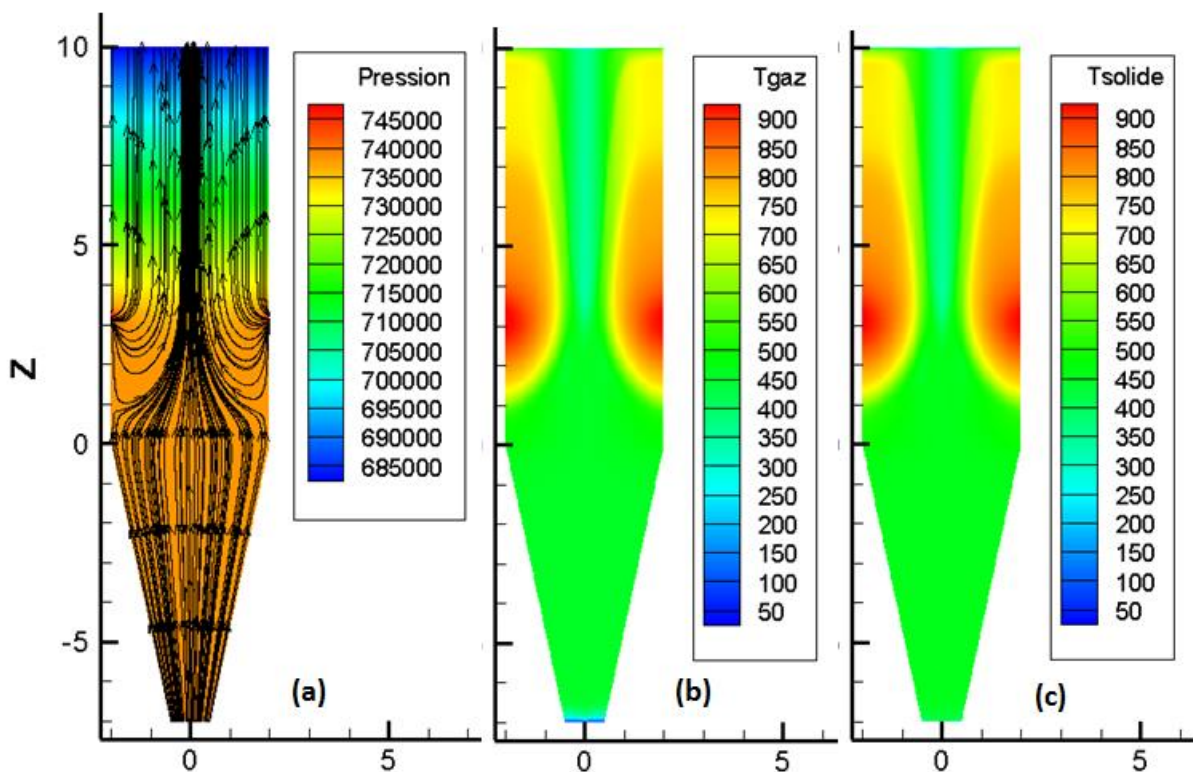


Figure II-18 : (a) Champ de pression (Pa) et lignes de courant du gaz dans le réacteur, (b) distribution de température (°C) de la phase gazeuse, (c) distribution de température (°C) des solides

Sur la Figure II-18 (b, c) on observe à nouveau que, la température est similaire pour le gaz et le solide, sauf aux extrémités du four. La température diminue en s'éloignant de l'entrée de gaz de réduction dans toutes les directions: vers le haut, vers le bas et vers l'intérieur. Juste

après l'entrée de gaz, il y a une première diminution de la température due à la réaction de reformage, à la réaction inverse du gaz à l'eau et à la réaction de Boudouard (réactions endothermiques), qui se produisent principalement dans la zone à haute température où le gaz chaud est en contact avec le fer métallique.

### II.4.b.3. Fractions massiques de la phase solide

La composition des solides est représentée sur la Figure II-19. La réduction de l'hématite en magnétite est rapide et se réalise dans le premier mètre (ce qui correspond à un quart-heure de temps de séjour) bien que le gaz soit peu réducteur et à plus basse température. La réduction de la magnétite en wüstite est elle aussi très rapide dans la zone périphérique (c'est une différence par rapport aux fours MIDREX) mais plus lente dans la zone centrale. La troisième réaction de réduction, de la wüstite au fer, nécessite une température plus élevée (plus grandes énergies d'activation) et une plus faible concentration d'espèces oxydantes, conditions rencontrées près de l'entrée de gaz réducteur. Le fer est déjà métallique dans la région annulaire au-dessus de l'injection de gaz réducteur. Seule zone axiale du réacteur présente des conditions de température et de concentration non idéales pour la troisième réaction et la réduction ne va pas aussi loin que dans la région annulaire. Néanmoins, il s'agit d'une très petite fraction du solide et le titre moyen de wüstite dans le produit est de 5,1%. Le degré de métallisation moyen est de 95,5 %.

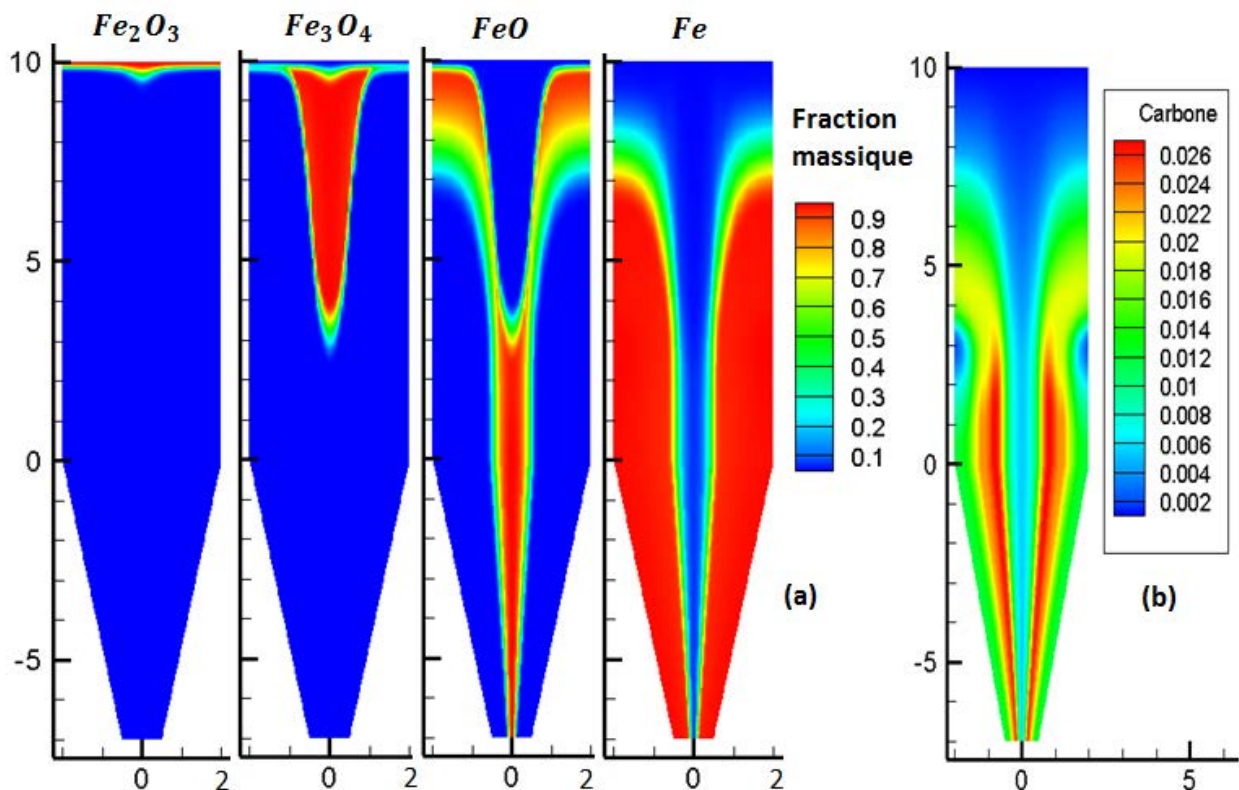


Figure II-19 : Fractions massiques des phases solides

Le dépôt de carbone dans les conditions typiques du procédé ENERGIRON est dû à la décomposition du méthane (87% de dépôt de carbone) et à la réaction de Boudouard inverse (13% de dépôt de carbone), qui est en partie inhibé par l' $H_2O$  et le  $CO_2$  qui sont contenus dans

le gaz de réduction et qui sont également produits par les réactions de réduction. Par conséquent, les dépôts de carbone ont principalement lieu dans la zone de transition du réacteur, où la concentration de H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> est encore faible Figure II-19 (b).

**II.4.b.4. Fractions molaires de la phase gazeuse**

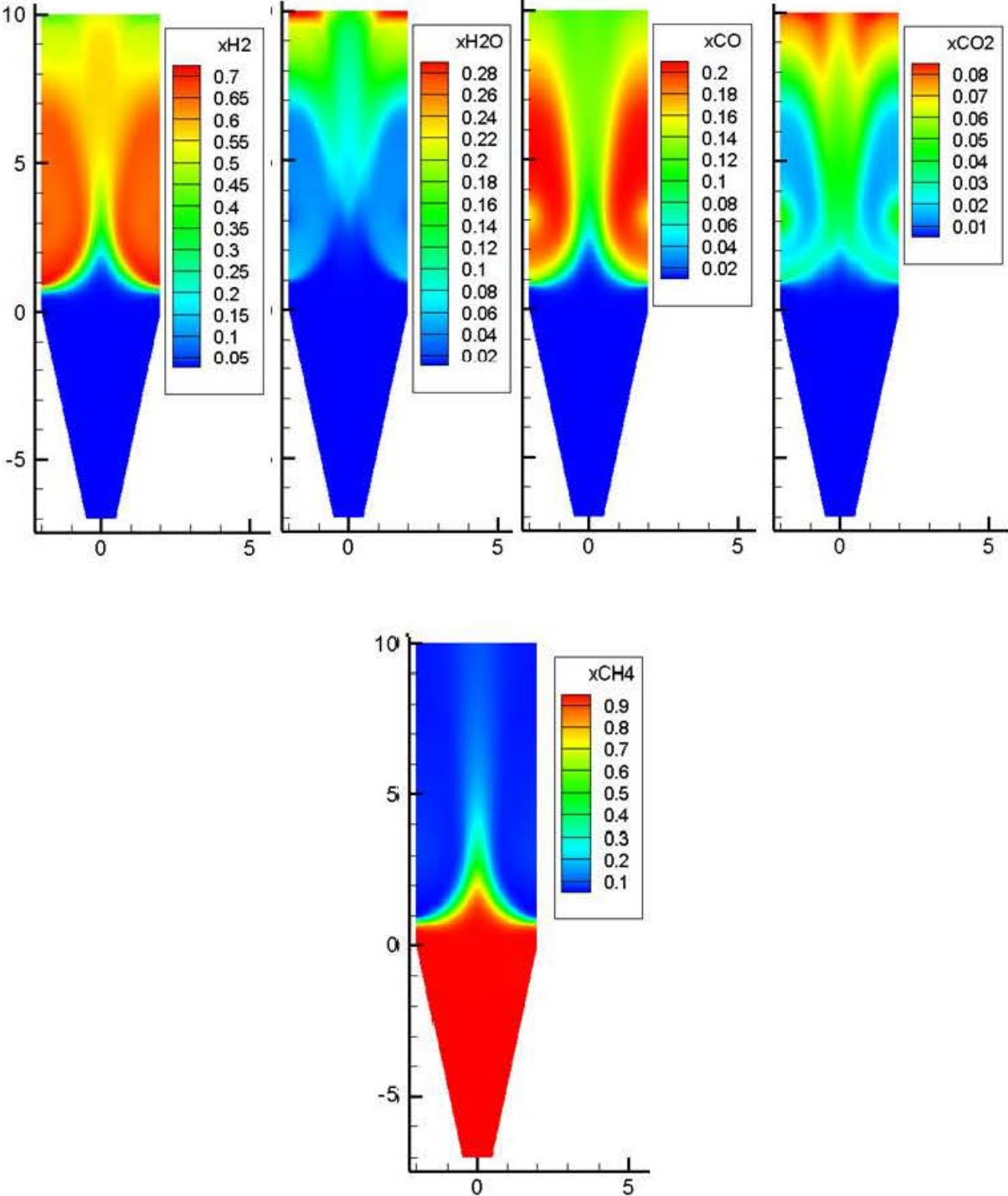


Figure II-20 : Fractions molaires de la phase gazeuse

La composition des espèces de gaz est illustrée par la Figure II-20. H<sub>2</sub> entre dans le réacteur principalement avec le gaz réducteur, mais il est également produit par les réactions de

reformage et de craquage juste après l'entrée du gaz réducteur et par la seule réaction de craquage dans la zone en dessous du gaz réducteur, où le solide chaud rencontre le gaz naturel.  $H_2$  est consommé en s'écoulant vers le haut en raison des réactions de réduction.  $CO$  n'occupe que la zone de réduction et sa composition augmente légèrement après l'entrée de gaz réducteur due au reformage par  $H_2O$  et  $CO_2$  et la réaction inverse du gaz à l'eau, puis diminue vers le haut. Du  $CH_4$  est inclus dans le gaz réducteur, mais à cette composition particulière, en raison de la quantité relativement élevée d'oxydants et la faible quantité de  $H_2O$ ,  $CH_4$  participe en partie à la composition mais surtout au reformage. Au contraire, le  $CH_4$  dans le gaz naturel n'a pas de vapeur disponible pour la réaction de reformage et réagit uniquement en se décomposant, déposant du carbone solide sur les boulettes et libérant  $H_2$ . En conséquence, le dépôt de carbone se produit assez peu dans la zone de réduction et principalement dans la zone de transition.  $H_2O$  à l'entrée du gaz réducteur est consommée par le reformage à la vapeur et produit par la réaction inverse de gaz à l'eau. Plus loin, la vapeur est produite plus abondamment par les réactions de réduction dans la zone cylindrique.  $CO_2$  est consommé par trois réactions : la réaction de gaz à l'eau inverse (réaction 8), la réaction de Boudouard (réaction 10) et le reformage de méthane par  $CO_2$  (cette dernière réaction est décrite indirectement dans le modèle comme la somme des réactions de Boudouard et décomposition du méthane).

#### II.4.b.5. Production de CDRI par HYL III

Afin de mieux montrer les différences entre le MIDREX et le HYL III, on a modélisé une unité de ENERGIRON mais qui permet de produire du DRI froid (CDRI), donc dans laquelle, comme pour le MIDREX, on a une circulation de gaz de refroidissement dans la zone conique, avec une sortie et un recyclage. N'ayant pas de données à notre disposition pour ce type d'usine, on s'est contenté seulement d'une courte analyse de la différence entre les deux procédés.

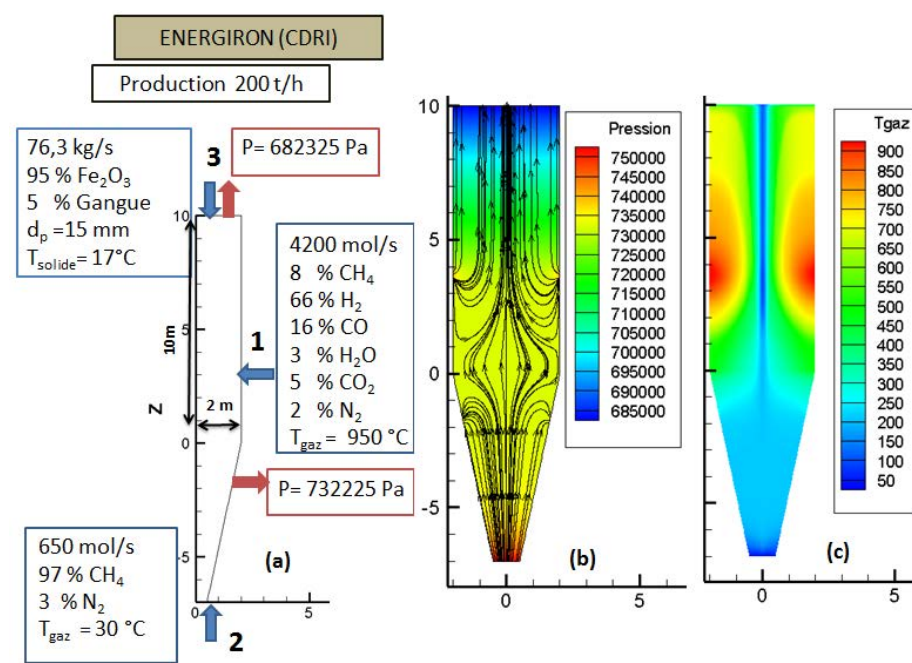


Figure II-21 : Simulation d'un four HYL III. (a) Conditions aux limites (b) Champs de pression (Pa) et le trajet des gaz de réduction dans le réacteur, (c) distribution de température dans la phase gazeuse en  $^\circ C$



La Figure II-21 montre les conditions opératoires d'une usine ENERGIRON qui produit DRI froid et les résultats relatifs au gaz obtenus par le modèle REDUCTOR. Par comparaison avec le cas de l'usine MIDREX, au niveau d'écoulement il n'y a pas de différence. Le champ de pression a la même allure mais avec des valeurs plus élevées de la pression.

Le champ de température dans la phase gazeuse dans la Figure II-21 (c) montre que la zone centrale est plus froide que dans le four MIDREX. C'est dû à la teneur plus élevée en  $H_2$  et à la réaction wüstite-fer endothermique avec  $H_2$  alors qu'elle est exothermique avec  $CO$ . Les réacteurs HYL III sont caractérisés par une opération à haute pression et un gaz de réduction très riche en  $H_2$ . Ces deux différences avec les réacteurs MIDREX peuvent se refléter sur les vitesses de réaction et le transfert de chaleur dans le réacteur.

La Figure II-22 montre la fraction massique des phases solides dans le réacteur. Les réactions de réduction du minerai de fer sont plus rapides, l'hématite est transformée en wüstite en moins de 50 cm de hauteur sauf dans la zone centrale, alors que dans un four MIDREX cette transformation se réalise sur 2 m. Cette rapidité supplémentaire provient de la richesse du gaz en  $H_2$  car la cinétique de réduction avec le  $H_2$  est plus élevée ( $> \approx 2$  fois plus grande) et de la pression de l'opération. La zone centrale dans un four de HYL III est plus froide ce qui se reflète sur la réduction de l'hématite et de la magnétite de telle sorte qu'une masse très faible d'oxyde ne se convertit pas en fer.

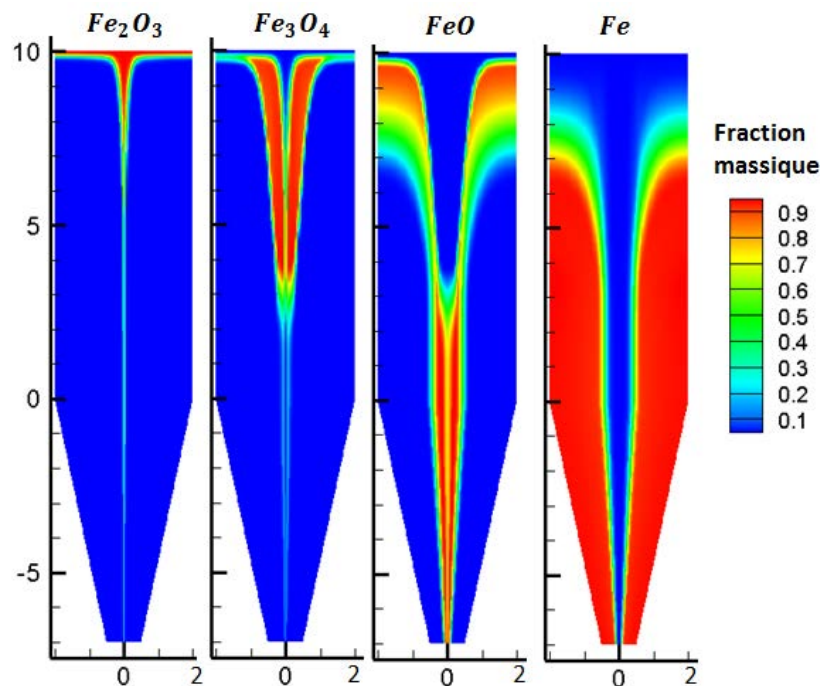


Figure II-22 : Fractions massiques des phases solides

#### II.4.c. Simulation d'une usine HYL auto reformage (ENERGIRON ZR)

Dans la littérature on n'a pas trouvé de données industrielles sur le procédé ENERGIRON ZR car c'est un nouveau procédé, qui est basé sur le même principe que HYL III sauf qu'il réduit la taille de l'installation par élimination du reformeur.

La composition de gaz dans ENERGIRON ZR est différente de celle des gaz de réduction précédents, avec 25% de CH<sub>4</sub> et 50% d'H<sub>2</sub>. Le but est de reformer le méthane in-situ par l'effet catalytique du fer métallique dans le réacteur. Mais cette réaction est endothermique et a un grand effet sur la thermique de four et la réduction du minerai de fer. Pour cela une injection d'oxygène avant d'alimenter le four est réalisée pour augmenter la température au-delà de 1000 °C.

Pour cette simulation d'usine ENERGIRON ZR il n'y avait de possibilité de comparaison avec des données d'usine, mais on a cependant trouvé des données opératoires relatives à la composition du gaz de réduction d'un four de ce type (Figure II-23) [29].

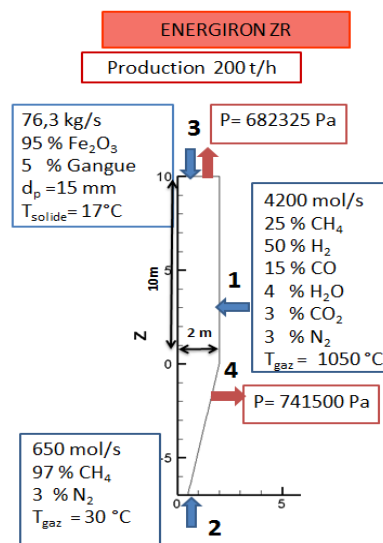


Figure II-23 : Conditions aux limites d'usine ENERGIRON ZR

#### II.4.c.1. Résultats et discussion

Les résultats de cette simulation d'une unité ENERGIRON ZR sont présentés dans le Tableau II-9. Les débits, la température et les compositions du solide et du gaz ont été calculés aux points de sortie. Les résultats montrent qu'avec ce procédé la métallisation est satisfaisante et le dépôt de carbone est beaucoup plus important 4,2 % (2 fois plus grand). De plus (d'après ENERGIRON) ce carbone est plutôt sous forme Fe<sub>3</sub>C, plus intéressante que la forme C.

Actuellement la tendance en réduction directe est de chercher à produire un DRI à haute teneur en carbone. C'est considéré comme un atout pour le procédé aval, le four électrique (EAF). En effet, ce taux de carbone plus élevé apporte de l'énergie supplémentaire par rapport au DRI standard, ce qui réduit la consommation d'énergie électrique, augmente la productivité de l'EAF et réduit ou élimine le besoin d'injection de carbone au four électrique..

Le champ de pression ne change pas par rapport aux simulations précédentes. On a donc seulement présenté le champ de température, la fraction massique de phase solide et la fraction molaire de phase gazeuse (Figure II-24). Les différences dans la répartition de la température et dans la composition de gaz et fraction massique de solide comparés avec les cas HYL III et MIDREX sont dues à l'effet du reformage du méthane, qui est beaucoup plus important dans ENERGIRON ZR.

Tableau II-9 Résultats de la simulation d'un unité ENERGIRON ZR par le modèle REDUCTOR

		Résultats REDUCTOR (ENERGIRON ZR)	Unité
Sortie du solide	Composition (%)		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	wt %
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	wt %
	FeO	4,7	wt %
	Fe	84,1	wt %
	C	4,2	wt %
	Gangue	7	wt %
	Production	208	t/h
	Métallisation	95,74	%
Sortie du gaz	Composition (%)		
	Débit	401,5	kNm <sup>3</sup> /h
	H <sub>2</sub>	42,5	vol %
	CO	11,9	vol %
	H <sub>2</sub> O	20,9	vol %
	CO <sub>2</sub>	7,7	vol %
	CH <sub>4</sub>	14,3	vol %
	N <sub>2</sub>	2,7	vol %
	Températures	369	°C

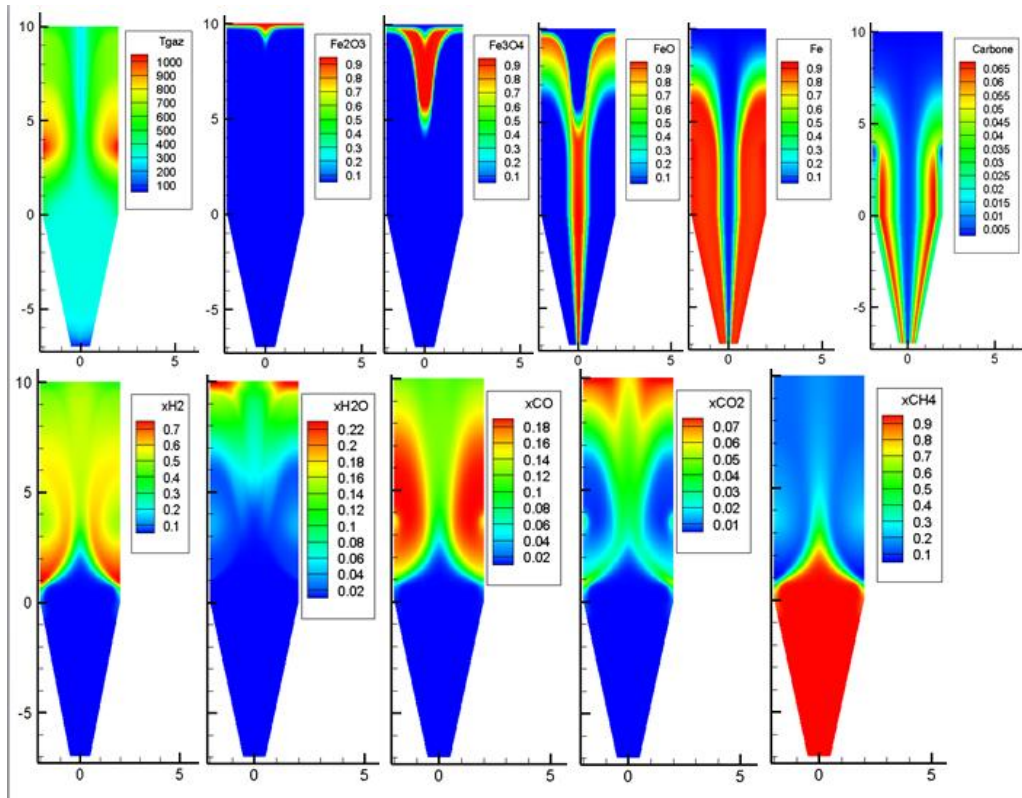


Figure II-24 : Distribution de la température dans la phase gazeuse en °C, fractions massiques des phases solides et fractions molaires de la phase gazeuse

### II.4.c.2. Bouclage de gaz

L'élimination du reformeur dans le procédé ENERGIRON ZR facilite le calcul de la composition de gaz dans le circuit. La Figure II-25 montre la circulation du gaz dans une usine ENERGIRON ZR avec les compositions de gaz, les quantités d'élimination et d'ajout de gaz à chaque étape.

Le gaz de réduction entre dans le réacteur riche en H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, une partie de CH<sub>4</sub> est reformée par H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et l'autre partie se décompose en H<sub>2</sub> et carbone. La comparaison entre l'entrée du gaz réducteur et la sortie montre un gain très important en nombre de moles (713 mol/s, 347,4 mol/s de CH<sub>4</sub> transformés). Le gaz sortant de réacteur est soumis aux deux étapes de l'élimination de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (858,8 mol/s de H<sub>2</sub>O et 252,3 mol/s de CO<sub>2</sub>) ensuite subit un ajout de CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> et CO (347,4 mol/s CH<sub>4</sub>, 12 mol/s de H<sub>2</sub> et 45,3 mol/s de CO) pour que le gaz retrouve la composition de départ. Non seulement le gaz naturel peut-il être utilisé, mais aussi le gaz de cokerie et Syngas. L'ajout de H<sub>2</sub> et CO est très faible (0,2% de H<sub>2</sub> et 1% de CO) et on peut le négliger. Enfin, et d'après les résultats il faut 6,3 mol de CH<sub>4</sub> pour produire 1kg de DRI dans une usine ENERGIRON ZR, au lieu de 13,23 mol pour une usine HYL III ou MIDREX [29].

