La réduction du minerai de fer par l'hydrogène : étude cinétique, phénomène de collage et modélisation

Andrea Ranzani da Costa

▶ **To cite this version:**

Andrea Ranzani da Costa. La réduction du minerai de fer par l'hydrogène : étude cinétique, phénomène de collage et modélisation. Matériaux. Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), 2011. Français. NNT : . tel-01204934

HAL Id: tel-01204934
https://theses.hal.science/tel-01204934

Submitted on 24 Sep 2015

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.

La réduction du minerai de fer par l'hydrogène : étude cinétique, phénomène de collage et modélisation

THESE

présentée et soutenue publiquement le 27 juin 2011

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Institut national polytechnique de Lorraine

(Science et ingénierie des matériaux)

présentée par

Andrea RANZANI DA COSTA
Ingénieur de l'Université de São Paulo

Composition du jury :

Frédéric MARIAS	*Rapporteurs*
Jacques POIRIER	
Jean-Pierre BIRAT	*Examinateurs*
Sabine DENIS	
Jean-Bernard GUILLOT	
Fabrice PATISSON	
Rémy NICOLLE	*Invité*

Remerciements

Je remercie tout d'abord Pierre Archambault, ancien directeur du Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie (LSG2M) et Sabine Denis, chef de l'actuel département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie de l'Institut Jean Lamour à l'Ecole des Mines de Nancy, ainsi que Denis Ablitzer et Alain Jardy, respectivement ancien et nouveau chefs de l'équipe Procédés d'Elaboration pour m'avoir accueillie et m'avoir permis d'effectuer cette thèse.

Je tiens à remercier très sincèrement mon directeur de thèse, Fabrice Patisson, qui a suivi avec attention l'évolution de mon travail et m'a toujours beaucoup aidé. Les nombreuses et longues discussions que nous avons pu avoir ont été pour moi une source d'inspiration importante. Je le remercie principalement pour sa gentillesse, sympathie, intelligence et compétence pendant son encadrement. J'ai eu beaucoup de plaisir de travailler avec lui et je souhaite lui exprimer ma reconnaissance.

Je suis très reconnaissante envers Fréderic Marias et Jacques Poirier, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail, ainsi qu'envers Jean-Pierre Birat et Jean-Bernard Guillot pour avoir accepté de faire partie du Jury. Je remercie aussi Rémy Nicolle d'avoir accepté l'invitation et d'être présent lors des discussions scientifiques.

Je souhaitais aussi remercier Bernard Rouat, avec qui j'ai eu l'honneur de travailler, quoique pendant très peu de temps, et qui m'a beaucoup aidé au début dans la mise au point des analyses de thermogravimétrie. Nous avons passé des très bons moments et je suis ravie qu'il soit de retour au Laboratoire pour voir les conclusions du travail qu'il a aidé à développer.

Je tiens particulièrement à remercier Olivier Devisme qui a pris une part active à la réalisation de mon travail de thèse et a été un excellent camarade. Merci de ton aide précieuse dans la réalisation des analyses, de ton sens pratique lors des essais, de ta connaissance, de ta disponibilité et de ta patience (surtout quand je me servais des étuves pour, sans faire exprès, brûler quelques joints). Je me souviendrais toujours de nos conversations très animées sur le sujet Afrique-Brésil, qui duraient parfois des heures et des heures. Merci de ta compagnie dans la salle 130, bien cachée au sous-sol, et de tes conseils. Sans toi, j'aurais eu besoin de plus de 10 ans en France pour comprendre toutes les démarches administratives et bureaucratiques par lesquelles j'ai dû passer. Sois assuré de ma sincère reconnaissance.

Je remercie aussi à mes « petites » stagiaires canadiennes, Rebecca Pinto et Jenna Snowdon, qui se sont consacrées à l'étude expérimentale du phénomène de collage. C'est grâce à leurs expériences et analyses que nous avons pu mieux comprendre le sujet et obtenir les résultats qui nous cherchions.

Je désire remercier pour leur aide Pierre Delcroix, pour les analyses Mössbauer, Xavier Devaux, pour les mesures BET, Christine Gendarme et David Bonina, pour les analyses au MEB, Kevin Mozet, de l'ENSIC, pour la porosimétrie Hg et Jean Marie Hiver, pour la tomographie.

Merci encore aux doctorants, post doctorants et stagiaires du laboratoire avec qui j'ai passé des moments très amusants, même inoubliables et qui pour certains sont devenus de véritables amis. Grâce à vous, les journées grises et froides de Nancy sont devenues beaucoup plus chaleureuses et je me suis sentie chez moi. Vous serez toujours dans mes pensés maintenant que nous sommes un peu (pour quelques uns) ou même

très (pour d'autres) loin. J'espère pouvoir vous rencontrer le plus souvent possible. Je sais que c'est difficile mais, bon, facebook est là pour ça !

Il ne faut pas que j'oublie l'amitié sincère, les fêtes et la joie de la petite communauté brésilienne de Nancy (Lucia, Fabiana, Nelson, Zermath, Cao, Pati, Bárbara, Jamille, Adailton). Grâce à vous, je suis de plus en plus fière d'être brésilienne. En particulier, je souhaite exprimer mes vifs remerciements à Celice, Ione, Gleisse et Sandra qui ont été mes anges gardiens à Nancy. Je vous considère mes amies pour toujours.

Je souhaitais dédier mon travail à une personne spéciale, qui a toujours été là quand j'ai eu besoin. "Lontano, vicino, ancora più lontano ? Grazie mille Sebba. Senza di te io no ce l'avrei fatta ! Ti vorrei sempre vicino a me".

Enfin, je voudrais aussi dédier ce travail à mes parents, à mes frères, à mes grands-parents, à toute ma famille. C'est toujours très difficile de supporter la distance entre nous et je m'excuse de ne pas être là dans les moments les plus tristes, pour vous réconforter, ou les plus heureux, pour partager avec vous la joie. Mais je suis sûre que vous comprenez pourquoi je suis là, n'est-ce pas ? Car je suis têtue et "porque eu sou brasileira e não desisto nunca haha!" C'est vrai en plus. Sachez que je pense toujours très fort à vous.

Pour terminer, je m'adresse à vous, cher lecteur qui achevez ces lignes, pour vous remercier par avance de l'intérêt que vous portez à mon travail.

« Je veux aller plus loin et plus vite que tout le monde.
Je veux aller plus haut et plus profond que tout le monde.
Je veux voir des paysages inconnus,
goûter des saveurs exquises
sentir des odeurs bizarres,
sentir la chaleur extrême et le froid polaire,
apprécier le climat méditerranéen et tropical.
Je veux aller où personne n'est jamais allé,
voir des peuples perdus,
communiquer avec l'Univers et l'Humanité.
Je veux faire le tour du monde plusieurs fois,
par différents chemins,
à pied, en vélo, en bateau, à cheval,
seule ou accompagnée,
Je veux changer le jour par la nuit,
découvrir des nouvelles couleurs,
des nouveaux visages,
des nouvelles religions et mythes.
Je veux juste être vraiment libre ! »

À mon grand père João

Table des matières

Nomenclature 5

Introduction générale 9

I. Bibliographie 13

I.1 Les procédés industriels de réduction directe 13
I.2 Les réactions de réduction des oxydes de fer 18
I.3 Aspects thermodynamique de la réduction des minerais de fer 19
I.4 Comparaison globale des cinétiques de réduction par H_2 et par CO 23
I.5 Généralités sur les réactions gaz-solides 25
I.6 Les aspects cinétiques de la réduction des oxydes de fer par H_2 26
I.7 Effet de la taille des particules 30
I.8 Effet de la température sur la cinétique de réduction 32
I.9 Effet de la teneur en eau sur la cinétique de réduction des oxydes de fer par H_2 ...34
I.10 Les mécanismes de la réduction des oxydes de fer par H_2 35
I.11 Nature de la couche de fer formée 41
I.12 Phénomène de collage 45
I.13 Conclusions.....50

II. Étude expérimentale de la réduction de boulettes d'hématite par l'hydrogène 53

II.1 Introduction 53
II.2 Matières premières utilisées 54
II.3 Thermogravimétrie 57
II.4 Essais de reproductibilité pour les 3 types de matières premières.....59
II.5 Perte de masse totale 60
II.6 Influence du type de minerai 60
II.7 Effet du débit du gaz et de la présence d'inerte sur la cinétique de réduction 60
II.8 Effet de la température sur la cinétique de réduction 63
II.9 Effet de la taille des échantillons sur la cinétique de réduction 66
II.10 Comparaison aux résultats cinétiques de la littérature 72
II.11 Influence de la température sur la morphologie du fer final formé 77
II.12 Première détermination du régime de contrôle de la réduction des boulettes par H_2 82
II.13 Essais interrompus 86
II.14 Effet de la composition du gaz réducteur sur la cinétique de réduction 90
II.15 Porosité et aire spécifique des boulettes après réduction.....93
II.16 Conclusions 100

III. Phénomène de collage 103

III.1 Les causes du collage 103
III.2 Travaux précédents concernant le phénomène de collage 104
III.3 Mesure de la force de collage 105
III.4 Surface de collage 113
III.5 Mesure de la force de collage dans la littérature 117
III.6 Formation de « *whiskers* » 119

III.7 Effet des impuretés ……121
III.8 Phénomène de frittage ……123
III.9 Conclusions ……125

IV. Construction du modèle cinétique ……127

IV.1 Le modèle cinétique de Wagner [1] ……127
IV.2 Le nouveau modèle cinétique ……131
IV.3 Résultats du nouveau modèle cinétique ……159
IV.4 Conclusions ……173

V. Le modèle de four à cuve REDUCTOR ……175

V.1 Les réacteurs de réduction directe industriels ……175
V.2 Le modèle REDUCTOR développé par Wagner ……176
V.3 Les bilans globaux du modèle REDUCTOR ……181
V.4 Modifications apportées au modèle REDUCTOR ……182
V.5 Nouvelle version du modèle REDUCTOR ……188
V.6 Résultats des simulations avec le modèle REDUCTOR modifié ……191
V.7 Conclusions ……207

VI. Conclusions générales et perspectives ……209

VII. Bibliographie ……215

Annexe A.I – Transformation en phase solide avec variation de porosité ……219
Annexe A.II –Variation de l'aire spécifique du fer final avec la température de réduction ……221
Annexe A.III – Variation du diamètre des cristallites lors de la transformation wüstite → fer……223
Annexe A.IV - Temps caractéristique en régime de diffusion en phase solide ……224
Annexe A.V - Calcul de la force résultante exercée sur une boulette placée à l'intérieur du four d'une thermobalance ……227
Annexe A.VI – Valeurs des coefficients de diffusion binaires et effectifs ……228
Annexe A.VII - Calcul des énergies de Gibbs et des constantes d'équilibre des réactions……230
Annexe A.VIII - Bilans globaux théoriques d'un four à cuve fonctionnant sous H_2 pur ……230
Annexe A.IX - Modification du maillage ……233
Annexe A.X - Cinétique des réactions gaz-solide ……235

Résumés ……242

Nomenclature

$a_{sp,b}$ = aire spécifique de la boulette de départ ($m^2.kg^{-1}$)

$a_{sp,Fe}$ = aire spécifique de la boulette complètement réduite ($m^2.kg^{-1}$)

$c_{i,s}$ = concentration molaire de l'espèce gazeuse *i* à la surface externe du solide ($mol.m^{-3}$)

$c_{i,\infty}$ = concentration molaire de l'espèce gazeuse *i* dans le gaz ($mol.m^{-3}$)

$c_{p,gaz}$, $c_{p,sol}$ = chaleurs massiques moyennes du gaz et du solide ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

c_t = concentration molaire de la phase gazeuse ($mol.m^{-3}$)

D_{ei} = coefficient de diffusion effectif de l'espèce gazeuse *i* dans les pores du solide ($m^2.s^{-1}$)

D_{eij} = 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* ($m^2.s^{-1}$)

D_{im} = coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce gazeuse *i* dans un 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)

$F_{g,bas}$ = alimentation massique du gaz en bas du four (i = in) ($kg.s^{-1}$)

$F_{g,côté}$ = alimentation massique du gaz par le côté du four ($i_{haut} \leq i \leq i_{bas}$) ($kg.s^{-1}$)

$F_{s,haut}$ = alimentation massique du solide en haut du four (i = 1) ($kg.s^{-1}$)

$\widetilde{F}_{g,bas}$ = alimentation molaire du gaz en bas du four (i = in) ($mol.s^{-1}$)

$\widetilde{F}_{g,côté}$ = alimentation molaire du gaz par le côté du four ($i_{haut} \leq i \leq i_{bas}$) ($mol.s^{-1}$)

$\widetilde{F}_{s,haut}$ = alimentation molaire du solide en haut du four (i = 1) ($mol.s^{-1}$)

k_g = coefficient de transfert de matière ($m.s^{-1}$)

M_g = masse molaire moyenne du mélange gazeux ($kg.mol^{-1}$)

M_k = masse molaire de l'espèce *k* ($kg.mol^{-1}$)

M_s = masse molaire moyenne du solide ($kg.mol^{-1}$)

m_p = masse de la boulette de départ (kg)

$\dot{m}_{gaz,E}$, $\dot{m}_{gaz,S}$ = débits massiques du gaz à l'entrée (E) et à la sortie (S) du four ($kg.s^{-1}$)

$\dot{m}_{sol,E}$, $\dot{m}_{sol,S}$ = débits massiques du solide à l'entrée (E) et à la sortie (S) du four ($kg.s^{-1}$)

$\vec{\widetilde{N}}_i$ = densité de flux molaire totale de l'espèce gazeuse *i* ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

$\vec{\tilde{N}}_t$ = densité de flux molaire totale du gaz (mol.m^{-2}.s^{-1})

P = pression (Pa)

$\dot{Q}_{gaz,E}$, $\dot{Q}_{gaz,S}$ = chaleurs sensibles totales du gaz à l'entrée (E) et à la sortie (S) du four (W)

$\dot{Q}_{sol,E}$, $\dot{Q}_{sol,S}$ = chaleurs sensibles totales du solide à l'entrée (E) et à la sortie (S) du four (W)

$\dot{Q}^*_{réac}$ = chaleur totale de réaction à la température de référence (W)

R = constante des gaz parfaits (= 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1})

Re = nombre adimensionnel de Reynolds

r_1 = vitesse de la réaction de réduction de l'hématite en magnétite (mol.m^{-3}.s^{-1})

r_2 = vitesse de la réaction de réduction de la magnétite en wüstite (mol.m^{-3}.s^{-1})

r_3 = vitesse de la réaction de réduction de la wüstite en fer (mol.m^{-3}.s^{-1})

$r_{2,\max}$ = vitesse maximale de la réaction 2 ($Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$) (mol.m^{-3}.s^{-1})

$r_{3,\max}$ = vitesse maximale de la réaction 3 ($Fe_xO \rightarrow Fe$) (mol.m^{-3}.s^{-1})

$S_{a\,\lim,bas}$ = surface de l'alimentation de gaz en bas du four (m^2)

$S_{a\,\lim,côté}$ = surface de l'alimentation latérale de gaz dans le four (m^2)

$S_{n,P}, S_{s,P}, S_{e,P}, S_{w,P}$ = aires des surfaces nord (n), sud (s), est (e) et ouest (w) de chaque volume de contrôle du nœud P (i,j) (m^{-2})

Sc = nombre adimensionnel de Schmidt

Sh = nombre adimensionnel de Sherwood

T = température (K)

T_g = température du gaz (K)

T_s = température du solide (K)

u_g = vitesse du gaz (m/s)

V_{crist} = volume des cristallites (m^3)

$V_{crist,f}$ = volume final des cristallites (m^3)

$V_{crist,i}$ = volume initial des cristallites (m^3)

V_P = volume de chaque maille du domaine (m^{-3})

$v_{m,i}$ = volume molaire de l'espèce i (m^3.mol^{-1})

X = degré d'avancement de la réaction globale

X_1 = degré d'avancement de la réaction 1 (hématite → magnétite)

X_2 = degré d'avancement de la réaction 2 (magnétite → wüstite)

X_3 = degré d'avancement de la réaction 3 (wüstite → fer)

x_i = titres molaires des espèces gazeuses (H_2, H_2O, inerte, CO, CO_2)

$x_{i,côté}, x_{i,bas}$ = titres molaires des espèces gazeuses (H_2, H_2O, inerte, CO, CO_2) dans le mélange gazeux alimenté par la paroi latérale et par le bas du four, respectivement

$Z_{a\,\lim,côté}$ = hauteur de l'alimentation latérale du gaz par rapport au bas de la cuve

Lettres grecques

Γ = tortuosité

ε = porosité du solide

$\varepsilon_{ini,b}$ = porosité moyenne de la boulette de départ

ε_{lit} = porosité du lit

μ_g = viscosité du gaz (Pa.s)

$\nu_k^{(m)}$ = coefficient stœchiométrique de l'espèce *k*, dans la réaction *m*.

$\rho_{app,b}$ = masse volumique apparente de la boulette de départ ($kg.m^{-3}$)

$(\rho_s.u_s)$ = flux massique de solide calculé dans la surface nord de chaque maille P ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)

$\rho_{Fe_2O_3}$ = masse volumique théorique de l'hématite Fe_2O_3 ($kg.m^{-3}$)

ρ_{Fe} = masse volumique théorique du fer Fe ($kg.m^{-3}$)

ρ_g = masse volumique du gaz ($kg.m^{-3}$)

$\omega_{j,haut}$ = titres massiques des espèces solides *j* (Fe_2O_3, Fe_3O_4, Fe_xO, Fe) et de la gangue présente dans les boulettes de minerai de départ

ω_j = titres massiques des espèces solides *j* (Fe_2O_3, Fe_3O_4, Fe_xO, Fe)

Introduction générale

Entre 1900 et 2000 la température de la planète a augmenté d'environ 0,65°C et les scénarios prévoient une augmentation allant de 1,4°C à 5,8°C d'ici 2100 [2]. De nombreuses études montrent que la cause majeure de ce réchauffement est l'effet de serre provoqué par l'augmentation de la teneur en dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère et que les conséquences pourront en être, entre autres, une montée du niveau de la mer ou un accroissement de la fréquence de certains phénomènes météorologiques extrêmes.

La prise en compte de ces risques et la réflexion mondiale qui a suivi, notamment lors de la conférence de Kyoto, en 1997, a abouti au protocole de Kyoto. Celui-ci est un engagement de la part des pays signataires à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre d'au moins 5 % par rapport à 1990 d'ici à 2012. L'Europe s'est, pour sa part, engagée à une réduction de 8 % des émissions par rapport à cette date.

Les principales activités humaines responsables des gaz à effet de serre sont l'industrie et les transports, avec respectivement 22 % et 31 % des émissions [3]. Selon le rapport de l'IPCC [2], environ 19 % des émissions industrielles proviennent de la sidérurgie.

Pour réduire sensiblement les gaz à effet de serre émis par les usines sidérurgiques, le recyclage de l'acier est intéressant. En effet, l'élaboration d'acier par la filière courte du four électrique, à partir de ferraille recyclée, n'implique pas l'étape de réduction des minerais et requiert beaucoup moins d'énergie que la filière classique basée sur le haut fourneau. Les parts relatives d'acier produit par ces deux filières sont aujourd'hui respectivement de 40 et 60 % environ. Cependant, en raison de la croissance de la demande mondiale, surtout en Chine et en Inde, le recyclage ne peut apporter sur le marché que 70 à 85 % de l'acier des biens qui arrivent en fin de vie aujourd'hui [3]. Les études prospectives montrent que les besoins en acier issu de la filière primaire, à partir du minerai, continueront donc de croître à l'avenir.