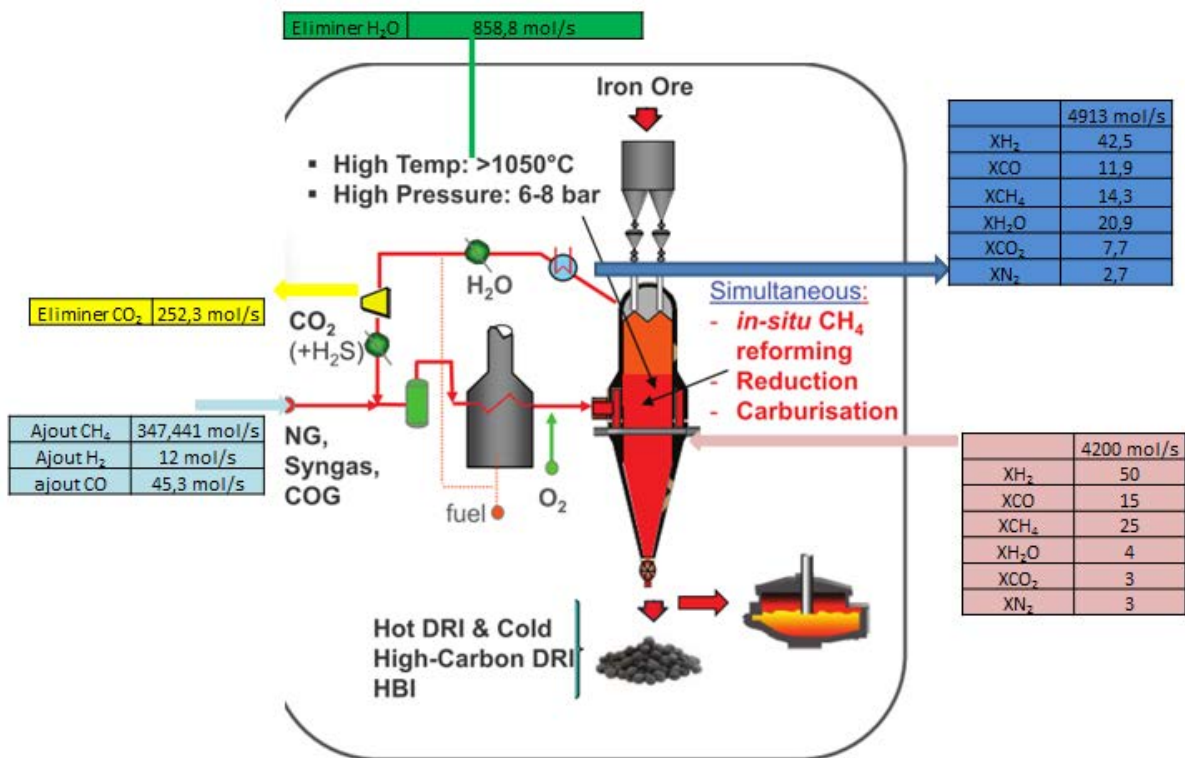


Figure II-25 : la circulation de gaz dans une usine ENERGIRON ZR

## II.5. Conclusion

Dans ce chapitre après avoir introduit les différents procédés actuels de réduction directe et leurs principales caractéristiques, nous avons présentés les modèles mathématiques de la littérature mis au point pour simuler tout ou partie de ces procédés. Ces modèles se distinguent par leur approche géométrique (1D ou 2D, une ou plusieurs zones du four à cuve

décrites), la description de la cinétique des réactions de réduction (modèle type USCM à un, 2 ou 3 fronts, modèles homogènes), la prise en compte d'un ou plusieurs gaz ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO-H}_2$ ,  $\text{CO-H}_2\text{-CH}_4$ ) et du plus ou moins grand nombre de réactions associées, la méthode numérique employée (volumes finis, ou éléments finis), et la validation industrielle ou non des résultats. Pour tenter d'aller plus loin dans une description fidèle des phénomènes thermiques, chimiques et d'écoulement mis en jeu, nous avons développé notre propre modèle, le code REDUCTOR. Le principe, les hypothèses et le contenu de ce modèle ont été présentés en détails, avec les équations et les valeurs des paramètres. REDUCTOR calcule les transferts de matière, d'énergie et de quantité de mouvement dans un four à cuve en trois zones (réduction, transition et refroidissement) en deux dimensions ( $r$ ,  $z$ ) et en régime permanent. Il prend en compte 6 espèces solides ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{C}$  et la gangue inerte), 6 espèces gazeuses ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ), 8 réactions hétérogènes et 2 homogènes. Nous l'avons validé par comparaison à des mesures industrielles pour 3 types de fours (deux MIDREX et un HYL III) et nous avons également simulé le four d'un HYL sans reformeur.

Les simulations mettent en évidence les principales caractéristiques suivantes :

- L'écoulement à l'intérieur du réacteur est calculé, à la fois pour le solide et pour le gaz, ce qui met en évidence différentes zones qui favorisent plus ou moins les réactions de réduction.
- Le champ de température des gaz et des solides montre des variations axiales et surtout radiales dont ne peuvent rendre compte les modèles 1D ou les modèles à une seule zone. La température centrale est beaucoup plus faible à un même niveau horizontal que près de la paroi, ce qui est dû à l'effet endothermique des réactions et à l'écoulement des gaz, avec une partie du gaz de refroidissement qui remonte en la zone de transition et en zone de réduction.
- Les cartes de composition des gaz et des solides reflètent les cinétiques de réduction et de décomposition de méthane définissent des zones caractérisées et interconnectées. La température et des compositions améliorent ou bloquent la réduction et la carburation du produit. En particulier, il a été compris que la composition du gaz de refroidissement (changeant d'un procédé à un autre) est le facteur le plus influent sur les performances du réacteur: température, métallisation et surtout dépôt de carbone.
- La synthèse de l'ensemble des résultats nous a permis de dresser une cartographie du four découpé en huit zones caractérisées par les principaux phénomènes thermique et chimique qui s'y déroulent. C'est un apport pour la compréhension du fonctionnement interne du four à cuve. Les données obtenues, par exemple sur la contribution séparée des différents gaz aux réactions, vont au-delà de celles accessibles expérimentalement.

Ce modèle peut aussi être utile pour choisir le point de consigne optimal de fonctionnement en termes de métallisation, de contenu en carbone, de consommation d'énergie du procédé et de réduction des émissions de  $\text{CO}_2$ . On peut explorer de façon raisonnée l'influence de paramètres opératoires ou géométrique. On peut aussi modéliser divers fours de réduction directe, ce qui aidera à optimiser ou définir un nouveau procédé plus efficace au niveau économique et environnemental. Le chapitre suivant donnera un aperçu de ces possibilités.



### III. EXPLOITATION DU MODELE

Un des intérêts de disposer d'un modèle mathématique est de pouvoir s'en servir pour explorer l'influence des conditions opératoires sur les résultats - on peut aussi le faire sur l'outil industriel, mais avec des risques et des coûts ! - ou celle des caractéristiques géométriques sans construire de nouveau four, ou bien encore pour explorer de nouvelles pistes – réacteurs différents, usine différente ... Ce chapitre aborde ces différents points et tente d'en tirer des enseignements

#### III.1. Calculs paramétriques

Dans cette partie on a étudié :

- L'effet de la géométrie : rayon du four et section d'alimentation du gaz réducteur.
- L'influence du débit de gaz : débit du gaz d'alimentation et débit du gaz qui circule de la zone de refroidissement jusqu'à la zone de transition.
- L'influence de la composition du gaz : le rapport  $H_2/CO$ , l'ajout de  $CH_4$ .
- L'influence des caractéristiques des boulettes comme le diamètre des boulettes.

##### III.1.a. Effet de la géométrie du réacteur

###### III.1.a.1. Rayon du four

Dans cette étude de la géométrie du réacteur, nous avons lié les changements de rayon et de longueur du réacteur de façon à conserver le volume du réacteur constant. On a aussi gardé constant le rayon de sortie du solide au bas de la zone conique du réacteur. L'augmentation du rayon du réacteur rend plus difficile l'extraction du gaz de refroidissement. Nous avons donc considéré que la fraction du gaz de refroidissement qui remonte de la zone de refroidissement à la zone de transition augmentait avec le diamètre du four (12,2% avec un four de rayon 2,5 m, 13,3% pour le four de rayon 2,75 m (référence) et 14,4% pour un four de rayon 3 m). On a laissé les valeurs de tous les autres paramètres égales à celles prises pour la simulation de validation de l'usine de Contreccœur, qui sera notre référence.

La Figure III-1 montre que l'augmentation du rayon du réacteur a une influence sur l'échauffement du réacteur, un réacteur de 3 m de rayon et d'une longueur plus petite n'est pas très bien chauffé comparé aux deux autres réacteurs (réacteur de rayon 2,5 m et réacteur de rayon 2,75 m), la zone centrale est plus grande et la température dans cette zone est plus faible.

Cet effet impacte la métallisation et le dépôt de carbone dans le DRI : avec un réacteur de rayon 3m la métallisation (92,25%) est plus faible que celle observée avec des réacteurs de rayons 2,75 m (93,6%) et 2,5 m (94,5%). L'effet sur le dépôt de carbone va alors le même sens. Avec un réacteur plus étroit, la longueur de réacteur augmente pour conserver le volume, la perte de charge augmente en conséquence. La pression supérieure accélère donc la vitesse de la réaction de décomposition du méthane qui devient plus importante. Du point de vue thermique, le produit DRI sort plus froid avec un réacteur de  $R=3m$  ( $61^\circ C$ ) qu'avec un réacteur de  $R=2,75m$  ( $83^\circ C$ ), ou de  $R=2,5m$  ( $95^\circ C$ ).

Globalement, on peut estimer qu'un réacteur étroit et plus long est préférable.

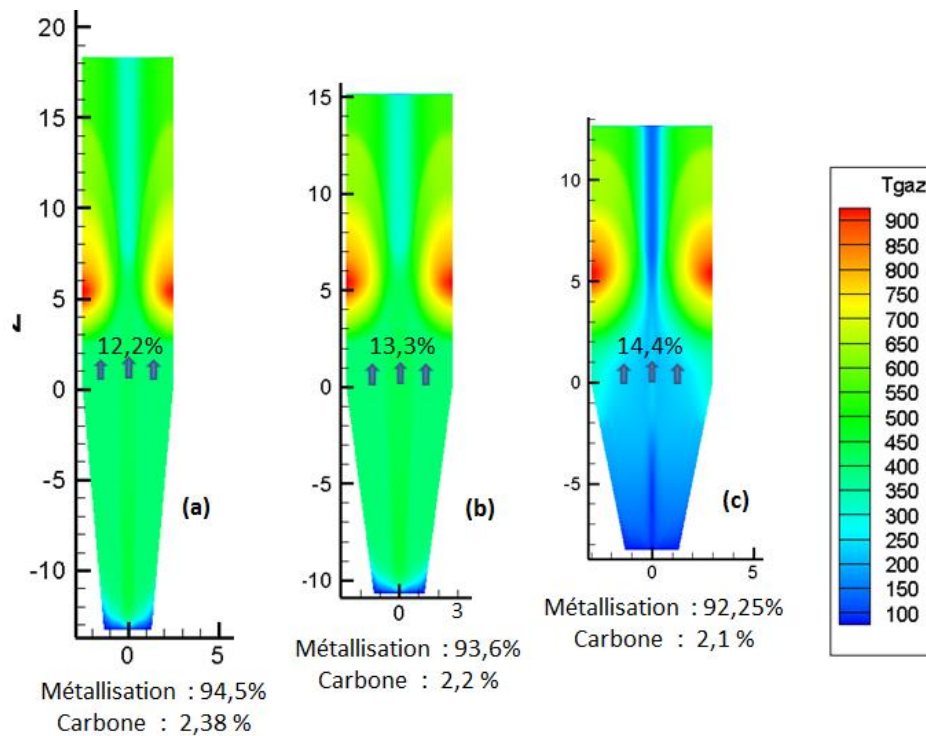


Figure III-1 : Champ de température dans le four en °C (a) rayon 2,5m (b) rayon 2,75m (référence) (c) rayon 3m

### III.1.a.2. Section d'injection du gaz réducteur

L'observation de la zone centrale dans le four nous a fait penser à changer la section de l'injection de gaz pour augmenter la vitesse du gaz à l'entrée et donc diminuer l'effet néfaste de la zone centrale, en poussant plus de gaz de réduction vers le centre du réacteur.

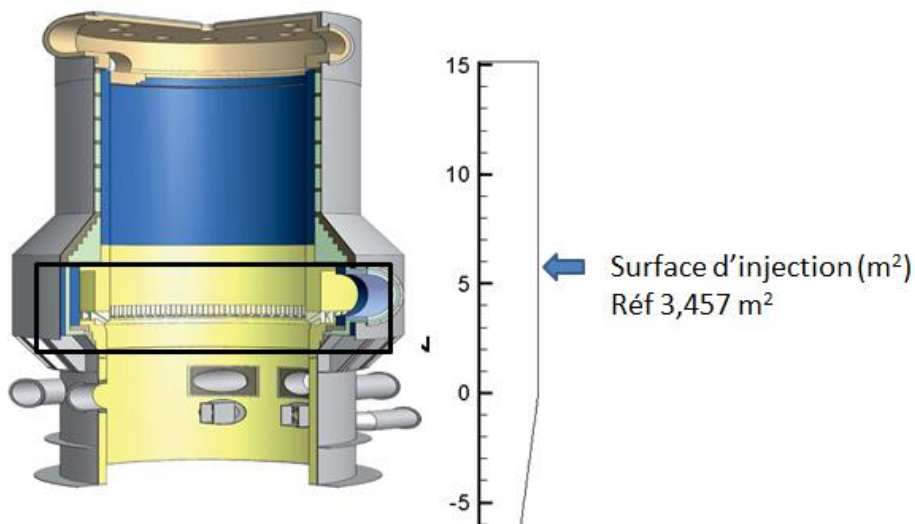


Figure III-2 : L'alimentation du gaz réducteur d'un four MIDREX

Le gaz réducteur arrive dans une chambre annulaire périphérique intégrée au réfractaire. Un ensemble de trous (40 à Contrecoeur) percés dans la paroi intérieure constitue le dispositif d'injection (Figure III-2). La surface totale des injecteurs est de 3,457 m<sup>2</sup>. Dans le modèle



cette surface est une fente annulaire de même surface, de rayon  $R_{four}$  et de hauteur  $H_{injection}$ . Pour les simulations qui suivent, on a réduit la surface d'injection (via la hauteur  $H_{injection}$ ), à débit constant, pour augmenter la vitesse d'injection.

La Figure III-3 montre que la diminution de la section d'injection augmente légèrement la métallisation : une augmentation de métallisation de 0,3 % seulement résulte d'une diminution de la section de 3,5 jusqu'à 1 m<sup>2</sup>. Le dépôt de carbone devient légèrement plus important avec les sections les plus petites car la diminution de section affecte le champ de pression à l'entrée du gaz.

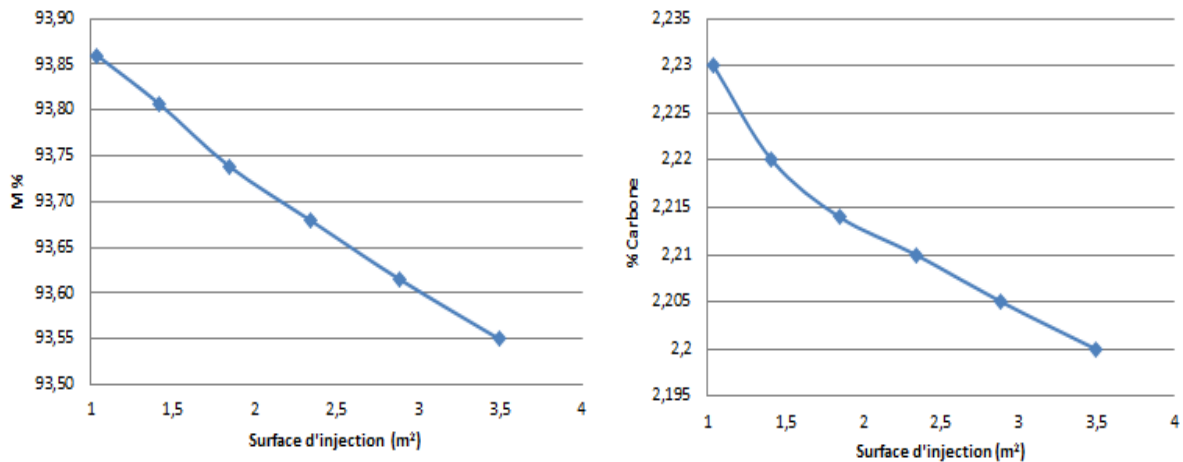


Figure III-3 : Variation de la métallisation et du dépôt de carbone en fonction du diamètre de section (référence : 3,5m<sup>2</sup>)

On constate aussi qu'une diminution de la section d'injection diminue légèrement le débit du gaz qui passe de la zone de refroidissement à la zone de transition (Figure III-4). Les résultats montrent qu'avec la section d'1 m<sup>2</sup>, 12,5 % du gaz continue son chemin alors que 13,9 % le poursuit avec la section de 3,5 m<sup>2</sup>.

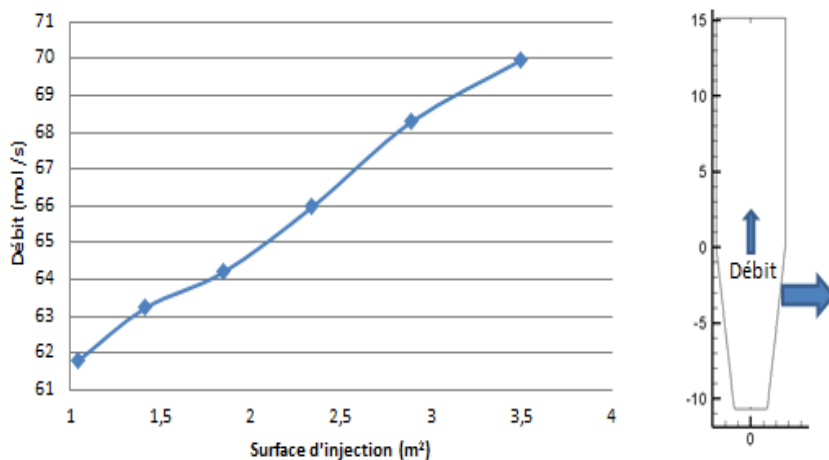


Figure III-4 : Variation du débit de gaz de refroidissement remontant en fonction de la section de l'injection (référence 3,5 m<sup>2</sup>)

Pour confirmer ce dernier résultat, on a recalculé l'écoulement avec le logiciel de mécanique des fluides numérique Fluent.

La modélisation avec Fluent reprend les mêmes conditions de géométrie que celle de Contrecœur, tout en remplaçant le gaz réducteur par de l'air et sans étudier les effets thermiques et chimiques. Les résultats sont présentés sur la Figure III-5 qui montre que le changement de section de  $3,5 \text{ m}^2$  à  $1 \text{ m}^2$  provoque une diminution de 1,4 % du débit de gaz à la sortie de zone de refroidissement, comme calculé par REDUCTOR.

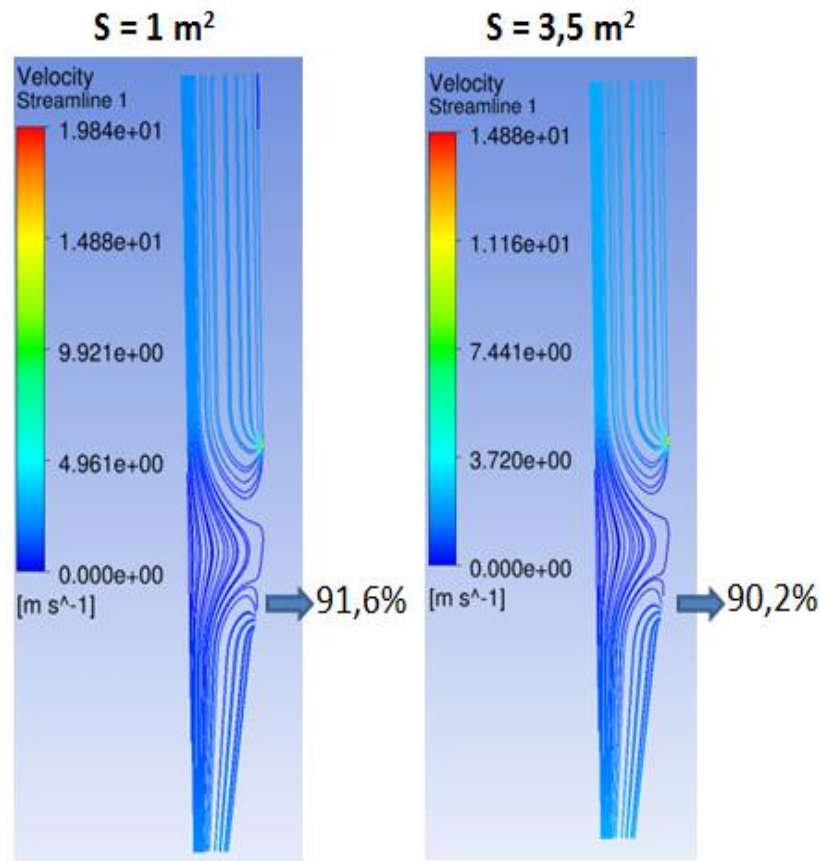


Figure III-5 : Ecoulement d'air dans le réacteur de Contrecœur sans les effets thermiques pour deux sections différentes d'injection, modélisé avec Fluent

La conclusion de cette partie est donc qu'une injection de gaz réducteur par les orifices de plus petit diamètre n'est pas suffisante pour que les gaz de réduction rejoignent la centre du lit. Il vaut mieux jouer sur la pression en sortie du gaz de refroidissement comme nous allons le montrer.

### III.1.b. Influence du débit de gaz

L'influence du débit de gaz de réduction est un paramètre très important à étudier comme on a vu dans la partie précédente. Le gaz de refroidissement qui s'écoule dans la zone de transition a quant à lui une influence directe sur la métallisation et le dépôt de carbone. Dans un premier temps, on a étudié l'influence de la remontée du gaz de refroidissement (gaz1) et ensuite l'influence du débit du gaz de réduction (gaz2) (Figure III-6)

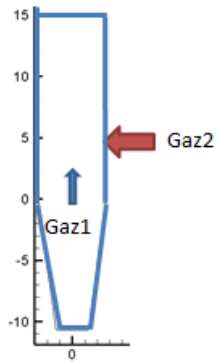


Figure III-6 : les débits de gaz étudiés

### III.1.b.1. Effet de la remontée du gaz de refroidissement dans la zone de transition

Pour illustrer l'influence du débit du gaz de refroidissement qui remonte vers la zone de transition, on a changé la valeur de condition limite imposée sur la pression à la sortie du gaz de refroidissement de façon à obtenir différents débits. Toutes les autres conditions sont maintenues identiques à celles de la simulation de référence. L'usine de Contrecœur nous a indiqué que le débit de Gaz1 pouvait être pris égal à 13% du gaz de refroidissement (67 mol/s, valeur retenue dans la partie de validation du modèle partie II.4).

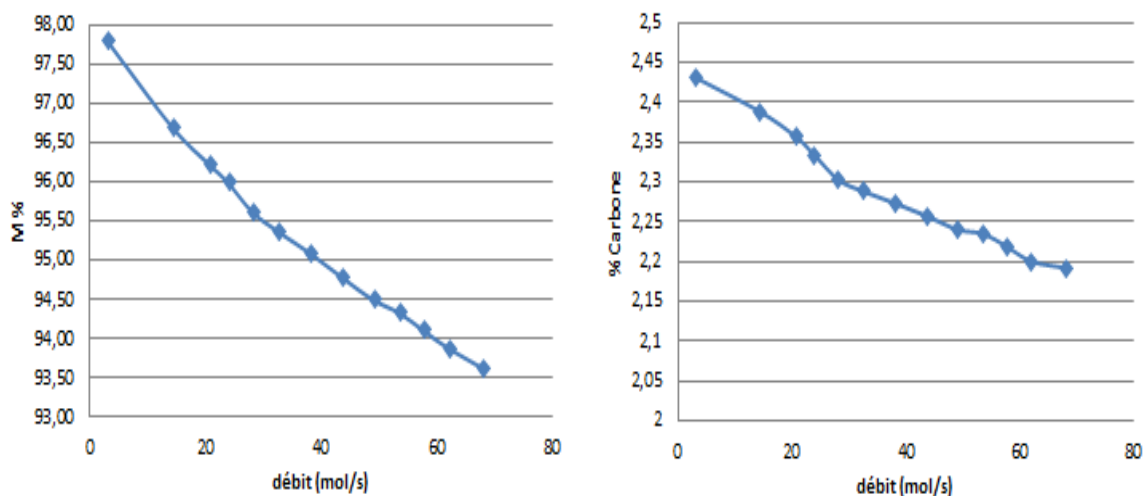


Figure III-7 : Variation de la métallisation et du dépôt de carbone en fonction du débit de Gaz1 (référence : 67 mol/s)

La diminution du débit de Gaz1 induit une réduction de la taille de la zone centrale du réacteur, ce qui favorise le taux de réduction de la wüstite en fer et augmente la zone de dépôt du carbone (Figure III-7). Cet effet est donc bénéfique et à recommander.

### III.1.b.2. Effet du débit du gaz de réduction

On a fait varier le débit du gaz de réduction (Gaz2) de 1900 mol/s jusqu'à 2500 mol/s et à chaque débit on a estimé la pression à la sortie du gaz de refroidissement de façon à maintenir

une fraction de 13 % du gaz de refroidissement qui remonte en zone de transition, toutes les autres conditions restant identiques à celles du cas de référence.

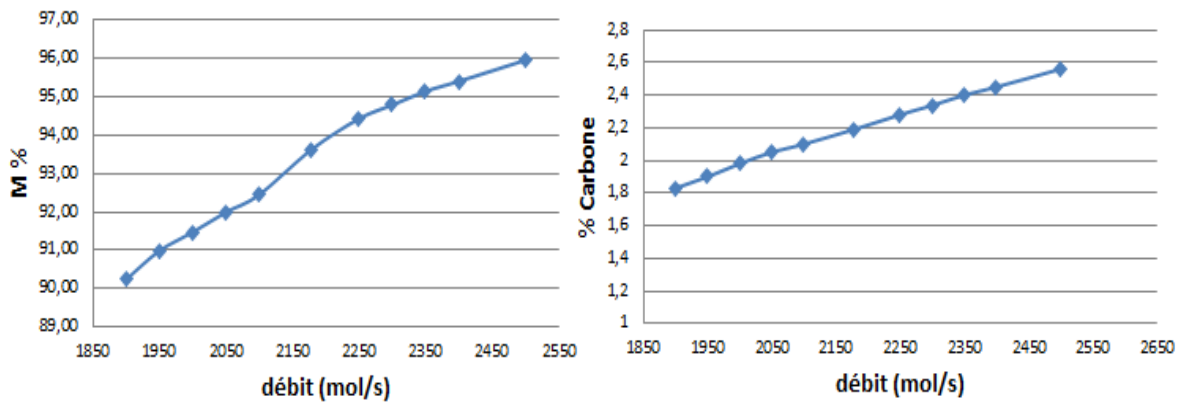


Figure III-8 : Effet du débit du gaz de réduction (référence : 2178 mol/s)

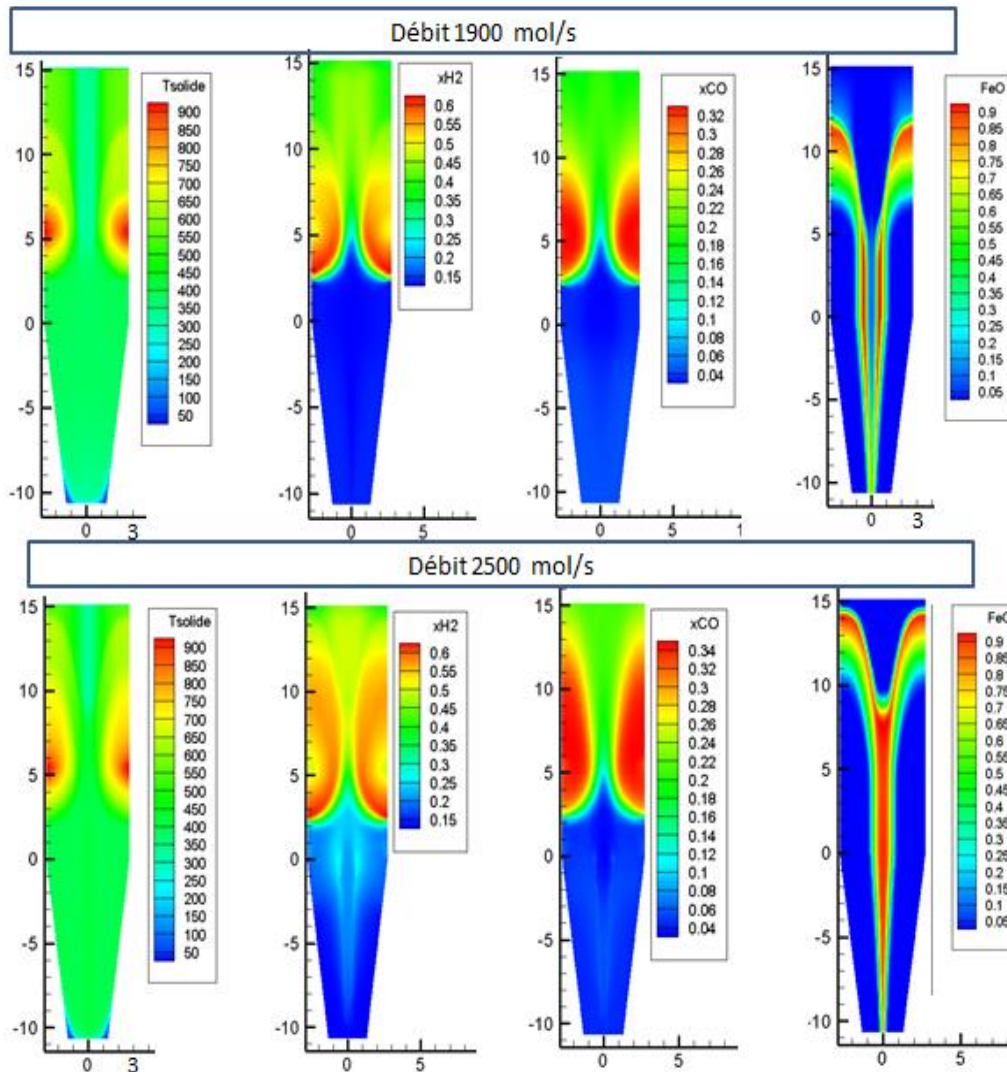


Figure III-9 : Comparaison des champs de température, de la fraction molaire de H<sub>2</sub> et CO et de la fraction massique de FeO entre les débits 1900 mol/s et 2500 mol/s

La Figure III-8 illustre les résultats. L'augmentation de ce débit, qui apporte directement l'hydrogène et le monoxyde de carbone conduit à un gaz plus réducteur et donc une plus grande métallisation. Cela contribue également à une décomposition plus prononcée du méthane et donc à une plus grande teneur en carbone. Une augmentation, par exemple, du débit gazeux de 1900 mol/s à 2500 mol/s conduit à une augmentation du degré de métallisation de 90% à 96% et à une augmentation de la teneur en carbone de 1,83% à 2,56%.

Pour mieux illustrer cet effet, la Figure III-9 compare les champs de température, de composition en H<sub>2</sub> et CO et de fraction massique de wüstite dans le réacteur pour les deux débits 1900 mol/s et 2500 mol/s. Dans la partie externe, la réduction complète d'hématite en fer prend 5 m de hauteur avec un débit de 2500 mol/s contre 8 m avec un débit de 1900 mol/s. L'augmentation du débit de gaz de réduction à composition constante est donc favorable pour augmenter la métallisation et le taux de carbone des DRI.

### III.1.c. Influence de la composition du gaz de réduction

Dans cette partie, nous étudions l'influence de la composition du gaz de réduction (via le rapport H<sub>2</sub>/CO) à différentes températures et l'effet de l'ajout du méthane sur les résultats. La Figure III-10 liste les paramètres qu'on a changés.

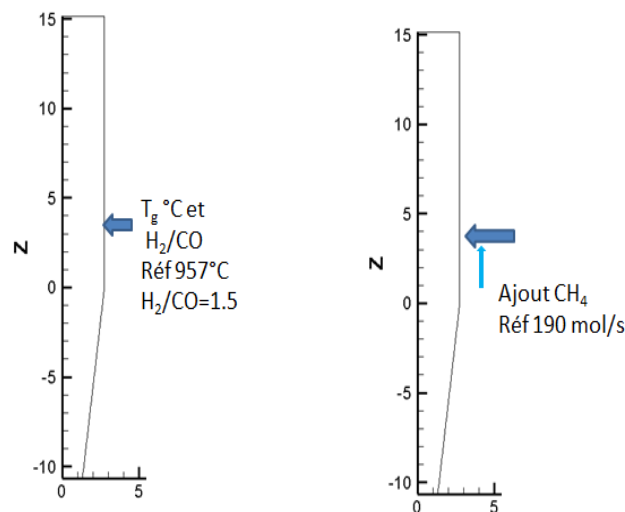


Figure III-10 : Les paramètres étudiés

#### III.1.c.1. Influence du rapport H<sub>2</sub>/CO du gaz de réduction

La Figure III-11 montre l'effet du rapport H<sub>2</sub> / CO sur le degré de métallisation et sur le taux de carbone du DRI. Généralement, ce rapport est compris entre 0,5 et 2,5 (1,5 pour la référence). La diminution de ce rapport du gaz réducteur conduit à une meilleure métallisation. Ce premier résultat appelle immédiatement un commentaire. Ce n'est pas ce qui était observé pour la réduction d'une seule boulette. C'est en fait un effet thermique à l'échelle du réacteur. Nous y reviendrons. La diminution du rapport H<sub>2</sub>/CO signifie également une plus grande teneur en CO et donc plus formation de carbone. Une diminution, par exemple, du rapport H<sub>2</sub> / CO à la température de référence de 2,5 à 0,5 conduit à une augmentation du degré de métallisation de 89,95 à 97,16% et à une augmentation de la teneur en carbone de 1,53 à 4,48%.

**Dans les cas où  $H_2/CO \geq 1$**  : Une augmentation de la température du gaz de réduction entraîne une meilleure réduction et donc plus de métallisation. Une augmentation de la température des gaz, par exemple de 800 °C à 1050 °C avec  $H_2/CO$  du cas de référence (1,5), élève le degré de métallisation de 83,10 à 94,13 %. En ce qui concerne l'effet sur la teneur en carbone, il faut noter que le carbone provient principalement du méthane puis du CO, une plus grande température du gaz favorise la décomposition du méthane et donc entraîne une augmentation de la teneur en carbone. On constate qu'une augmentation de la température des gaz de réduction de 800 à 1050 °C augmente la teneur en carbone de 1,62 à 2,37 %.

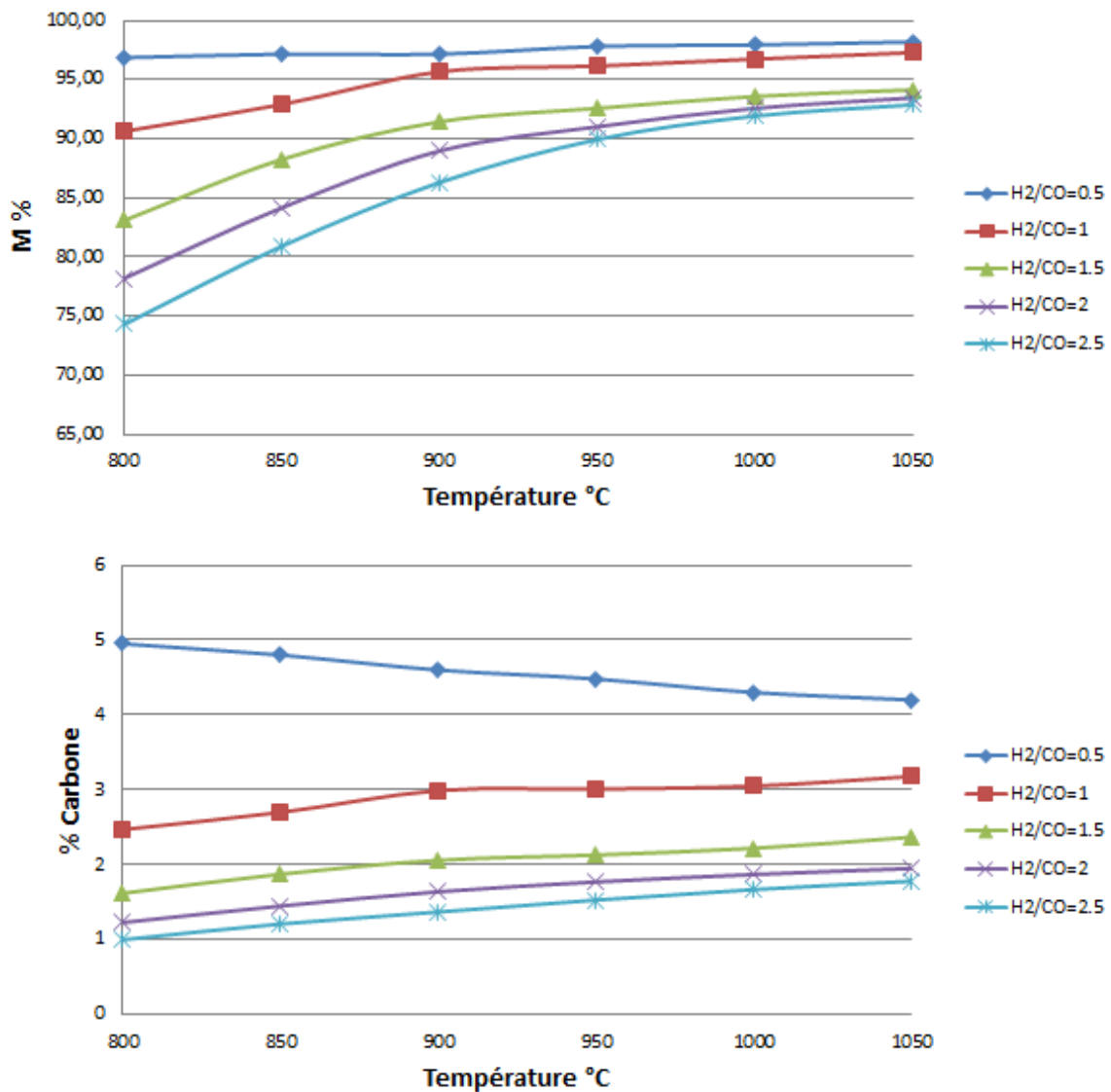


Figure III-11 : L'effet de rapport  $H_2/CO$  sur la métallisation et le dépôt de carbone, pour différentes températures de gaz réducteur (référence :  $H_2/CO=1,5$  et  $T=957^\circ C$ )

**Dans les cas où  $H_2/CO < 1$**  : L'augmentation de la température du gaz de réduction a peu d'influence sur la métallisation. Par contre l'effet sur la teneur en carbone est le contraire de celui observé dans le cas précédent. A ces teneurs élevées de CO, la formation de carbone par la dismutation de CO devient aussi importante que celle à partir de méthane et s'ajoute à elle, en particulier à basse température puisque la réaction tend à s'inverser à haute température

(Boudouard). On constate qu'une augmentation de la température des gaz de réduction de 800 à 1050°C diminue la teneur en carbone de 4,95 à 4,2 %.

L'influence du rapport H<sub>2</sub> / CO est complexe, elle résulte de plusieurs aspects :

- La cinétique de réduction est plus rapide avec H<sub>2</sub> qu'avec CO (ce qui a été montré dans le chapitre I)
- La thermodynamique est plus favorable à faible température avec CO (force motrice supérieure et réaction wüstite-fer exothermique (par CO) contre endothermique (par H<sub>2</sub>). Les autres réactions de réduction sont moins endothermiques (par CO).

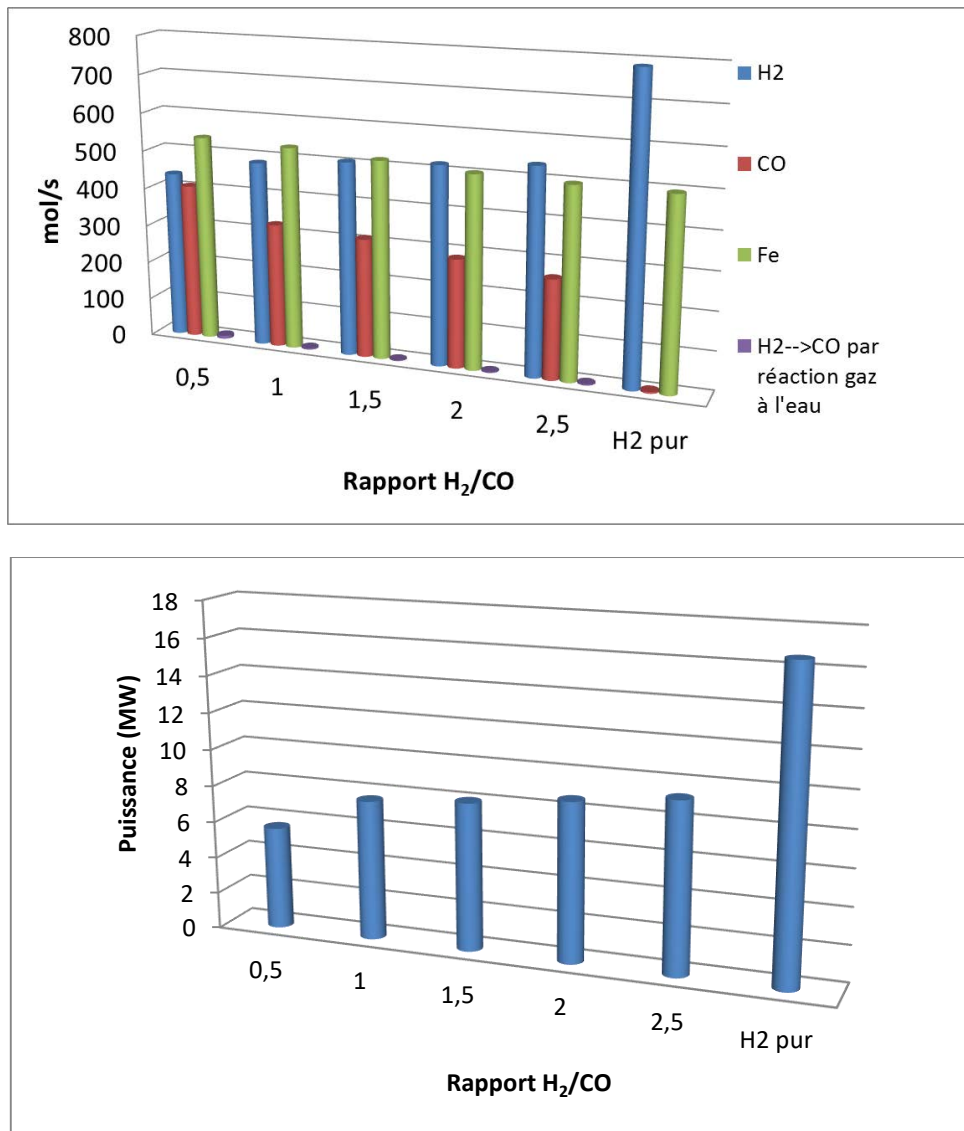


Figure III-12 : Consommation (en mol/s) de CO et H<sub>2</sub> et d'énergie (en MW) pour produire le fer, pour les différents rapports H<sub>2</sub>/CO

La Figure III-12 montre qu'une augmentation de rapport H<sub>2</sub>/CO fait augmenter la consommation de H<sub>2</sub>. Il y a donc davantage de réduction par H<sub>2</sub> et le besoin énergétique augmente aussi : de 5,6 MW avec H<sub>2</sub>/CO=0,5 à 16,57 MW avec H<sub>2</sub> pur.

Remarquons cependant que même avec un rapport  $H_2/CO$  de 0,5, c'est en majorité l'hydrogène qui réduit les oxydes en fer on retrouve là une trace du rôle de la différence de cinétique.

- Effet thermique 2D : comme l'illustre la Figure III-13, la présence de davantage de CO dans le gaz de réduction provoque un échauffement supplémentaire dans le four, ce qui permet d'augmenter la température dans la zone centrale. La wüstite reste dans la zone centrale en raison d'une température inférieure imposée par la fraction de gaz de refroidissement qui s'élève au centre de la zone de réduction. Cette wüstite ne peut être réduite que par CO et, une fois réduite libère de la chaleur et par conséquent ce cas favorise une meilleure réduction de la wüstite que le cas avec plus de  $H_2$  qui ne réduit même pas la totalité de la magnétite.
- D'après la fraction massique de wüstite dans le réacteur montré dans la Figure III-13, c'est bien l'effet thermique qui est globalement déterminant. Même si avec une boulette unique de minerai la vitesse de réduction avec  $H_2$  est plus rapide qu'avec le CO, cela ne se voit pas dans le réacteur : quand le gaz est plus riche en  $H_2$ , la réduction d'hématite prend plus de temps (8m de hauteur avec  $H_2/CO=2,5$  et 4m de hauteur avec  $H_2/CO=0,5$ )

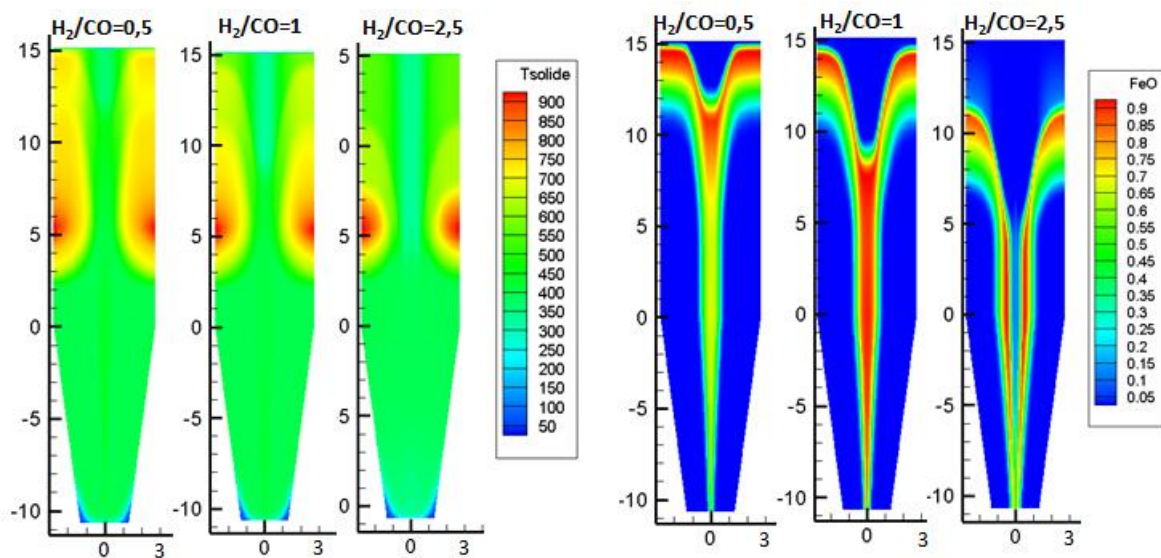


Figure III-13 : L'effet du rapport  $H_2/CO$  sur la zone centrale

### III.1.c.2. Influence de l'ajout de méthane dans le gaz de réduction

La Figure III-14 montre l'influence d'un ajout de méthane sur la métallisation et le dépôt de carbone. L'effet de l'ajout de  $CH_4$  est complexe car il faut considérer à la fois l'effet thermique, le débit et la composition du gaz. Ce qui engendre que la métallisation varie de façon non monotone avec l'augmentation de l'ajout du  $CH_4$ . Une augmentation de l'ajout de  $CH_4$  de 30 à 60 mol/s augmente la métallisation de 94,36 à 95,24 % alors que la métallisation diminue de 95,34 à 93,9 % avec une augmentation de 60 à 190 mol/s. Par la diminution de l'ajout de  $CH_4$ , la teneur en carbone diminue en raison de la moindre décomposition du méthane. Par exemple, une diminution de 190 mol/s à 30 mol/s réduit le teneur en carbone de 2,18 à 0,63%.



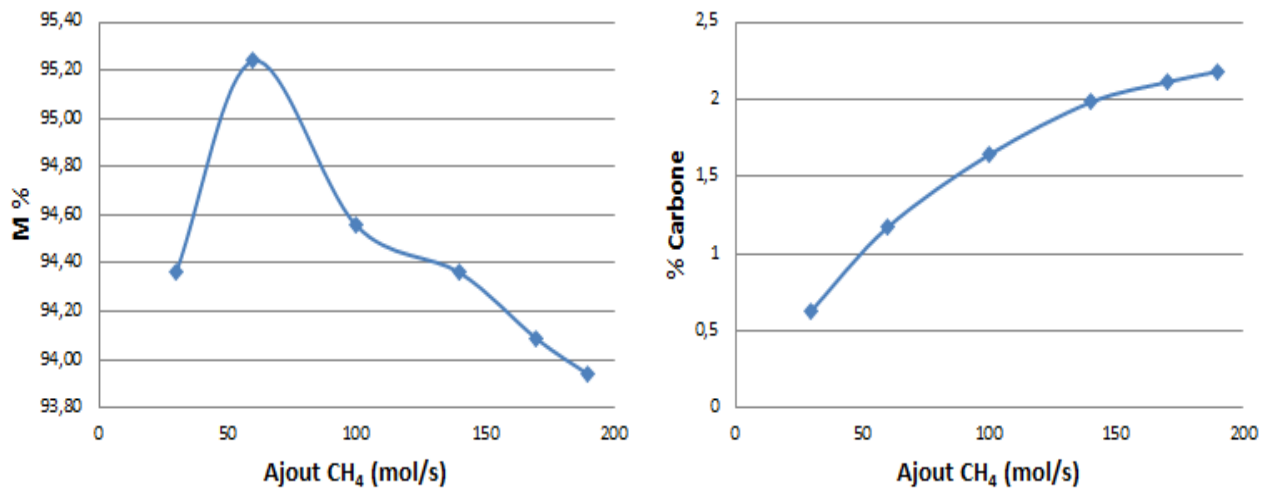


Figure III-14 : Influence de l'ajout de CH<sub>4</sub> (référence : 190 mol/s) sur la métallisation et la teneur en carbone

Pour mieux analyser les différents effets, on montre le champ de température et la fraction massique de wüstite dans le four dans quatre conditions différentes sur la Figure III-15.

- **L'effet sur la richesse du gaz en H<sub>2</sub> et CO** : avec un ajout de CH<sub>4</sub> de 30 mol/s on voit que le four est bien chauffé, le reformage (endothermique) de méthane est faible ce qui maintient une température élevée. On note que la réduction de la wüstite en fer ne commence qu'après 7 mètres de hauteur. La température dont on dispose est suffisante pour la réaction de réduction mais la richesse du gaz en H<sub>2</sub> et CO est limitée. En fait, l'importance de l'ajout de méthane ne concerne pas seulement le dépôt de carbone mais aussi le reformage qui augmente la teneur de H<sub>2</sub> et CO dans le gaz de réduction.
- **L'effet sur le débit** : l'ajout du CH<sub>4</sub> augmente le débit du gaz de réduction même en absence de reformage ce qui aide à augmenter la réduction comme on a vu dans la partie III.1.b.2.
- **L'effet thermique** : la réaction de reformage du méthane par H<sub>2</sub>O est endothermique ce qui joue un rôle sur la diminution de la température du gaz de réduction. Les changements axiaux des profils de température n'impactent pas la métallisation, mais il n'en est pas le même avec les changements radiaux. Avec l'ajout de CH<sub>4</sub> la zone centrale augmente, ce qui provoque une diminution de la métallisation pour un ajout de plus de 60 mol/s.

Grâce à cette analyse, on peut interpréter les résultats de l'influence de l'ajout de méthane dans le gaz de réduction :

- Avec un ajout de CH<sub>4</sub> inférieur à 60 mol/s : l'effet sur la richesse du gaz en H<sub>2</sub> et CO qui augmente avec le débit est plus grand que l'effet thermique, ce qui fait que l'ajout de CH<sub>4</sub> augmente la métallisation.
- Avec un ajout de CH<sub>4</sub> supérieur à 60 mol/s : l'effet thermique est plus grand que les autres effets et de ce fait l'augmentation de l'ajout de CH<sub>4</sub> diminue la métallisation.

Pour éliminer cet effet, on peut augmenter la température du gaz de réduction à l'entrée pour augmenter la métallisation ainsi que le dépôt de carbone.

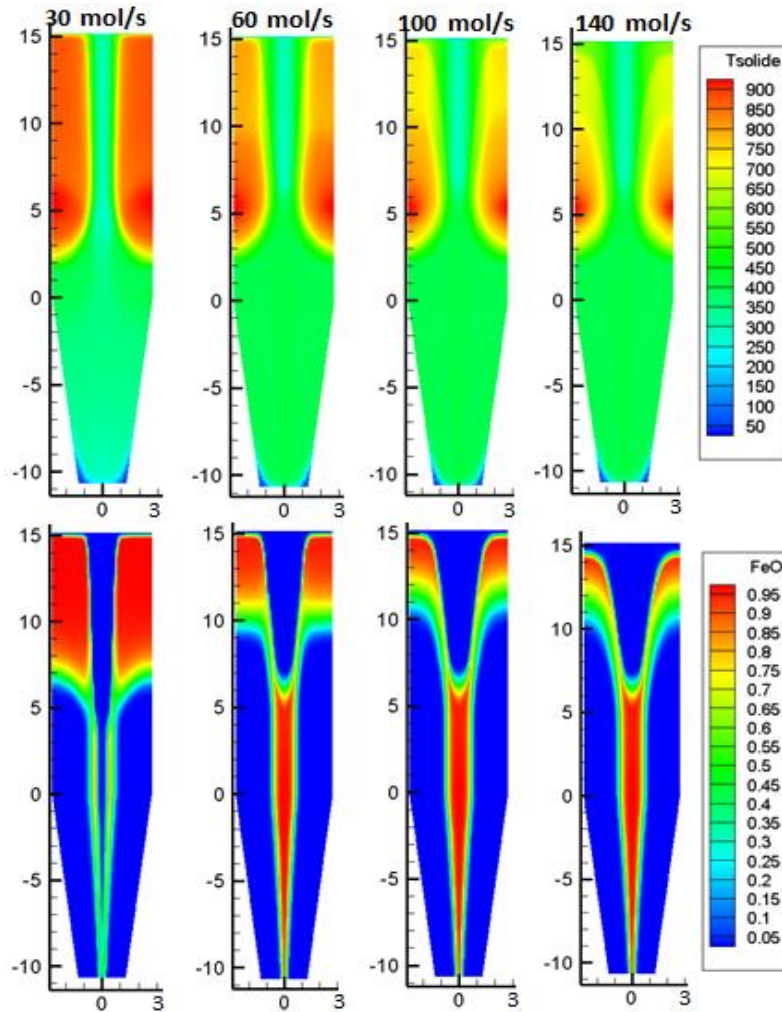


Figure III-15 : Effet de l'ajout de  $CH_4$  sur les cartes de température et de composition

### III.1.d. Influence du diamètre des boulettes du minerai de fer

La taille et les caractéristiques des boulettes utilisées commercialement dans les procédés industriels varient en fonction du producteur. La taille varie entre 5 et 20mm. Du point de vue de la cinétique de réduction d'une seule boulette, déjà étudiée avec le modèle d'une boulette unique au chapitre I, lorsque la taille de la boulette augmente, le temps de conversion complète s'allonge. Dans cette partie on va étudier l'effet de la taille des boulettes au niveau du procédé. Nous n'avons pas étudié l'effet de la distribution granulométrique, simplement de la taille moyenne.

L'effet du diamètre des boulettes sur la métallisation et la teneur en carbone est illustré par la Figure III-16, qui montre que lorsque la taille des boulettes augmente la métallisation et le teneur de carbone diminuent.

Dans le modèle REDUCTOR, le diamètre des boulettes intervient, outre dans le sous-modèle cinétique, dans les calculs de la perte de charge, du transfert thermique gaz-solide, de la conductivité effective du lit.

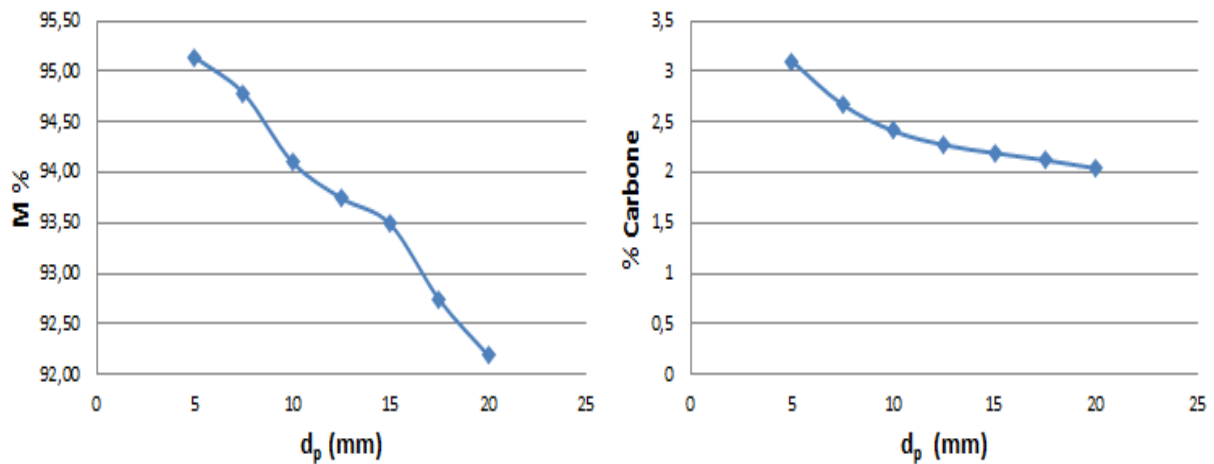


Figure III-16 : Influence du diamètre des boulettes

La Figure III-17 montre qu'une diminution de la taille des boulettes augmente la pression à l'intérieur de réacteur, ce qui influence les vitesses de réaction chimique. La décomposition de carbone devient plus importante donc un dépôt de carbone plus important est généré.