Partant de ce constat, les principaux groupes sidérurgistes européens se sont associés pour préparer un programme de R&D commun, baptisé ULCOS (« *U*ltra *L*ow CO_2 *S*teelmaking ») afin d'améliorer le caractère durable de la production d'acier à partir de minerai par le biais d'une réduction massive des émissions de CO_2, d'au moins 50 % par rapport au standard actuel (1850 kg de CO_2 par tonne d'acier produite [4]). Dans sa première phase (2004 – 2010), qui est celle qui nous concerne, le programme ULCOS a été cofinancé par l'Union Européenne dans le cadre du 6ème PCRDT. D'un budget de 40 M€, il a regroupé 48 partenaires, sidérurgistes, producteurs d'énergie, instituts de recherche et universités, et a été coordonné par ArcelorMittal (J.P. Birat).

Pour atteindre l'objectif ambitieux de plus de 50 % de réduction des émissions de CO_2, améliorer les procédés existants ne suffit pas. Il faut envisager de nouveaux paradigmes, concevoir des procédés innovants fondés sur des technologies de rupture. Nous renvoyons le lecteur au site officiel d'ULCOS (www.ulcos.org) pour une présentation synthétique du projet, des travaux réalisés et des nouveaux procédés conçus dans le cadre d'ULCOS. 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 été étudiés, comme l'utilisation de biomasse comme source de carbone renouvelable ou l'utilisation d'H_2 comme agent réducteur à la place de CO. C'est à cette dernière idée qu'a été consacré le présent travail.

Le remplacement du monoxyde de carbone par du dihydrogène comme gaz réducteur du minerai se présente sur le principe comme une solution attractive du point de vue écologique, puisqu'elle rejette de la vapeur d'eau à la place du CO_2. Cependant, afin de ne pas produire de CO_2 supplémentaire, la production d'hydrogène doit faire appel à des ressources

renouvelables, comme la biomasse ou l'eau, et à de l'énergie peu émettrice de CO_2, comme l'électricité d'origine hydraulique ou nucléaire. Cette filière a été étudiée dans ULCOS par le groupe SP4 (Hydrogen-based steelmaking) puis par le groupe SP12 (Advanced direct reduction), dont nous étions partenaires, ainsi que par d'autres équipes dans le monde [5]. La filière de fabrication d'acier fondée sur H_2 recommandée par le groupe SP4 d'ULCOS est schématisée par la Figure 1. Elle consiste à remplacer le gaz de synthèse (composée principalement d'H_2 et CO), utilisé actuellement dans les procédés de réduction directe, par H_2 pur lors de la fabrication de fer « préréduit » (ou DRI : Direct Reduced Iron), qui peut être ensuite chargé dans les fours à arcs électriques (EAF : Electric Arc Furnace). Ses performances en termes d'émission de CO_2 sont prometteuses: moins de 300 kg CO_2 par tonne d'acier, dans le cas où H_2 est produit par électrolyse de l'eau avec de l'électricité d'origine nucléaire ou hydraulique, et ce sans intégrer de capture du CO_2 [6].

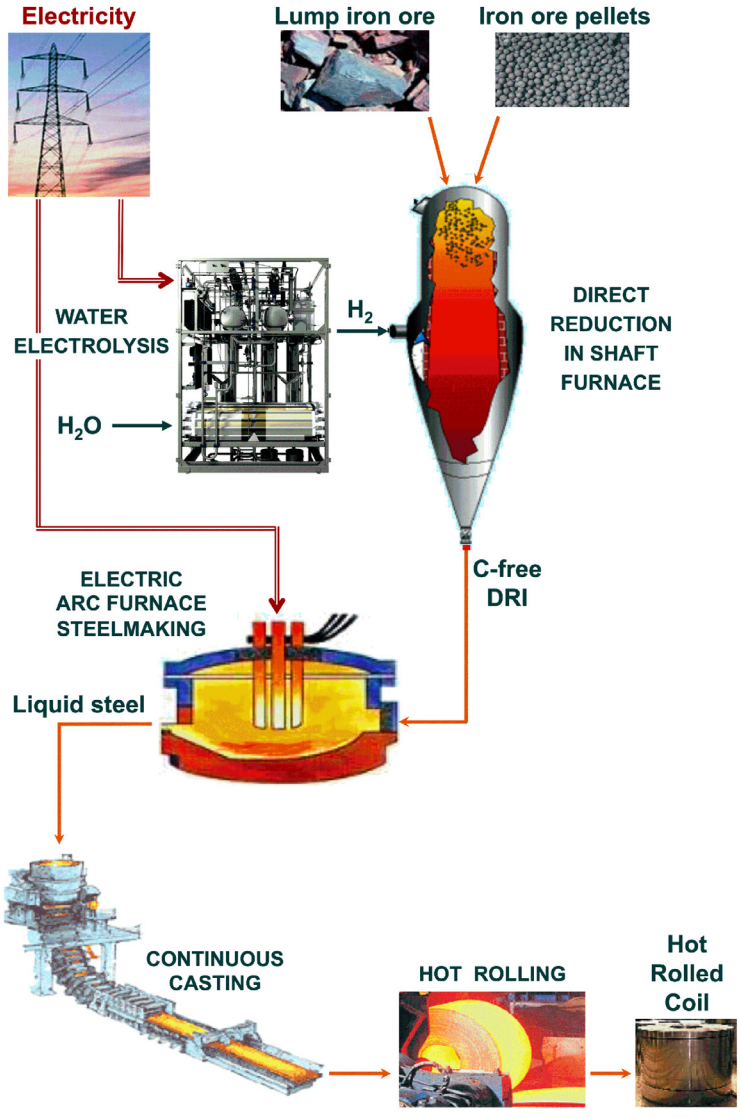


Figure 1 : Filière hydrogène pour la fabrication d'acier proposée dans le projet ULCOS [6]

Bien sûr, le développement éventuel d'une telle filière est fortement lié à l'émergence de ce qu'il est convenu d'appeler l'économie de l'hydrogène, dans l'hypothèse d'une forte demande de ce gaz par d'autres secteurs industriels comme l'énergie ou les transports.

Particulièrement réactif, l'hydrogène est quasi introuvable sur Terre à l'état moléculaire. Mais pouvant être isolé, stocké et transporté, l'hydrogène pourrait devenir le vecteur énergétique propre de l'avenir. Avec un électron et un proton, l'hydrogène est l'élément chimique le plus simple et le plus abondant de l'Univers, dont on estime qu'il représente plus de 75% de la masse. Dans l'atmosphère, on ne trouve que des traces de dihydrogène (H_2), gaz diatomique inodore, incolore et insipide. Mais, très réactif, il s'associe vite avec d'autres éléments, pour former des composés tels que l'eau, le sucre, les protéines ou encore les hydrocarbures. À l'heure actuelle, 48 % de l'hydrogène [7] est produit par reformage du gaz naturel et il est principalement utilisé dans l'industrie pétrochimique, notamment pour produire de l'ammoniaque. Mais on envisage à l'avenir de l'employer en tant que vecteur d'énergie, comme l'électricité. Dans le domaine des transports, l'hydrogène, avec la pile à combustible, ouvre une voie vers la voiture électrique. Cependant, la réactivité de H_2 pose des problèmes de sécurité pour son stockage, son transport et sa distribution, ce qui empêche, à l'heure actuelle, la création d'une véritable filière hydrogène dans les transports.

Selon plusieurs estimations, l'hydrogène commencera à remplacer les hydrocarbures dans le transport et les applications stationnaires dès 2020. À cette date, l'Europe espère couvrir avec l'hydrogène 5% de ses besoins en énergie pour le secteur du transport. Les scénarios prévoient une demande d'environ 111 Mt de H_2 en 2050 pour couvrir les besoins des transports seulement aux États-Unis [7].

On se place ici dans cette hypothèse, où H_2 est produit en grandes quantités, à un coût compétitif et en émettant peu de CO_2. Il a été décidé, dans une première étape du projet ULCOS, d'anticiper une telle éventualité pour que l'industrie sidérurgique soit prête à faire, le cas échéant, un usage massif de l'hydrogène disponible. C'est ce qui a motivé notre équipe de recherche à entreprendre des travaux sur la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène. Notre laboratoire, l'IJL-SI2M (ex-LSG2M) a été, depuis le début officiel du projet, l'un des partenaires du programme ULCOS. Nous nous sommes intéressés à la possibilité d'une mise en œuvre industrielle de la réduction des minerais de fer par H_2 pur dans un four à cuve typique d'un procédé de réduction directe conventionnel, où, actuellement, le mélange gazeux réducteur (H_2 + CO) provient, en général, du reformage du gaz naturel. L'utilisation de H_2 pur à la place du gaz de synthèse introduit des modifications au niveau de la cinétique et de la thermodynamique de la réduction, ce qui peut avoir des conséquences sur le dimensionnement du réacteur et sur les paramètres du procédé. L'objectif de notre travail dans ULCOS a été de déterminer les conditions opératoires optimales d'un four à cuve fonctionnant sous H_2 pur pour réduire le minerai de fer, à partir d'une approche combinant modélisation mathématique et expérimentation.

Dans ce contexte, une première thèse, réalisée par Wagner [1] et soutenue en janvier 2008, a fait partie des quelques études plus spécifiquement universitaires du projet ULCOS. Dans son travail, Wagner a développé un modèle mathématique *ab-initio*, bidimensionnel, en régime permanent, pour simuler un four à cuve fonctionnant avec H_2 pur pour prédire les performances de ce procédé qui n'existe pas encore industriellement. Ce modèle, appelé REDUCTOR, donne accès aux principales variables (températures et compositions du gaz et du solide, vitesses des réactions, etc.) localement et révèle le fonctionnement interne et détaillé du réacteur. Il représente un outil puissant pour étudier l'influence des conditions opératoires et des paramètres physiques sur le rendement du procédé. Cependant, la cinétique utilisée par Wagner a été déterminée à partir de données expérimentales obtenues à partir de petits cubes de minerai de fer d'environ 5 mm d'arête et a été extrapolée pour décrire la réduction d'une boulette entière d'hématite, de diamètre d'environ 12 mm.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale plus approfondie des mécanismes de la réaction de réduction, par H_2, de boulettes de minerai de fer de taille industrielle pour vérifier les paramètres cinétiques utilisés par Wagner, ainsi que

pour améliorer et valider son modèle de réduction d'une boulette unique. Nous avons aussi réalisé des études expérimentales sur le phénomène de collage des particules, observé dans les procédés de réduction directe conventionnels, qui gène l'écoulement de la charge solide dans le réacteur et peut compliquer la mise en œuvre industrielle du procédé. Selon plusieurs auteurs de la littérature, ce phénomène serait spécifique à la réduction par H_2. Au niveau du modèle global du four, quelques méthodes de résolution ont été modifiées pour réduire les temps de calcul, employer des maillages plus fins et améliorer la convergence.

Le premier chapitre de ce manuscrit fait le point sur l'état de l'art des procédés actuels de réduction directe conventionnels, ainsi que sur l'état des connaissances de la réaction de réduction des oxydes de fer par H_2. Nous verrons notamment les aspects thermodynamiques, et cinétiques des réactions chimiques, ainsi que l'influence des conditions opératoires sur la morphologie du fer formé et les phénomènes physico-chimiques intervenants. Puis, le deuxième chapitre est consacré aux résultats des essais de thermogravimétrie avec des boulettes industrielles, ainsi qu'à la caractérisation des solides. Le but est de déterminer les mécanismes et les paramètres cinétiques qui seront injectés dans le modèle du four. Dans le troisième chapitre, nous décrirons notre étude expérimentale du collage entreprise dans le but de déterminer son origine, ainsi que les paramètres opératoires pour le minimiser. Enfin, dans le dernier chapitre, nous nous pencherons sur les modifications du modèle global du four, notamment l'introduction du nouveau modèle cinétique pour décrire la réduction d'une boulette industrielle d'hématite et nous finirons avec la discussion des résultats des simulations obtenus à partir du modèle global du four dans différentes conditions opératoires.

I. Bibliographie

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps décrire rapidement le principe du procédé de réduction directe, ainsi que les différents procédés de ce type qui existent ou qui ont déjà été expérimentés dans le monde. Puis, dans un deuxième temps, nous verrons, à travers la bibliographie, les différents aspects de la réaction hétérogène de réduction des oxydes de fer par H_2 : les aspects thermodynamiques, les phénomènes physico-chimiques qui interviennent dans les mécanismes de la réaction, l'influence des paramètres opératoires (température, composition du gaz réducteur, taille et porosité des particules) sur la morphologie du fer final obtenu, ainsi que sur la cinétique de la réaction. Enfin, nous ferons un point sur les travaux de la littérature qui abordent le collage lors de la réduction des particules solides d'oxyde de fer.

I.1 Les procédés industriels de réduction directe

De nos jours, environ 60 % de l'acier produit dans le monde l'est à partir de minerai par la filière dite classique ou à « usine intégrée » comprenant un haut fourneau, le reste étant issu de la filière électrique, dont la matière première est, pour l'essentiel, la ferraille recyclée.

Le haut fourneau est un réacteur à lit mobile partiellement consommable, où l'on met en contact les oxydes de fer (sous forme de minerais agglomérés) et des agents réducteurs (coke et gaz issus du coke). Les matières solides introduites au gueulard (coke, minerai, aggloméré de minerai, additions) descendent par gravité et rencontrent à contre-courant le gaz réducteur (composé principalement de CO), produit au niveau des tuyères, en bas du réacteur, à partir de la combustion du coke. La température du gaz à ce niveau, supérieure à 2000ºC, est suffisante pour conduire à la fabrication d'un produit liquide, la fonte, alliage de fer et de carbone. L'opération au haut fourneau introduit également dans l'alliage fer-carbone un certain nombre d'autres éléments qui doivent, à des degrés divers, être éliminés de l'acier marchand [8]. Malgré l'amélioration de ce procédé au niveau de ses rendements de matière et d'énergie, le haut fourneau reste un gros émetteur de dioxyde de carbone (CO_2).

Parallèlement au haut fourneau, il existe d'autres procédés industriels permettant de réduire directement le minerai de fer sans avoir à fabriquer coke et aggloméré. Historiquement, c'est dans les années 1960, qu'ont été développés ces procédés dits de réduction directe. Le terme Réduction Directe (DR – « Direct Reduction ») est la dénomination acceptée pour la réduction des minerais de fer à l'état solide [9]. Dans ce type de procédé, le fer métallique est produit à partir de la réduction des minerais de fer (oxydes de fer) à des températures inférieures à celles de fusion des matériaux concernés (normalement en dessous de 1100ºC). On obtient alors le fer préréduit ou DRI (« Direct Reduced Iron ») qui, selon le procédé, se trouve sous forme de fines particules, boulettes, morceaux ou même briquettes denses fabriquées par compaction mécanique à chaud, appelées HBI (« Hot Briquetted Iron »). En général, l'aspect de l'oxyde de fer ne change pas énormément après la réduction et le fer produit par la réaction en phase solide possède une nature poreuse qui le fait aussi appeler fer éponge (« *sponge iron* »). Cependant, cette dénomination ne convient pas dans le cas des HBI, qui sont plus denses dû à la compaction mécanique [10]. Le fer préréduit peut être employé comme partie de la charge ferrifère de différents réacteurs sidérurgiques mais sa destination principale est la fusion dans les fours à arcs électriques (EAF).

Les principaux procédés industriels de réduction directe d'aujourd'hui peuvent être classés en deux familles : les procédés de réduction par le gaz naturel (MIDREX, HYL, Fior) et par le charbon (CIRCOFER, PRIMUS), avec une prédominance des procédés du premier

type. Il existe aussi différents types de réacteurs utilisés dans les procédés de réduction directe comme les lits fluidisés, les fours tournants ou les fours à cuve (« *shaft furnace* »). Ces derniers représentent plus de 85% de la production de DRI mondiale. En 2003, 90 % de la production mondiale de DRI était assurée par des procédés basés sur le gaz naturel, où le MIDREX et le HYL (65 % et 20 % de la production totale, respectivement) sont les procédés les plus répandus [9]. Le Tableau I-1 présente quelques technologies de procédés industriels de réduction directe.

Tableau I- 1 **:** Différentes technologies de procédés industriels de réduction directe [9]

GAZ NATUREL		**CHARBON**	
Procédés classiques en four à cuve		**Procédés classiques au four tournant**	
Procédé	**Commentaires**	**Procédé**	**Commentaires**
MIDREX	1er producteur : 32 Mt en 2003	Nombreux procédés	Production totale de 4,8 Mt en 2003
HYL I	- Réacteurs fixes - En voie de disparition. - Remplacement par HYL III. - 0,6 Mt en 2006		
HYL III	2ème producteur : 9 Mt en 2003		
Nouveau procédés en four à cuve		**Fluidisation**	
Procédé	**Commentaires**	**Procédé**	**Commentaires**
DANAREX	Au stade pilote et en essais au Venezuela et en Inde.	CIRCOFER	En étude par LURGI-OUTOKUMPU
GHAEM	En mise au point industrielle en Iran.		
Procédés en lits fluidisés		**Procédés basés sur minerai très fin et four à sole tournant**	
Procédé	**Commentaires**	**Procédé**	**Commentaires**
FIOR	Une seule unité en service. 0,4 Mt en 1995	FASTMET	En projet
FINMET	Deux usines de 4 modules pour 4,4 Mt de capacité en Australie et au Venezuela	INMETCO	Usine arrêtée en Thaïlande
CIRCORED	Unité arrêtée à Trinidad	IDI	Une usine aux USA
IRON CARBIDE	Unité arrêtée à Trinidad	ITmk3	Atelier pilote et 2 projets industriels

La réduction directe, surtout celle basée sur le reformage du gaz naturel (qui produit le mélange réducteur H_2/CO), est significativement moins polluante en termes d'émissions de CO_2 que le haut fourneau, puisque une partie des oxydes de fer est réduite par H_2, qui libère de la vapeur d'eau à la place du CO_2 produit lors de la réduction par CO. Cependant, le prix et la disponibilité du gaz naturel représente un frein au développement de ce type de procédé. Par conséquent, on note une activité plus remarquable de la réduction directe dans les pays où le gaz naturel est abondant et bon marché, c'est à dire surtout dans les pays en développement. Les procédés basés sur le charbon n'ont pu se développer que là où le charbon est abondant et bon marché (Inde, Afrique du Sud, Chine).

De nos jours, les contraintes écologiques en matière de rejets des gaz à effet de serre se faisant plus fortes, les études sur les procédés de réduction directe reprennent du sens pour l'industrie sidérurgique.

On constate depuis quelques années, la croissance des capacités et de la production mondiale des minerais de fer réduits à l'état solide. Entre 1990 et 2005, la production de DRI a augmenté environ d'un facteur 11 (0,77 à 8,66 Mt/an) [11]. Les principales forces motrices de cette évolution sont le manque de ferraille disponible, de laquelle le DRI est le principal substitut, ainsi que la valeur ajoutée élevée du fer préréduit, qui contient des faibles quantités d'impurétés telles que Cu, Sn, Ni et Mo.