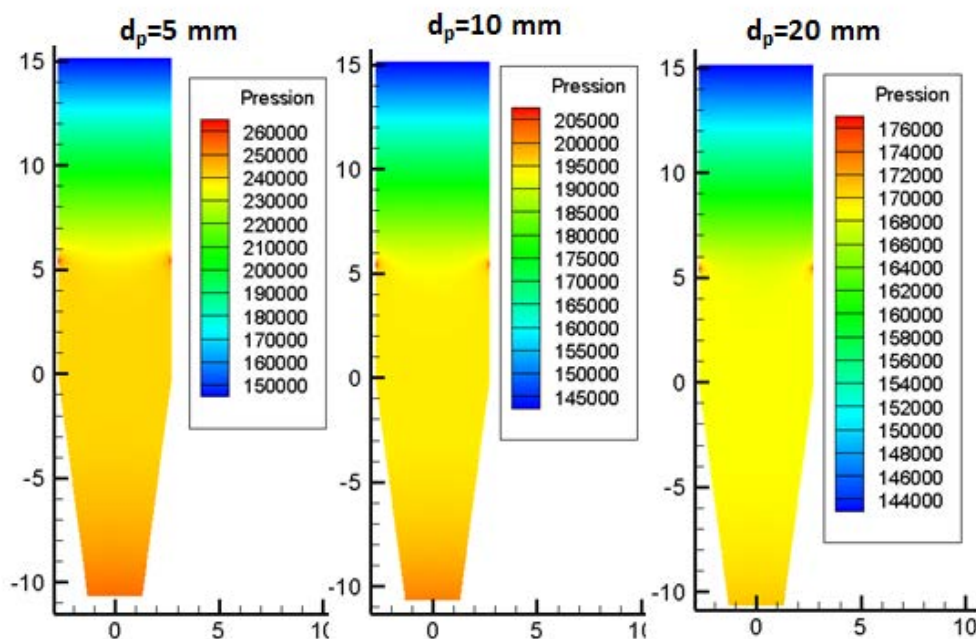


Figure III-17 : Effet du diamètre des boulettes sur le champ de pression en Pa

Les transferts thermiques dépendent du diamètre des boulettes et de la pression dans le réacteur. La Figure III-18 montre qu'avec des boulettes de grande taille ( $d_p = 20$  mm) la diffusion de chaleur est faible, ce qui entraîne des gradients radiaux plus forts et une température au centre du réacteur plus basse.

Globalement, on retrouve le résultat suggéré par Wagner [2] et Ranzani da Costa [3] : il y aurait un réel intérêt industriel à utiliser des boulettes de plus petit diamètre.

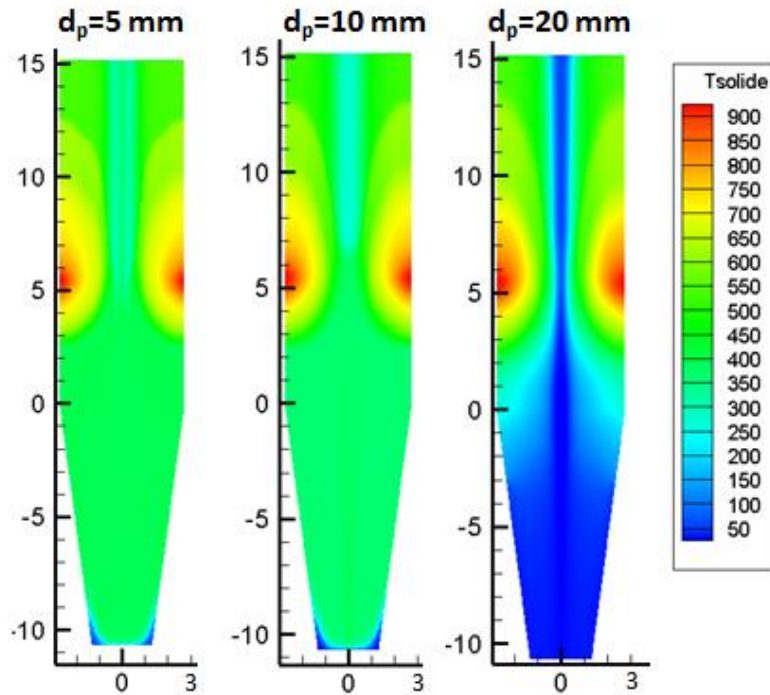


Figure III-18 : Effet de diamètre des boulettes sur le champ de température en °C

### III.1.e. Conclusion sur l'étude paramétrique

Les effets des paramètres du procédé étudiés sur le degré de métallisation et la teneur en carbone sont récapitulés ci-dessous

- L'augmentation de la taille du réacteur diminue la métallisation et le dépôt de carbone.
- Le changement de la section des orifices d'injection du gaz de réduction a un effet assez négligeable.
- L'augmentation du débit du gaz de réduction, de la température, ainsi que l'ajout de  $\text{CH}_4 < 60 \text{ mol/s}$  augmentent la métallisation et le dépôt de carbone.
- L'augmentation du rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$ , l'ajout de  $\text{CH}_4 > 60 \text{ mol/s}$ , l'augmentation de la taille des boulettes, et du débit de gaz de refroidissement qui passe vers la zone de transition diminuent la métallisation et le dépôt de carbone.

Les résultats de cette analyse de sensibilité peuvent être utiles dans d'autres études d'optimisation de l'usine. Par exemple, pour réduire les émissions de  $\text{CO}_2$ , plutôt que d'utiliser un gaz très riche en  $\text{H}_2$ , il est préférable de diminuer l'effet des réactions endothermiques, comme la réaction de reformage du méthane ; on peut par exemple utiliser un minimum de méthane à l'entrée du gaz de réduction, mais il y aura moins de dépôt de carbone dans le DRI. Ainsi, étant donné le haut degré de couplage des phénomènes thermiques et chimiques, le rôle des différents paramètres peut changer en fonction des objectifs. Il faut surtout choisir les paramètres qui rendent possible l'optimisation au niveau de la réduction, des émissions de  $\text{CO}_2$  et des économies d'énergie.

## III.2. Modélisation et simulation du reformeur

### III.2.a. Objectifs

Dans une usine de réduction directe de type MIDREX, du gaz naturel est utilisé pour produire le gaz de réduction dans une unité de reformage. Le reformeur de MIDREX est un grand four à la base duquel est placée une série de brûleurs répartis sur la surface. Entre ces brûleurs sont disposées des rangées de tubes verticaux (Figure III-19). C'est dans ces tubes, garnis de catalyseur sauf dans leur partie basse, que s'opère la réaction de reformage. Le catalyseur est normalement du nickel dispersé sur un support en alumine ou en magnésie,

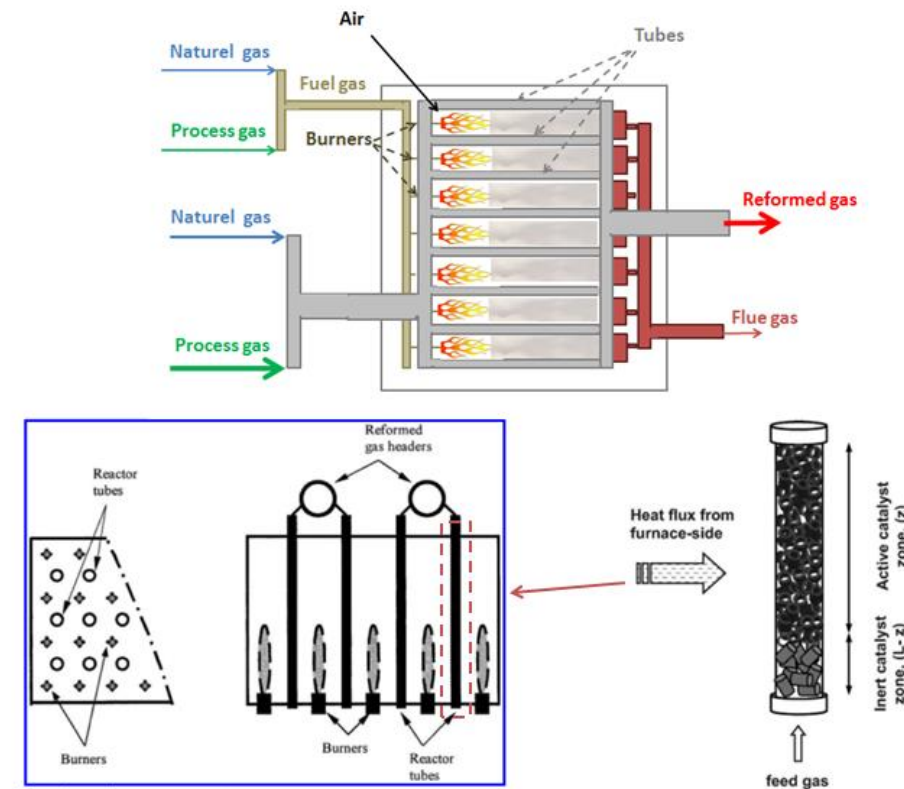


Figure III-19 : Arrangement des tubes, des brûleurs et des catalyseurs dans un reformeur MIDREX

Pour produire du gaz de réduction de manière efficace et bien intégrée à l'usine, le circuit gazeux d'une usine MIDREX est complexe (cf. Figure II-1). Le gaz de tête du four à cuve contenant ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ ) est recyclé et une partie de l'eau est condensée. Les brûleurs fournissent la chaleur requise pour les réactions de reformage très endothermiques. La taille des reformeurs ainsi que ses performances sont très importantes pour l'usine. En effet, la production de gaz réducteur est généralement un goulot d'étranglement vis-à-vis d'une augmentation de la capacité dans les installations de réduction directe.

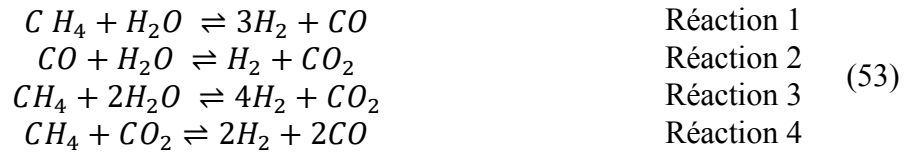
Une modélisation appropriée du reformeur nous aidera à déterminer comment il répond à certains changements de paramètres. L'autre but poursuivi en entreprenant la modélisation du reformeur dans le cadre de ce travail est de tenir compte du bouclage de la circulation des gaz dans l'usine de réduction directe. On a donc codé le modèle de reformeur en Fortran 90 pour pouvoir le coupler avec le modèle REDUCTOR.

### III.2.b. Principe du modèle

Pour la modélisation du reformeur, afin de gagner du temps et parce qu'un travail directement adaptable avait été publié, nous nous sommes entièrement appuyés sur les travaux de [70–72] dont nous avons repris le modèle, que nous avons codé.

Le principe de cette modélisation est de distinguer deux parties Figure III-20:

- Le tube de reformage, avec son garnissage de catalyseur, dans lequel circule le gaz en cours de reformage. On y résout les équations des bilans matières, du bilan thermique et de l'écoulement en 1D. On tient compte des réactions suivantes :



avec leur cinétiques.

- Le côté four, avec sa flamme de combustion. On suppose une combustion complète des différents combustibles, une hauteur et une forme de flamme. La chaleur dégagée est transmise par rayonnement (modèle à 2 flux) à la paroi extérieure des tubes.

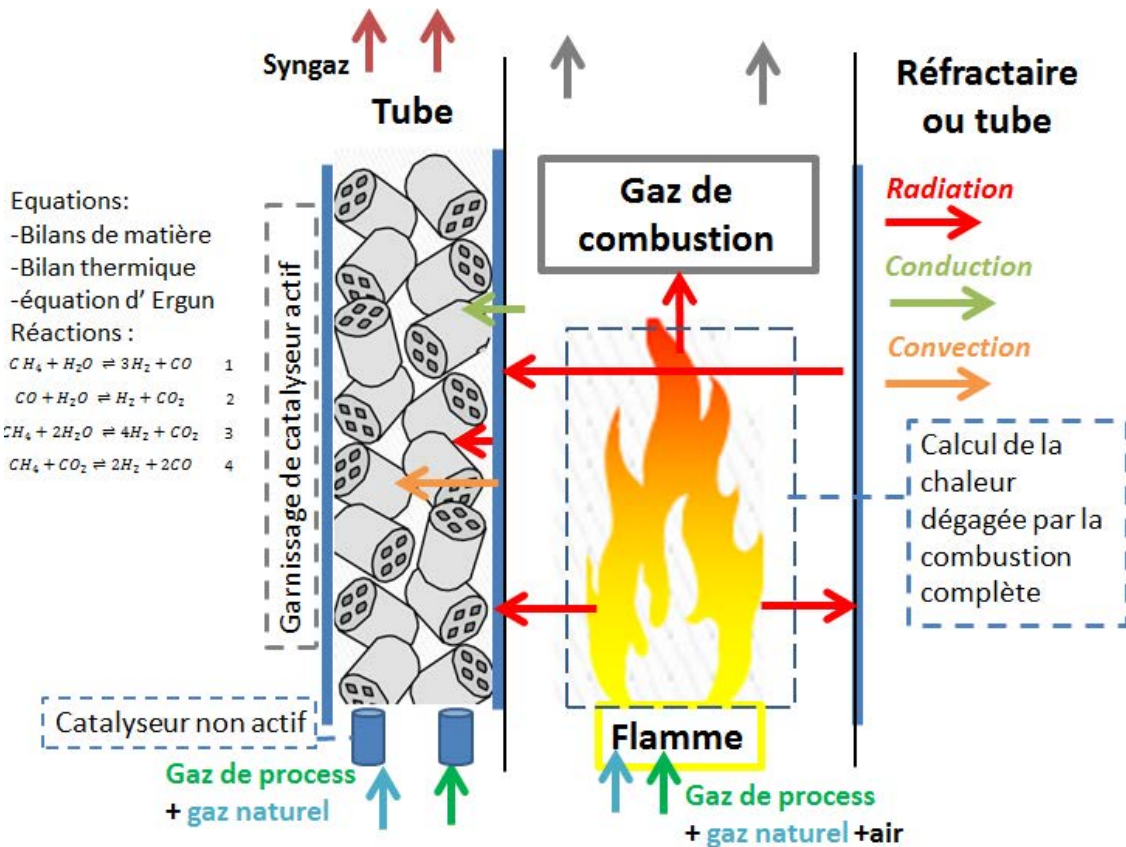


Figure III-20 : Le problème modélisé

Pour ne pas alourdir cette section du manuscrit, tous les détails du modèle ont été placés en Annexe B.

### III.2.c. Donnée de simulation

Les données descriptions de l'installation utilisées pour nos simulations sont listées dans le Tableau III-1

Tableau III-1 Les caractéristiques du reformeur pour les simulations

Nombre des tubes	521
Nombres des brûleurs	202
Diamètres des tubes intérieurs (m)	0,2
Diamètres des tubes extérieurs (m)	0,224
Longueur chauffée des tubes de reformage (m)	7,9
Conductivité de tube $W m^{-1} K^{-1}$	$10,738+0.0242T_i [73]$
Emissivité des tubes	0,95
Hauteur de catalyseur non actif (m)	0,8
Hauteur de catalyseur actif (m)	7,1
Masse volumique de catalyseur $kg m^{-3}$	250
Diamètre équivalent des catalyseurs (m)	0,0038
Longueur de la flamme (m)	4
Pas d'espace pour l'intégration, (m)	0,019
Critère de convergence	$10^{-6}$

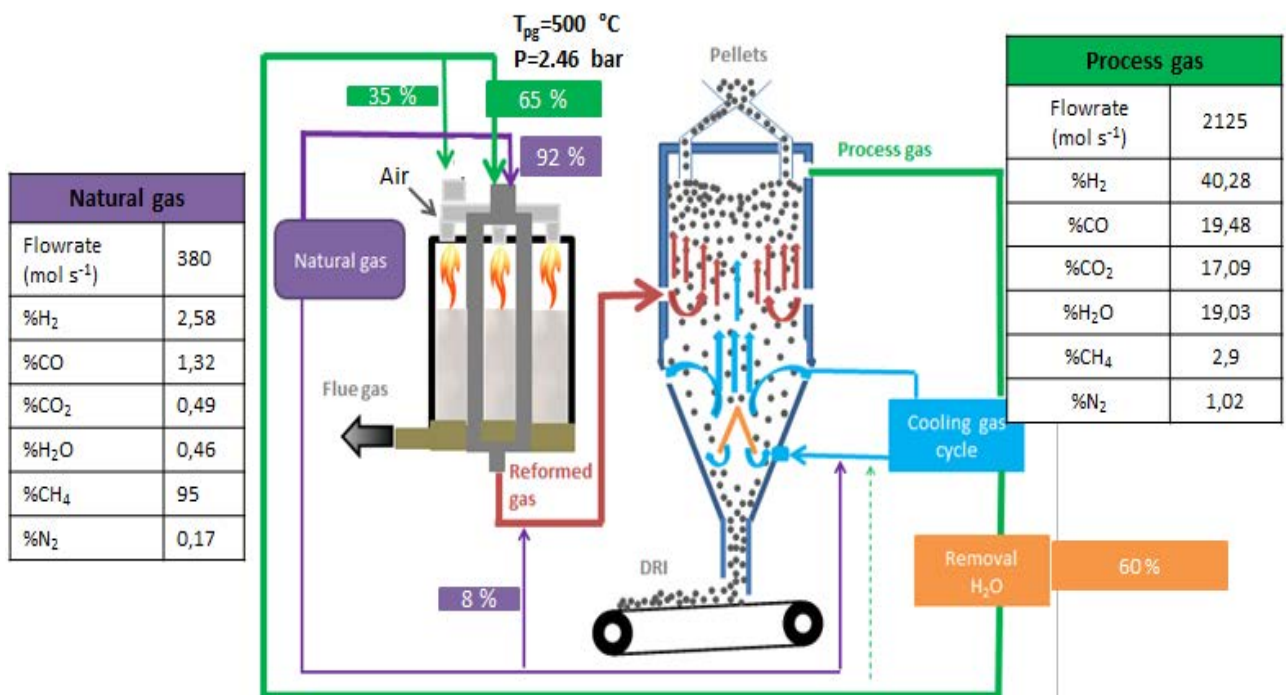


Figure III-21 : Les paramètres de fonctionnement du reformeur de l'usine MIDREX de Contrecoeur

Les simulations ont été réalisées à l'aide des paramètres de fonctionnement du reformeur présentés dans la Figure III-21, correspondent au cas de l'usine de Contrecœur.

### III.2.d. Résultats et discussion

Comme pour le modèle du four à cuve, nous commençons par une comparaison entre les résultats du modèle de reformeur et des données d'usine correspondantes. Les données disponibles de l'usine sont la température, le débit et la composition des gaz à l'entrée des gaz réducteurs.

Tableau III-2 Comparaison entre les données de l'usine et les résultats du modèle à l'entrée du gaz réducteur

	Modèle	Usine
H <sub>2</sub> (vol%)	49,32	49,66
CO (vol%)	33,15	32,71
CO <sub>2</sub> (vol%)	3,05	2,44
H <sub>2</sub> O (vol%)	4,87	4,28
CH <sub>4</sub> (vol%)	8,83	8,91
N <sub>2</sub> (vol%)	0,79	1,76
débit (mol s <sup>-1</sup> )	2190	2178
T °C	922 sans O <sub>2</sub>	958 avec O <sub>2</sub>

La température du gaz mesurée l'est après ajout d'un peu d'O<sub>2</sub> destiné à augmenter sa température avant l'injection dans le four à cuve, c'est ce qui explique la différence entre les deux valeurs. En ce qui concerne la composition et le débit, on constate qu'il y a un bon accord.

La simulation peut calculer les variations de température des gaz de procédé (les gaz en cours de reformage) en fonction de la longueur le long du tube (Figure III-22). La température du gaz de procédé  $T_{pg}$  s'élève rapidement dès l'entrée dans le tube. À une température de 500 °C (température d'entrée dans le tube), les réactions de reformage ne peuvent pas se dérouler, le taux de réaction de reformage sera négatif dans les conditions d'alimentation. Dans un reformeur MIDREX classique, on utilise une couche de catalyseur non active en bas des tubes (ici sur 80 cm), puis on charge le lit de catalyseur actif sur le dessus. Cet arrangement amène le gaz d'alimentation à la température requise à laquelle les réactions de reformage peuvent se dérouler. Lorsque le gaz d'alimentation passe sur le lit de catalyseur non actif, tout le transfert de chaleur du four vers le tube est utilisé pour préchauffer le gaz de procédé et les réactions de reformage ne se déroulent pas. Ensuite, dans la zone de catalyseur actif, une grande partie de la chaleur transférée du four fournira la chaleur requise pour les réactions endothermiques de reformage, de sorte que la température du gaz de traitement augmente plus lentement que dans la zone non active. Un tel agencement de chargement du catalyseur n'est pas le seul moyen d'augmenter la température des gaz d'alimentation. Dans certaines usines MIDREX, l'unité de récupération de chaleur (récupérateur) est modifiée pour avoir une efficacité supérieure et peut alors préchauffer l'alimentation à plus de 500 °C.



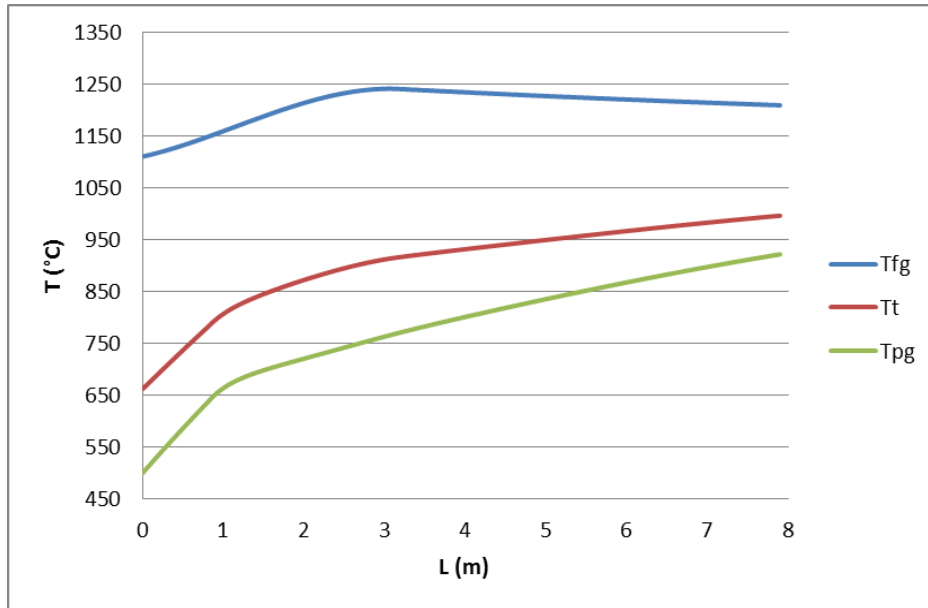


Figure III-22 : Profils de température dans le reformeur : température du gaz de procédé  $T_{pg}$ , température du gaz de combustion  $T_{fg}$  et température de la paroi extérieure du tube  $T_t$

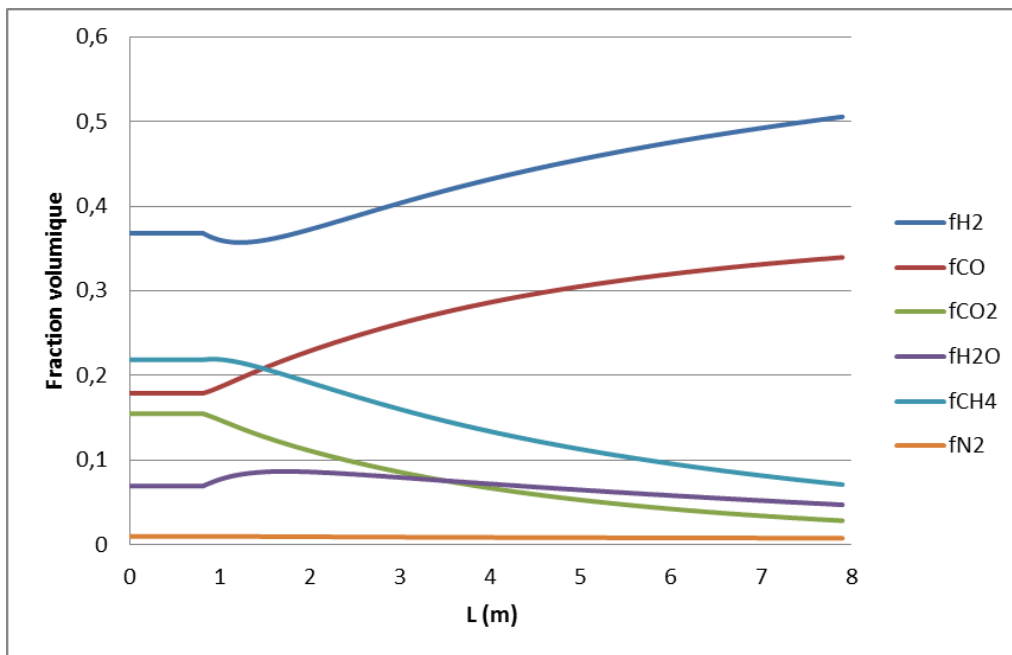


Figure III-23 : Les fractions molaires de la composition du gaz dans les tubes de reformeur

La Figure III-22 montre aussi les températures du gaz de combustion et la température extérieure du tube. La variation de la température du gaz de combustion prend une forme parabolique qui vient de la forme de la distribution de la chaleur de flamme sur les 4 m de sa longueur. La température de la paroi du tube est un paramètre important dans la conception et l'exploitation des reformeurs à vapeur. Le matériau du tube est exposé à un environnement thermique extrême. Des températures trop élevées dans la paroi du tube, et donc dans le tube, entraînent une augmentation de la teneur en carbone sur le catalyseur et une perte d'activité catalytique voire une rupture potentielle du catalyseur, ce qui provoque une chute de la pression et donc un faible écoulement. Les deux conduisent à une diminution de la vitesse de

réaction locale de reformage. Une règle commune est qu'une augmentation de la température de la paroi du tube de 20 ° C trop élevée diminue de plus de 50% la durée de vie de ce tube, soit de 10 ans à moins de 5 années [74] .

La Figure III-23 montre les fractions molaires de gaz dans les tubes de reformeur. Le gaz sortant du reformeur contient une petite fraction de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, contre une grande fraction en H<sub>2</sub> et CO et une fraction de N<sub>2</sub> qui ne change pas.

### III.2.e. Couplage entre le modèle de reformeur et REDUCTOR

Dans cette section, nous présentons le couplage des modèles mathématiques pour l'unité de reformage et l'unité de réduction. La stratégie de solution est montrée sur la Figure III-24 On s'est basé sur les données industrielles de l'usine de Contrecœur pour atteindre une pré-convergence à 0,01 ensuite on a appelé le modèle de reformeur (boucle avec un critère de convergence à 10<sup>-6</sup>) dans la boucle de calcul de REDUCTOR.

Les conditions aux limites en entrée des gaz réducteur dans le four à cuve sont fournies par les résultats du modèle de reformeur, et les conditions aux limites en entrée du reformeur sont basées sur le résultat de REDUCTOR. Dans ce système simplifié, toutes les parties de l'usine ne sont pas modélisées. Il a fallu se fixer des données intermédiaires : la fraction d'eau du gaz de tête condensée (60%) et la température d'entrée des gaz de process dans le reformeur (500°C) (cf. Figure III-21)

Le calcul avec le couplage demande beaucoup de temps pour atteindre la convergence: dans ce cas le calcul de couplage a pris 18 jours alors qu'il a seulement duré 4 jours sans le couplage (temps de calcul sur le cluster de calcul de l'IJL).

La Figure III-25 montre les résultats obtenus suite au couplage entre les deux modèles. On observe que le résultat avec le couplage est proche de la prédiction réalisée sans tenir compte du couplage. Le couplage dans ces conditions n'a pas d'effet car on utilisait déjà les bonnes conditions opératoires. L'intérêt de ce couplage se révélerait dans des configurations de recirculation des gaz différentes, par exemple en modifiant les pourcentages de répartition, considérés.

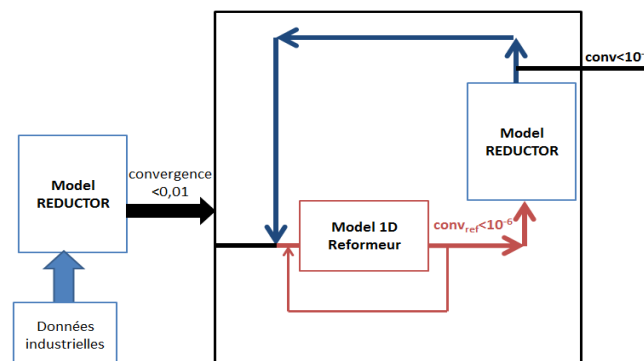


Figure III-24 : Stratégie de résolution numérique du couplage des deux modèles

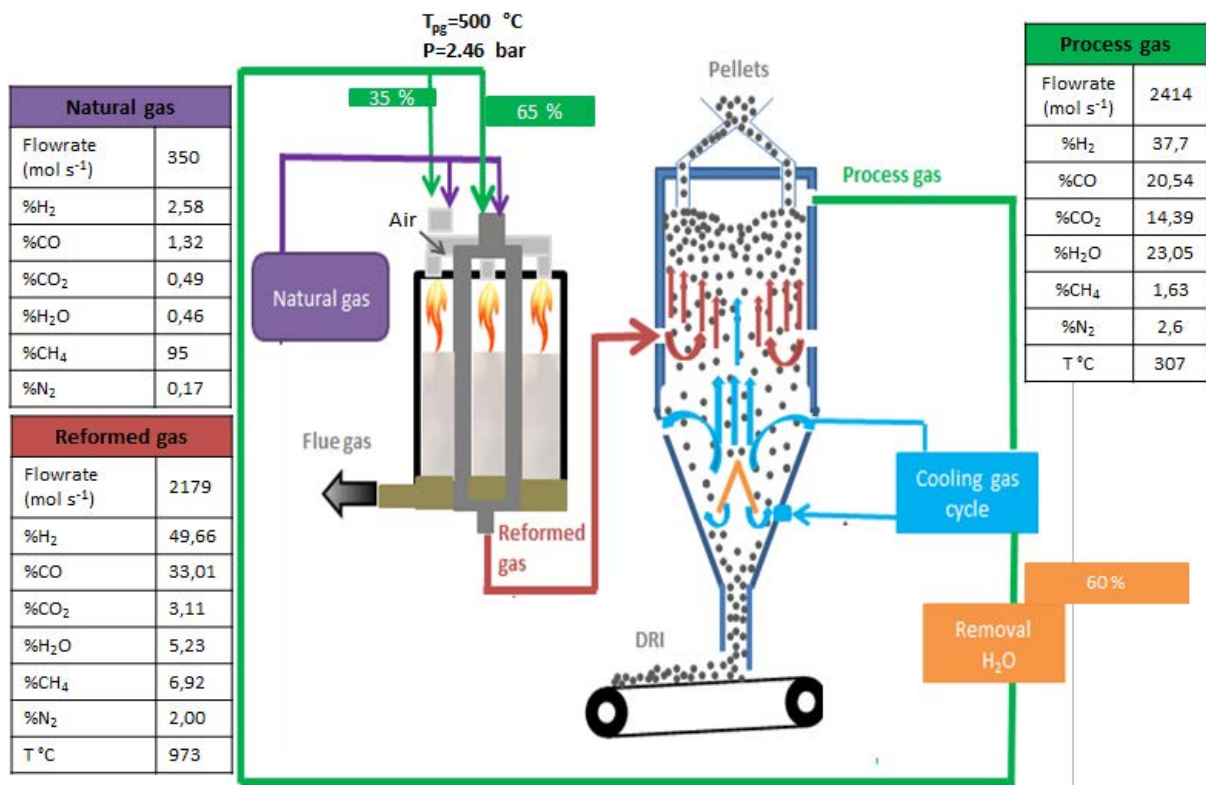


Figure III-25 : Résultat de couplage entre les deux modèles

### III.2.f. Conclusion sur la partie reformeur

La modélisation et la simulation d'un reformeur de production de gaz de réduction pour une installation de réduction directe ont été présentées. Le modèle distingue les parties tubes (reformage) et four (chauffage). Concernant le tube, un modèle unidimensionnel avec une expression de la cinétique des réactions est décrivant aussi la thermique interne a été utilisé. Concernant le four, un modèle de rayonnement à deux flux a été sélectionné. Un algorithme itératif, incluant un couplage des deux parties via la paroi du tube, a été utilisé pour la solution. Un bon accord entre les données disponibles fournies par l'usine de Contrecœur et les résultats du modèle est obtenu.