I.1-a Les fours à cuve

Dans ce type de procédé, le minerai de fer, sous forme de boulettes et/ou de morceaux est chargé en haut d'un four vertical et descend par gravité, à contre-courant du gaz réactif, produit par reformage du gaz naturel et composé principalement d'H_2 (entre 40 et 66 %) et de CO (entre 24 et 36 %) (Figure I-1) [3]. Dans la partie cylindrique supérieure du four à cuve (zone de réduction), le minerai est chauffé et réduit par le gaz, qui est injecté par des tuyères situées juste en dessous de cette zone, à des températures situées entre 760°C et 985°C (MIDREX) ou entre 960ºC et 1050ºC (HYL) [10], [11]). Les fours fonctionnent à la pression d'environ 1 bar (MIDREX) et sous 5 à 8 bar (HYL) [3]. Dans la partie conique inférieure, le DRI, dont le taux de carbone est bas, est refroidi en injectant un courant de gaz naturel froid. La teneur en carbone dans le DRI produit peut ainsi être ajustée entre 1 et 3,5 % [11]. Le degré de métallisation du fer obtenu se trouve entre 92 et 95 % [11]. Le gaz de gueulard qui sort en haut du four, appauvri en H_2 et CO et riche en gaz produits (H_2O et CO_2) est recyclé dans un cyclone et mélangé avec du gaz naturel « neuf » avant d'entrer dans le reformeur et fermer le circuit de gaz. Cela optimise la consommation énergétique du procédé.

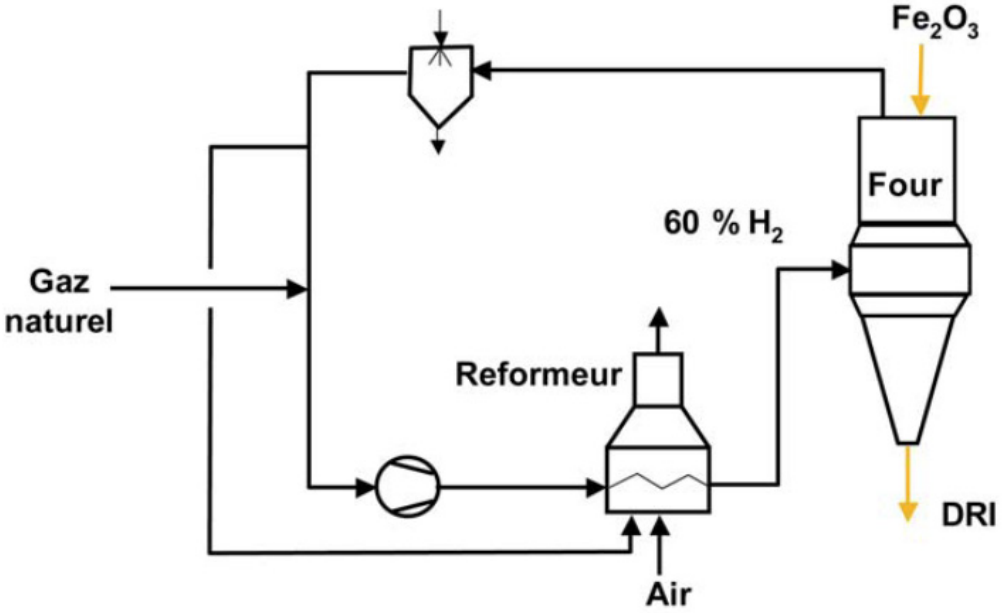


Figure I-1 : Schéma du procédé de réduction directe du type four à cuve [3].

Une tendance des procédés de réduction directe dans les fours à cuve est le développement du briquetage à chaud des minerais réduits, pour obtenir le HBI, de façon à faciliter les transports, notamment par voie maritime, avec de moindres risques de réoxydation du produit. D'autres activités de recherche se penchent sur l'utilisation du DRI chaud (HDRI ou « hot direct reduced iron »). Dans le cas de l'emploi des minerais réduits au four électrique, il est en effet tentant de ne pas refroidir le DRI et de le charger aussi chaud que possible dans le four à arc, ce qui évite des refroidissements et des réchauffages successifs.

Une autre stratégie est l'élaboration d'un nouveau produit qui est le DRI avec une haute teneur en carbone (Fe_3C), ce qui peut être très intéressant au four électrique, tout au moins en proportions limitées. L'un des avantages de la présence de carbone dans le fer est, outre l'économie dans l'étape d'addition de carbone dans le four électrique, l'énergie fournie par la dissociation exothermique de la cémentite (environ 1,44 MJ /kg de C), qui augmente l'efficacité thermique du four à arc [12]. De plus, le carbone donne du fer non-oxydé, ce qui

augmente la stabilité du produit à la ré-oxydation, tout en facilitant le transport et évitant l'étape coûteuse de fabrication du HBI.

Il est également intéressant d'augmenter la température dans les procédés industriels de réduction des minerais de fer. Dans les fours à cuve, une haute température d'opération a un impact positif sur la thermodynamique et la cinétique des réactions, améliore la stabilité du processus, favorise le reformage *in situ* du gaz naturel, augmente le degré de métallisation et diminue la réactivité du DRI obtenu [11]. L'une des principales limitations aux hautes températures d'opération dans les procédés de réduction directe est le collage des particules de minerai, qui bloque l'écoulement de la charge solide (dans les fours à cuve) ou provoque la défluidisation du lit (dans les procédés à lits fluidisés). Le collage peut se manifester à des températures de réduction relativement faibles, de l'ordre de 750ºC, selon le type de minerai [11]. Le revêtement des boulettes de minerai de fer avant la réduction, avec des oxydes du type CaO, Al_2O_3, MgO et SiO_2 est, pour le moment, la solution trouvée pour opérer à des températures plus élevées sans que les particules n'adhèrent les unes aux autres. Nous ferons plus loin le point sur la littérature concernant le phénomène de collage.

Le revêtement des boulettes, utilisé systématiquement dans les procédés MIDREX depuis 1994, a favorisé un développement significatif des systèmes d'injection de gaz avec l'introduction d'oxygène pour augmenter les températures de réduction, ainsi que l'évolution du reformage *in situ* du gaz naturel. Le gaz à haute température, contenant un certain pourcentage de méthane, de CO_2 et H_2O forme le mélange réducteur H_2/CO selon les réactions exothermiques suivantes :

$$\begin{aligned} CH_4 + H_2O &\rightarrow CO + 3H_2 \\ CH_4 + CO_2 &\rightarrow 2CO + 2H_2 \end{aligned} \qquad \text{(I. 1)}$$

Ces réactions sont catalysées au contact avec du fer métallique, à l'intérieur du four à cuve, qui fonctionne, dans ce cas, comme un reformeur.

La compagnie Tenova HYL à mis au point à son usine de Monterrey (Mexique), une variante de son procédé HYL appelée « *Zero Reforming* » (ou HYL ZR) qui permet de faire la réduction directe au gaz naturel sans passer par le stade du reformage. Le HYL ZR, qui opère à des températures supérieures à 1050ºC, produit un DRI riche en carbone (jusqu'à 5,5 %), avec un degré de métallisation de 96%. De plus, dans des régions où le méthane n'est pas disponible ou coûte cher, le procédé HYL ZR peut être configuré pour fonctionner avec du gaz de synthèse provenant de la gazéification du charbon ou avec d'autres sources de hydrocarbures [12]. Dans le procédé DANAREX et dans quelques procédés du type MIDREX, la réduction se fait avec peu ou pas de reformage externe [9].

I.1-b Les fours à lit fluidisé

De nombreux procédés de réduction directe susceptibles d'utiliser des fines de minerai ont été proposés. Le faible coût d'obtention des fines par rapport aux agglomérés (comme les boulettes) explique le grand intérêt de ces procédés. Le procédé FIOR, de la société SIVENSA (Venezuela), a été le seul de ce type à se développer industriellement. Sa version la plus moderne, FINMET, conçue en collaboration avec la société VAI et présente en Australie et au Venezuela, possède quatre lignes de 550000 t/an chacune [9]. Ce procédé est constitué de quatre réacteurs à lit fluidisé en série où les fines de minerai sont réduites par le mélange H_2/CO issu du reformage du gaz naturel. Les températures et pressions à l'intérieur des réacteurs varient entre 500 et 800ºC et 10 à 12 bar, respectivement, et le degré de

métallisation atteint 93 %. Néanmoins, en raison de difficultés techniques, comme le collage de particules par exemple, aucune de ces usines n'opère à pleine capacité.

Les premiers procédés utilisant un lit fluidisé, nés au départ aux États-Unis avec les procédés Nu-iron et H-iron, utilisaient de l'H_2 pur comme gaz réducteur. Ils ne sont plus en service à l'heure actuelle. Le Nu-iron était constitué de deux lits fluidisés en série, fonctionnant à faibles pressions (2 à 4 bar) et à des températures moyennes (790 à 860ºC) [13]. Le H-iron, développé par Bethlehem Steel Co. dans les années 1960, opérait à basse température (500ºC) et haute pression, produisant du fer en poudre de nature pyrophorique, probablement due aux faibles températures. Malgré un avenir que leurs concepteurs jugeaient prometteur, le développement de ces procédés s'est arrêté au niveau de la réalisation d'une usine pilote, car les coûts de fonctionnement sont apparus rédhibitoires par rapport à ceux d'un haut fourneau. En effet, l'hydrogène était obtenu à partir du craquage du gaz naturel, très cher à l'époque.

Le procédé CIRCORED, basé sur les lits fluidisés circulants (CFB *« Circulating fluidised bed »*) a été développé par le groupe Outokumpu (ancien Lurgi Metallurgie) et utilise aussi H_2 pur comme gaz réducteur. Une unité d'une capacité de 500 kt/an a été construite et mise en service à Trinidad et Tobago en avril 1999 [14]. Cette usine a pu fonctionner correctement, à 105 % de sa capacité nominale, jusqu'à octobre 2001, quand on l'a arrêtée en raison des faibles prix du HBI sur le marché. Le groupe Mittal Steel (aujourd'hui ArcelorMittal) a acheté la technologie et les équipements du site, qui a redémarré les opérations en novembre 2004. Cependant, des problèmes dans la production d'H_2 en raison d'une faible activité du catalyseur n'ont permis l'opération de l'usine qu'à 80% de sa capacité [14]. L'usine semblerait être à nouveau arrêtée aujourd'hui.

CIRCORED est un procédé de réduction de minerais fins via deux lits fluidisés en série : un CFB qui délivre un pré-réduit de 50 à 70 % de métallisation et un lit fluidisé compartimenté (BFB « *bubbling fluidised bed* »), où s'achève la réduction jusqu'à 93 – 95 % de métallisation. Les deux réacteurs fonctionnent à une pression de 4 bars. Les minerais fins (0,1 à 2 mm) sont d'abord préchauffés et calcinés à 900ºC avant d'être introduits dans le premier réacteur (CFB). Le produit réduit qui sort du deuxième réacteur (BFB) est chauffé à environ 700ºC avant d'être soumis au processus de briquetage à chaud pour produire l'HBI. L'hydrogène utilisé comme agent réducteur est produit à partir du reformage du gaz naturel. Pour éviter le collage des particules, les deux réacteurs fonctionnent à des températures relativement basses (de l'ordre de 650ºC) en comparaison aux températures d'opération des procédés MIDREX, HYL et FINMET. Selon Nuber et coll. [14], la réduction des oxydes de fer par H_2 présente, par rapport à la réduction par CO, un meilleur comportement cinétique à faibles températures, ce qui a été la principale motivation pour utiliser H_2 pur comme gaz réducteur dans le procédé CIRCORED. De plus, selon les auteurs, les particules auraient une tendance plus faible à se coller en présence d'H_2 qu'en présence de CO. En juillet 2005, 300 kT d'HBI de haute qualité ont été produits et utilisés avec succès dans des EAF aux USA, même si le fer obtenu à partir du CIRCORED ne contient aucun trace de carbone [14]. En revanche, les faibles températures utilisées dans ce procédé pénalisent la cinétique, ce qui oblige à augmenter le débit d'alimentation gazeuse dans le réacteur pour assurer un pouvoir réducteur du gaz relativement élevé jusqu'à la sortie du four. Le gaz doit donc être recyclé.

L'intérêt du procédé CIRCORED est d'utiliser du minerai fin sans bouletage préalable. Cependant, l'étape de réduction entraîne une surconsommation de gaz naturel par rapport aux fours à cuve. Le CIRCORED consomme 350 m^3/t de gaz naturel contre 290 m^3/t, bouletage compris, pour les fours à cuve. Cela ne peut se justifier que si le prix du gaz naturel est suffisamment bas.

Les procédés de réduction directe qui l'on vient de décrire rejettent encore du CO_2 en grande quantité, quoique dans des niveaux plus faibles que les haut fourneaux. Pour cette

raison, concevoir une nouvelle filière d'élaboration de l'acier fondée sur l'hydrogène semble, à long terme, une solution intéressante si l'on considère les faibles émissions de CO_2 qui en résulteraient.

I. 2 Les réactions de réduction des oxydes de fer

En général, le fer se trouve sous forme d'hématite (Fe_2O_3) ou de magnétite (Fe_3O_4) dans les minerais. La wüstite (FeO) est normalement combinée en carbonates ou silicates.

La notation FeO est une simplification pour désigner la wüstite qui, en réalité, est un oxyde non stœchiométrique, souvent représenté par $Fe_{1-y}O$ ou Fe_xO, où la lettre y (ou $1-x$) désigne le rapport entre le nombre de lacunes présentes et le nombre total de positions disponibles pour les ions ferreux Fe^{2+}. Le cristal FeO parfait (cubique type NaCl) comprendrait autant d'ions Fe^{2+} que O^{2-}. L'écart à la stœchiométrie résulte d'un manque d'ions Fe^{2+} dans le réseau cristallin, leur place étant prise par des lacunes neutres. L'électroneutralité devant être respectée, le manque d'un Fe^{2+} est compensé par la présence de deux ions Fe^{3+} voisins de la lacune (Figure I-2). Vers 800ºC, la stœchiométrie de la wüstite sera comprise entre $Fe_{0,95}O$ et $Fe_{0,89}O$ [3].

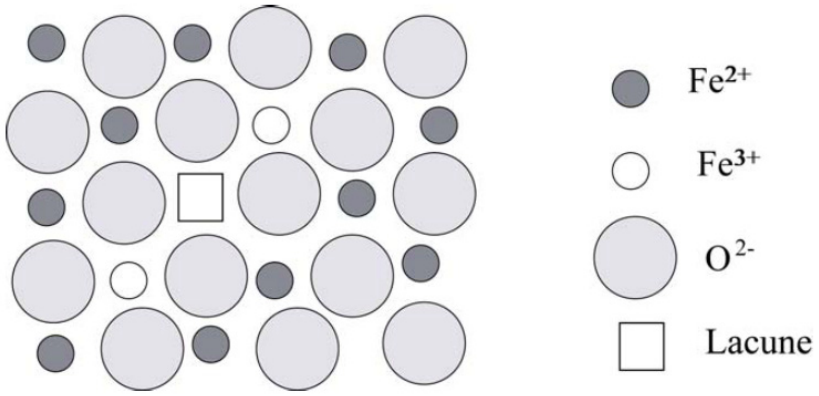


Figure I-2 **:** Schéma de la structure de la wüstite [3].

La magnétite est un aimant naturel, ce qui s'explique par le fait que le cristal (structure spinelle inverse) est constitué d'un mélange d'ions fer à deux degrés d'oxydation différents : 1 mole de Fe^{2+} et 2 moles de Fe^{+3}.

L'hématite, dont le nom provient de sa couleur rouge sang, est l'oxyde de fer qui présente le degré d'oxydation le plus élevé (Fe^{+3}). Les principales caractéristiques des oxydes de fer sont montrées dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Quelques caractéristiques des différents oxydes de fer

	Hématite	**Magnétite**	**Wüstite**	**Fer**
Formule	Fe_2O_3	Fe_3O_4	Fe_xO ($x < 1$)	Fe
Masse volumique (kg/m^3)	5275	5200	5867	7874
Masse molaire (kg/mol)	0,15969	0,23153	0,06905 ($x = 0,95$) 0,06570 ($x = 0,89$)	0,055845
Volume molaire (cm^3/mol)	30,27	44,53	11,77 ($x = 0,95$) 11,20 ($x = 0,89$)	7,09
Structure	HC	CFC	CFC	CC
% massique en oxygène	30 %	27,6 %	22,3 % ($x = 1,0$) 23,2 % ($x = 0,95$) 24,4 % ($x = 0,89$)	0 %

Les réactions de réduction des oxydes de fer sont caractérisées 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^0 par rapport au fer total dans le produit final).

Le minerai de fer de départ peut être du minerai calibré, des agglomérés tels que des boulettes, ou des fines. On devine tout de suite les différences qui peuvent en résulter sur la réductibilité de ces divers types de minerais, qui 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. La silice, par exemple, peut conduire à la formation de silicate de fer qui modifie les équilibres [9].

I. 3 Aspects thermodynamiques de la réduction des minerais de fer

Le diagramme de stabilité des différents oxydes de fer en fonction de la température et de la teneur en oxygène (Figure I-3) montre que la réduction de l'hématite en fer par H_2 passe, suivant la température de mise en œuvre, par un ($Fe_2O_3 \rightarrow$ **Fe_3O_4** $\rightarrow$Fe) ou deux ($Fe_2O_3 \rightarrow$ **Fe_3O_4** $\rightarrow$ **FeO** $\rightarrow$Fe) des oxydes intermédiaires puisqu'en dessous de 570°C la wüstite n'est pas stable. Le chemin réactionnel à des températures inférieures à 570ºC est le suivant :

$$3\ Fe_2O_{3(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 2\ Fe_3O_{4(s)} + H_2O_{(g)} \qquad \textbf{réaction (1)}$$
$$Fe_3O_{4(s)} + 4\ H_{2(g)} \rightarrow 3\ Fe_{(s)} + 4\ H_2O_{(g)} \qquad \textbf{réaction (2')}$$

et, pour T > 570ºC, on a donc :

$$3\ Fe_2O_{3(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 2\ Fe_3O_{4(s)} + H_2O_{(g)} \qquad \textbf{réaction (1)}$$
$$Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 3\ FeO_{(s)} + H_2O_{(g)} \qquad \textbf{réaction (2)}$$
$$FeO_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Fe_{(s)} + H_2O_{(g)} \qquad \textbf{réaction (3)}$$

Au niveau stœchiométrique, la réduction de l'hématite en fer par H_2 est identique à celle par CO. Concernant l'aspect thermique, l'une des principales différences est que la réaction par H_2 est globalement endothermique, contrairement à la réduction par CO, plutôt exothermique. La Figure I-4-(gauche) montre la variation de la chaleur des réactions de réduction des différents oxydes de fer par H_2 (réactions 1, 2 et 3, lignes continues) et par CO (réactions 4, 5 et 6, lignes pointillées) en fonction de la température. Les valeurs de $\Delta_r H_{reac}$ sont celles obtenues à partir des données de la base de données COACH (Thermodata) du logiciel GEMINI en prenant $x = 0,95$ pour la composition de la wüstite.

À partir de cette figure, on voit que, pour la réaction par H_2, seule la réduction de l'hématite en magnétite est légèrement exothermique ($\Delta_r H_{(1)}$ entre 0 et -10 kJ/mol) et cela à des températures supérieures à 700ºC. En revanche, les réductions des deux autres oxydes (réactions 2 et 3) sont tout le temps endothermiques entre 580 et 1300ºC. En revanche, avec CO, seule la réduction de la magnétite en wüstite (réaction 5) est endothermique ($\Delta_r H_{(5)}$ entre 17 et 22 kJ/mol), tandis que les réactions 4 et 6 sont toujours exothermiques ($\Delta_r H_{(4)}$ entre -40 et -25 et $\Delta_r H_{(6)}$ entre -20 et -15 kJ/mol). La Figure I-4-(droite), montre une comparaison entre les valeurs de $\Delta_r H_{reac}$ obtenues à partir de la base de données COACH (lignes continues) et celles calculées par Valipour et Saboohi [15] (lignes pontillées). Globalement, les valeurs sont en bon accord.