La simulation fournit les profils de températures du gaz de combustion de la paroi du tube et de gaz de procédé, ainsi que les profils de composition du gaz de procédé. La température du gaz d'alimentation peut affecter la performance du reformeur car le gaz de procédé doit être préchauffé à une température appropriée avant qu'il entre en contact avec le lit de catalyseur actif.

L'objectif principal de cette modélisation est d'utiliser le modèle reformeur dans le modèle REDUCTOR pour simuler l'ensemble du procédé d'une usine MIDREX en couplant les deux modèles afin de d'optimiser le procédé au niveau de ses performances en général et de la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> en particulier. Nous n'avons pas eu le temps de poursuivre sur cette voie. Nous avons cependant vérifié que le couplage fonctionnait et fournissait des résultats en bon accord avec l'opération réelle de l'usine simulée. Et nous présentons dans la partie qui suit d'autres pistes d'optimisation, non liées à ce couplage

### III.3. Pistes d'optimisation d'une usine MIDREX

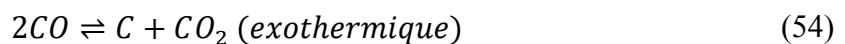
Notre but dans cette dernière partie est de chercher à maximiser la métallisation dans un four MIDREX, ainsi que d'augmenter la teneur en carbone du DRI à cause de l'intérêt que cela présente pour les procédés aval de production d'acier utilisateurs de DRI (EAF et BOF). Nous montrerons que ce but peut être atteint de diverses façons : par la mise en place d'installations supplémentaires, en utilisant des gaz différents dans la zone de refroidissement, et en optimisant les débits de gaz dans le but d'amortir l'effet de la zone centrale du réacteur.

#### III.3.a. Introduction d'un module d'enrichissement en CO (ACT)

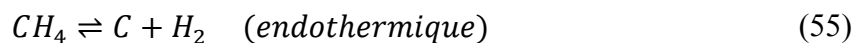
Récemment, MIDREX Technologies, Inc. a mis au point une nouvelle technologie, dite ACT (pour Adjustable Carbon Technology ou technologie du carbone réglable), afin de pouvoir augmenter la teneur en carbone du DRI produit dans une usine MIDREX (jusqu'à 4,5% de carbone). C'est essentiellement un circuit de traitement de gaz supplémentaire qui peut s'intégrer aux usines existantes [75].

##### III.3.a.1. Le principe d'ACT

- Le monoxyde de carbone fabriqué dans le reformeur MIDREX est ajouté à la zone de transition sous la forme d'un courant gazeux riche en CO. Le CO réagit sur le DRI et se décompose selon la réaction de Boudouard inverse, exothermique :



- Du gaz naturel est aussi ajouté dans la zone de transition avec le flux riche en CO, l'énergie générée par la décomposition de CO fournit celle nécessaire à la décomposition du méthane :



décomposition qui produit du carbone supplémentaire.

En ajustant la quantité de CO dans la zone de transition, l'opérateur de l'installation de MIDREX peut contrôler la quantité d'énergie ajoutée au lit. L'ajustement de l'ajout de gaz naturel contrôle lui, la teneur en carbone du DRI. En utilisant ces principes simples, cette technologie permet un contrôle indépendant de l'augmentation de la température et de la quantité de carbone ajoutée.

- Un diagramme du système ACT est présenté sur la Figure III-26. On commence par dévier une partie du gaz réformé, qui est riche en H<sub>2</sub> et en CO. Les équipements ajoutés sont : refroidisseur de gaz réformé, éliminateur de brouillard, compresseur de gaz et système de séparation membranaire pour séparer CO et H<sub>2</sub>. C'est le fonctionnement de ce système membranaire qui impose de refroidir le gaz.

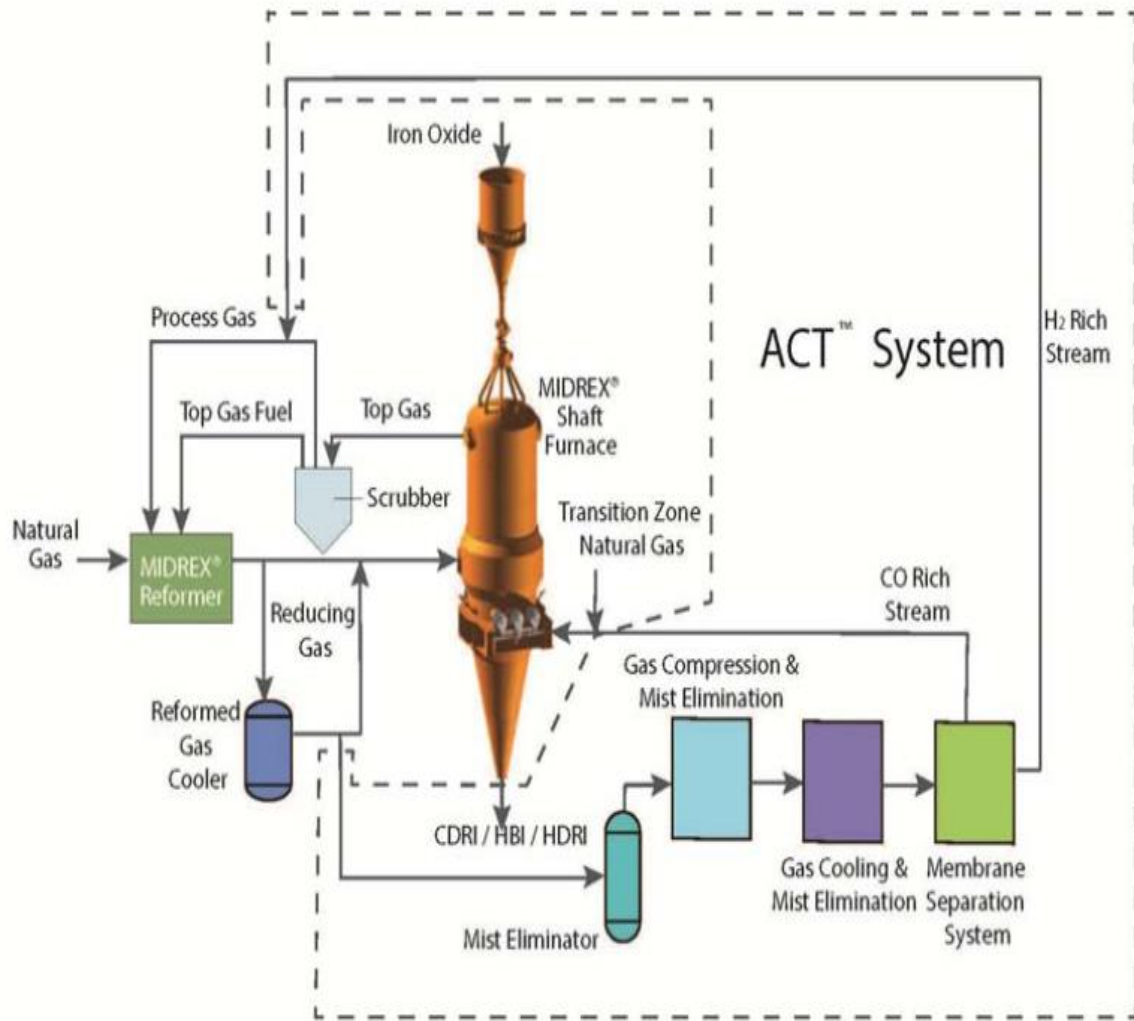


Figure III-26 : L'installation du système ACT d'enrichissement en CO

### III.3.a.2. Modélisation de l'effet du système sur la performance du four à cuve

L'effet de l'introduction de cette injection supplémentaire d'un flux gazeux CO-CH<sub>4</sub> au niveau de la zone de transition peut aisément être analysé et quantifié en utilisant REDUCTOR. Pour les calculs on a gardé les conditions de référence de l'usine de Contreœur en ajoutant une entrée de gaz dans la zone de transition avec trois gaz différents.

La Figure III-27 montre les compositions des gaz testées introduites dans la zone de transition : le Gaz1 est riche en CO et constitue le cas standard, les Gaz2 et Gaz3 sont riches en H<sub>2</sub> et en un mélange de H<sub>2</sub>-CO. L'idée est de les comparer au cas standard afin de montrer l'importance de l'utilisation d'un gaz riche en CO dans cette technologie dans l'atteinte de ses objectifs.

Le débit des gaz introduits dans la zone de transition est fixé à 100 mol/s. avec un courant relativement faible (moins de 10% du flux de gaz réformé) entrant dans les installations du système ACT. La température d'injection est prise égale à 957 °C

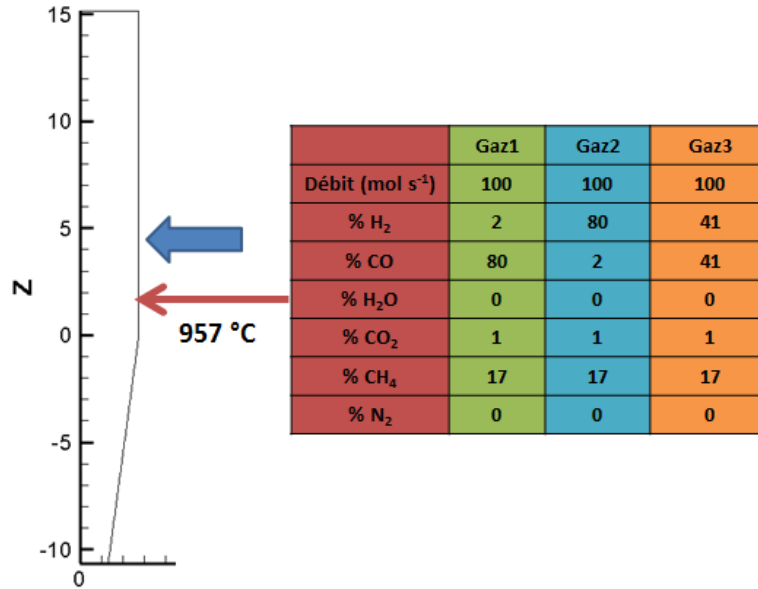


Figure III-27 : Les conditions opérationnelles supplémentaires

### III.3.a.3. Résultats et discussion

La Figure III-28 montre le champ d'écoulement du gaz à l'intérieur du réacteur et le champ de température pour les trois gaz utilisés. On constate que la métallisation et le dépôt de carbone décroissent dans l'ordre Gaz1>Gaz3>Gaz2. Cela montre que la présence de CO dans le gaz introduit sous la zone de réduction influence bien, comme attendu, le champ de température et par suite la métallisation et le dépôt de carbone. Le monoxyde de carbone, injecté dans la zone de transition, entre en contact avec les couches de fer dans le DRI et les réactions exothermiques qui en résultent fournissent une énergie supplémentaire, ce qui diminue l'influence de l'endothermicité de la réaction de décomposition de méthane. Le point important de cette installation est de produire un gaz très riche en CO pour maximiser le dépôt de carbone et en même temps augmenter la capacité de production.

D'après les trois cas qu'on a simulés, on observe que le dépôt de carbone peut être contrôlé par la composition du gaz d'alimentation. Cela ne semble pas avoir été pris en compte par cette technologie malgré le fait que ce facteur permet d'augmenter la métallisation. Dans la référence [75] il n'est pas mentionné d'effet de cette installation sur la capacité de production, alors qu'avec notre modèle on montre que le système ACT peut augmenter la métallisation si on réussit à avoir la composition Gaz1. Dans le cas simulé, cette nouvelle technologie peut augmenter la métallisation de 93,5 à 96%, et le dépôt de carbone de 2 à 3,63% (Figure III-28).

Le système envisagé n'est cependant pas sans inconvénients. Outre l'investissement, il faut prévoir que

- la consommation électrique de l'usine augmentera en raison du compresseur et du réchauffeur électrique dans l'unité de membrane ;
- de l'eau de refroidissement est nécessaire en grande quantité au niveau du compresseur et du post-refroidisseur du gaz de synthèse.

Par ces nécessités supplémentaires, on conclut que cette installation est coûteuse. L'idée qui la motive est d'obtenir des teneurs en carbone du DRI plus élevée, teneurs qui sont atteintes par le procédé concurrent ENERGIRON ZR avec une technologie plus simple.

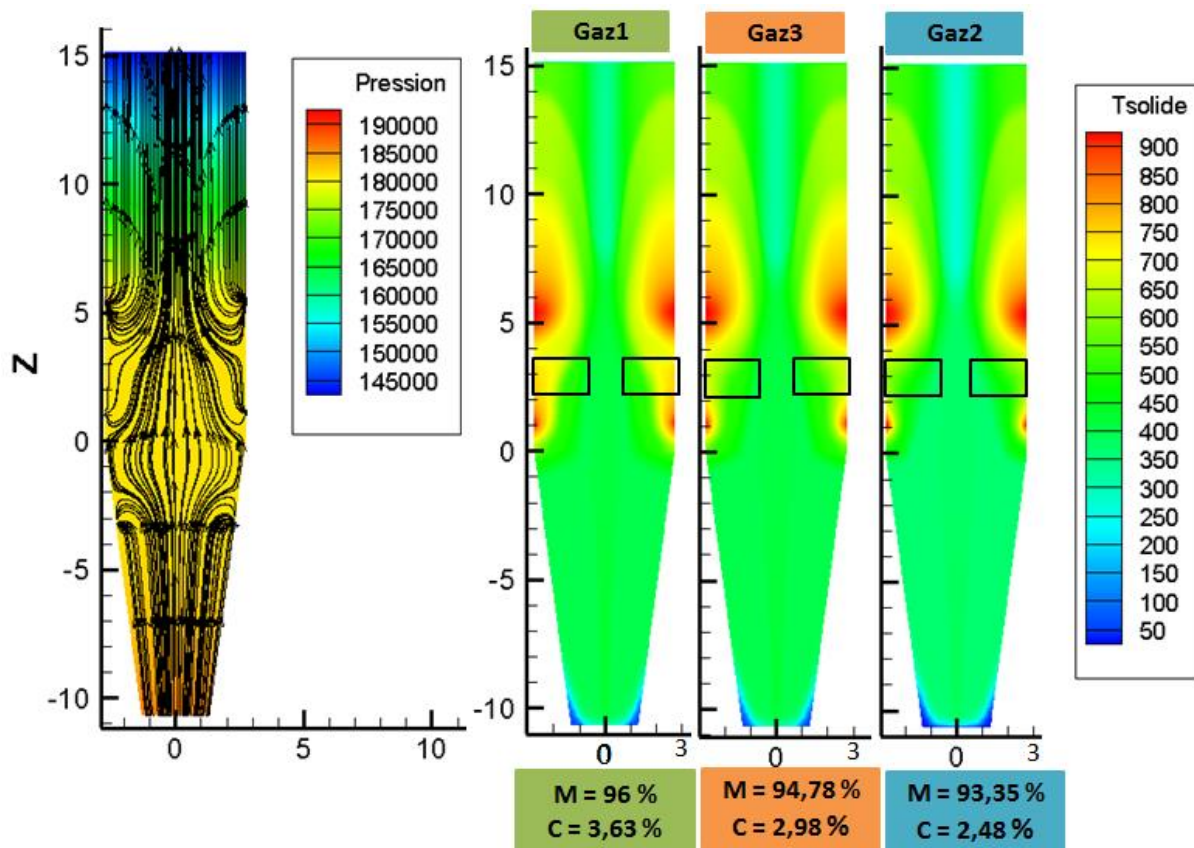


Figure III-28 : Les résultats des trois cas d'ACT testés, champs de pression (Pa), champ de température en °C.

### III.3.b. Utilisation de gaz riche en H<sub>2</sub> dans la zone de refroidissement

L'efficacité thermodynamique du procédé de réduction directe nécessite un recyclage interne des gaz du DRI. Les gaz entrant dans le four de réduction dépendent donc du fonctionnement du procédé DRI lui-même et du traitement effectué sur les gaz sortant du réacteur avant recyclage. Dans le cadre du projet VALORCO, notre second partenaire industriel Air Liquide a mis en œuvre ses compétences dans la modélisation des procédés de traitement de gaz (séparation, production, etc.) pour évaluer plusieurs solutions de traitement du gaz en amont et en aval du four à cuve. Parmi les options envisagées figurait l'utilisation de gaz alternatifs, issus d'autres procédés, dans le procédé de réduction directe. Un cas intéressant est celui où on imagine qu'un four à cuve soit installé dans une usine sidérurgie complète (l'usine dite intégrée). Certains gaz de cokerie, de haut fourneau, de convertisseur pourraient alors être valorisés en réduction directe. Dans ce contexte, Air Liquide a proposé de produire à partir de gaz de haut fourneau un gaz riche en H<sub>2</sub>. Le chemin de production de ce gaz est montré sur la Figure III-29. Nous avons dans un premier temps testé l'utilisation de ce gaz introduit en substitution partielle du gaz de réduction. Mais le débit disponible de ce gaz (19 460 Nm<sup>3</sup>/h) est trop faible pour qu'il ait une influence significative. Nous avons eu ensuite l'idée de l'utiliser comme gaz de refroidissement.

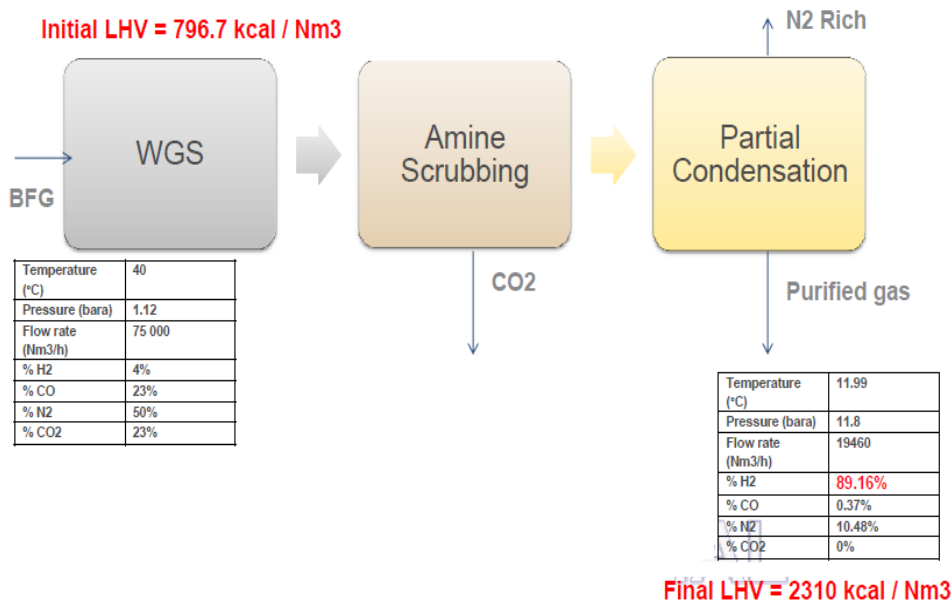


Figure III-29 : Production de gaz riche en H<sub>2</sub> à partir de gaz de haut fourneau : réaction de gaz à l'eau (WGS), lavage aux amines et condensation partielle. D'après [76]

Généralement une usine MIDREX utilise le méthane comme gaz de refroidissement, pour les raisons suivantes :

- La capacité thermique molaire du méthane est double de celle de H<sub>2</sub> et de CO, ce qui signifie que le méthane est plus efficace pour le refroidissement. Un inconvénient associé que nous avons montré est que la partie de ce gaz qui continue dans la zone centrale du réacteur (zone de réduction) diminue la métallisation.
- La décomposition du méthane produit du carbone et donc augmente la teneur du carbone dans le DRI.

### III.3.b.1. Cas simulés : usine de Contrecœur et gaz riche en H<sub>2</sub>

La Figure III-30 indique les débits et les compositions de gaz considérés pour cette série de calculs. On a pris trois débits de gaz de réduction de même composition que celui de l'usine de Contrecœur et le gaz fourni par Air Liquide a joué le rôle de gaz de refroidissement.

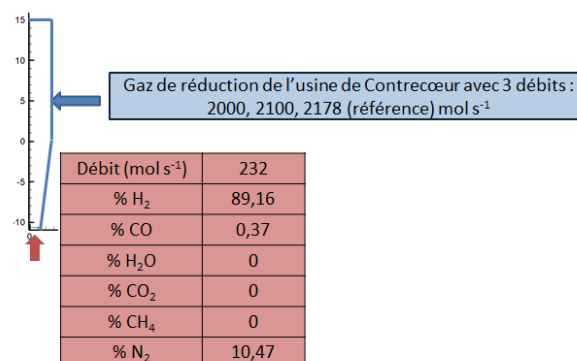


Figure III-30 : Les conditions de débits et compositions des gaz utilisés pour un refroidissement par un gaz riche en hydrogène



### III.3.b.2. Résultats et discussion

La Figure III-31 montre les résultats des champs de température, des fractions massiques des espèces solides et des fractions molaires des espèces gazeuses dans le réacteur dans le cas où le débit du gaz de réduction est de  $2100 \text{ mol s}^{-1}$ .

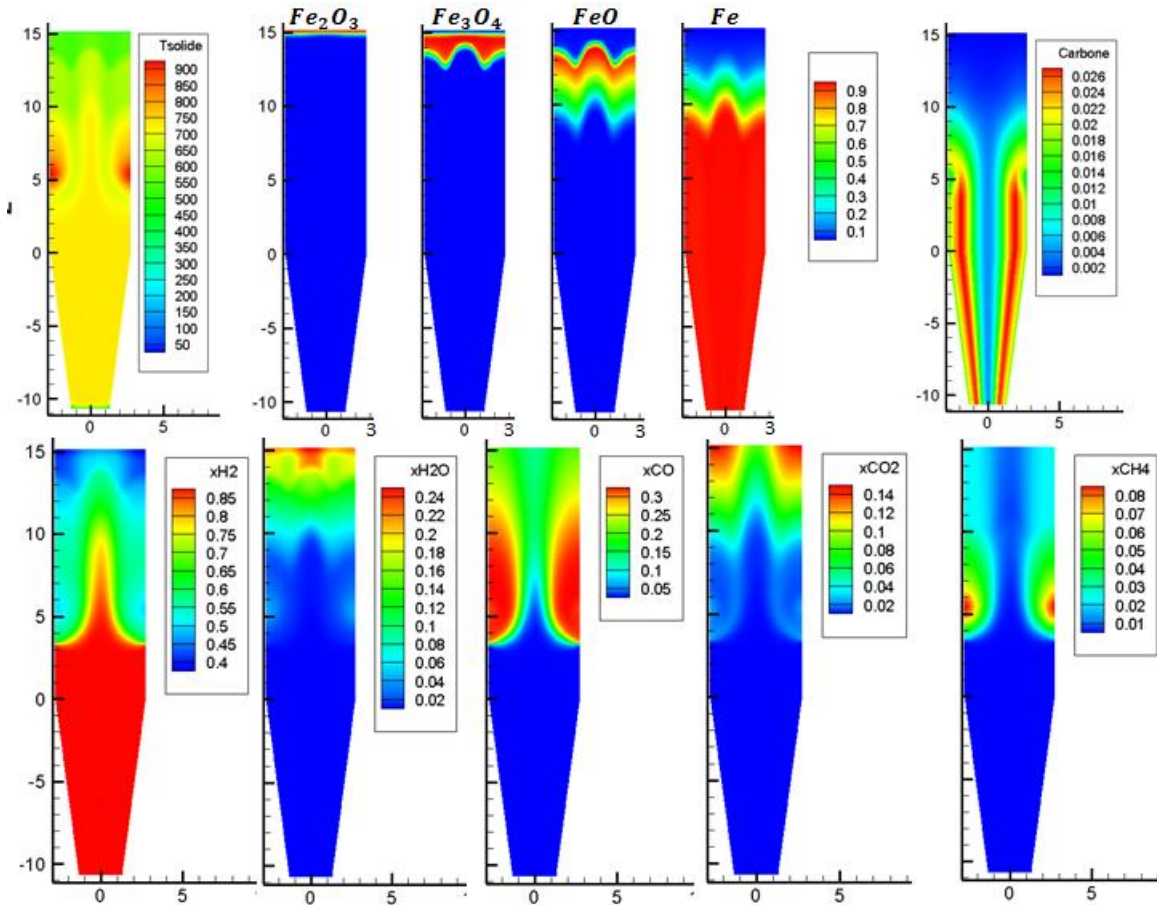


Figure III-31 ; Champ de température en °C, la fraction massique des espèces solides et la fraction molaire des espèces gazeuses dans le réacteur

- **Le champ de température** montre que la proposition d'utilisation de ce gaz élimine complètement l'effet de la zone centrale du réacteur. La température dans la zone de réduction reste non uniforme, la température au centre du réacteur est plus élevée de  $20 \text{ °C}$  que la température à mi-rayon. La raison de cette différence essentielle par rapport à la simulation de référence s'explique par l'absence du méthane dans le gaz de refroidissement et de l'absence des réactions endothermiques associées. Comme le débit du gaz de refroidissement utilisé dans cette modélisation ne représente qu'environ la moitié du débit de refroidissement du cas de référence, le gaz ne peut pas refroidir les boulettes de DRI à la température demandée surtout qu'il est riche en  $\text{H}_2$  et ce dernier est deux fois moins efficace que  $\text{CH}_4$  pour le refroidissement. La température moyenne du DRI en sortie est de  $357 \text{ °C}$ .
- **La carte des fractions massiques des espèces solides** montre une réduction complète du minerai de fer en fer (en 10 m) et donc une métallisation de 100 %. La wüstite qui n'était pas convertie dans la zone centrale du réacteur dans les conditions

de référence de Contrecœur est ici convertie car la température est suffisante et le gaz est très riche en  $H_2$  rendant ainsi la réduction plus rapide et la conversion totale.

L'alimentation du gaz de refroidissement sans méthane se reflète sur le dépôt de carbone dans les boulettes de DRI, mais les résultats ne montrent au final qu'un petit impact : avec le méthane on obtenait une teneur de carbone de 2,2 % alors qu'ici, sans le méthane, cette teneur en sortie est de 2,09 %.

- **La carte des fractions molaires des espèces gazeuses** montre qu'il n'y a peu de changements au niveau des réactions principales de réduction du minerai de fer par rapport au cas de référence, sauf que le  $H_2$  de la zone centrale réduit la wüstite en fer en se transformant en  $H_2O$ .

Le débit du gaz de réduction joue un rôle très important sur la métallisation complète d'hématite. On a lancé des calculs avec des débits différents de 2000, 2100 et 2178 (référence) mol/s et les résultats montrent que dès que le débit devient plus grand que 2100 mol/s, la métallisation est complète. On peut économiser ainsi 78 mol/s pour une même capacité de production.

### III.3.c. Utilisation du gaz de réduction comme gaz de refroidissement

Nous avons poursuivi l'idée précédente de modifier le gaz de refroidissement, cette fois en utilisant le gaz de réduction dans les deux zones de réduction et de refroidissement. Sur cette base, on a envisagé deux propositions : (a) utiliser le même débit de gaz de refroidissement que dans l'usine de Contrecœur mais avec la composition du gaz de réduction (b) utiliser une somme totale de gaz de réduction 2200 mol/s divisée en deux débits, un premier débit utilisé dans la zone de réduction et un deuxième utilisé dans la zone de refroidissement.

#### III.3.c.1. Modélisation de l'usine de Contrecœur par la proposition (a)

Les conditions appliquées sur les débits sont illustrées sur la Figure III-32.