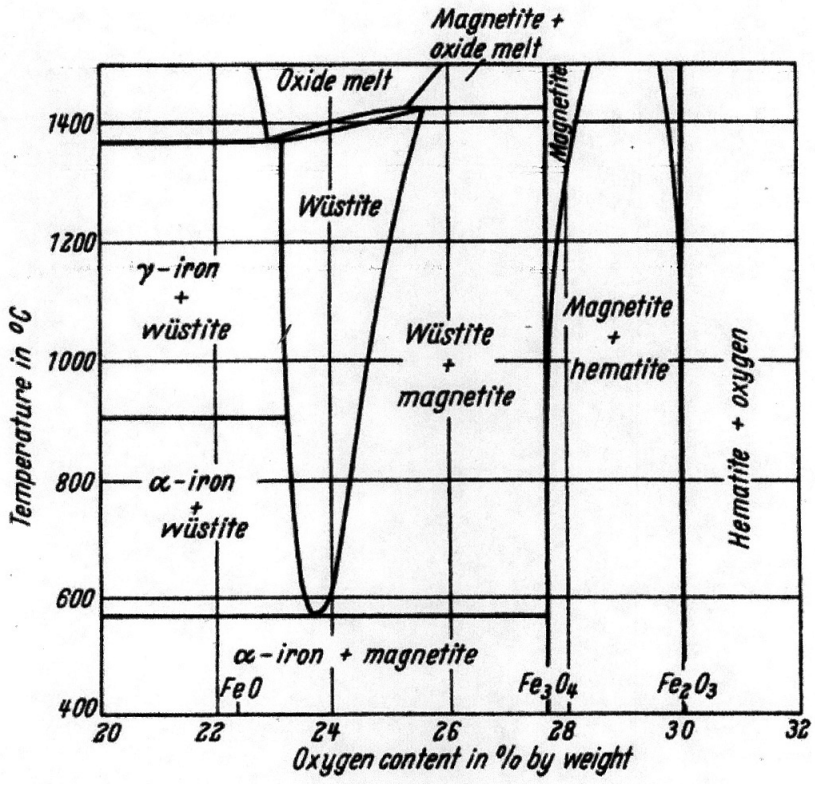


Figure I-3 : Diagramme de stabilité des différents oxydes de fer en fonction de la température et de la teneur en oxygène.

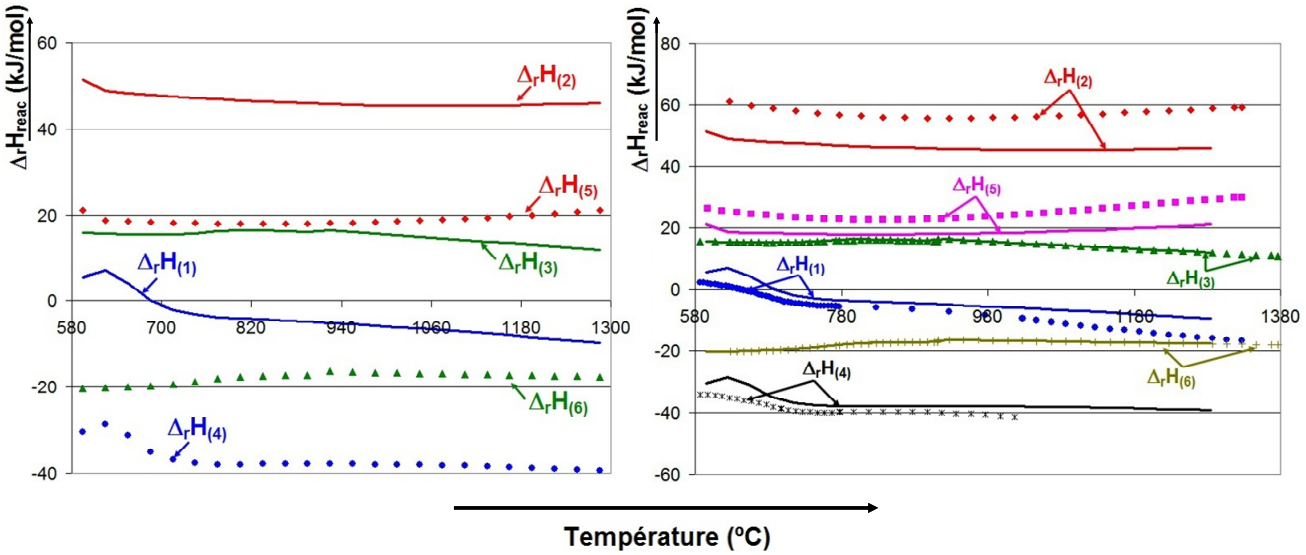


Figure I-4 : $\Delta_r H_{reac}$ des réactions de réduction des différents oxydes de fer ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$ et $Fe_xO \rightarrow Fe$), par H_2 (réactions 1, 2 et 3) et par CO (réactions 4, 5 et 6), en fonction de la température, à partir de la base de données COACH –Thermodate (**gauche**). Comparaison avec les données de Valipour et Saboohi [15] (lignes pontillées) (**droite**).

La Figure I-5 montre la variation de l'énergie de Gibbs de chaque réaction ($\Delta G^o_{(n)}$) en fonction de la température. Seule la réduction de la wüstite en fer, soit par H_2, soit par CO, présente des valeurs positives de $\Delta G^o_{(n)}$. En revanche, le $\Delta G^o_{(n)}$ de la réaction diminue avec l'augmentation de la température dans la réduction par H_2 et augmente dans le cas du CO. Pour les autres réactions, les valeurs de $\Delta G^o_{(n)}$ sont toujours négatives et diminuent avec la

température, surtout dans la réduction de l'hématite et de la magnétite par H_2 ($\Delta G^o_{(1)}$ et $\Delta G^o_{(2)}$).

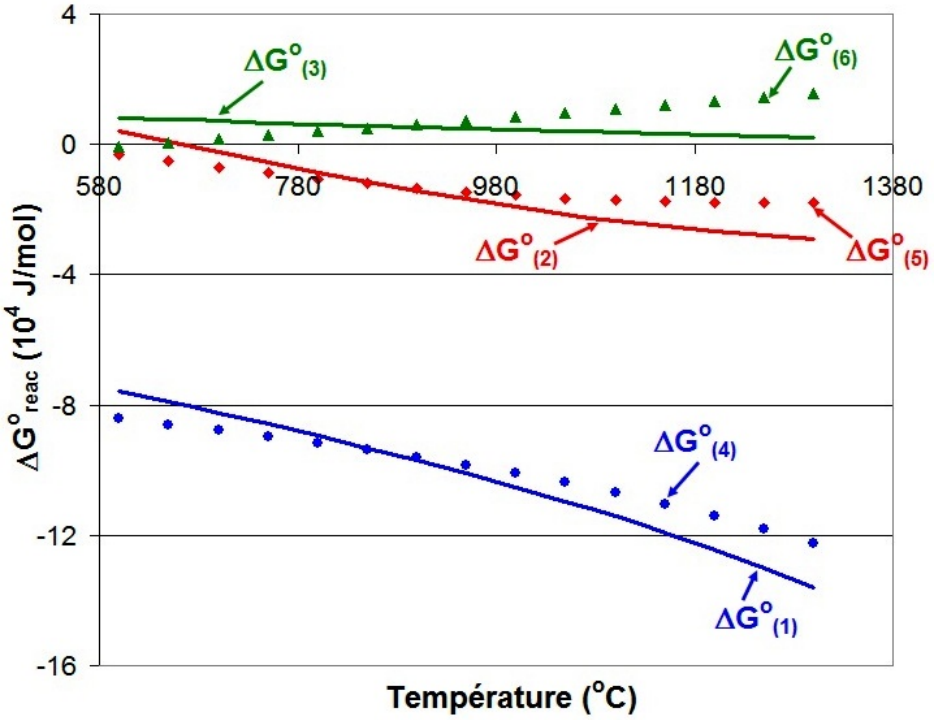


Figure I-5 : Variations des énergies de Gibbs ($\Delta G^o_{(n)}$) des réactions $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$ et $Fe_xO \rightarrow Fe$ par H_2 (réactions 1, 2 et 3) et par CO (réactions 4, 5 et 6), avec la température (base de données COACH – Thermodata).

Cependant, chacune des réactions est un équilibre hétérogène influencé non seulement par la température, mais aussi par la composition en H_2 et H_2O du gaz (dans la réduction par H_2), ou en CO et CO_2 (dans la réduction par CO), selon les équations suivantes :

$$\Delta G_{(n)}(T) = \Delta G^o_{(n)}(T) + RT\ln\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right) \qquad \Delta G_{(n)}(T) = \Delta G^o_{(n)}(T) + RT\ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) \qquad \text{(I. 2)}$$

Ainsi, la réaction de réduction d'un oxyde donné peut donc, suivant la teneur en eau, avoir ou n'avoir pas lieu ($\Delta G_{(n)} < 0$ ou $\Delta G_{(n)} > 0$).

Les diagrammes de Chaudron correspondants à la réduction par H_2 (Figure I-6 - (gauche)) et par CO (Figure I-6-(droite)) montrent les domaines de stabilité des différents oxydes de fer en fonction de la température et du pouvoir oxydant du gaz ($x_{H_2O,\infty}$ ou $x_{CO_2,\infty}$). Les lignes de ce diagramme représentent, pour chaque température et chaque réaction, le titre en H_2O et en CO_2 dans le gaz ($x_{H_2O,eq}, x_{CO_2,eq}$) où deux solides sont en équilibre. Ainsi, les lignes « *a* » et « *a'* » correspondent à l'équilibre de la réaction $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$, tandis que les lignes « *b* » et « *b'* » correspondent à l'équilibre de $Fe_xO \rightarrow Fe$. Enfin, les segments « *c* » et « *c'* » représentent les équilibres de la réduction $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$, par H_2 et par CO, respectivement, qui n'a lieu qu'en dessous de 570°C, sans passer par la wüstite. En pratique, seules les réductions de la magnétite et de la wüstite sont influencées par les conditions thermodynamiques. Le domaine de l'hématite se réduit pratiquement à l'axe supérieur et n'est pas représenté dans ces diagrammes.

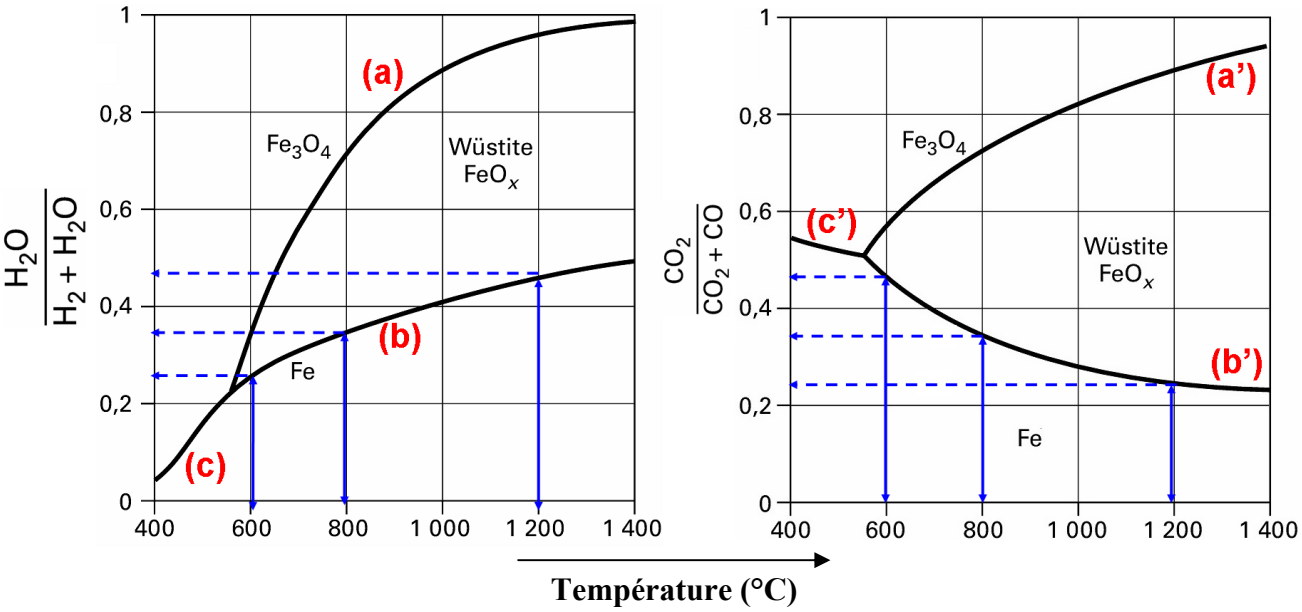


Figure I-6 : Diagrammes de Chaudron pour la réduction des oxydes de fer : domaines de stabilité des différents oxydes en fonction de la température et du pouvoir oxydant du gaz. Réduction par H_2 (**gauche**). Réduction par CO (**droite**). Les flèches représentent les forces motrices pour la réduction de la wüstite.

Si l'on compare les deux faisceaux de courbes, on note que le comportement thermodynamique de la réduction de la wüstite diffère considérablement selon le gaz réducteur. À 600ºC, pour que la réaction jusqu'au fer ait lieu, la teneur maximale en eau dans le mélange H_2/H_2O ne peut pas dépasser 0,23, tandis qu'à 800ºC et à 1200ºC, cette valeur maximale de x_{H_2O} est d'environ 0,36 et 0,47, respectivement. Cela signifie qu'à haute température, on peut obtenir du fer à partir de la wüstite dans des conditions de plus en plus oxydantes. Ce n'est pas le cas de la réduction par CO, où la teneur maximale en CO_2 (x_{CO_2}) acceptée dans le mélange CO/CO_2 diminue avec la température (0,48, à 600ºC, 0,35 à 800ºC et environ 0,25, à 1200ºC) et des conditions de plus en plus réductrices sont exigées quand on augmente la température.

Les flèches montrées sur les diagrammes de la Figure I-6 représentent les valeurs de $\left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq}\right)$ (Figure I-6, à gauche) et de $\left(x_{CO_2,\infty} - x_{CO_2,eq}\right)$ (Figure I-6, à droite), à 600, 800 et 1200ºC, dans le cas de la réaction $Fe_xO \rightarrow Fe$ par H_2 sec $\left(x_{H_2O,\infty} = 0\right)$ et par CO pur $\left(x_{CO_2,\infty} = 0\right)$. Puisque les forces motrices de ces réactions sont proportionnelles à ces grandeurs, on comprend pourquoi la réduction de la wüstite par H_2 est thermodynamique plus favorable à haute température, contrairement à la réduction par CO. Elle devient en fait plus favorable par H_2 que par CO à partir de 800°C.

Dans le cas de la réduction par CO, des réactions parallèles, comme l'équilibre de Boudouard et la formation de la cémentite (Fe_3C), peuvent avoir lieu. Ces réactions ne surviennent que pour des températures relativement basses (moins de 1000°C) et de fortes concentrations en CO [16]. Elles s'écrivent de la façon suivante :

$$3Fe_{(s)} + 2CO_{(g)} \longrightarrow Fe_3C_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad \text{Formation de la cémentite (**réaction 7**)}$$

$$2CO_{(g)} \longrightarrow C_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad \text{Équilibre de Boudouard (**réaction 8**)}$$

La Figure I-7 montre que les variations des énergies de Gibbs standard (ΔG^o) avec la température des réactions de réduction des oxydes de fer en fer par CO sont, en principe,

favorisées par les hautes températures, contrairement à la réaction de Boudouard et la formation de la cémentite, qui ne sont pas thermodynamiquement favorisées à des températures supérieures à 700°C.

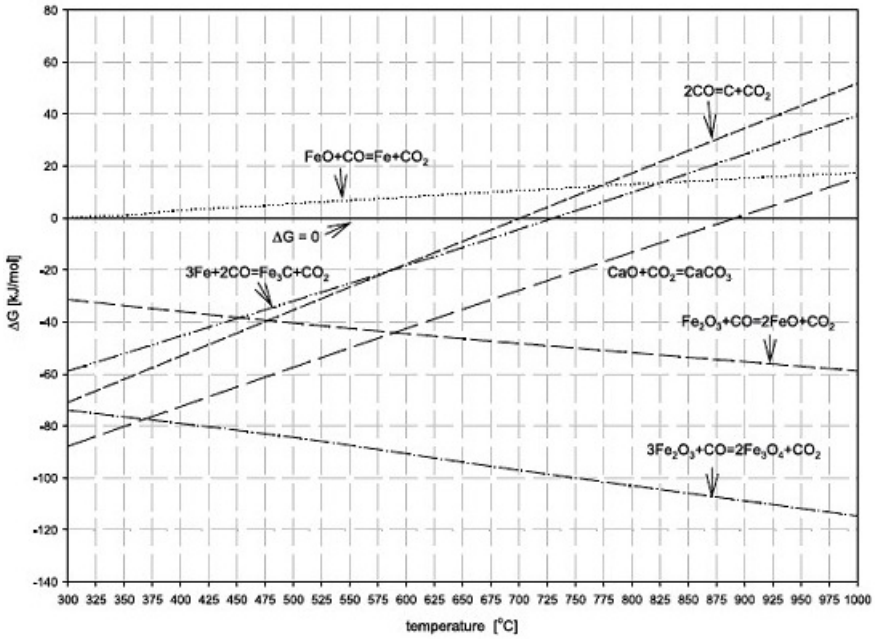


Figure I-7 : Energie libre de Gibbs en fonction de la température [17]

I. 4 Comparaison globale des cinétiques de réduction par H_2 et par CO

Dans le travail de Gaballah et coll., [16] les courbes d'évolution de la perte de masse en fonction du temps d'échantillons de wüstite en poudre réduits par différents gaz réducteurs (CO, H_2, CO/H_2) à 910°C et 950°C, ont été comparées (Figure I-8).

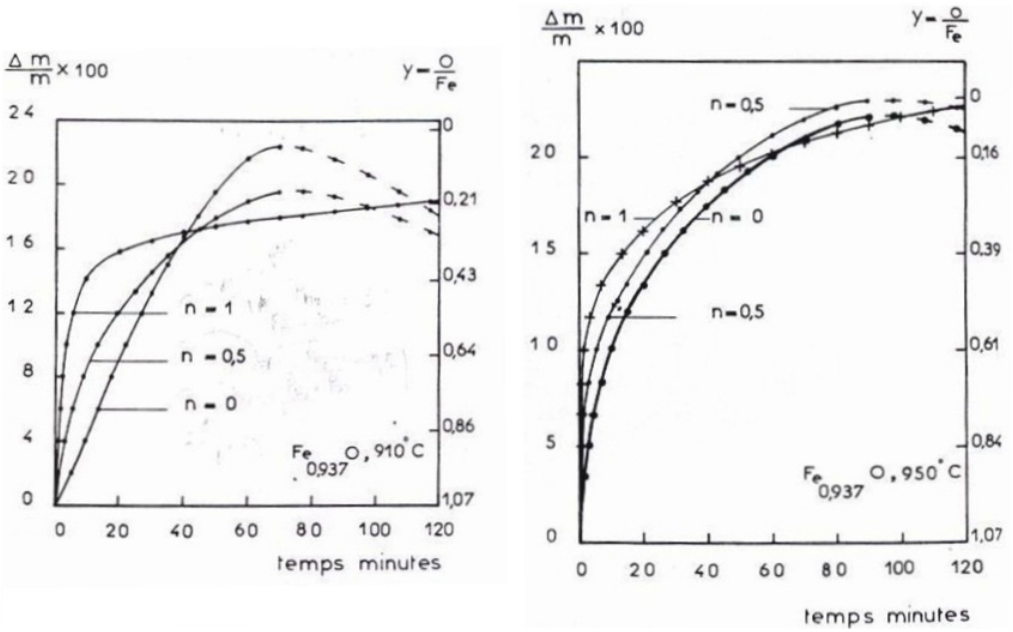


Figure I-8 : Évolution du degré d'oxydation y, pendant la réduction par différents mélanges CO/H_2 (H_2 pur : *n = 1* ; CO pur : *n = 0*) en fonction du temps à T=910°C (**gauche**) et à T=950°C (**droite**) [16].