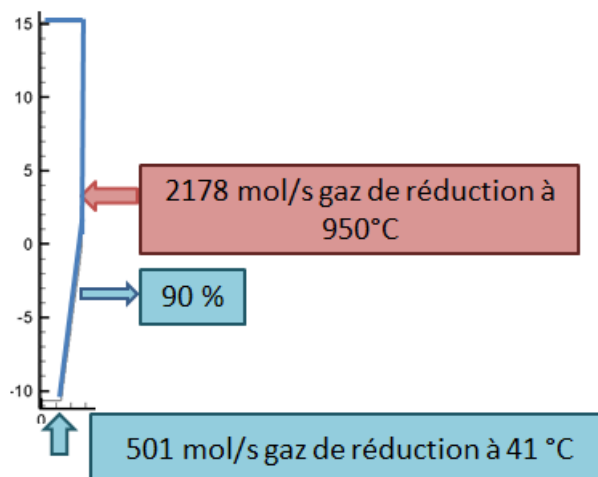


Figure III-32 : Conditions de fonctionnement de la proposition (a)

La Figure III-33 montre les résultats, avec les champs de température, de fraction massique des espèces solides et de fraction molaire des espèces gazeuses dans le réacteur.

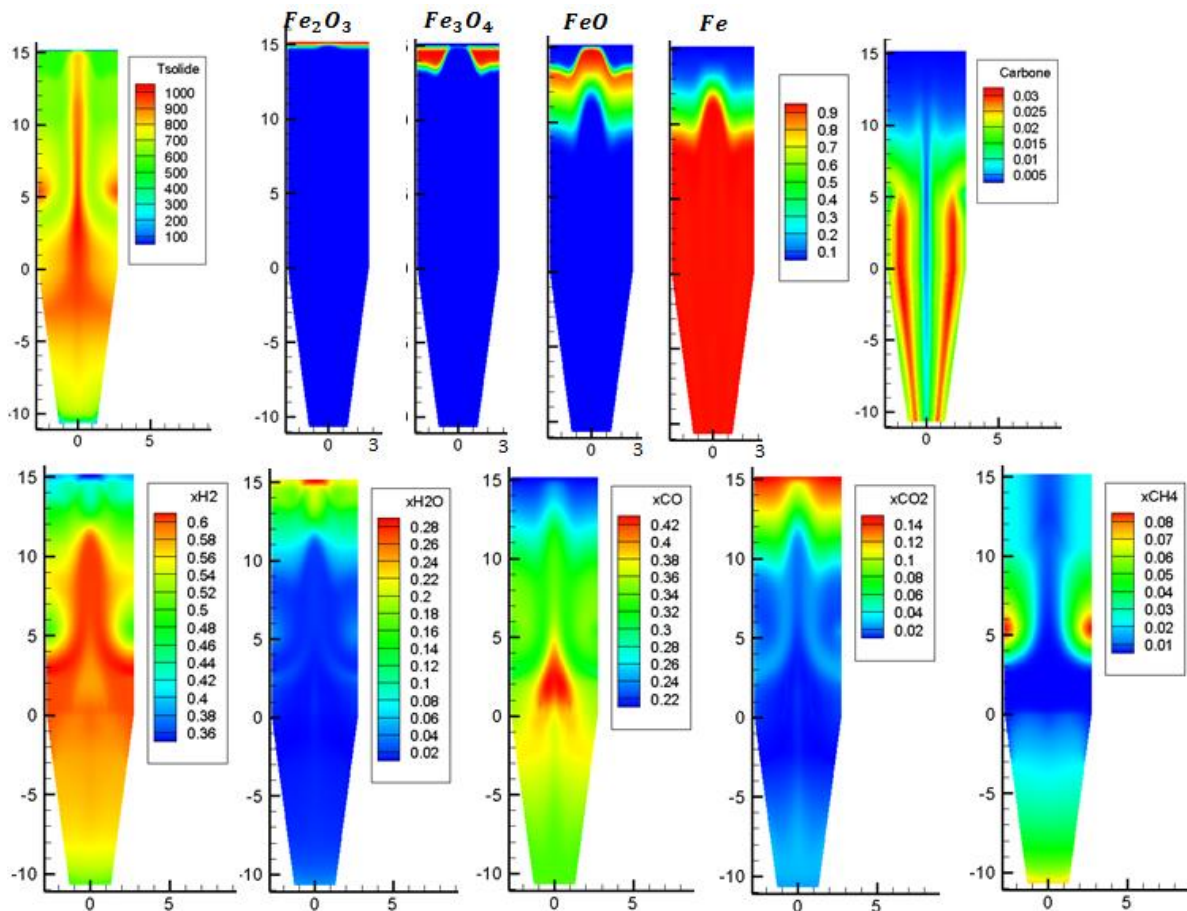


Figure III-33 : Champ de température en °C, fraction massique des espèces solides et fraction molaire des espèces gazeuses dans le réacteur

- **Le champ de température** montre que la thermique d'ensemble dépend fortement du gaz de refroidissement. Le changement de gaz influe particulièrement sur le champ de température au centre de réacteur. La température au centre augmente à cause de la présence de CO dans le gaz, la réaction de Boudouard inverse (exothermique) libère de l'énergie avec le dépôt de carbone, ainsi que la réaction de gaz à l'eau avec la présence de H<sub>2</sub>O dans la zone conique (entre les hauteurs -5 et -2). Le refroidissement du DRI n'est pas uniquement causé le gaz froid ; on observe aussi des réactions endothermiques comme le reformage de CH<sub>4</sub> et la réaction de Boudouard, la température diminue progressivement en descendant dans la zone de refroidissement.
- **La fraction massique des espèces solides** montre une réduction complète du minerai de fer en fer, ce qui signifie que la métallisation est de 100 %. La wüstite de la zone centrale du réacteur est complètement réduite, car la température est suffisante et le gaz est très riche en H<sub>2</sub> et CO. La magnétite au centre est réduite très rapidement de telle façon qu'on ne la voit plus apparaître au centre, car elle se transforme aussitôt en wüstite. Concernant le dépôt de carbone on observe toujours les mêmes profils, sauf que dans ce cas on obtient du carbone au centre du réacteur : presque 0,5 % qui proviennent du

CO (réaction de Boudouard inverse). La teneur en carbone moyenne dans le DRI est de 2,8 % contre 2,2 % dans le cas de référence.

- **La carte des fractions molaires des espèces gazeuses** est elle aussi très différente du cas de référence. Elle montre que des réactions se déroulent dans la zone de refroidissement : le reformage du méthane qui rend le gaz plus riche en H<sub>2</sub> et CO et la réaction de Boudouard inverse qui produit du carbone dans le DRI.

La métallisation totale et le dépôt de carbone élevé obtenus par cette circulation de gaz sont bien sûr très attractifs. Mais on serait confronté dans cette configuration une difficulté pour faire boucler le gaz de refroidissement. En mode usuel avec le gaz naturel, le gaz sortant de la zone de refroidissement est voisin de celui entrant et peut être recirculé facilement. Ici, la composition de gaz de la zone de refroidissement change beaucoup entre l'entrée et la sortie (le gaz devient plus riche en H<sub>2</sub> et CO) d'où la nécessité de mettre en place d'un dispositif supplémentaire complexe pour régler la composition du gaz comme à l'entrée de la zone de refroidissement.

### **III.3.c.2. Modélisation de l'usine de Contrecoeur par la proposition (b)**

Le principe de la proposition (b) est de diviser les 2200 mol/s de gaz réducteur en deux débits: un grand débit alimentant dans la zone de réduction à haute température et un petit débit alimentant la zone de refroidissement à basse température. On supprime ici la sortie du gaz de refroidissement. On a fait une série de calculs avec différentes répartitions de gaz pour identifier les débits optimaux qui assurent un maximum de refroidissement du DRI et débouchent sur une réduction totale du minerai de fer. La répartition retenue est montrée sur la Figure III-34

La Figure III-35 montre les résultats en cartes de température, de fractions massiques des espèces solides et de fractions molaires des espèces gazeuses. Les résultats de la proposition (b) et de la proposition (a) sont similaires au niveau de la métallisation (100%) et du dépôt de carbone (2,8 %). La température moyenne du DRI en sortie est de 368 °C. Comme dans cette configuration on n'a pas besoin d'une installation supplémentaire pour faire boucler le gaz de refroidissement, celle-ci peut être considérée comme intéressante vue l'économie du débit de gaz et les performances de la production.

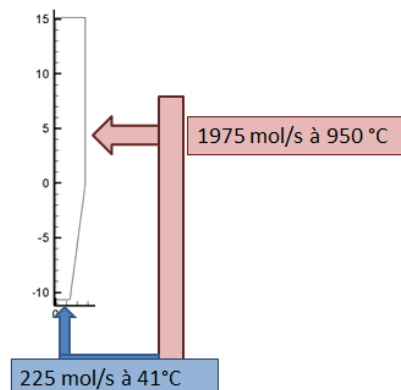


Figure III-34 : Conditions de fonctionnement de la proposition (b)

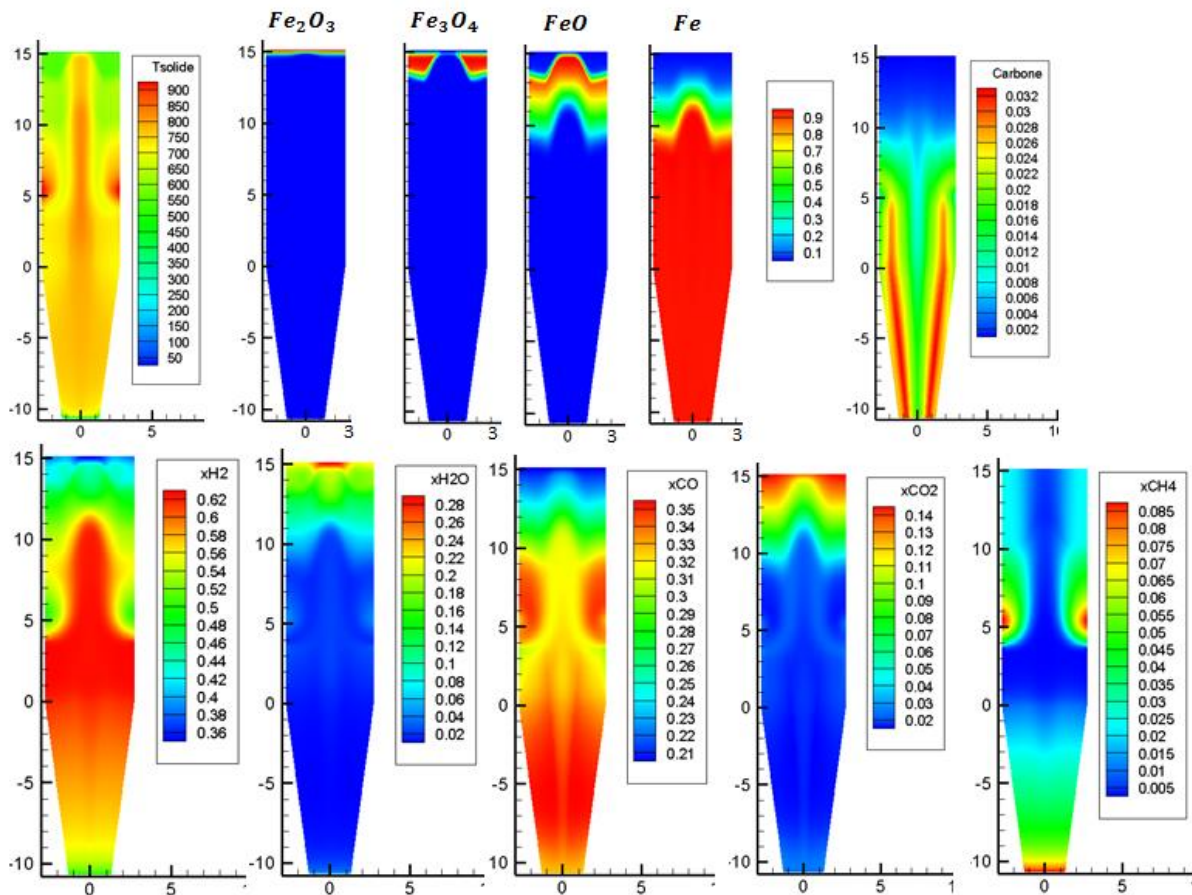


Figure III-35 : Champ de température en °C, la fraction massique des espèces solides et la fraction molaire des espèces gazeuses dans le réacteur

Le choix de la répartition du débit proposée provient d'une série de calculs. Pour les calculs où le débit de refroidissement est plus grand que 225 mol/s et le débit de réduction inférieur à 1975 mol/s, on n'obtient pas de métallisation totale mais un refroidissement plus important. Dans le cas inverse, on a toujours une métallisation totale mais le refroidissement devient moins important.

### III.3.d. Four MIDREX avec un cylindre au centre.

La modélisation du four à cuve d'une usine MIDREX montre que seules les boulettes de fer qui descendent au centre de réacteur sont mal converties. Si on réussit à éviter la rencontre entre ces boulettes et le gaz qui remonte au centre du réacteur, on pourra augmenter la métallisation.

#### III.3.d.1. Définition de la nouvelle conception

Pour éviter l'écoulement de minerai de fer dans le centre du réacteur, on a fixé un cylindre de rayon  $r_c$  et de hauteur 12 m au centre de réacteur (Figure III-36). Ce cylindre est rempli par des boulettes inertes de diamètre 15 mm organisées sous la forme d'un lit fixe de porosité 0,5. Le côté haut du cylindre est fermé aux solides pour éviter le passage des boulettes dans le cylindre mais comprend un tuyau pour récupérer le gaz. Le côté bas du cylindre est fermé par une grille pour bloquer les boulettes inertes tout en gardant possible l'écoulement du gaz remontant de la zone de refroidissement. La fixation du cylindre se fait par des tiges qui le

solidarise de la paroi du réacteur. Cet arrangement nécessiterait une étude plus approfondie car le volume de ce cylindre peut atteindre  $11,3 \text{ m}^3$  et donc la masse du cylindre rempli est importante (environ 17 tonnes).

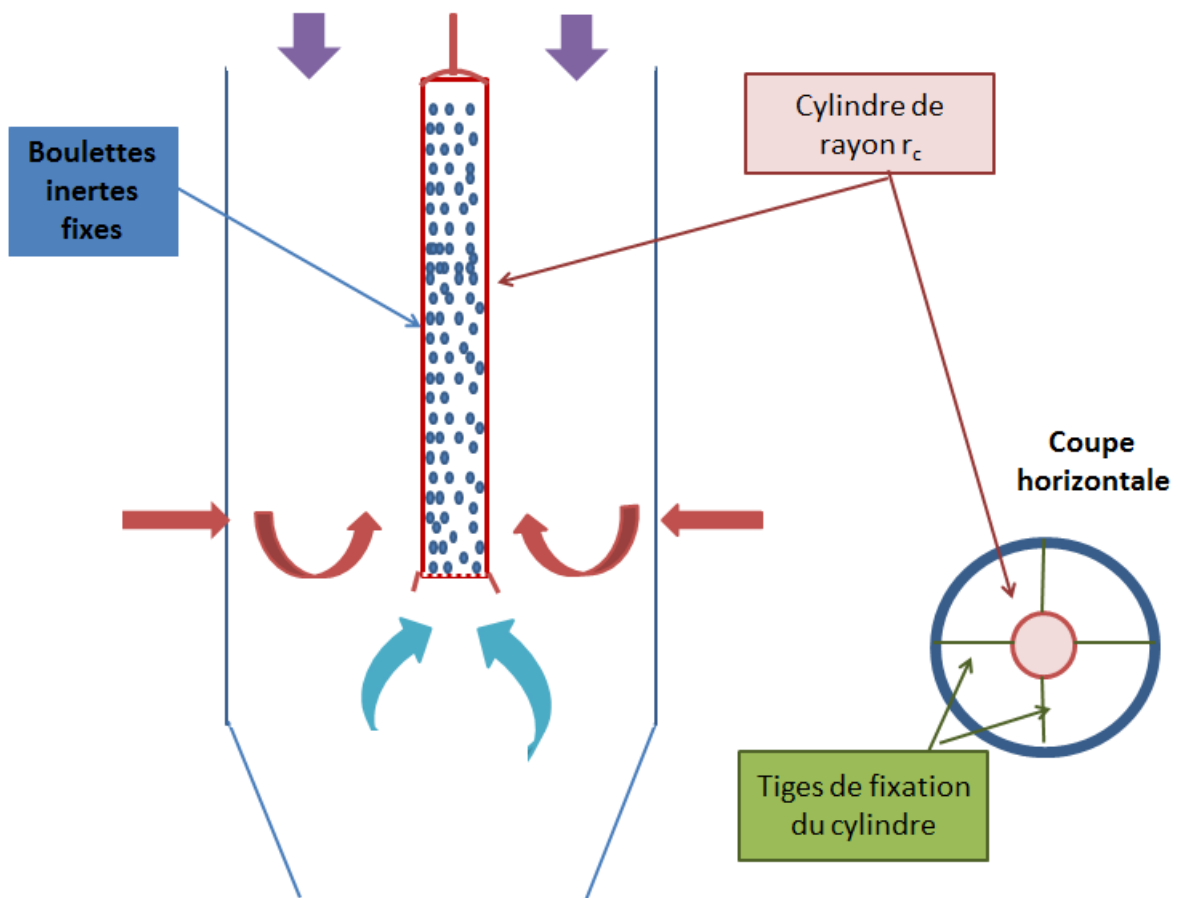


Figure III-36 : Nouvelle conception du four à cuve

### III.3.d.2. Modélisation du four à cuve modifié

Pour ces calculs, on a repris les données de l'usine de Contreccœur et on a ajouté les conditions aux limites requises par l'introduction du cylindre. Pour simplifier, on n'a pas pris en compte l'épaisseur du cylindre ni la perte de charge à travers la grille du fond du cylindre. La Figure III-37 montre les conditions aux limites ajoutées sur le four.

Le rayon du cylindre  $r_c$  est un paramètre très important car il règle la zone d'amortissement de l'effet central. Une valeur élevée de ce rayon augmente la zone d'amortissement mais diminue la zone de réduction et augmente la fraction du gaz de réduction qui circule dans le cylindre, sans intérêt et qui devient comme une perte. Une valeur basse de  $r_c$  impliquera qu'on n'a pas amorti tout l'effet central, ce qui fait que la métallisation n'atteint pas le maximum. On a fait une série de calcul avec différentes valeurs de  $r_c$  afin de trouver la bonne valeur. Dans cette partie on va présenter les résultats pour un cylindre de rayon 0,6 m.

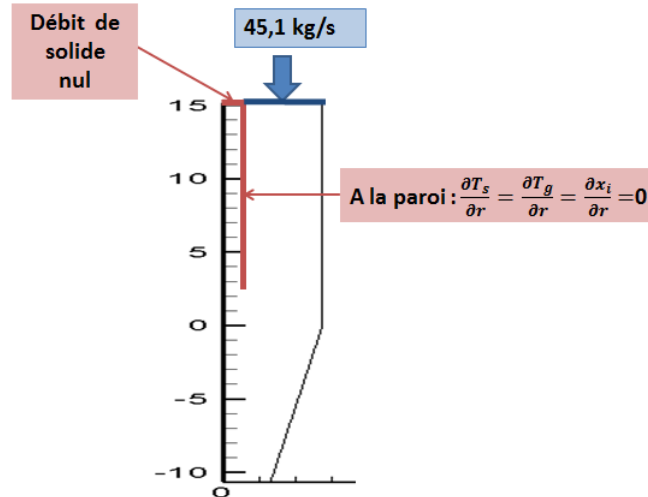


Figure III-37 : Les conditions aux limites ajoutées sur le four modifié

### III.3.d.3. Résultats et discussion

La Figure III-38 montre les résultats des champs de température, de flux massique  $\rho_s u_s$ , de la fraction massique des espèces solides et de la fraction molaire des espèces gazeuses dans le réacteur.

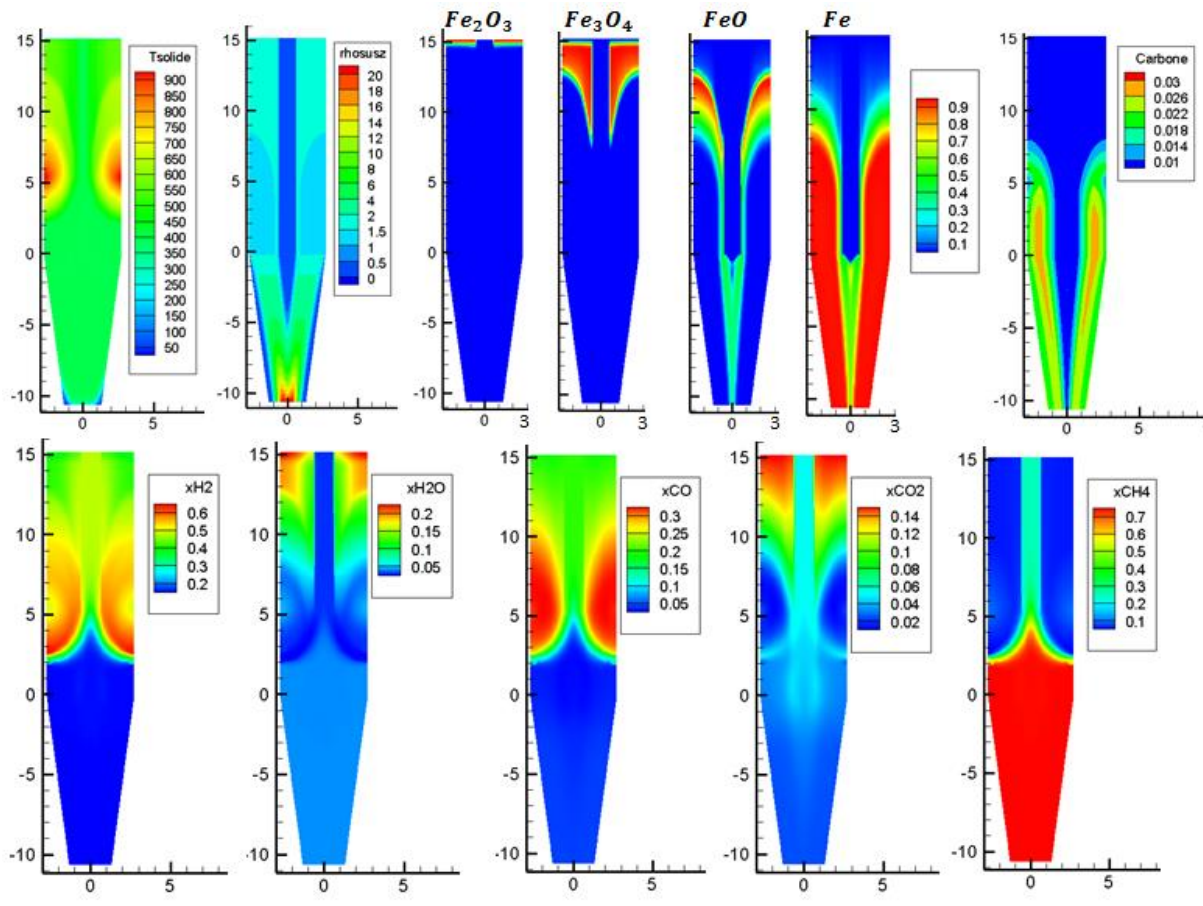


Figure III-38 : Champs de température ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $\rho_s u_s$  ( $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), fraction massique des espèces solides et fraction molaire des espèces gazeuses dans le réacteur

- **Le champ de température** révèle que la fixation d'un cylindre au centre du réacteur n'affecte pas la température dans la zone de réduction (zone extérieure du cylindre) alors que la température à l'intérieur de cylindre reste uniforme et plus élevée que dans les cas de référence car il n'y a pas de réduction.
- **Champ de  $\rho_s u_s$ .** Dans la zone de réduction l'écoulement des boulettes est unidirectionnel suivant z. Alors dans le cylindre et sous le cylindre (toute la zone cylindrique du réacteur de rayon  $< 0,6$  m) le débit reste nul. Dans la zone conique on observe que les boulettes s'écoulent vers le centre du réacteur mais avec un effet central. Cet effet diminue progressivement avec la hauteur du réacteur jusqu'à disparaître au fond du réacteur.
- **La fraction massique des espèces solides** montre que l'effet de la zone centrale n'est pas amorti totalement car il reste une fraction de wüstite non convertie autour de l'axe central. On constate cependant que la métallisation augmente de 93,5 % dans le cas référence à 97,9 % avec le cylindre dans la zone centrale. En ce qui concerne le dépôt de carbone, il reste à 2,2 % comme dans le cas de référence.
- **La fraction molaire des espèces gazeuses** : montre qu'à l'intérieur du cylindre il n'y a pas de réactions chimiques compte-tenu de l'absence d'oxydes de fer et de fer.

L'installation d'un cylindre rempli par des boulettes inertes au centre du réacteur peut être une étape difficile. Si cette solution n'était pas faisable, une idée voisine serait de modifier le dispositif de chargement des boulettes en haut du four de façon à contrôler la distribution radiale du chargement. On pourrait charger du DRI au centre de réacteur ( $r < 0,7$ m) et les boulettes d'oxydes de fer à la surface qui reste.

### III.3.e. Conclusion sur la partie optimisation

Dans ce chapitre on a présenté des idées pour optimiser une usine MIDREX en augmentant la capacité de production par l'augmentation de la métallisation basée sur l'amortissement de l'effet central du réacteur en proposant des gaz différents, une installation supplémentaire ou l'application d'une nouvelle technologie (ACT). Par cette optimisation on réduit indirectement la consommation d'énergie et les émissions de CO<sub>2</sub>. L'intérêt énergétique et environnemental n'a pas été calculé par chaque proposition par manque de temps et de données spécifiques.

L'utilisation de la technologie ACT (injection d'un flux riche en CO en zone de transition) augmente la teneur de carbone dans le DRI et la métallisation devient plus importante. Mais cette technologie demande des installations supplémentaires et induirait des coûts de fonctionnement. On dispose d'informations sur le coût d'installation et sur les consommations supplémentaires d'électricité qui rendent possible l'évaluation économique de son intérêt éventuel.

L'injection de gaz de procédé à la place du gaz de refroidissement, qui n'est pas pratiquée par les usines, résulte en une augmentation de la métallisation et en des économies sur les débits de gaz et de consommation de méthane. De nombreuses variantes sont possibles.



L'utilisation de gaz sidérurgiques, traités pour en récupérer H<sub>2</sub> et/ou CO, comme substitut du gaz réformé ou de gaz de refroidissement est une piste intéressante dans l'hypothèse d'une unité de réduction directe voisine d'une usine sidérurgique intégrée classique.

Finalement une nouvelle conception d'un four à cuve, par une introduction d'un cylindre rempli par de boulettes inertes au centre du réacteur, montre un amortissement important de l'effet central qui engendre une augmentation importante de la métallisation.

Cet ensemble de simulations montre qu'il est possible d'améliorer la métallisation et/ou la teneur de carbone du DRI par différentes modifications (matérielles ou par changements dans l'usage des gaz) et que le modèle REDUCTOR permet d'évaluer a priori leur pertinence. Les pistes proposées sont à approfondir et d'autres idées restent à tester.



## Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre du projet VALORCO (programme Investissements d'avenir financé par l'ADEME), nous avons entrepris d'étudier, par modélisation mathématique, la réduction directe de minerai de fer dans un four à cuve. Ce procédé sidérurgique, alternative à la fabrication de fonte liquide dans un haut fourneau, présente en effet un bilan en émissions de  $\text{CO}_2$  plus intéressant (40 à 60%). Nous avons pris comme base le modèle développé par D. Wagner [2] et A. Ranzani da Costa [3] à l'IJL qui simule la réduction directe du minerai de fer par l'hydrogène pur dans la zone de réduction du four à cuve. On a développé ce modèle afin d'augmenter considérablement ses fonctionnalités. On a introduit la présence de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ , une description de la cinétique de réduction par  $\text{CO}$ , ainsi que la prise en compte de la zone basse du four. Ce nouvel outil est maintenant capable de simuler le fonctionnement en régime permanent des fours industriels actuels de réduction directe.

La première partie de notre travail a consisté en l'étude de la cinétique de réduction d'une boulette unique par un mélange de gaz  $\text{CO-H}_2$ . Des expériences de thermogravimétrie ont fourni les données cinétiques. Un modèle mathématique a été mis au point, basé sur la loi des temps caractéristiques additifs, décrivant 6 réactions de réduction (pour 3 oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  par  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ ) et tenant compte du transport par diffusion dans la structure granulaire (grains et cristallites) de la boulette. Les résultats de ce modèle ont été comparés aux résultats expérimentaux. Le modèle simule bien les courbes expérimentales pour les 3 températures (850 °C, 900 °C et 950 °C) dans le cas du  $\text{H}_2$  pur, de  $\text{CO}$  pur et des mélanges  $\text{CO-H}_2$ . En présence de  $\text{CO}$  et à basse température, on observe un dépôt de carbone dont il a fallu tenir compte pour corriger les courbes de perte de masse apparente. On a constaté que la vitesse de réduction était significativement affectée par à la fois la composition du gaz et la température. La vitesse de réduction par  $\text{H}_2$  est toujours supérieure à celle par  $\text{CO}$ , et celle de la réduction par les mélanges se rapproche de celle par  $\text{H}_2$ .