À 910°C (Figure I-8-(gauche)), la réduction par CO donne des courbes d'allure sensiblement linéaires jusqu'à environ 80% de conversion. Avec H_2 pur, la courbe est plutôt

linéaire jusqu'à 50% de conversion. Il y a, avec ce gaz, une forte perte de masse dans les premiers stades de la réduction, qui est alors beaucoup plus rapide que la réduction avec CO. Puis, la perte de masse se fait beaucoup plus lentement et l'on observe un ralentissement de la réaction, dont la vitesse devient inférieure à celle de la réduction par CO. Enfin, le mélange des deux gaz, H_2/CO/ (50/50 % vol.), donne des courbes d'allure intermédiaire. Jusqu'à environ 60% de conversion, les vitesses maximales sont obtenues pour l'hydrogène pur et plus la quantité de H_2 dans les mélanges de CO/H_2 est importante, plus la vitesse est grande. En revanche, plus les mélanges contiennent du H_2, plus le ralentissement de la réaction se manifeste tôt et est visible. À la fin de la réduction, la vitesse ne dépend que très faiblement du mélange gazeux utilisé. Selon les auteurs, le pouvoir réducteur d'un mélange contenant H_2 n'est supérieur qu'au début de la réduction. Ce phénomène a été attribué à la nature de la couche de fer formée qui change avec le gaz réducteur. Vers la fin de la réaction, un gain de masse a été observé dans les courbes correspondant à la réduction par le CO et par le mélange H_2/CO. Celui-ci est dû à un dépôt de carbone qui s'est formé à partir de la réaction de Boudouard et au Fe_3C (réactions 7 et 8, section I.3).

À 950°C (Figure I-8-(droite)), la courbe qui représente la réduction par CO n'est linéaire qu'au tout début de la réaction, jusqu'à environ 10% de conversion. Pour la réduction par H_2, la linéarité de la courbe disparaît après environ 25% de conversion. De plus, le ralentissement de la réaction est aussi observé, mais il apparaît un peu plus tard qu'à 910°C et est moins accentué. En ce qui concerne le dépôt de carbone, celui-ci est moins important à 950°C qu'à 910°C mais on observe tout de même un gain de masse à la fin des réductions par CO et CO/H_2. Les auteurs ont aussi vérifié que les vitesses de réduction par CO, par H_2 ou par le mélange H_2/CO sont plus faibles à 950°C qu'à 910°C, quelle que soit la conversion.

Bonalde et coll. [18] ont étudié la cinétique de la réduction de boulettes d'hématite par H_2, CO et par un mélange 55,7% H_2, 34% CO, 4 % CH_4, 6,3% CO_2, appelé MIDREX. Les expériences ont été menées à 850°C avec un débit gazeux de 2 L/min. Les courbes obtenues sont données ci-dessous (Figure I-9).

On note clairement l'influence des réactifs. La réduction globale se fait plus rapidement avec H_2 pur qu'avec CO. De plus, avec le gaz MIDREX, la réduction montre un comportement intermédiaire. Quel que soit le gaz réducteur utilisé, la vitesse diminue en fonction de l'avancement. En début de réaction, les plus fortes vitesses sont obtenues avec H_2 pur alors que, en fin de réaction, la tendance s'inverse.

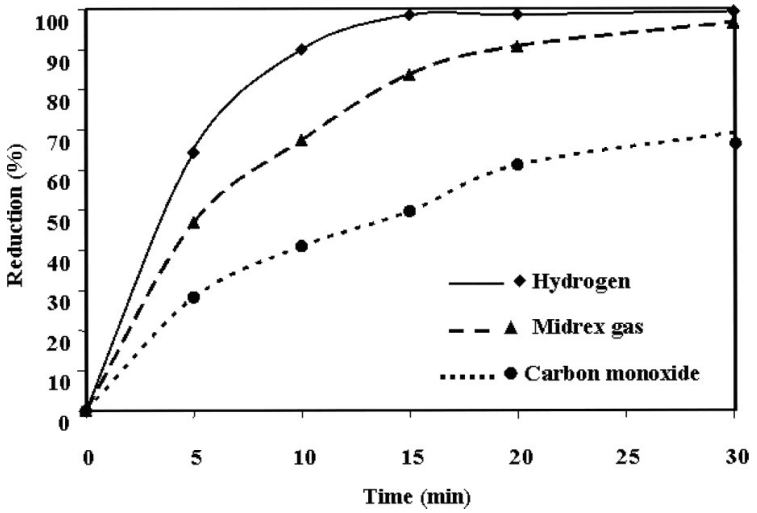
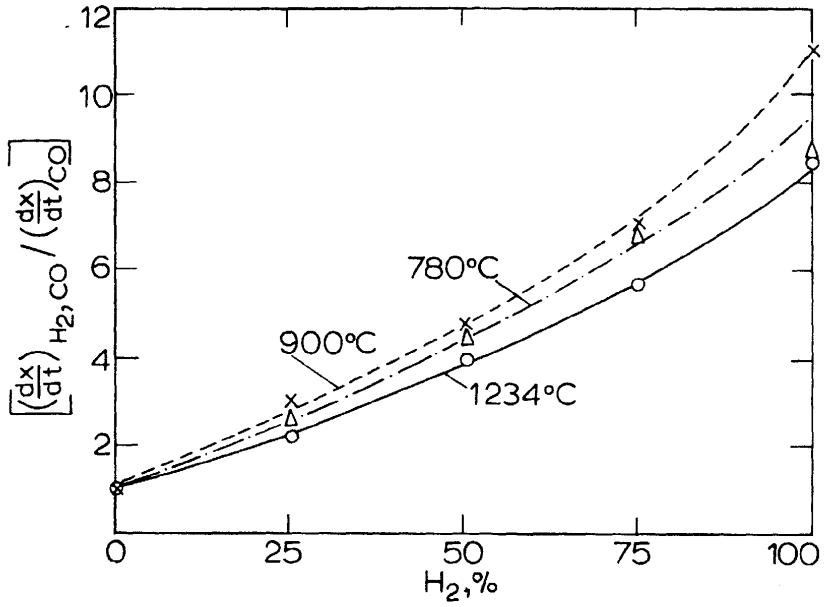


Figure I-9 : Réduction de boulettes d'hématite par différents gaz réducteurs à 850°C : Evolution de la conversion en fonction du temps (2L/min de débit gazeux dp=1,07cm) [Bonalde et coll.].

Towhidi et Szekely [19] ont aussi comparé les vitesses de reduction de boulettes industrielles d'hématite en utilisant H_2, CO et divers mélanges H_2/CO. La Figure I-10 montre que la vitesse de réduction par H_2 pur à mi-réaction (X = 0,55) est 8 à 10 fois plus rapide que celle avec CO pur. Dans le cas d'un mélange, le rapport des vitesses augmente quasi linéairement avec la teneur en H_2.



24 Relative reduction rate with H_2–CO gas mixtures at 1 atm at 780°, 900°, and 1234°C at X=0·55

Figure I-10 **:** Vitesses de reduction à mi-réaction (X = 0,55) de boulettes industrielles d'hématite en utilisant H_2, CO et divers mélanges H_2/CO [19].

I. 5 Cinétique des réactions gaz-solide

Les réactions gaz-solide sont à la base de nombreux procédés industriels d'importance économique majeure, particulièrement dans le domaine de la métallurgie. Outre la réduction des minerais de fer au haut fourneau et dans les procédés de réduction directe, on peut aussi citer la gazéification du charbon, la combustion du coke, l'oxydation du sulfure de zinc, la réduction des oxydes de nickel [20, 21].

Dans la plupart des cas, la cinétique et le comportement thermique des réactions mises en jeux déterminent les paramètres principaux des installations (température de fonctionnement, débit et composition des gaz, etc.). Ils ont donc un fort impact sur la productivité, d'où l'intérêt, aussi économique, de connaître et de maîtriser ce type de réaction. De plus, si l'on souhaite construire un modèle de simulation d'un réacteur (comme celui pour simuler le four à cuve de réduction directe), il faudra généralement faire appel dans ce modèle à un « sous-modèle » décrivant spécifiquement la réaction impliquée.

De manière générale, les réactions gaz-solide peuvent être écrites sous la forme :

$$aA_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow pP_{(g)} + qQ_{(s)} \qquad \text{(I. 3)}$$

où **a**, **b**, **p** et **q** sont les coefficients stœchiométriques de la réaction chimique, **A** et **B** désignent les réactifs gazeux et solide, respectivement et **P** et **Q** les produits gazeux et solide, respectivement.

Une particule poreuse est généralement constituée d'un ensemble de grains, de différentes tailles, séparés par la porosité. Ces grains, s'ils sont eux-mêmes poreux, peuvent être considérés comme un ensemble de cristallites denses et des pores ([1, 21]). La réaction entre le gaz A et le solide poreux B, pour produire le gaz P et le solide Q, se déroule en différentes étapes, à savoir :

a. Le transfert de matière externe du gaz réactif A vers la surface du solide à travers la couche limite entourant le solide.
b. La diffusion du gaz réactif A à travers les pores intergranulaires du solide vers le lieu de réaction.
c. L'adsorption du gaz réactif A sur les sites de réaction, à la surface des pores du solide.
d. La réaction chimique proprement dite sur le site de réaction.
e. La désorption du gaz produit.
f. La diffusion du gaz produit P à travers la couche du solide produit Q, qui peut être dense ou poreuse.
g. Le transfert de matière externe du gaz produit P au sein du gaz externe à travers la couche limite entourant le solide.

Les étapes *(e)*, *(f)* et *(g)* ne sont pas présentes dans le cas où il n'y a pas formation de produit solide et/ou gazeux.

Si la réaction est endo- ou exothermique, s'ajoutent à ces étapes les phénomènes de consommation ou dégagement de chaleur dus à la réaction, ainsi que les transferts thermiques dans et autour de la particule solide.

Chacune de ces étapes possède sa cinétique propre et peut limiter, ou contribuer à limiter, la vitesse globale de la transformation. Elles peuvent le plus souvent être considérées comme des résistances en série qui contrôlent l'avancement de la réaction. La vitesse de réaction est donc limitée par la résistance la plus forte ou, dans le cas de plusieurs résistances du même ordre de grandeur, par leur somme [20].

Les mécanismes de ces différentes étapes, les expressions des vitesses qui en découlent et des paramètres cinétiques sont détaillés en Annexe X.

I.6 Les aspects cinétiques de la réduction des oxydes de fer par H_2

Les réactions hétérogènes de réduction des oxydes de fer ont fait l'objet de nombreux travaux publiés dans la littérature en raison de leur importance industrielle, surtout dans le secteur de la sidérurgie. Un intérêt particulier est porté sur la cinétique et les mécanismes de ces réactions dans le but de développer une expression permettant le calcul de la vitesse de conversion. Néanmoins, la variété des phénomènes physiques mis en jeu lors des réactions gas-solide poreux (Annexe X) explique que les modèles cinétiques développés s'attachent à décrire certains mécanismes en particulier et ne peuvent rendre compte des transformations dans toute leur complexité. Dans le cas de la réduction des minerais de fer par H_2, les travaux expérimentaux portant sur les mécanismes qui contrôlent la réaction présentent des résultats et des interprétations très diversifiés et parfois divergents.

Selon Turkdogan et Vinters [22], la principale raison de cette complexité est la nature poreuse des oxydes de fer et de la couche de fer formée. Non seulement la porosité du minerai de fer varie au cours de la réduction, en raison des différences entre les volumes molaires des différents oxydes et du fer, mais elle varie aussi avec la température de réduction. Des images MEB ont montré un grossissement des pores et des grains du fer obtenu à haute température [22] après réduction de boulettes d'hématite. La diffusivité effective de H_2 dans

le mélange H_2/H_2O à travers les pores de la couche de fer finale (D_{e,H_2}) formée à différentes températures a été déterminée par ces auteurs à partir des données expérimentales. Les valeurs de $D_{e,H_2}/D_{H_2,H_2O}$ diminuent avec la diminution de la température de réduction, ce qui démontre l'importance de l'effet thermique sur la structure poreuse du fer. À basse température les pores, étant plus fins, rendent la diffusion gazeuse plus difficile.

Lors de la réduction de boulettes denses d'hématite et de magnétite (d_p entre 3 et 10 mm et densités d'environ 5 g/cm^3) dans le mélange gazeux H_2/H_2O (2 à 4 L/min, STP), McKewan [23] a observé la formation d'une couche de fer poreuse autour d'un cœur composé d'oxyde. L'épaisseur de cette couche augmentait de façon linéaire au cours du temps jusqu'à des conversions entre 60 et 80 %. Quets et coll. [24] ont observé le même comportement dans la réduction de disques de magnétite denses (12 mm de diamètre et 2,5 mm d'èpaisseur). De même dans le cas des particules Fe_2O_3 (d_p entre 5 et 10 μm) réduites dans un lit en mouvement avec le mélange H_2/H_2O [25]. Dans les trois cas, la réaction chimique à l'interface FeO/Fe a été considérée comme l'étape limitante du processus de réduction, tandis que la diffusion des gaz (H_2 et H_2O) à travers la couche poreuse était considérée comme relativement rapide.

Spitzer et coll. [26] ont développé une équation générale incluant les étapes de transfert externe, de diffusion dans la couche externe de produit solide et de réaction chimique à l'interface pour décrire la vitesse de réduction d'une sphère unique d'hématite par un gaz réactif. Ils ont montré que l'épaisseur de la couche de produit augmentait de façon plus au moins linéaire, même dans le cas d'un régime mixte.

Des essais de réduction de morceaux de minerai de fer de différentes tailles, par H_2, à 900 et 1000ºC, ont montré que le temps de réduction n'est pas proportionnel au diamètre de la particule [22] (Figure I-11) comme il serait dans le cas d'un contrôle par la réaction chimique à l'interface. La forme des courbes montrées sur la Figure I-11 suggère une influence importante de la diffusion des gaz à travers les pores de l'échantillon, surtout pour des particules de taille supérieure à 4 mm.

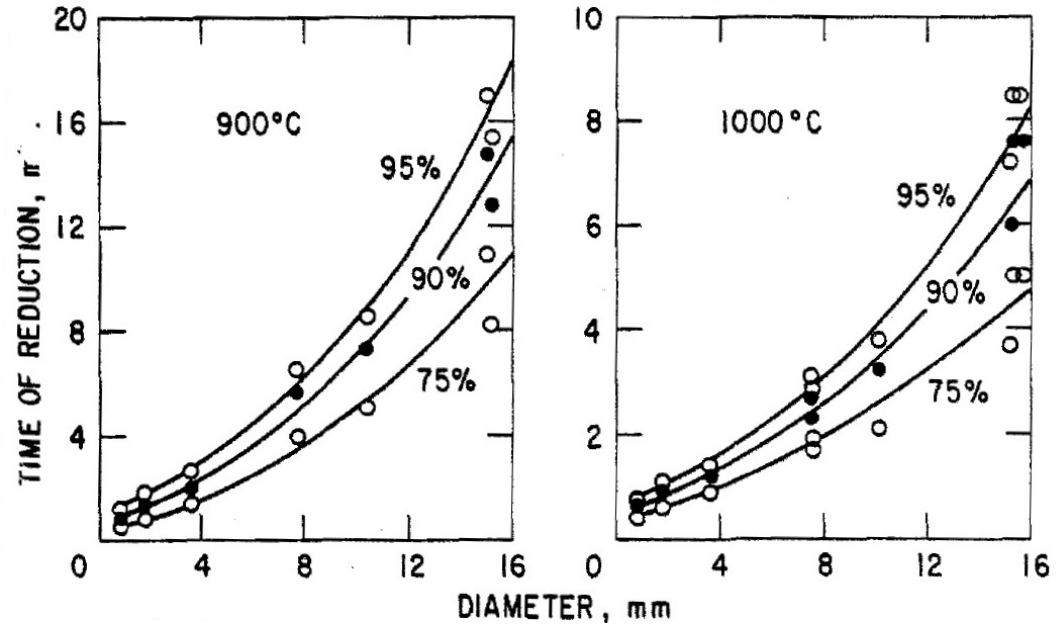


Figure I-11 : Effet de la taille des particules sur le temps de réduction du minerai de fer (Fe_2O_3) par H_2 [22].

Olsson et McKewan [27, 28] ont réalisé des mesures des diffusivités d'H_2 et d'H_2O à travers les pores de la couche de fer produite par réduction de l'hématite. Ils ont observé que

ce processus devient l'étape limitante de la réduction de l'oxyde à hautes températures et pressions.

Turkdogan et Vinters [22] ont aussi observé la formation de couches de fer et d'oxydes intermédiaires (Fe_3O_4 et FeO) dans d'échantillons de minerai de fer partiellemt réduits par H_2, à 800ºC. Les échantillons, constitués principalement de Fe_2O_3 au départ, étaient sous forme de cylindres de diamètre 8 mm. Jusqu'à 25 % de conversion, une couche périphérique et poreuse de fer a été observée, suivie d'une couche intermédiaire de wüstite et d'un cœur composé d'un mélange magnétite-hématite. À des conversions supérieures à 75 %, l'échantillon était composé essentiellement d'un cœur de wüstite et d'une couche externe de fer. Néanmoins, les interfaces entre les oxydes et celle entre la wüstite et le fer n'étaient pas bien définies et étaient relativement diffuses. Dans le fer formée à 1000ºC, la présence de wüstite a éte détectée proche de l'interface Fe/FeO (à environ 50 μm) et quelques rosettes de fer étaient aussi présentes dans la wüstite. Les auteurs ont observé des microstructures similaires dans des boulettes frittées de Fe_2O_3 synthétique (d_p = 12 mm, ε_{app} = 4800 kg m^{-3}) partiellement réduites à 900ºC. Selon les auteurs, ces interfaces diffuses sont conséquences d'un régime de réduction interne partiel, où la réaction est confinée sur la paroi des pores de la wüstite, proches de l'interface Fe/FeO.

L'une des conclusions importantes des travaux approfondis de Turkdogan et coll. [22, 29, 30] sur la cinétique de réduction des oxydes de fer par H_2 pur était la définition de trois régimes cinétiques basiques susceptibles de contrôler la réaction (Figure I.12) :

Régime de réduction interne uniforme : quand les résistances diffusionnelles sont faibles, la concentration du gaz réactif (H_2) est pratiquement homogène à l'intérieur de l'échantillon et donc le temps de réduction est indépendant de la taille de la particule. C'est la réaction chimique qui limite la vitesse de la transformation. Puisque la réaction chimique est plus affectée par une diminution de la température que les processus de diffusion en phase gazeuse ce type de régime apparaît aux basses températures et/ou pour des particules petites et/ou très poreuses.

Régime de diffusion du gaz dans la couche de produit formée : quand l'épaisseur de la couche de solide produit (Fe) augmente, la diffusion des gaz à travers les pores de cette couche contrôle en fin de compte la réduction. Dans le cas d'échantillons sphériques, le temps de réduction est proportionnel au carré du diamètre de la particule. Puisque la vitesse des réactions chimiques proprement dites augmente de façon exponentielle avec la température, ce régime est prédominant à haute température et/ou dans le cas de grosses particules denses, et normalement à des degrés de conversion plus élevés où l'épaisseur de la couche est plus importante.