Ensuite, on a introduit la cinétique de réduction d'une boulette dans le modèle de four à cuve. Celui-ci, nommé REDUCTOR, est un modèle mathématique multiéchelle, bidimensionnel, en régime permanent. On décrit les 3 zones du four (réduction, transition, refroidissement) en géométrie cylindrique, y compris pour la partie basse conique, les entrées et sortie des gaz et des solides, dont une entrée et une sortie latérales de gaz. Huit réactions hétérogènes et deux réactions homogènes sont prises en compte avec leur cinétique. Les bilans locaux de masse, de quantité de mouvement et d'énergie sont résolus par la méthode des volumes finis. Le modèle a été utilisé pour simuler quatre fours à cuve de procédés différents (deux MIDREX, HYLIII et ENERGIRON ZR). La comparaison des résultats calculés (température, débit et composition des gaz et des solides en sortie de réacteur) avec les mesures disponibles (en totalité ou en partie) pour les deux usines MIDREX (de capacités différentes) et l'usine HYL III est tout à fait satisfaisante et nous a conduit à considérer ce modèle comme validé. Grâce aux résultats 2D calculés, on a pu préciser le comportement interne du réacteur, la réduction et les réactions en phase gazeuse, ainsi que les interactions complexes entre la distribution des espèces (gazeuses et solides) et la cinétique. Le champ de température révèle des gradients axiaux et surtout radiaux que les modèles 1D ne montrent pas. La température centrale est

beaucoup plus faible au même niveau horizontal que près de la paroi ou à mi-rayon, ce qui est dû à l'effet endothermique des réactions et à la partie du gaz de refroidissement qui remonte en zone de transition et en zone de réduction. Cette zone plus froide est responsable d'une moindre conversion au centre et contrôle le degré de métallisation du DRI en sortie. A notre connaissance, cet effet n'avait pas été mentionné par les études antérieures. Nous avons pu dresser une cartographie du four en huit zones caractérisées par les phénomènes thermiques et chimiques localement prédominants.

Après la validation du modèle, une étude paramétrique d'un four à cuve de type MIDREX a été conduite. On a comparé les effets de différents paramètres du procédé sur le degré de métallisation et la teneur en carbone du DRI. A volume constant, un four de plus petit diamètre augmente le degré de métallisation et le dépôt de carbone. Une diminution des diamètres des boulettes de minerai est également favorable. La section des orifices d'injection du gaz réducteur a peu d'effet. La quantité de gaz de refroidissement remontant en zone de transition est un paramètre sensible qu'il doit être possible de contrôler industriellement en jouant sur la pression. Minimiser cette remontée est très favorable pour la métallisation, ainsi que pour la teneur en carbone. L'influence de rapport  $H_2/CO$  est plus complexe mais globalement, et contrairement à ce qui était observé pour la réduction d'une seule boulette, une augmentation de la teneur en CO fournit une meilleure métallisation et un taux de carbone plus élevé. Ce résultat est dû à la thermique (exothermicité des réactions avec CO) et à la thermodynamique (force motrice) plus favorables avec CO qu'avec  $H_2$ . L'ajout limité de méthane dans le gaz de réduction augmente la métallisation mais, plus élevé la fait baisser.

On a noté l'importance de la composition du gaz de réduction sur les résultats du four à cuve. Ce gaz est produit à partir de gaz naturel dans un reformeur. La performance du reformeur conditionne donc celle du four à cuve. C'est pourquoi nous avons jugé utile de développer également un modèle de reformeur sur la base d'une publication [71] décrivant ce type de modèle. Pour décrire les tubes de reformage garnis de catalyseur, un modèle unidimensionnel avec une expression de la cinétique des principales réactions a été utilisé. Pour calculer le flux thermique apporté par la combustion, un modèle radiatif à deux flux a été sélectionné. Le modèle de reformeur a été validé par comparaison de ses résultats à des mesures de l'usine MIDREX de Contrecoeur (Canada). Le modèle de reformeur a ensuite été intégré au code du modèle de four à cuve. Un algorithme itératif a été utilisé pour la solution. Un bon accord entre les données disponibles sur Contrecoeur et les résultats des modèles est observé. Un seul essai de couplage a été fait car la convergence prend énormément de temps (18 jours). Les résultats montre que les valeurs calculées avec et sans couplage sont très voisines.

Enfin, la dernière partie de la thèse a consisté à chercher à maximiser la métallisation dans un four MIDREX et à augmenter la teneur de carbone du DRI en imaginant des modifications plus substantielles du réacteur ou de son fonctionnement. On a commencé par évaluer l'intérêt d'une nouvelle technologie (ACT) proposée par MIDREX pour augmenter le taux de carbone du DRI en enrichissant le gaz réducteur en CO (prélevé en sortie du reformeur). Cette technologie augmente bien la teneur en carbone du DRI et la métallisation devient plus importante. Mais elle demande des installations supplémentaires et de refroidir le gaz du reformeur avant de séparer  $H_2$  et CO. Il faudrait faire des calculs économiques pour juger de

son réel intérêt. Les autres pistes étudiées reposent sur l'idée de supprimer ou de réduire la présence de la zone centrale de moindre conversion. On a ainsi évalué plusieurs variantes d'injection de gaz différents du gaz naturel en zone de refroidissement, gaz qu'on peut alors laisser remonter dans les zones supérieures. Ainsi l'injection d'une partie du gaz réducteur au bas du four permet d'atteindre une métallisation de 100% le DRI produit sortant plus chaud.

Un des objectifs de VALORCO était de tester des gaz réducteurs différents, dont des gaz sidérurgiques. Air Liquide a proposé de produire un gaz riche en H<sub>2</sub> à partir de gaz de haut fourneau. Nous avons montré que l'utilisation de ce gaz en substitution partielle du gaz de reformage était une piste intéressante dans l'optique de l'implantation d'une unité de réduction directe dans une usine intégrée.

Finalement on a proposé et évalué une modification du four à cuve, l'introduction d'un cylindre rempli par des boulettes inertes au centre du réacteur. Ce dispositif empêcherait la descente des solides dans la zone centrale tout en permettant le remontée des gaz plus froids dans l'axe du four. Sous réserve de sa faisabilité technique, cet aménagement entraînerait une augmentation significative de la métallisation (à 98 %).

Un certain nombre de perspectives et de travaux complémentaires se dégagent à l'issue de cette étude. Je les présenterais du plus spécifique au plus général.

Le code numérique, tout d'abord, a déjà été bien amélioré pour réduire la durée d'un calcul complet standard à 4-5 jours sur le cluster de calcul de l'IJL. Mais pour aller plus loin, en particulier si l'on veut coupler REDUCTOR au modèle de reformeur, il faudrait paralléliser le code.

Sur le plan expérimental, le dépôt de carbone mériterait d'être mieux quantifié, en analysant les gaz en sortie de thermobalance pour séparer les contributions de la réduction et du dépôt de carbone sur la variation de masse. La connaissance de la distribution entre suie et cémentite, à partir d'une étude expérimentale spécifique de la carburation, serait utile.

La phase de validation du modèle nous a globalement satisfaits par ses résultats mais reste à notre sens un peu insuffisant dans les détails. Il faudrait pouvoir mesurer in-situ les profils radiaux de température et de composition. Cela permettrait une véritable confirmation d'un des résultats importants révélés de la modélisation : la présence d'une zone centrale plus froide et de moindre conversion. L'usine de Contrecoeur a proposé d'analyser la composition d'un grand nombre de boulettes prélevées en sortie, on pourrait ainsi déjà voir si l'échantillon correspond alors comme prévu à un grand nombre de boulettes complètement métallisées et à un petit nombre mal réduites.

Le dernier chapitre a montré le potentiel du modèle REDUCTOR pour évaluer de nouvelles manières de faire fonctionner le four à cuve ou pour évaluer de nouveaux équipements. Cette évaluation mérite d'après nous d'être poursuivie et élargie. Il faut tout d'abord la faire porter sur le procédé complet. La circulation gazeuse complexe et l'intégration énergétique d'une usine type MIDREX nécessite que les unités soient décrites avec leurs interactions. Le couplage four à cuve- reformeur était un début. Une modélisation du type systémique, plus

simple mais décrivant le procédé complet, serait bien adaptée. C'est l'objet du travail postdoctoral en cours de R. Béchara à l'IJL, financé par le labex DAMAS et VALORCO.

L'évaluation des variantes que nous avons ébauchée portait sur l'optimisation de la métallisation et du taux de carbone. Plus largement, et la modélisation systémique peut servir pour cela, il faut aussi évaluer le coût économique des nouvelles propositions, ainsi que leur impact environnemental. La réduction directe a un vrai potentiel pour optimiser l'impact environnemental de l'industrie sidérurgique.

## Bibliographie

- [1] IEA, 2015, Energy technology perspectives, International Energy Agency, Paris, (2015).
- [2] D. Wagner, Etude expérimentale et modélisation de la réduction du minerai de fer par l'hydrogène. PhD thesis, Université de Lorraine, Nancy, France, 2008.
- [3] A. Ranzani da Costa, La réduction du minerai de fer par l'hydrogène: étude cinétique, phénomène de collage et modélisation. PhD thesis, Université de Lorraine, Nancy, France, 2011.
- [4] World Steel in Figures 2017, (2017). [www.worldsteel.org](http://www.worldsteel.org).
- [5] P.E. Duarte, J. Becerra, Reducing greenhouse gas emissions with Energiron non-selective carbon-free emissions scheme, *Stahl Und Eisen*. 131 (2011) 85.
- [6] F. Patisson, D. Ablitzer, Modeling of Gas-Solid Reactions: Kinetics, Mass and Heat Transfer, and Evolution of the Pore structure, *Chem. Eng. Technol.* 23 (2000) 75–79.
- [7] W.M. McKewan, Reduction kinetics of hematite in hydrogen–water vapor–nitrogen mixtures, *Trans. Metall. Soc. AIME*. 224 (1962) 2–5.
- [8] W.M. McKewan, Interface Movement During High-pressure Reaction of Hematite by Hydrogen, *J. Met.* 16 (1964) 781–802.
- [9] E. Turkdogan, R.G. Olsson, J. Vinters, Gaseous reduction of iron oxides: Part I. Reduction of hematite in hydrogen, *Metall. Trans.* 2 (1971) 3175–3188.
- [10] Y. Szekely, J. and El-Tawil, The Reduction of Hematite Pellets with Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures, *Metall. Trans. B-Process Metall.* 7 (1983) 490–492.
- [11] J. Towhidi, N., Szekely, Reduction kinetics of commercial low-silica hematite pellets with CO-H<sub>2</sub> mixtures over temperatures range 600 – 1234°C., *Ironmak. Steelmak.* 6 (1981) 237–249.
- [12] N. Towhidi, J. Szekely, The Influence of Carbon Deposition on the Reduction Kinetics of Commercial Grade Hematite Pellets with CO, H<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>, *Metall. Trans. B.* 14 (1983) 359–367.
- [13] S. Paul, S. Mukherjee, Non-isothermal and isothermal reduction kinetics of iron ore agglomerates, *Ironmak. Steelmak.* 19 (1992) 190–193.
- [14] M.J. Proctor, R.J. Hawkins, J.D. Smith, Reduction of iron ore pellets in CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures, *Ironmak. Steelmak.* 19 (1992) 194–200.
- [15] I.J. Moon, C.H. Rhee, D.J. Min, Reduction of hematite compacts by CO-H<sub>2</sub> gas mixture, *Steel Res.* 69 (1998) 302–306.
- [16] H.W. Kang, W.S. Chung, T. Murayama, Y. Ono, Effect of Iron Ore Shape on Gaseous Reduction Rate, *ISIJ Int.* 38 (1998) 1194–1200.
- [17] H.W. Kang, W.S. Chung, T. Murayama, Effect of Iron Ore Size on Kinetics of Gaseous Reduction, *ISIJ Int.* 38 (1998) 109–115.
- [18] R.H. Spitzer, F.S. Manning, W.O. Philbrook, Mixed-control reaction kinetics in the gaseous reduction of hematite, *Trans. Metall. Soc. AIME*. 236 (1967) 726–742.
- [19] R.H. Spitzer, F.S. Manning, W.O. Philbrook, Generalized model for the gaseous, topochemical reduction of porous hematite spheres, *Trans. Metall. Soc. AIME*. 236 (1967) 1715–1724.
- [20] R.H. Tien, E.T. Turkdogan, Gaseous reduction of iron oxides: part IV. Mathematical analysis of partial internal reduction–diffusion control, *Metall. Trans.* 3 (1972) 2039–2048.
- [21] Q.T. Tsay, W.H. Ray, J. Szekely, The modeling of hematite reduction with hydrogen plus carbon monoxide mixture, *AIChE J.* 22 (1976) 1064–1076.
- [22] Y. Hara, M. Sakawa, S. Kondo, Mathematical Model of the Shaft Furnace for

- Reduction of Iron-Ore Pellet, *Tetsu-to-Hagane*. 62 (1976) 315–323.
- [23] K.O. Yu, P.P. Gillis, Mathematical simulation of direct reduction, *Metall. Trans. B*. 12 (1981) 111.
- [24] E.D. Negri, O.M. Alfano, M.G. Chiovetta, Direct reduction of hematite in a moving bed. Comparison between one- and three-interface pellet models, *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987) 2472–2475.
- [25] T. Usui, T. Ohmi, E. Yamamura, Analysis of rate of hydrogen reduction of porous wustite pellets basing on zone reaction models, *ISIJ Int.* 30 (1990) 347–355.
- [26] M.S. Valipour, Y. Saboohi, Modeling of multiple noncatalytic gas-solid reactions in a moving bed of porous pellets based on finite volume method, *Heat Mass Transf. Und Stoffuebertragung*. 43 (2007) 881–894.
- [27] A. Bonalde, A. Henriquez, M. Manrique, Kinetic Analysis of the Iron Oxide Reduction Using Hydrogen, *ISIJ Int.* 45 (2005) 1255–1260.
- [28] A.R. Costa, D. Wagner, F. Patisson, Modelling a new, low CO<sub>2</sub> emissions, hydrogen steelmaking process, *J. Clean. Prod.* 46 (2013) 37–35.
- [29] A. Chatterjee, *Sponge Iron Production By Direct Reduction Of Iron Oxide*, 2010.
- [30] J.G. Knudsen, O. State, H.C. Hottel, A.F. Sarofim, P.C. Wankat, *Heat and Mass Transfer*, 1999.
- [31] S. Elshishini, S. Elnashaie, *Modeling, simulation and optimization of industrial fixed bed catalytic reactors*. Gordon & Breach, London, 1994.
- [32] C.R. Wilke, A Viscosity Equation for Gas Mixtures, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 517.
- [33] Sohn, H.Y., The law of additive reaction times in fluid-solid reactions, *Metall. Trans.* 9B (1978) 89–96.
- [34] H.J. Grabke, Die Kinetik der Entkohlung und Aufkohlung von  $\gamma$ -Eisen in Methan-Wasserstoff-Gemischen, *Berichte Der Bunsengesellschaft*. 69 (1965) 409–414.
- [35] K. Alhumaizi, A. Ajbar, M. Soliman, Modelling the complex interactions between reformer and reduction furnace in a midrex-based iron plant, *Can. J. Chem. Eng.* 90
- [36] World direct reduction statistics, (2016). [www.Midrex.com](http://www.Midrex.com).
- [37] J. Morales, *ENERGIRON The Innovative Direct Reduction Technology*, (2015). [www.energiron.com](http://www.energiron.com).
- [38] N.R. Amundson, Solid-Fluid Heat Exchange in Moving Beds, *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 1481–1488.
- [39] N.R. Amundson, Solid-Fluid Interactions in Fixed and Moving Beds Fixed Beds with Small Particles, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 26–35.
- [40] N.R. Amundson, Fixed Beds with Large Particles, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 35–43.
- [41] R.J. Schaefer, Steady state behavior of moving bed reactors, *Chem. Eng. Sci.* 29 (1974) 119–127.
- [42] H. Yoon, J. Wei, M.M. Denn, A model for moving bed coal gasification reactors, *AIChE J.* 24 (1978) 885–903.
- [43] N.R. Amundson, L.E. Arri, Char Gasification in a Countercurrent Reactor, *AIChE J.* 24 (1978) 87–101.
- [44] J. Yagi, 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 J.* 25 (1979) 801–810.
- [45] D.K. Y. Takenaka, Y. Kimura, K. Narita, Mathematical model of direct reduction shaft furnace and its application to actual operations of a model plant, *Comput. Chem. Eng.* 10 (1986) 67–75.
- [46] D.R. Parisi, M.A. Laborde, Modeling of counter current moving bed gas-solid reactor used in direct reduction of iron ore, *Chem. Eng. J.* 104 (2004) 35–43.
- [47] M.S. Valipour, Y. Saboohi, Numerical investigation of nonisothermal reduction of



- haematite using Syngas: the shaft scale study, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 15 (2007) 487–507.
- [48] B. Alamsari, S. Torii, A. Trianto, Y. Bindar, Heat and Mass Transfer in Reduction Zone of Sponge Iron Reactor, *ISRN Mech. Eng.* 2011 (2011) 1–12.
- [49] J. Xu, S. Wu, M. Kou, K. Du, Numerical Analysis of the Characteristics Inside Pre-reduction Shaft Furnace and Its Operation Parameters Optimization by Using a Three-Dimensional Full Scale Mathematical Model, *ISIJ Int.* 53 (2013) 576–582.
- [50] D. Dalle Nogare, A. Zugliano, A. Primavera, T. Melchiori, P. Canu, Multiphysics simulation of a DRP shaft furnace, in: 2013.
- [51] A. Shams, F. Moazeni, Modeling and Simulation of the MIDREX Shaft Furnace: Reduction, Transition and Cooling Zones, *Jom.* 67 (2015) 2681–2689.
- [52] C.Y. Wen, L.T. Fan, Models for flow systems and chemical reactors, in: Marcel Dekker Inc, 1975.
- [53] N. Wakao, S. Kaguei, Heat and mass transfer in packed beds, Gordon and Breach science publishers, 1982.
- [54] J. Choi, A. Kudrolli, M.Z. Bazant, Velocity profile of granular flows inside silos and hoppers, *J. Phys. Condens. Matter.* 17 (2005) 2533–2548.
- [55] K.F. Zhang, J.Y. Ooi, A Kinematic model for solids flow in flat-bottomed silos, *Géotechnique.* 48 (1998) 545–553.
- [56] U. Tuzun, R.M. Nedderman, Experimental Evidence Supporting Kinematic Modeling of the Flow of granular Media in the Absence of Air Drag, *Power Technol.* 24 (1979) 257–266.
- [57] W.W. Mullins, Experimental Evidence for the Stochastic Theory of Particle Flow Under Gravity, *Powder Technol.* 9 (1974) 29–37.
- [58] A. Medinaa, J.A. Cordova, E. Luna, C. Trevino, Velocity field measurements in granular gravity flow in a near 2D silo, *Phys. Lett. A.* 250 (1998) 111–116.
- [59] A. Samadani, A. Pradhan, A. Kudrolli, Size segregation of granular matter in silo discharges, *Phys. Review E.* 60 (1999) 7203–7209.
- [60] G.F. Froment, K.B. Bischoff, Chemical reactor analysis and design, 2<sup>o</sup>ed., New York: Wiley, 1990.
- [61] P. Zehner, E.U. Schlünder, Einfluss der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchtrömten Schüttungen, *Chem. Eng. Technol.* 44 (1972) 1303–1308.
- [62] H.R. Perry, D.W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition), McGraw-Hill, 1997.
- [63] Z. Hashim, S. Shtrikman, A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 3125.
- [64] R. Takahashi, Y. Takahashi, J. Yagi, Y. Omori, Operation and simulation of pressurized shaft furnace for direct reduction., *Trans. Iron Steel Inst. Japan.* 26 (1986) 765–774.
- [65] B. Smith R J, M. Loganathan, M.S. Shantha, A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics, *Int. J. Chem. React. Eng.* 8 (2010) 1–32.
- [66] J. Chipman, Thermodynamics and phase diagram of the Fe-C system, *Metall. Trans.* 3 (1972) 55–64.
- [67] S. V. Patankar, Numerical heat transfer and fluid flow, New York: Hemisphere Publishing Corp, 1980.
- [68] J.H. Ferziger, M. Perić, Computational Methods for Fluid Dynamics, 3rd Edition, 2001.
- [69] P. Traoré, Y.M. Ahipo, C. Louste, A robust and efficient finite volume scheme for the discretization of diffusive flux on extremely skewed meshes in complex geometries, *J.*

- Comput. Phys. 228 (2009) 5148–5159. doi:10.1016/j.jcp.2009.04.007.
- [70] A. Ajbar, K. Alhumaizi, M. Soliman, Modeling and simulations of a reformer used in direct reduction of iron, *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2011) 2242–2249.
- [71] F. Farhadi, M.Y.M. Hashemi, M.B. Babaheidari, Modelling and simulation of syngas unit in large scale direct reduction plant, *Ironmak. Steelmak.* 30 (2003) 18–24.
- [72] C.V.S. Murty, M. V Krishna Murthy, Modeling and simulation of a top-fired reformer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1832–1840.
- [73] A.D. Nandasana, A.K. Ray, S.K. Gupta, Dynamic Model of an Industrial Steam Reformer and Its Use for Multiobjective Optimization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 4028–4042.
- [74] A.G. Dixon, M. Nijemeisland, E.H. Stitt, CFD study of heat transfer near and at the wall of a fixed bed reactor tube: Effect of wall conduction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6342–6353.
- [75] M.D. Arandas, V.F. Chevrier, C.M. Ravenscroft, New Technologies for Maximizing Operational Flexibility of MIDREX<sup>®</sup> DRI Plants : Adjusting Product Carbon in MIDREX<sup>®</sup> DRI Products, in: *AISTECH 2017*, 2017: pp. 979–984.
- [76] A. Trueba, I. Ben El Mekki, Réunion VALORCO 06 Octobre, (2016). Communication personnelle
- [77] G.F. Froment, Methane Steam Reforming , Methanation and Water-Gas Shift : 1 . Intrinsic Kinetics, *AIChE J* 1989;35(1)88. 35 (1989) 88–96.
- [78] X.E. Verykios, Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen, *Int J Hydrog. Energy.* 28 (2003) 1045–1063.
- [79] J.R. Rostrup-nielsen, “Catalysis science and technology” Vol. IV, 1984.
- [80] S.S.E.H. H. Elnashaie, A.M. Adris, M.A. Soliman, A.S. Al-Ubaid, Digital Simulation of Industrial Steam Reformers for Natural Gas Using Heterogeneous Models, *Can. J. Chem. Eng.* 70 (1992).
- [81] M. Filla, An improved Roesler-type flux method for radiative heat transfer in one-dimensional furnaces, *Chem. Eng. Sci.* 39 (1984) 159–161.
- [82] Y. Zhang, *Theory and Calculation of Heat Transfer in Furnaces*, 2015.
- [83] J.M. Rhine, R.J. Tucker, *Modeling of Gas-fired Furnaces and Boilers*, first ed., British Gas Publication, Berkshire, 1991.
- [84] F.C. Roesler, Theory of radiative heat transfer in co-current tube furnaces, *Chem. Eng. Sci.* 22 (1967) 1325–1336.
- [85] M. Leva, Packed-Tube Heat Transfer, *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 2498–2501.

## Annexe A. Complément sur la résolution numérique par la méthode des volumes finis

On note  $\varphi$  la variable (concentration) et  $\Omega$  la densité de flux massique (cas du transport de matière)

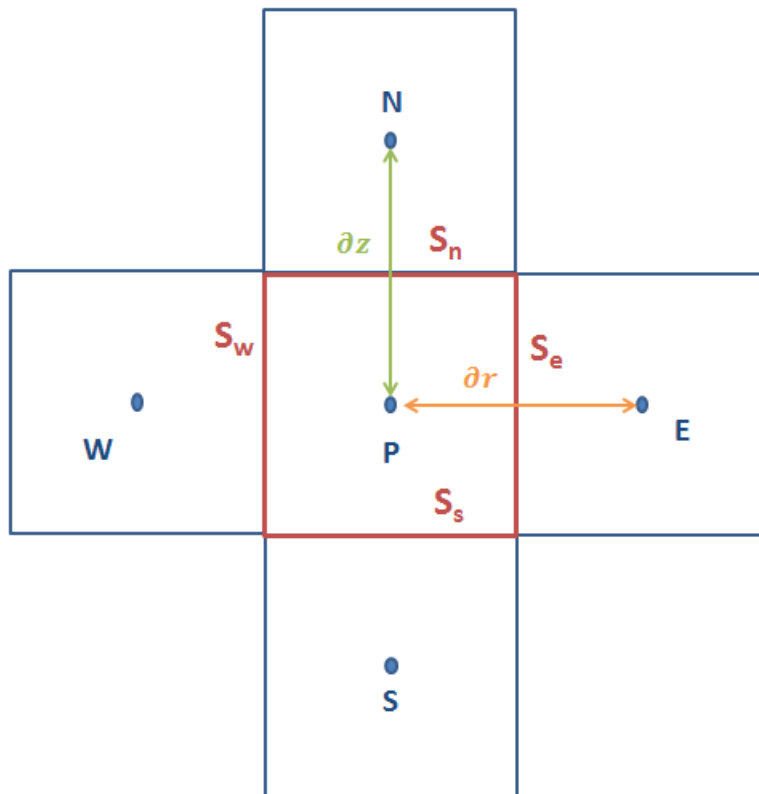
- Théorème flux-divergence

$$\iiint \operatorname{div}(\overline{\Omega\vec{\varphi}}) dv = \iint_{\partial v} \overline{\Omega\vec{\varphi}} d\vec{S}$$

- Equation aux dérivée partielles

$$\operatorname{div}(\overline{\Omega\vec{\varphi}}) = \operatorname{div}(\Gamma \operatorname{grad}(\vec{\varphi})) + S_i$$

Application un volume de contrôle (maillage orthogonal)



$$\sum_{i=n,s,e,w} (\Omega\varphi)_i \vec{n}_i \vec{S}_i = \sum_{i=n,s,e,w} (\Gamma \overline{\operatorname{grad}\varphi})_i \vec{S}_i + S_i V_p$$

$$\begin{aligned} & (\Omega\varphi)_n S_n - (\Omega\varphi)_s S_s + (\Omega\varphi)_e S_e - (\Omega\varphi)_w S_w \\ & = \Gamma_n \left( \frac{\partial\varphi}{\partial z} \right)_n S_n - \Gamma_s \left( \frac{\partial\varphi}{\partial z} \right)_s S_s + \Gamma_e \left( \frac{\partial\varphi}{\partial r} \right)_e S_e - \Gamma_w \left( \frac{\partial\varphi}{\partial r} \right)_w S_w + S_i V_p \end{aligned}$$

Puis :

$$\left( \Omega\varphi - \Gamma \left( \frac{\partial\varphi}{\partial z} \right) \right)_n S_n - \left( \Omega\varphi - \Gamma \left( \frac{\partial\varphi}{\partial z} \right) \right)_s S_s + \left( \Omega\varphi - \Gamma \left( \frac{\partial\varphi}{\partial r} \right) \right)_e S_e - \left( \Omega\varphi - \Gamma \left( \frac{\partial\varphi}{\partial r} \right) \right)_w S_w = S_i V_p$$

En posant :

$$F_n = \Omega_n S_n, \quad F_s = \Omega_s S_s, \quad F_e = \Omega_e S_e, \quad F_w = \Omega_w S_w$$

$$D_n = \frac{\Gamma_n}{\partial z}, \quad D_s = \frac{\Gamma_s}{\partial z}, \quad D_e = \frac{\Gamma_e}{\partial r}, \quad D_w = \frac{\Gamma_w}{\partial r}$$

$$J_n = \left( \Omega\varphi - \Gamma \left( \frac{\partial\varphi}{\partial z} \right) \right)_n S_n, \quad J_s = \left( \Omega\varphi - \Gamma \left( \frac{\partial\varphi}{\partial z} \right) \right)_s S_s$$

$$J_e = \left( \Omega\varphi - \Gamma \left( \frac{\partial\varphi}{\partial r} \right) \right)_e S_e, \quad J_w = \left( \Omega\varphi - \Gamma \left( \frac{\partial\varphi}{\partial r} \right) \right)_w S_w$$

$$(J_n - F_n \varphi_p) - (J_s - F_s \varphi_p) - (J_e - F_e \varphi_p) - (J_w - F_w \varphi_p) = (S_i - S' \varphi_p) V_p$$

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

$$(J_n - F_n \varphi_p) = a_N (\varphi_p - \varphi_N), \quad (J_s - F_s \varphi_p) = a_S (\varphi_p - \varphi_S)$$

$$(J_e - F_e \varphi_p) = a_E (\varphi_p - \varphi_E), \quad (J_w - F_w \varphi_p) = a_W (\varphi_p - \varphi_W)$$

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

$$a_P \varphi_p = a_N \varphi_N + a_S \varphi_S + a_E \varphi_E + a_W \varphi_W + S_1 V_p$$

Avec :

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

$$a_N = D_n \left\| 0, \left( 1 - \frac{0,1|F_n|}{D_n} \right)^5 \right\| + \|0, -F_n\|, \quad a_S = D_s \left\| 0, \left( 1 - \frac{0,1|F_s|}{D_s} \right)^5 \right\| + \|0, F_s\|$$

$$a_E = D_e \left\| 0, \left( 1 - \frac{0,1|F_e|}{D_e} \right)^5 \right\| + \|0, -F_e\|, \quad a_W = D_w \left\| 0, \left( 1 - \frac{0,1|F_w|}{D_w} \right)^5 \right\| + \|0, F_w\|$$

### Application à un volume de contrôle (maillage non-orthogonal)

- *Approximation des flux convectifs.*

Pour les géométries complexes, on utilise souvent la règle du point milieu pour l'approximation des intégrales de surface et de volume

$$F_i = \varphi_i \overline{\Omega}_i \vec{S}_i$$

$\varphi_i$  : valeur de  $\varphi$  au centre de la surface  $i$  d'une maille

Avec  $\vec{S}_i = S_i^r \vec{r} + S_i^z \vec{z}$

$$F_i = \varphi_i (\Omega_i^r S_i^r + \Omega_i^z S_i^z)$$

Le flux de masse avec la règle du point médian

$$m_i = \rho_i (S_i^r u_{s,i}^r + S_i^z u_{s,i}^z)$$

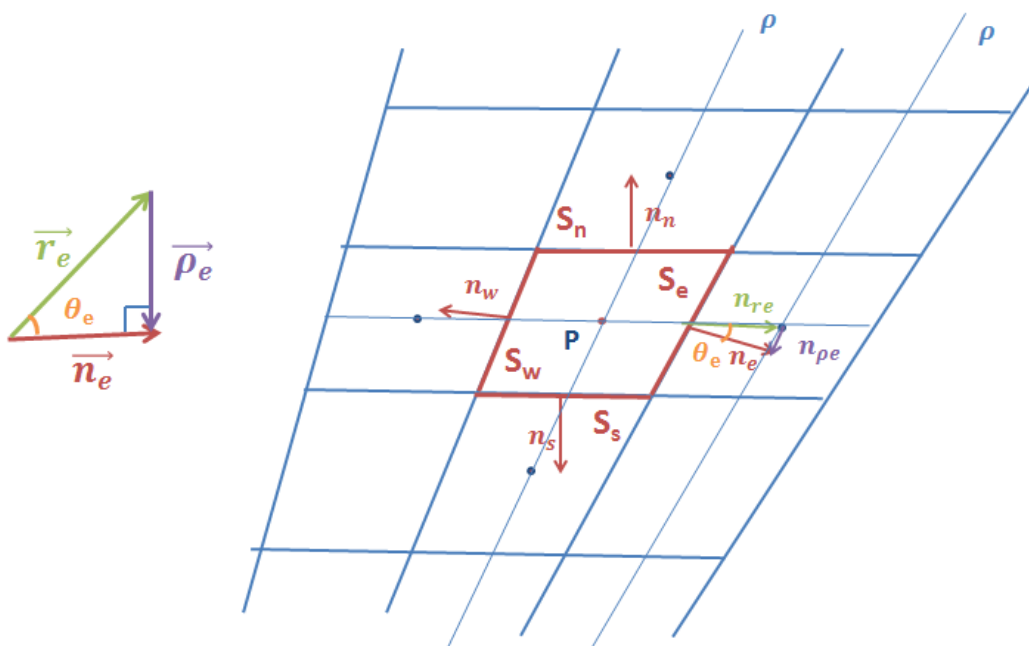
Obtenir  $\varphi_i$  : Une interpolation linéaire entre deux nœuds de chaque côté.