Régime mixte (ou de réduction interne partielle) : dans le cas d'une couche de produit poreuse et peu épaisse (faibles conversions) à travers laquelle la diffusion des gaz est encore rapide, le processus est contrôlé par la diffusion gazeuse à travers les pores du solide réactif (wüstite, dans le cas de l'interface Fe/FeO), proches de l'interface, et par la réaction chimique sur la paroi des ces pores. La porosité, et donc la diffusivité des gaz à travers le solide, ainsi que la vitesse de la réaction, déterminent la profondeur de pénétration du gaz et, par conséquent, le niveau de réduction interne uniforme proche de l'interface Fe/FeO. Le temps de réduction est proportionnel au diamètre de la particule (cas d'une particule sphérique) et l'épaisseur de la couche de produit augmente de façon linéaire au cours du temps.

Comme le degré d'avancement joue un rôle important sur la détermination de l'étape limitante de la réaction (essentiellement parce que l'épaisseur de la couche de fer augmente avec la conversion), un changement de régime de contrôle au cours de la transformation est possible et même courant. La tendance est d'aller vers un régime purement diffusionnel gazeux aux conversions élevées.

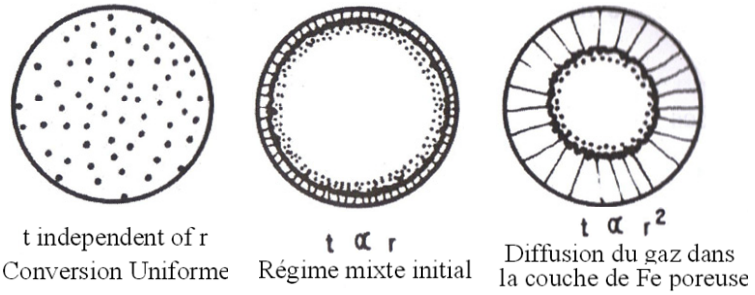


Figure I-12 : Schéma des trois régimes cinétiques proposés par Turkdogan et Vinters [22] : **(a)** Régime de réduction interne uniforme. **(b)** Régime mixte (de réduction interne partielle). **(c)** Régime de diffusion du gazeuse à travers la couche de produit.

Turkdogan et Vinters [22] ont résumé leurs observations par la Figure I-13 qui fait apparaître les différents domaines d'existence des différents régimes cinétiques. On se rend compte que la température, la morphologie et la taille des particules de minerai ont une importance considérable sur le régime cinétique et donc la vitesse de la réduction.

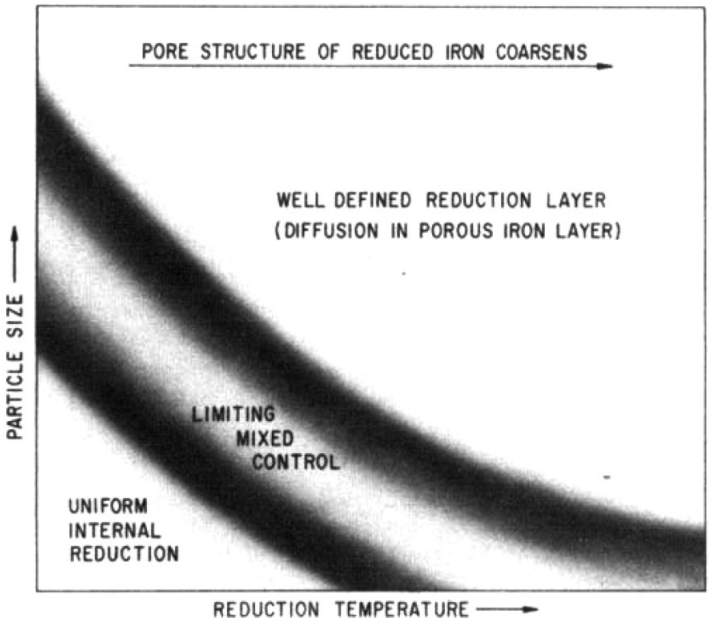


Figure I-13 : Domaine d'existence des différents régimes cinétiques selon la taille des particules des minerais et la température de réduction [22].

Montrant également ces trois types de régimes cinétiques, Moon et Rhee [31] ont étudié la réduction de cylindres d'oxyde de fer obtenus après compaction et frittage (1000ºC, 30 min) d'une poudre d'hématite synthétique. Les échantillons (d_p = 10 mm, ρ_{app} = 4000 kg m^{-3}, ε = 22 %, a_{sp} = 5,54 m^2/g) ont été réduits à des températures entre 800 et 950ºC par H_2, CO et des mélanges H_2/CO. D'après ces auteurs, le début de la réduction se déroule en régime chimique (X < 40 %), puis passe par un régime mixte (entre X = 40 et 70 %) pour, enfin, être contrôlée par la diffusion gazeuse à travers la couche poreuse de fer aux conversions élevées (X > 70 %). L'énergie d'activation (E_a) apparente pour la réduction par H_2 pur, déterminée à partir des données expérimentales, est d'environ 35 kJ/mol, plus élevée que celle du CO pur (15 kJ/mol). Plus la teneur en CO dans le gaz était élevée, plus faible est l'énergie d'activation apparente de la réduction.

I.7 Effet de la taille des particules

Comme mentionné précédemment, l'influence de la taille des particules sur la cinétique est un bon indicateur du régime cinétique. Turkdogan et Vinters [22] ont ainsi montré que, selon le régime cinétique (Figure I-12), le temps de réduction t ne varie pas avec la taille des particules (réduction interne uniforme) ou est proportionnel à d_p (régime mixte) ou à d_p^2 (régime diffusionnel) (Figure I-14). C'est ce dernier régime qu'ils ont observé lors de le réduction de grosses particules (> 8 mm).

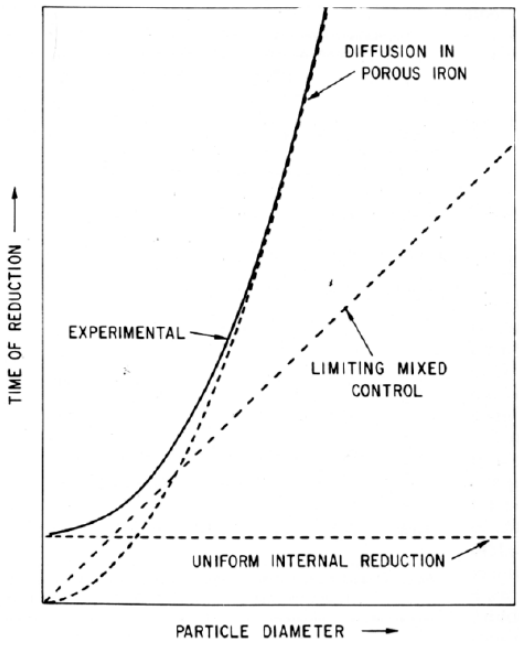


Figure I-14 **:** Représentation schématique du temps de réduction d'une particule de minerai de fer par H_2 en fonction de sa taille [22].

Feinman [13] s'est intéressé à l'étude de la réduction de fines de minerai de fer par H_2 dans un lit fluidisé, fonctionnant à des températures entre 640ºC et 710ºC (conditions similaires au procédé Nu-Iron, section I.1-b). Différents essais de réduction par H_2, à 650ºC, avec différentes tailles de particules (30 à 40 mesh , 40 à 65 mesh et 65 à 100 mesh, soit 595-420 μm, 420-230 μm, 230-149 μm, respectivement) ont donné pratiquement les mêmes courbes de réduction (Figure I-15-gauche), montrant que le diamètre des fines du lit n'avait pas d'influence sur le taux d'avancement. Ces résultats ont été confirmés par des essais de réduction d'une même masse de particules, de différentes tailles, suspendues à l'intérieur d'un four, à 600ºC, sous atmosphère d'H_2 pur (Figure I-15-droite). En raison de la petite taille des particules, des basses températures de réduction et de la porosité élevée du minerai utilisé, la réduction se déroulait dans le régime de réduction interne uniforme, décrit par Turkdogan et Vinters [22], sans résistances diffusionnelles significatives.

Devisme [3] a comparé les courbes de réduction par H_2, à 800ºC, de trois types d'échantillons d'hématite synthétique : une poudre *P1* (d_p entre 0,4 et 1 μm), une nanopoudre *N1* (d_p ~ 30 nm) et des morceaux d'hématite frittée *S1* (faite de grains denses de d_p entre 0,5 et 2 μm) (Figure I-16). Contrairement à ce que l'on aurait pensé a priori, les nanoparticules ne sont pas réduites pas plus vite. Devisme a même remarqué que la fin de la réduction était bien plus lente pour le fritté et pour la nanopoudre. Le comportement de ces deux oxydes était voisin, et différent de celui de la poudre.

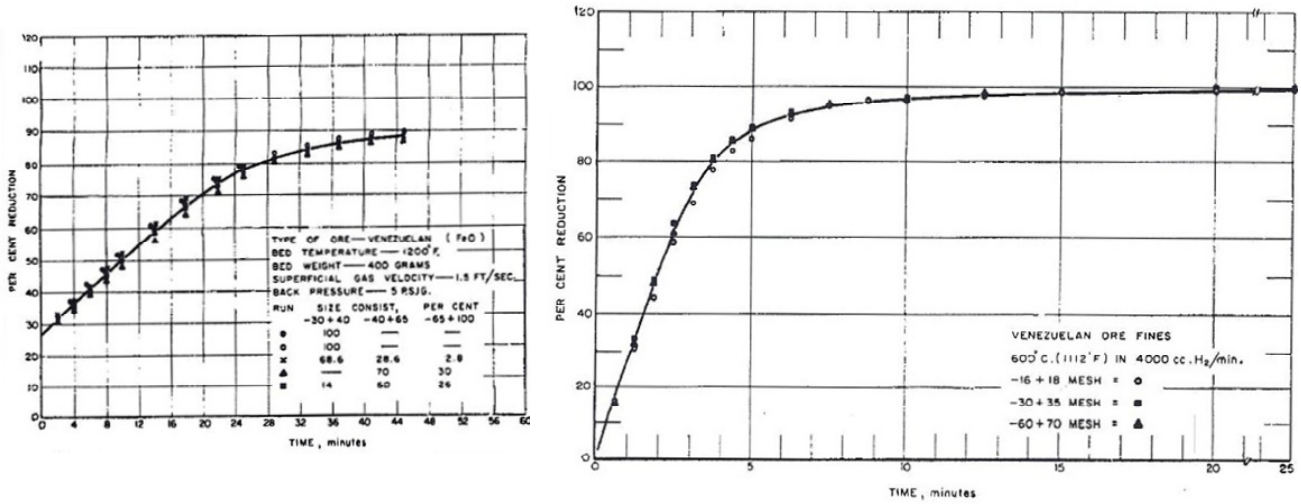


Figure I-15 : Effet de la taille des particules sur le taux d'avancement [13] : réduction des particules dans un lit fluidisé, par H_2 (gauche) et suspendues à l'intérieur d'un four à 600ºC sous atmosphère d'H_2 pur (droite).

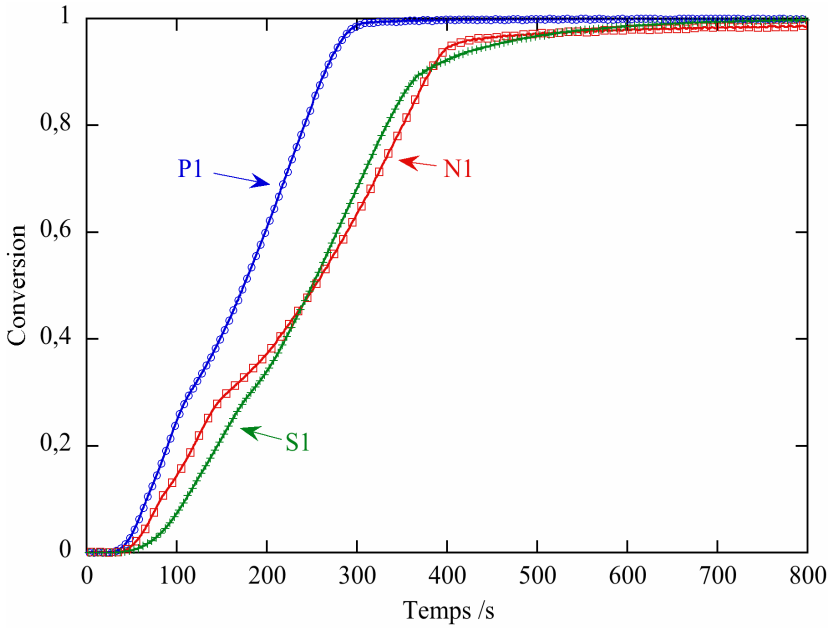


Figure I-16 **:** Influence de la taille et de la nature des particules de l'oxyde de départ sur la réduction par H_2, à 800ºC. *P1* : poudre ; *N1* : nanopoudre ; *S1* : morceaux frittés [3].

En fait, il ne s'agit pas là directement d'un effet de la taille des particules. D'après l'auteur, les échantillons obtenus après la réduction des morceaux de frittés et de la nanopoudre étaient très compacts et durs, contrairement à ceux issus de la réduction de la poudre, qui étaient friables. La Figure I-17 montre les images MEB des échantillons finaux correspondants.

La morphologie des morceaux de fritté et de la nanopoudre a complètement changée. Constitués au départ de gros grains compacts, les morceaux de fritté forment, après réduction, un ensemble continu, très compact, avec des petits pores fermés isolés (Figure I-17-(a)). Les grains très fins présents dans la structure de départ de la nanopoudre se sont transformés en gros grains denses de taille d'environ 20 µm, séparés par des cavités très petites au milieu (Figure I-17-(b)). La situation est très différente pour la poudre puisque la phase fer formée, quoique dense au niveau des grains, reste encore parcoure d'un grand nombre de pores ouverts de taille microscopique (Figure I-17-(c)). En se basant sur ces images MEB, l'auteur a supposé que l'apparition d'une diffusion en phase solide importante était la cause du

ralentissement de la réduction de la nanopoudre et des morceaux de fritté. Selon lui, les particules initiales se sont agglomérées lors de la réduction et ont formé ces structures très denses.

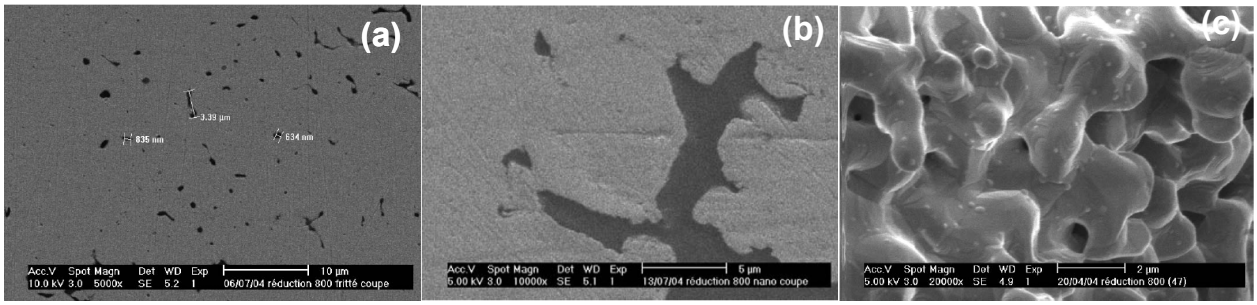


Figure I-17 : Images MEB des échantillons finaux obtenus par réduction, avec H_2, à 800ºC, des morceaux de fritté **(a)**, d'une nanopoudre **(b)** et d'une poudre **(c)** d'hematite [3].

I.8 Effet de la température sur la cinétique de réduction

En général, une augmentation de la température accélère la cinétique et la réduction des minerais de fer par H_2 suit globalement cette règle, mais avec cependant plusieurs intéressantes exceptions sur lesquelles nous aurons le loisir de revenir au chapitre IV.

Dans le cas de la réduction de la poudre de magnétite par H_2 pur (120 à 400 mesh, soit 37 à 125 µm), Turkdogan et Vinters [22] rapportent le travail antérieur (1940 !) d'un collègue, Smith, qui montre que la vitesse de réduction atteint un maximum entre 600 et 700ºC, selon la conversion. Puis, un ralentissement est observé avec l'augmentation de la température et la vitesse de la réaction est minimale vers 800ºC. Entre 800 et 900ºC, la réaction accélère de nouveau avec l'augmentation de la température (Figure I-18).

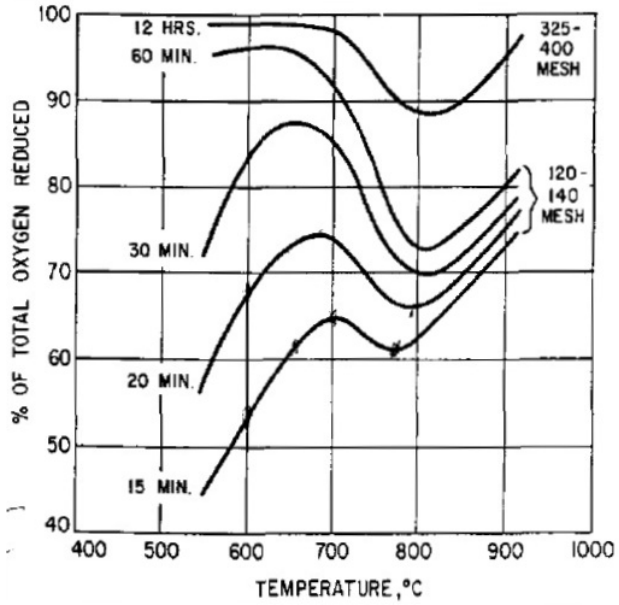


Figure I-18 : Effet de la température sur le taux de réduction de la magnétite (120 à 400 mesh) par H_2 pur [22].

Dans leurs essais de réduction de morceaux de minerai de fer par H_2 à différentes températures (comprises entre 600 et 1200ºC), Turkdogan et Vinters **[23]** ont observé, à partir des images MEB du final fer obtenu, que l'augmentation de la température provoque un grossissement significatif des grains et des pores (Figure I-19) et que la structure formée par

des grains apparemment denses et séparés par des petits pores de l'hématite de départ a complètement disparu après la réduction.

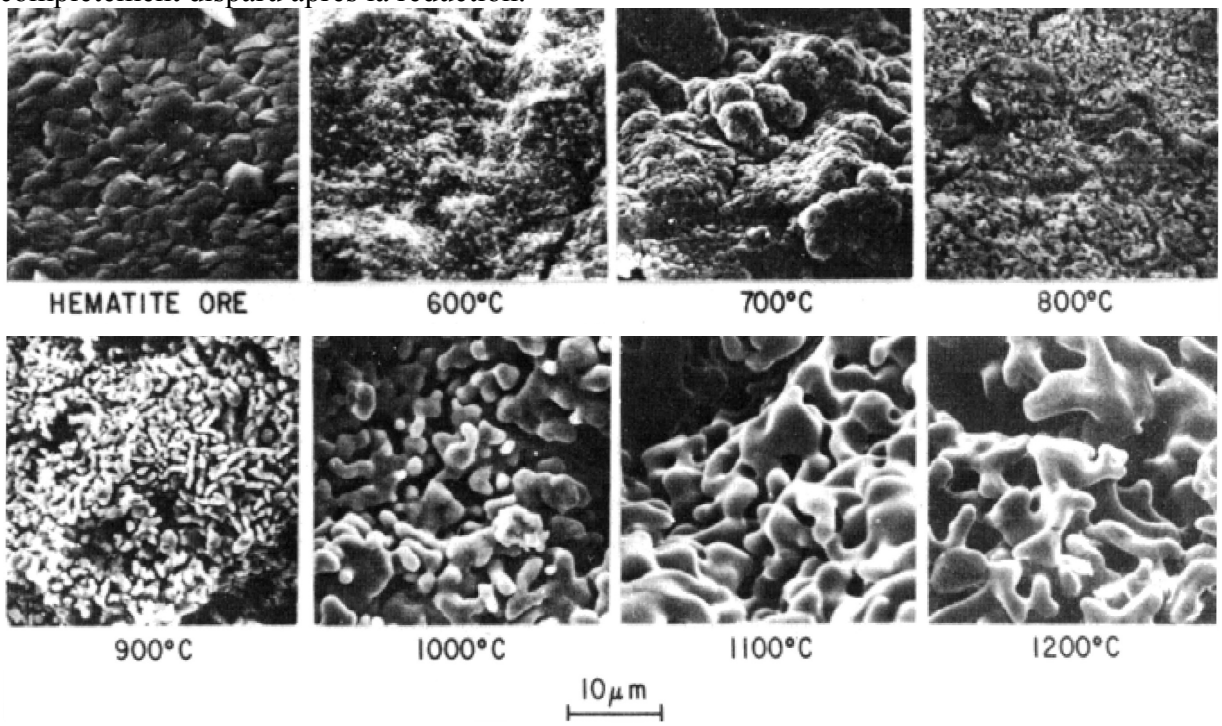


Figure I-19 **:** Influence de la température sur la morphologie du fer final [22].

Les courbes de réduction de fines particules de minerai de fer (230 à 500 μm) par H_2 dans un lit fluidisé à différentes températures comprises entre 480 et 710ºC (900 à 1300ºF) [13] ont montré que la réaction ralentit significativement, vers 60-75 % de conversion, à des températures supérieures à 590ºC (Figure I-20). Feinman [13] a attribué ce comportement au frittage de la phase fer à des températures supérieures à 550ºC. Selon lui, le fer recristallise sous une forme plus dense à haute température. Cette perte de porosité du fer ralentit donc les phénomènes de diffusion.

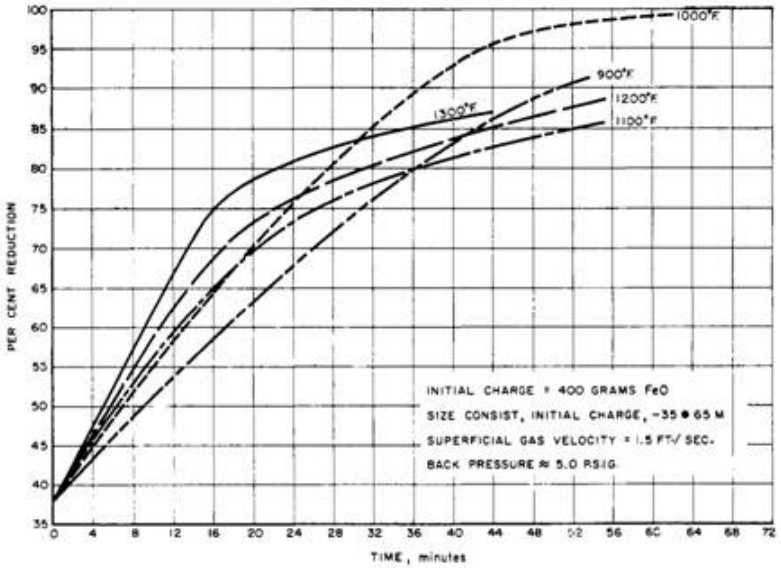


Figure I-20 : Effet de la température sur la cinétique de réduction par H_2 de fines de minerai de fer dans un lit fluidisé [13]

Lors de ses essais de réduction de la poudre d'hématite synthétique (P1) par H_2, à différentes températures comprises entre 550 et 900ºC, Devisme [3] a observé que l'augmentation de la température accélérait la réduction, sans noter aucun ralentissement de la réaction (Figure I-21). En revanche, l'effet accélérateur de la température était moindre aux températures les plus élevées. Sur la Figure I-21, on note les changements des pentes correspondant à la composition de la magnétite (~11 %) et aux deux formes de wüstite ($Fe_{0,89}O$, ~ 25 %, et $Fe_{0,95}O$, ~ 30 %). Cependant, la courbe à 550ºC ne présente pas les changements de pente correspondants à la wüstite. Ce dernier résultat est conforme à la thermodynamique puisque la wüstite ne doit pas se former en dessous de 570ºC. À partir de diagrammes d'Arrhenius, Devisme a déterminé une énergie d'activation apparente pour la réduction de l'hématite (à X = 5 %) et de la wüstite (X = 80 %). Dans les deux cas, il a obtenu environ 15 kJ/mol comme résultat.

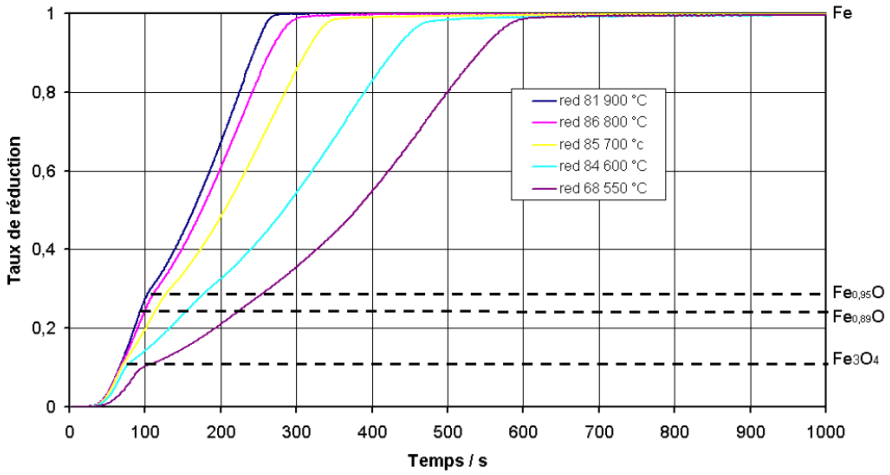


Figure I-21 : Influence de la température sur la réduction, par H_2, de poudre synthétique d'hématite [3].

Wagner [1] a observé un ralentissement de la réaction de réduction par H_2 de petits cubes d'hématite, taillés à partir de boulettes industrielles, à des températures supérieures à 800ºC. Le ralentissement apparaît à des conversions de plus en plus faibles quand on augmente la température.

D'autres auteurs ont observé des anomalies concernant l'effet de la température sur la cinétique de réduction, surtout entre 500 et 800ºC, aux conversions élevées et avec de petites particules. Selon les auteurs, différentes explications ont été avancées, comme de possibles modifications de la structure poreuse de l'échantillon (et donc de la diffusivité effective des gaz) avec la température, des changements dans les mécanismes limitantes des cinétiques, la présence de wüstite piégée au cœur des échantillons, l'absence de wüstite à des températures en dessous de 570ºC. Nous reviendrons sur ce comportement dans le chapitre IV.

I.9 Effet de la teneur en eau sur la cinétique de réduction des oxydes de fer par H_2

On a vu précédemment (section I.3) que pour chaque température de réduction de l'oxyde de fer par H_2, il existe une teneur maximale en vapeur d'eau (celle de l'équilibre, $x_{H_2,eq}$) au dessus de laquelle la réduction ne peut pas avoir lieu selon la thermodynamique. On a vu aussi que l'on peut obtenir du fer (à partir de la magnétite ou de la wüstite selon la température) à des conditions de plus en plus oxydantes avec l'augmentation de la température ($x_{H_2,eq}$ augmente avec T). Les forces motrices obtenues à partir du diagramme de Chaudron (Figure I-6 - gauche) à différentes températures traduisent l'écart à l'équilibre thermodynamique et les cinétiques des réactions leurs sont proportionnelles. En revanche, ce

diagramme ne nous dit rien sur l'influence de la vapeur d'eau sur les mécanismes de la cinétique de la réaction.

Dans ses essais de réduction de fines de minerai de fer par H_2 dans un lit fluidisé, Feinman [13] a étudié l'influence de la teneur en eau dans le mélange gazeux à 540 et 705ºC (1000 et 1300ºF). Aux deux températures, la présence d'humidité dans le gaz provoque un ralentissement de la réaction, l'effet étant beaucoup plus important à 540ºC qu'à 705ºC (Figure I-22).

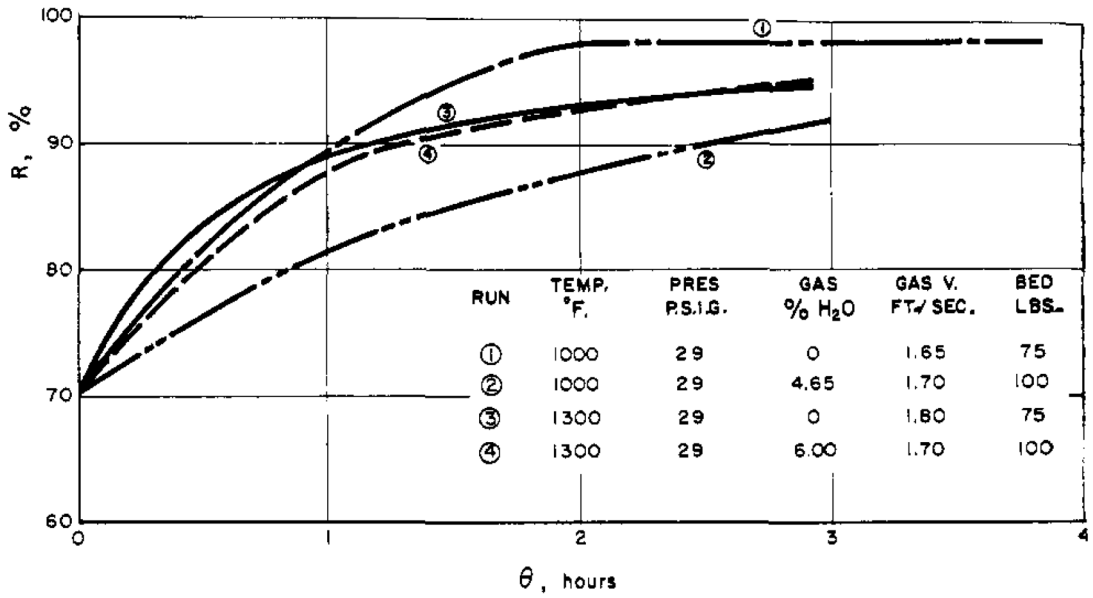


Figure I-22 : Influence de la teneur en vapeur d'eau dans le gaz réducteur (H_2/H_2O) sur la cinétique de réduction de fines de minerai de fer dans un lit fluidisé discontinu [13].

Moukassi et coll. [32], dans une étude de la réduction de cristaux denses de wüstite par H_2 dont nous reparlerons, rapportent un effet similaire de ralentissement de la cinétique par occupation des sites actifs par les molécules d'eau. Avec seulement 2,5 % d'eau dans H_2, le ralentissement est considérable à toutes les températures inférieures à 900°C. Signalons cependant ici que pour la réduction de boulettes dans un four à cuve industriel, la situation est très différente puisque les surfaces des oxydes sont exposées à un mélange gazeux bien plus humide.

St John et coll. [33-35] ont rapporté que la teneur en eau dans le mélange H_2/H_2O et la température de réduction ont une influence majeure sur le type de la couche de fer formé sur la wüstite (poreux, dense) et, par conséquent, sur la vitesse de la réaction.

I.10 Les mécanismes de la réduction des oxydes de fer par H_2

Lors de son étude sur la réduction d'une poudre synthétique de Fe_2O_3 par H_2 dans une thermobalance, Devisme [3] a décrit l'évolution de la transformation à 800ºC en se basant sur les résultats des caractérisations des échantillons partiellement et complètement réduits par spectrométrie Mössbauer, DRX et sur des observations au MEB. La Figure I-23 montre le schéma qu'il a proposé.

La première phase consiste en une transformation très rapide de l'hématite à la magnétite sans grande évolution morphologique ou changement de taille des particules. Une fois cette réaction terminée, la réduction de la magnétite en wüstite débute et est lente puisque des traces de Fe_3O_4 sont présents dans les échantillons partiellement réduits presque jusqu'à la fin de la réduction globale. Cette transformation semble progresser de la surface vers

l'intérieur des grains, avec un rassemblement des grains voisins. Les analyses DRX ont montré une évolution de la structure cristalline de la wüstite conséquence de sa réduction partielle suivant l'équation (à 800ºC, *y' = 0,11* et *y'' = 0,05*) :

$$(1\text{-}y'')\ Fe_{1-y'}O + (y'\text{-}y'')\ H_2 \rightarrow (1\text{-}y')\ Fe_{1-y''}O + (y'\text{-}y'')\ H_2O \qquad \text{(I. 4)}$$

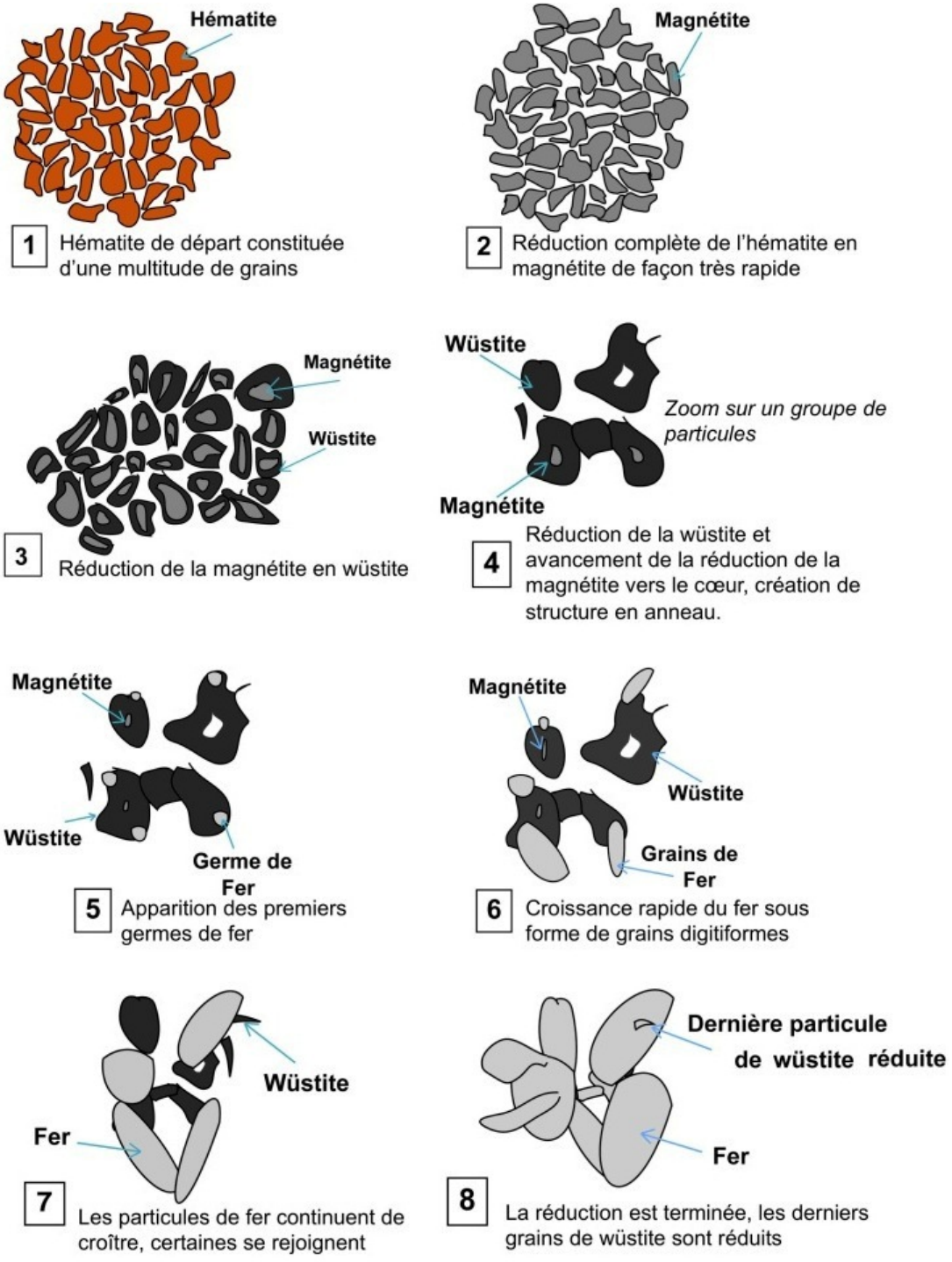


Figure I-23 : Les différentes étapes et l'évolution morphologique des particules au cours de la réduction de l'hématite en fer, par H_2, à 800ºC [3].

La spectrométrie Mössbauer a indiqué que les réductions magnétite → wüstite et wüstite → wüstite étaient plutôt simultanées que consécutives. Les images MEB ont montré une évolution morphologique significative de l'échantillon lors de l'apparition de la wüstite.

Ensuite, les premiers germes de fer apparaissent et croissent, apparemment rapidement, vers l'extérieur des grains, sous forme de structures digitiformes, à la fois allongées et massives qui ont une tendance à se rejoindre et former des ponts entre elles. Puisque les grains de fer produits sont denses, la diminution importante (44 %) de volume molaire associée à la réaction wüstite → fer se traduit par un retrait sensible au niveau de l'échantillon, ainsi que par une porosité intergranulaire élevée. Selon Devisme, la croissance de la phase fer, vers l'extérieur, est semblable à celle décrite par Nicolle et Rist [36] pour les trichites.

Rao [37] a considéré que, dans des gros grains d'oxyde de fer, la réduction démarre en plusieurs points, à partir de l'apparition de plusieurs germes de fer. La réaction se fait donc en deux étapes : germination et croissance de ces germes. Au bout d'un certain temps, les différents germes se rejoignent (Figure I-24) et, une fois la première couche de fer formée autour de la particule, le front de réaction progresse vers le cœur. On parle alors d'un caractère topochimique de la réaction. Pour décrire ce mécanisme, l'auteur a utilisé le modèle de Johnson-Mehl-Avrami (JMA).

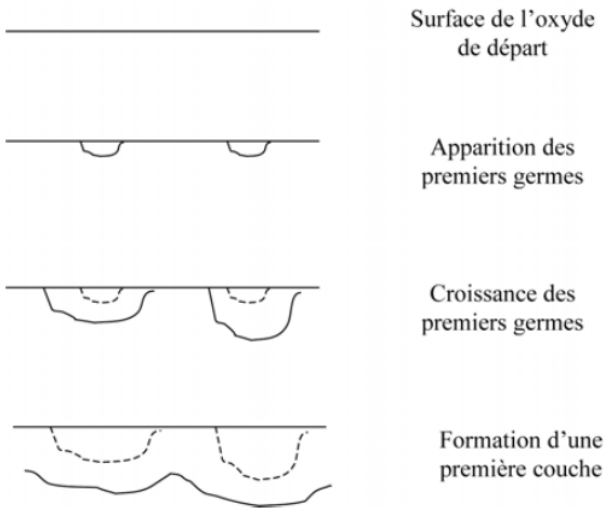


Figure I-24: Schéma du mécanisme de germination et croissance pour la réduction d'oxyde de fer décrit par Rao [37]

Dans une étude sur l'orientation des germes de fer qui se forment sur la surface de la wüstite réduite à 800ºC par CO/CO_2, Sasaki et coll. [38] ont observé des nuclei de fer en forme de pyramides de base carrée (Figure I-26). Ces germes n'apparaissent qu'après un certain temps d'incubation (dans ce cas, environ 90 s). Avant l'apparition du fer, la surface de la wüstite se ré-arrange, avec une diminution des défauts positifs dans son réseau cristallin. Selon les auteurs, ce réarrangement a une forte influence sur l'orientation de la croissance des germes de fer, ainsi que l'orientation des grains(Figure I-25).