Pour le coté est :  $\varphi_e$  est calculé par interpolation linéaire de  $\varphi_E$  et  $\varphi_P$

- *Approximation des flux diffusifs.*

Approche dite « deferred correction »

La clé de cette nouvelle approche repose sur la décomposition de  $\vec{n}_i$  que nous faisons de la façon suivante :



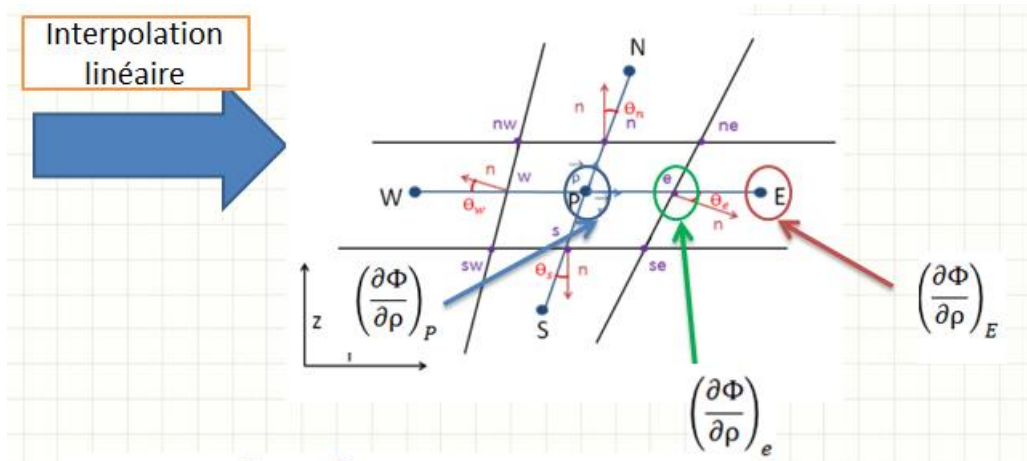
$$\begin{aligned}\vec{n}_e &= \frac{1}{\cos(\theta_e)} \vec{r} - \frac{\sin(\theta_e)}{\cos(\theta_e)} \vec{\rho}, & \vec{n}_w &= -\frac{1}{\cos(\theta_w)} \vec{r} + \frac{\sin(\theta_w)}{\cos(\theta_w)} \vec{\rho} \\ \vec{n}_n &= -\frac{\sin(\theta_n)}{\cos(\theta_n)} \vec{r} + \frac{1}{\cos(\theta_n)} \vec{\rho}, & \vec{n}_s &= \frac{\sin(\theta_s)}{\cos(\theta_s)} \vec{r} - \frac{1}{\cos(\theta_s)} \vec{\rho} \\ \overrightarrow{\text{grad}(\varphi)} &= \frac{\partial \varphi}{\partial r} \vec{r} + \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \vec{\rho}\end{aligned}$$

Alors :

$$\begin{aligned}\sum_{i=n,s,e,w} (\Gamma \overrightarrow{\text{grad}(\varphi)})_i \vec{S}_i &= \frac{\Gamma_n S_n}{(\cos(\theta_n) \partial \rho)} (\varphi_N - \varphi_P) + \frac{\Gamma_s S_s}{(\cos(\theta_s) \partial \rho)} (\varphi_S - \varphi_P) \\ &+ \frac{\Gamma_e S_e}{(\cos(\theta_e) \partial r)} (\varphi_E - \varphi_P) + \frac{\Gamma_w S_w}{(\cos(\theta_w) \partial r)} (\varphi_W - \varphi_P) \\ &- \frac{\Gamma_n S_n \sin(\theta_n)}{\cos(\theta_n)} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_n + \frac{\Gamma_s S_s \sin(\theta_s)}{\cos(\theta_s)} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_s - \frac{\Gamma_e S_e \sin(\theta_e)}{\cos(\theta_e)} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho}\right)_e \\ &+ \frac{\Gamma_w S_w \sin(\theta_w)}{\cos(\theta_w)} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho}\right)_w \\ &\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_n, \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_s, \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho}\right)_e \text{ et } \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho}\right)_w\end{aligned}$$

Les gradients sont calculés par une interpolation linéaire entre deux nœuds de chaque côté en utilisant les relations précédentes :

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_N, \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_S, \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho}\right)_E \text{ et } \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho}\right)_W \\ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho}\right)_P = \frac{\varphi_N - \varphi_S}{2\partial \rho}, \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_P = \frac{\varphi_E - \varphi_W}{2\partial r}\end{aligned}$$



Calcul  $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)_P$  : On peut utiliser des moyennes + théorème de Gauss localement

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)_P \approx \frac{\int \frac{\partial \varphi}{\partial z} dV}{dV}$$

$$\int \frac{\partial \varphi}{\partial z} dV = \int \varphi k \cdot n dS = \sum_{\text{Faces}} \varphi_i S_i^z = \varphi_n S_n - \varphi_s S_s - \varphi_e S_e \sin(\theta_e) + \varphi_w S_w \sin(\theta_w)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)_P = \frac{\varphi_n S_n - \varphi_s S_s - \varphi_e S_e \sin(\theta_e) + \varphi_w S_w \sin(\theta_w)}{dV}$$

### 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 :

$$\varphi_{\text{nouveau}} = (1 - \text{relax})\varphi_{\text{nouveau}} + \text{relax} \varphi_{\text{ancien}}$$

$$0 < \text{relax} < 1$$





## Annexe B. Modélisation du reformeur

- **Les hypothèses du modèle**

Voici les hypothèses principales utilisées pour le développement du modèle de reformeur :

- Le réacteur est à l'état stationnaire.
- La distribution radiale de la température et la concentration des différents composants à l'intérieur du réacteur sont uniformes (c'est-à-dire un modèle unidimensionnel).
- La diffusion de chaleur et de masse dans les directions longitudinales est négligeable compte tenu de la vitesse de gaz très élevée à laquelle le réacteur fonctionne (c'est-à-dire que la dispersion axiale est négligeable devant la convection).
- Les résistances au transfert de masse et de chaleur entre le fluide et la surface des particules sont négligeables.

Un modèle hétérogène unidimensionnel est utilisé pour décrire le tube de catalyseur, qui ne tient compte que de la résistance de transfert de masse intraparticulaire. Les calculs sont faits pour un tube de reformeur unique, supposé représentatif de tous les autres tubes. On suppose que les gaz d'alimentation sont répartis également entre les tubes de reformage et que le flux de chaleur traversant chaque paroi de tube est identique quel que soit l'emplacement du tube à l'intérieur du four.

- **Modélisation côté réacteur**

### *Vitesse de réaction*

Le reformage à la vapeur est la réaction d'un hydrocarbure, en particulier le méthane, avec les oxydants vapeur d'eau et dioxyde de carbone pour produire de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. La littérature propose un grand nombre de modèles cinétiques de réactions méthane-vapeur et différentes expressions cinétiques sont disponibles. Xu et Froment [77] ont développé des équations cinétiques générales et réalistes pour le reformage à la vapeur du méthane en utilisant un réacteur à écoulement intégral et un catalyseur commercial (spinelles Holder Topsoe Ni /Mg sur Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Les réactions les plus représentatives de l'ensemble des réactions sont les suivantes:

Les expressions des vitesses (d'après [77] pour les trois premières et [78] pour la quatrième, le reformage à sec par CO<sub>2</sub> sur Ni / AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont les suivantes :



$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right)}{DEN^2} \quad \text{mole/kg s} \quad (57)$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{P_{H_2}} \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right)}{DEN^2}$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3} \right)}{DEN^2}$$

$$r_4 = \frac{k_4 k_5 K_4 P_{CH_4} P_{CO_2}}{k_4 K_4 P_{CH_4} P_{CO_2} + k_4 P_{CH_4} + k_5 K_4 P_{CO_2}}$$

Avec :

$$DEN = 1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO} P_{CO} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (58)$$

et  $P_i$  : est la pression partielle du composant  $i$ .

Les expressions pour les constantes de vitesse de réaction  $k_i$ , les constantes d'adsorption  $K_{CH_4}$ ,  $K_{H_2}$ ,  $K_{CO}$ ,  $K_{H_2O}$  et les constantes d'équilibres  $K_i$  sont récapitulées dans le Tableau 0-1.

Tableau 0-1 paramètre cinétique [77,78]

Paramètre	Valeur	unité
$k_1$	$8,336 * 10^{17} \exp\left(-\frac{28879,0}{T}\right)$	mol Pa <sup>0.5</sup> / kg s
$k_2$	$12,19 \exp\left(-\frac{8074,3}{T}\right)$	mol Pa <sup>-1</sup> /kg s
$k_3$	$2,012 * 10^{17} \exp\left(-\frac{29336,0}{T}\right)$	mol Pa <sup>0.5</sup> /kg s
$k_4$	$2,61 * 10^{-3} \exp\left(-\frac{4300,0}{T}\right)$	mol/kg s
$k_5$	$5,35 * 10^2 \exp\left(-\frac{7500,0}{T}\right)$	mol/kg s
$K_{CH_4}$	$6,65 * 10^{-9} \exp\left(\frac{4604,28}{T}\right)$	Pa <sup>-1</sup>
$K_{H_2}$	$6,12 * 10^{-14} \exp\left(\frac{9971,13}{T}\right)$	Pa <sup>-1</sup>
$K_{CO}$	$8,23 * 10^{-10} \exp\left(\frac{8497,71}{T}\right)$	Pa <sup>-1</sup>
$K_{H_2O}$	$1,77 * 10^5 \exp\left(-\frac{10666,35}{T}\right)$	adimensionnelle
$K_1$	$10266,76 * 10^6 \exp\left(-\frac{26830,0}{T} + 30,11\right)$	Pa <sup>2</sup>
$K_2$	$\exp\left(\frac{4400}{T} - 4,063\right)$	adimensionnelle
$K_3$	$K_1 K_2$	Pa <sup>2</sup>

$K_4$	$5,17 * 10^{-8} \exp\left(\frac{8700}{T}\right)$	$Pa^{-1}$
-------	--	-----------

Les vitesses de disparition et de formation de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> (pris en tant que composants clés) sont données par :

$$\begin{aligned} R_{CH_4} &= r_1 + r_3 + r_4 \\ R_{CO_2} &= r_2 + r_3 - r_4 \end{aligned} \quad (59)$$

Les conversions de méthane et de dioxyde de carbone peuvent être définies par :

$$\begin{aligned} X_{CH_4} &= (n_{CH_4,f} - n_{CH_4})/n_{CH_4,f} \\ X_{CO_2} &= (n_{CO_2} - n_{CO_2,f})/n_{CH_4,f} \end{aligned} \quad (60)$$

où l'indice f dénote l'entrée du réacteur (feed)

Les relations stœchiométriques en termes de  $X_{CH_4}$  et  $X_{CO_2}$  peuvent être écrites :

$$\begin{aligned} n_{CH_4} &= n_{CH_4,f} - X_{CH_4} * n_{CH_4,f} \\ n_{H_2O} &= n_{H_2O,f} - (X_{CH_4} + X_{CO_2}) * n_{CH_4,f} \\ n_{CO} &= n_{CO,f} + (X_{CH_4} - X_{CO_2}) * n_{CH_4,f} \\ n_{CO_2} &= n_{CO_2,f} + X_{CO_2} * n_{CH_4,f} \\ n_{H_2} &= n_{H_2,f} + (3X_{CH_4} + X_{CO_2}) * n_{CH_4,f} \\ n_T &= n_{T,f} + 2X_{CH_4} * n_{CH_4,f} \end{aligned} \quad (61)$$

Il est donc possible d'exprimer le nombre de moles  $n_i$  de tout composant i dans le mélange réactif, ainsi que le nombre total de moles  $n_T$ , en fonction des flux molaire d'alimentation et des taux de conversion du méthane et du dioxyde de carbone

### ***Les équations du modèle de reformeur***

Bilans de matière:

$$\begin{aligned} \frac{dX_{CH_4}}{dz} &= A\rho_c(\eta_1r_1 + \eta_3r_3 + \eta_4r_4)/n_{CH_4,f} \\ \frac{dX_{CO_2}}{dz} &= A\rho_c(\eta_2r_2 + \eta_3r_3 - \eta_4r_4)/n_{CH_4,f} \end{aligned} \quad (62)$$

Bilan thermique :

$$\frac{dT_{pg}}{dz} = \frac{1}{C_{p,pg}G_{pg}} \left( \sum_1^4 -\rho_c \Delta H_i \eta_i r_i + 4 \frac{U}{dt_{in}} (T_t - T_{pg}) \right) \quad (63)$$

Equation d'Ergun :

$$\frac{dp}{dz} = \left( \frac{1,75(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \right) \left( \frac{G'_{pg}{}^2}{\rho_g d_p} \right) \quad (64)$$

Le reformeur MIDREX utilise des boulettes de catalyseur qui ont des diamètres équivalents plus grands que ceux des catalyseurs du reformeur traditionnel à vapeur. Rostrup-Nielsen [79] a noté que les grandes tailles des boulettes de catalyseur utilisées dans les reformeurs tubulaires entraînent une faible efficacité des catalyseurs. Par conséquent, il est nécessaire d'évaluer les facteurs d'efficacité pour les réactions de reformage. Elnashaie et al. [80] ont montré que les réactions de reformage sont fortement contrôlées par la diffusion, avec des facteurs de d'efficacité allant de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$ . Dans notre modèle, les facteurs d'efficacité ont été calculés le long de la longueur du réacteur comme exprimés par Froment et Bischoff [60] :

$$\eta = \frac{1}{3\phi^2} [(3\phi) \coth(3\phi) - 1] \quad (65)$$

via le module de Thiele,  $\phi$ , défini par :

$$\phi = \frac{V_{cat}}{S_{cat}} \sqrt{\frac{RTK\rho_c}{D_e} \left( \frac{1 + K_{eq}}{K_{eq}} \right)} \quad (66)$$

- **Modélisation côté four**

La performance du reformeur tubulaire est généralement considérée comme contrôlée par la vitesse de transfert de chaleur à travers la paroi du tube. Ce transfert fait intervenir : premièrement, le transfert radiatif de la chaleur des produits de combustion aux parois extérieures des tubes de reformage, puis le transfert conductif à travers la paroi du tube et la transfert de chaleur par convection des parois intérieures des tubes du mélange de gaz réactif (Figure III-20).

Parmi les différents types de modèles de rayonnement appropriés pour la simulation de la chambre de combustion d'un reformeur à la vapeur d'eau, le modèle à deux flux de Roesler réévalué par Filla [81] est appliqué pour la modélisation du côté four (flamme). Les équations utilisées dans ce modèle sont les suivantes :

$$\frac{d^2F}{dz^2} = \alpha(\beta F + \gamma) \quad (67)$$

$$C_{p,fg}G_{fg} \frac{dT_{fg}}{dz} = 4K_a(F - E_{fg}) + q \quad (68)$$

Avec :

$$\alpha = -\frac{2K_a + A_t + A_r}{2}$$

$$\beta = -(4K_a + 2\varepsilon_t A_t) \quad (69)$$

$$\gamma = (4K_a E_{fg} + 2\varepsilon_t A_t E_t)$$

$K_a$ : Coefficient d'absorption des gaz du four ( $m^{-1}$ ) = 0.3P (P en bar) [82]

$A_t$ : Surface du demi-tube par unité de volume libre ( $m^2 m^{-3}$ )

$A_r$ : La moitié de la surface réfractaire par unité de volume libre ( $m^2 m^{-3}$ )

$E_{fg}$ : Puissance émissive du corps noir pour le gaz de combustion ( $Wm^{-2}$ )

$E_t$ : Puissance émissive du corps noir pour le tube ( $Wm^{-2}$ )

$$\frac{dF}{dz} = 0 \quad z = 0 \text{ et } z = L$$

$$T_{fg} = \sqrt[4]{\frac{F}{\sigma}} \quad z = 0 \quad (70)$$

$$\sigma = 5,67 * 10^{-8} \text{ } Wm^{-2}K^{-4}$$

Dans les équations ci-dessus, q est la chaleur dégagée à travers la flamme due à la combustion du mélange de combustible et d'air. Le profil du dégagement de chaleur le long de la flamme peut être décrit par des formes exponentielles [83], paraboliques [84] ou simples. Dans la forme simple, on suppose que la chaleur libérée est constante le long de la longueur de la flamme. Dans la présente étude, le modèle de libération de chaleur de Roesler [84], de forme parabolique, est appliqué. Ainsi, la chaleur libérée par unité de hauteur du four, q(z), peut être calculée comme :

$$q(z) = \frac{6Q}{L_{flamme}} \left( \frac{z}{L_{flamme}} - \frac{z^2}{L_{flamme}^2} \right) \text{ pour } 0 \leq z \leq f_{flamme} \quad (71)$$

$$q(z) = 0 \text{ pour } L_{flamme} \leq z \leq L$$

Les flammes sont décrites par le paramètre unique  $L_{flamme}$ , longueur de flamme.

La contribution des effets de convection et de conduction n'est pas considérée du côté du four. Dans un reformeur typique à la vapeur, la contribution convective au transfert de chaleur totale sera en effet négligeable, ~ 1% de la charge calorifique totale [71]. Le coefficient global de transfert de chaleur U est calculé en considérant la conduction à travers l'épaisseur de la paroi du tube et la convection de la paroi du tube interne au courant de gaz de traitement et est donnée par :

$$\frac{1}{U} = \left( \frac{d_{te}}{2K_t} \ln \left( \frac{d_{te}}{d_{ti}} \right) + \frac{d_{te}}{d_{ti}} \frac{1}{h_{in}} \right) \quad (72)$$

où le coefficient de transfert de chaleur intérieur  $h_{in}$ , tel que rapporté par Leva et al. [85] est déterminé à partir de :

$$\frac{h_{in}d_{ti}}{k_{pg}} = 0,813 \left( \frac{d_c G'_{pg}}{\mu_{pg}} \right) \exp \left( - \frac{6d_c}{d_{ti}} \right) \quad (73)$$

Dans les équations ci-dessus,  $d_{ti}$  et  $d_{te}$  sont respectivement les diamètres intérieur et extérieur des tubes,  $d_c$  est le diamètre équivalent des boulettes du catalyseur;  $K_t$  et  $k_{pg}$  sont les conductivités des tubes et de gaz de procédé ;  $\mu_{pg}$  est la viscosité du gaz de procédé ; et  $G_{pg}$  est la densité de flux massique du gaz de procédé.

- **Procédure de simulation**

On utilise une procédure itérative. La résolution commence par une estimation initiale de la température de la surface extérieure du tube. Au moyen de cette valeur, les équations du côté du four et du côté du réacteur sont résolues séparément. La nouvelle valeur pour la température du tube peut être calculée en faisant un bilan énergétique sur les tubes :

$$U(T_t - T_{pg}) = \varepsilon_t(F - E_t) \quad (74)$$

où  $T_t$  est la température de la paroi extérieur du tube

La convergence est supposée réalisée quand la différence maximale entre deux étapes itérations est inférieure au critère de convergence. Les propriétés thermiques sont prises comme pour la modélisation du four à cuve (Chapitre II). Pour la partie combustion, on a supposé une combustion complète de tous les combustibles et l'enthalpie dégagée par ces réactions on a été prise comme chaleur de combustion.

## Annexe C. Fichier de données de REDUCTOR

Fichier de données de REDUCTOR (cas de la simulation de cas de référence, usine de Contrecœur)

```

0 ..... Prise en compte du frittage (1=oui,0=non)
1 ..... Sortie gaz froid (1=oui,0=non)
0 ..... Simulation de la thermobalance (1=oui,0=non)
1 ..... Conique (1=oui,0=non) :Coniqueoff
1 ..... Modele Mullins (1=oui, 0=non) : Mullinsoff
2 ..... Débit total du gaz dans la thermobalance (L/min)
0.020 ..... Diamètre interne du four de la thermobalance (m)
1.E-06 ..... Critère de convergence : conv
2000000 ..... niter
15.14 ..... Hauteur (m) : Hauteur
10.69 ..... Hauteur (m) : Hauteurinf
2.75 ..... Rayon (m): Rayon
1.31512 ..... Rayon (m): Rayoninf
160 ..... Nombre de points suivant z : in
90 ..... Nombre de points suivant z : ininf
28 ..... Nombre de points suivant r : jn
0.95 ..... alpha
0.5 ..... Porosité du lit : epsilonlit
3528 ..... Masse volumique apparente des boulettes de départ: Rhoappb (kg/m3)
6.23d-3 ..... Masse moyenne des boulettes de départ: mb (kg)
2.0 ..... Tortuosité : tortuo
0.0604 ..... Aire spécifique BET de la boulette Fe2O3 de départ (m2/g) : aspFe2O3
1.0d-6 ..... Diamètre moyen des pores à l'intérieur des grains: dporesintragran (m)
2.5 ..... Coefficient puissance de la transformation de l'hématite: coefpuissancehemamagnet
1.25 ..... Coefficient pour calculer B dans la corrélation de Zhener Schlünder : coefb
0.4966 ..... Fraction molaire en H2 dans le gaz alimenté : xH2alim
0.0428 ..... Fraction molaire en H2O dans le gaz alimenté : xH2Oalim
0.0176 ..... Fraction molaire en N2 dans le gaz alimenté : xN2alim
0.3271 ..... Fraction molaire en CO dans le gaz alimenté : xCOalim
0.0244 ..... Fraction molaire en CO2 dans le gaz alimenté : xCO2alim
0.0908 ..... Fraction molaire en CH4 dans le gaz alimenté : xCH4alim
0.1342 ..... Fraction molaire en H2 dans le gaz alimenté : xH2alimbas
0.0321 ..... Fraction molaire en H2O dans le gaz alimenté : xH2Oalimbas
0.0436 ..... Fraction molaire en CO dans le gaz alimenté : xCOalimbas
0.0242 ..... Fraction molaire en CO2 dans le gaz alimenté : xCO2alimbas
0.7590 ..... Fraction molaire en CH4 dans le gaz alimenté : xCH4alimbas
0 ..... Fraction massique initiale en inerte : winerteini
0.9665 ..... Fraction massique initiale en hematite : wFe2O3ini
1.0000000002E-30 ..... Fraction massique initiale en magnetite : wFe3O4ini
1.0000000002E-30 ..... Fraction massique initiale en wustite : wFeOini
1.0000000002E-30 ..... Fraction massique initiale en fer : wFeini
1.0000000002E-30 ..... Fraction massique initiale en fer : OmegaCin
501.7 ..... Débit molaire en gaz à l'alimentation en bas (mol/s) : debitalimgazbas
2178.436 ..... Débit molaire en gaz à l'alimentation sur le coté: debitalimgazcote
45.10 ..... Débit massique en solide à l'alimentation (kg/s) correspond : debitalimsolide
1230. .... Température de l'alimentation en gaz (K) : Tgazbas
263. .... Température en haut de la cuve (K) : Tsolhaut
314. .... Température gaz cooling zone (K) : TCool
3.454 ..... Surface d'un trou d'alimentation (m2) : alimsurf
1. .... Nombre d'alimentations en gaz réparties sur le périmètre de la cuve : alimnombre
5.32 ..... Hauteur de l'alimentation par rapport au bas de la cuve (m) : alimhauteur
0.22 ..... Surface d'un trou d'alimentation (m2) : sortisurf
23. .... Nombre d'alimentations en gaz réparties sur le périmètre de la cuve : sortinombre
7.3 ..... Hauteur de l'alimentation par rapport au bas de la cuve (m) : sortihauteur
1. .... 0 = Alimentation en gaz par le bas 1 = Alimentation en gaz par la paroi latérale: alimbaspairoi
142325. .... Pression à l'alimentation en solide (Pa) : Palim
177300. .... Pression à l'alimentation en gazsortie (Pa) : Palim2
0.85 ..... Emmissivité du fer : emmiFe

```

## **Résumé**

Ce travail de thèse est consacré à la modélisation du procédé de réduction directe du minerai de fer, un procédé alternatif intéressant dans le contexte de la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> de la sidérurgie. Le four à cuve, réacteur central du procédé, est divisé en trois zones (réduction, transition et refroidissement). Le modèle mathématique mis au point pour simuler l'ensemble repose sur une description détaillée et fidèle des principaux phénomènes physico-chimiques et thermiques intervenant. C'est un modèle bidimensionnel, en régime permanent et multi-échelle. Le lit mobile est constitué de boulettes, elles-mêmes supposées composées de grains et de cristallites. Huit réactions chimiques hétérogènes et deux réactions chimiques homogènes sont prises en compte. Les équations de conservation locales de la masse, l'énergie et de la quantité de mouvement ont été résolues numériquement en utilisant la méthode des volumes finis. Ce modèle a été appliqué avec succès pour simuler le four à cuve de quatre usines de réduction directe de capacités différentes. Les résultats obtenus renseignent sur le fonctionnement interne du four et mettent en évidence des zones aux performances inégales. Le modèle a ensuite été exploité, après l'ajout et le couplage d'un modèle du reformeur, pour des calculs paramétriques, en particulier lorsque les caractéristiques des gaz réducteurs sont modifiées. Enfin des pistes sont présentées pour optimiser une installation de réduction directe en augmentant la capacité de production et le degré de métallisation du produit.

Mots-clés : sidérurgie ; réduction directe ; minerai de fer ; fer préréduit ; four à cuve ; modèle mathématique ; simulation.

## **Abstract**

This thesis is dedicated to the modelling of the iron ore direct reduction process, an attractive alternative process for making steel in the context of the reduction in CO<sub>2</sub> emissions. The shaft furnace, the core reactor of the process, is divided into three sections (reduction, transition and cooling). The mathematical model developed to simulate this reactor is based on a detailed and faithful description of the main physical-chemical and thermal phenomena involved. The model is a two-dimensional, steady state and multi-scale. The moving bed is comprised of pellets of grains and crystallites. Eight heterogeneous chemical reactions and two homogeneous chemical reactions were taken into account. The local mass, energy and momentum balances were solved numerically using the finite volume method. The model was successfully applied to simulate the shaft furnace of two direct reduction plants of different capacities. The results obtained provide new insights on the internal behaviour of the furnace and highlight zones of uneven performance. After the addition and coupling of a reformer model, the shaft furnace model was used for parametric calculations, in particular when considering changes in the composition of the reducing gases. Finally, new possibilities are presented for optimizing the direct reduction process, e.g. for increasing the production capacity and the degree of metallization of the produced iron.

Keywords: ironmaking; direct reduction, iron ore, DRI, shaft furnace, mathematical model, simulation.