I.10.a Mécanisme de réduction de l'hématite en magnétite

D'après Bahgat [39], le réduction de l'hématite en magnétite provoque des changements morphologiques importants en raison du réarrangement cristallin lors de la transformation. Cet auteur rapporte l'apparition de micro et macro fissures à la surface de la magnétite formées lors du passage de la structure hexagonale (HCP) de l'hématite vers la

structure cubique spinelle de la magnétite. Ces fissures grossissent et deviennent plus nombreuses au fur et à mesure que des nouveaux germes de magnétite apparaissent et favorisent la diffusion du gaz vers les sites réactionnels. La transformation $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ est normalement suivie d'une augmentation du volume de l'échantillon [39].

Figure I-25 : Images MEB des germes de fer sur une surface de wüstite réduite par CO/CO_2 (75/25 % vol.), à 800ºC. Germe sous forme de pyramides de bases carrées, avec différentes directions préférentielles de croissance [38].

Feilmayr et coll. [40] se sont intéressés au mécanisme de réduction de l'hématite en magnétite à basse température (350 à 600ºC) et haute pression (10 bar). Selon les auteurs, dans ces conditions, la réduction $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ a une forte influence sur le degré de métallisation du produit final. Ils ont donc réalisé des essais de réduction de fines (125 à 500 µm) de minerai de fer (Fe_2O_3) dans un lit fluidisé pilote type « *batch* » avec un mélange gazeux $H_2/H_2O/CO/CO_2/CH_4$ en équilibre thermodynamique avec la magnétite. Ils ont observé qu'une couche dense de magnétite se formait de l'extérieur vers l'intérieur des grains d'hématite. Cette couche dense de Fe_3O_4, associée à la présence de pores isolés et fermés à l'intérieur des grains (Figure I-26) représente une barrière à l'arrivée des gaz par diffusion à l'interface Fe_3O_4/Fe_2O_3. Ils n'ont pas noté de différence significative entre l'épaisseur de la couche autour des grains plus externes et plus internes de l'échantillon (Figure I-26). Enfin, la surface des pores isolés au milieu des grains partiellement réduits n'était pas complètement convertie en Fe_3O_4 (Figure I-27). Du fait des faibles températures de réduction et de la taille des particules, les auteurs ont suggéré une transformation contrôlée par la réduction chimique à l'interface magnétite/hématite, confirmée par l'augmentation linéaire de l'épaisseur de la couche au cours du temps. L'énergie d'activation de la réaction $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ déduite des données expérimentales est de 91 kJ/mol. Puisque la cinétique de réduction des oxydes de fer par CO est beaucoup plus lente que par H_2, surtout à basse température, et en raison de la faible teneur en CO par rapport à H_2 dans le gaz réducteur, ils ont considéré que cette valeur de E_a correspondait à la réduction de l'hématite par H_2.

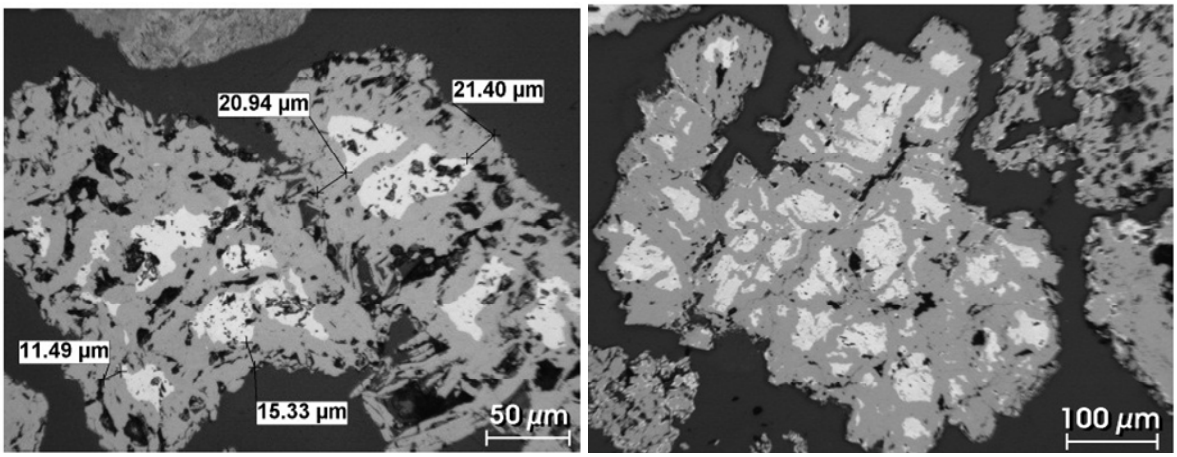


Figure I-26 **:** Images MEB de fines de minerai (Fe_2O_3) partiellement réduites à 723 K par un mélange H_2/CO riche en H_2. Gris = Fe_3O_4, gris clair = Fe_2O_3, gris foncé = résine, noir = pores [40].

Selon Feilmayr et coll. [40], la nature dense de la couche de magnétite, avec des pores non-interconnectés, dont la surface n'était pas complètement réduite, suggère que la diffusion des gaz à travers les pores n'est pas un processus limitant de la réduction. L'oxygène est enlevé de la surface externe de la couche, selon les réactions suivantes :

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2\,e^- \quad \text{(I. 5)}$$
$$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2\,e^- \quad \text{(I. 6)}$$

Les deux électrons qui sont restés à la surface réduisent des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} :

$$4\,Fe_2O_3 + Fe^{2+} + 2\,e^- \rightarrow 3\,Fe_3O_4 \quad \text{(I. 7)}$$

où l'étape de réduction est en effet : $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ (I. 8)

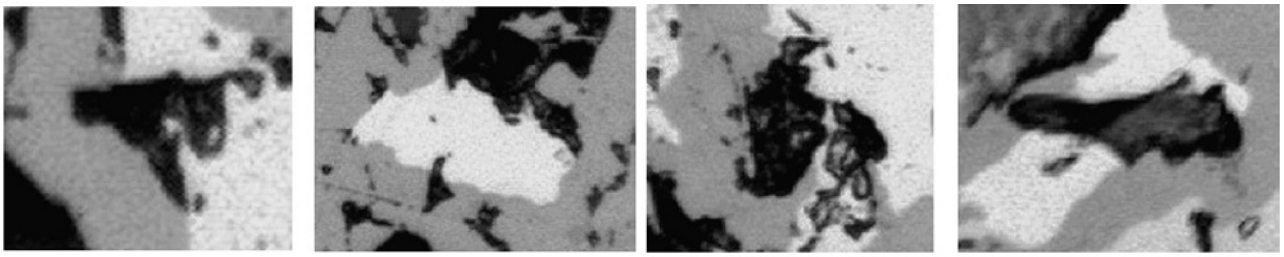


Figure I-27 : Images MEB de fines d'hématite partiellement converties en magnétite. Pores fermés avec surfaces partiellement réduites [40].

L'augmentation de la concentration en cations Fe^{2+} et en électrons à la surface crée alors un gradient qui provoque la diffusion d'ions Fe^{+2} et d'électrons à travers la couche de Fe_3O_4 vers le cœur composé d'hématite, pour former plus de Fe_3O_4 (Figure I-28). En revanche, l'activité de l'oxygène est plus faible en surface (réactions I.15 et I.16) et un gradient s'impose dans le sens inverse. L'oxygène doit alors diffuser de l'interface Fe_2O_3/Fe_3O_4 (a_2, sur la figure) vers la surface externe de la couche de magnétite (a_1). Cependant, la mobilité des anions O^{2-} dans le réseau cristallin de la magnétite est négligeable en comparaison à celui des cations Fe^{2+}.

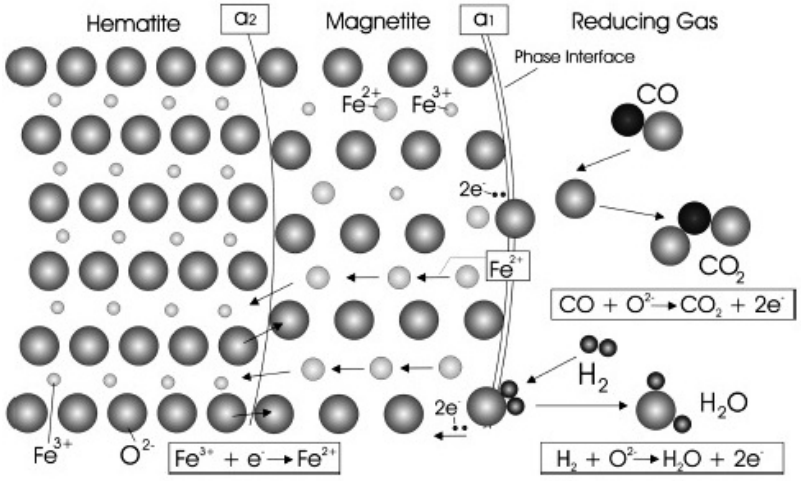


Figure I-28 : Schéma du mécanisme de réduction de l'hématite en magnétite par H_2 ou par CO. Surface a_1 = surface externe de la couche de magnétite. Surface a_2 = interface Fe_2O_3/Fe_3O_4. Activité du fer en a_1 > activité du fer en a_2. Activité de l'oxygène en a_1 < activité de l'oxygène en a_2 [40].

Dans le cas de la réduction de l'hématite en magnétite par CO à haute température (> 800ºC) Bahgat [39] a trouvé que des structures de magnétite sous forme de lamelles ou d'aiguilles (10 – 15 μm de longueur et 0,5 à 1 μm de largeur) se formaient, au début de la réaction, à égales distances les unes des autres, à l'interface Fe_2O_3/Fe_3O_4 et croissaient vers le cœur de Fe_2O_3. L'apparition de ces germes est aléatoire sur toute la surface de l'échantillon (Figure I-29)). Il a réalisé des expériences de thermogravimétrie avec des échantillons de dimensions 5 x 5 x 1 mm du même minerai de fer d'où provenaient les fines utilisées par Feilmayr et coll. [40] dans leur travail. Les défauts de surface représentant des sites actifs pour la germination de la nouvelle phase, les échantillons ont été finement polis pour s'affranchir de l'effet de ces défauts sur la morphologie de la magnétite formée. Une période d'incubation d'environ 2 minutes a été observée avant l'apparition des premiers germes de Fe_3O_4 sur la surface polie d'hématite.

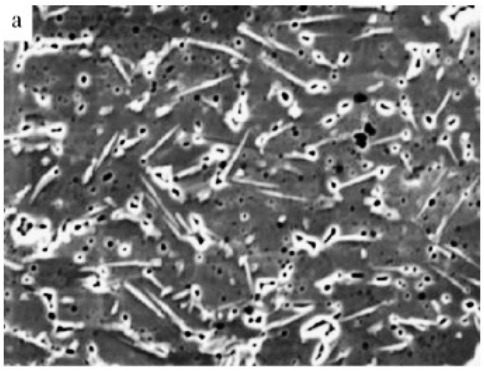


Figure I-29 : Images MEB du minerai de fer partiellement réduit en magnétite, à 800ºC, par CO (2 min de réaction) [39].

I.10.b Mécanisme de réduction de la wüstite en fer

Le mécanisme réactionnel proposé par Wagner [41]lors de son étude sur la réduction d'oxydes non-stœchiométriques peut être utilisé pour expliquer la réduction de la wüstite en fer et semble faire l'unanimité actuellement. Les étapes sont les suivantes :

- Un grain de wüstite de composition uniforme Fe_xO en présence d'un gaz réducteur (H_2), voit sa surface en contact avec le gaz s'appauvrir en oxygène. La réaction qui se produit en surface est la suivante :

$$H_2 + O^{2-} + 2\,Fe^{3+} + \square \rightarrow H_2O + 2\,Fe^{2+} \qquad \text{(I. 9)}$$

- Cette réaction implique la chimisorption de la molécule d'H_2 à la surface de la wüstite, le transfert d'un ion O^{2-} du réseau métallique vers la phase gazeuse, la conversion de deux ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} et la disparition de la lacune □ à la surface. La surface s'enrichit ainsi en cations Fe^{2+} et s'appauvrit en lacunes par rapport au volume de l'oxyde. La Figure I-30 présente la façon dont les gradients de concentration s'établissent à travers l'oxyde.
- La création de ces gradients a comme conséquence une double diffusion chimique. Une première diffusion des ions Fe^{2+} formés en surface vers l'intérieur, où ils vont remplir les lacunes au sein de la wüstite et réaliser la réduction en volume. L'autre diffusion a lieu dans le sens opposé, les lacunes allant vers la surface.

- L'activité du fer est maximale à la surface et augmente au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Celle-ci dépasse finalement l'activité du fer métallique (= 1) et entraîne la formation d'une région sursaturée sous la surface.
- Lorsque l'activité du fer à la surface atteint une valeur critique, suffisante pour déclencher la germination, il y a la formation d'un germe de fer métallique, normalement au niveau des défauts de surface.
- L'activité du fer métallique dans le germe étant inférieure à celle du fer ionique, il y a alors diffusion à partir de la surface sursaturée vers le germe, provoquant ainsi sa croissance vers l'extérieur. Pendant ce temps, la réaction de réduction continue.

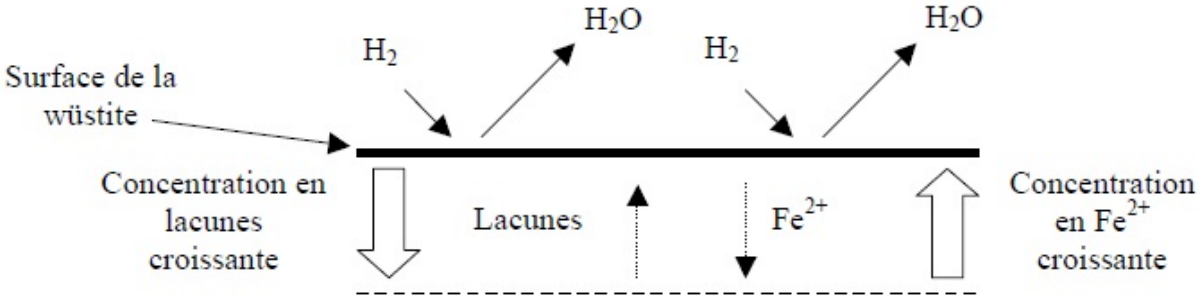


Figure I-30 : Schéma de la double diffusion lors de la réduction de la wüstite

Selon St. John et Hayes [33], la wüsite dense peut se décomposer et former de la wüstite poreuse avant l'apparition des premiers germes de fer.

I.11 Nature de la couche de fer formée

D'après Astier [9], la nature de la couche de fer peut, selon les conditions :

- être très poreuse et très perméable au gaz ;
- ou, à l'inverse, constituer une barrière, un blindage imperméable qui empêche toute diffusion des gaz.

La Figure I-31 montre l'influence de la morphologie de la couche de fer superficielle sur la cinétique de réduction de la wüstite.

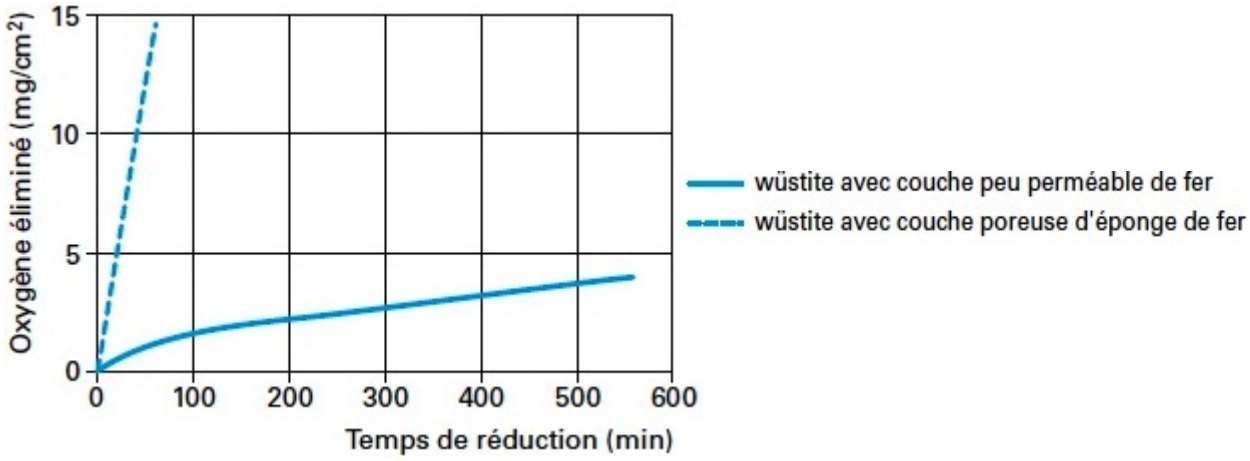


Figure I- 31 **:** Influence de la nature de la couche de fer superficielle sur le degré d'avancement de la réaction de réduction de la wüstite [9].

Dans leur étude sur la morphologie du fer obtenu à partir de la réduction de la wüstite, St. John et Hayes [33]ont mené des expériences de réduction par H_2/H_2O sur des grains de wüstite denses de 0,3 mm de diamètre, à des températures comprises entre 600 et 1100°C, en variant les teneurs volumiques en H_2O dans les gaz (de 0 à 30 %). Deux types de wüstites avec des teneurs en lacunes différentes ont été employées, une avec y = 0,1 ($Fe_{0,90}O$) et l'autre avec y = 0,05 ($Fe_{0,95}O$). Ils ont observé que suivant les conditions opératoires, la couche de fer produite était soit poreuse, soit dense. Des structures particulières, appelées *whiskers*, ont également été observées. À partir des observations au MEB et des analyses de métallographie des échantillons partiellement réduits dans différentes conditions, ils ont identifiés trois types de fer final : fer poreux (type A), fer dense autour de la wüstite poreuse (type B) et fer dense autour de la wüstite dense (type C).

Le type A (Figure I-32a) correspond à la formation de fer poreux après réduction complète de l'échantillon. Son apparence fait penser à des dendrites fines ayant pénétré à l'intérieur de la wüstite non encore réduite. Dans cette configuration, le contact direct entre le gaz et la wüstite est toujours assuré permettant la réduction complète des échantillons.

Le type B (Figure I-32b) est caractérisé par la présence de fer poreux sur de la wüstite dense. Dans les conditions les plus réductrices (hautes températures et faibles teneurs en H_2O), les pores sont de plus en plus fins.

Le type C (Figure I-32c) ne présente pas des pores à la surface. On note juste la présence d'une fine couche de fer dense sur de la wüstite également dense.

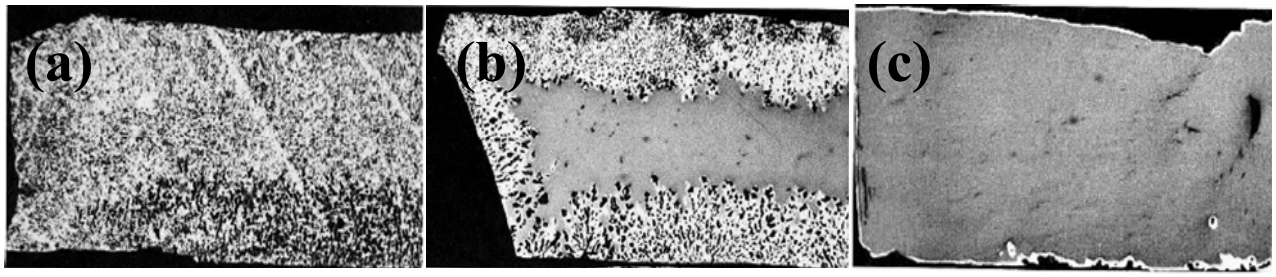


Figure I-32 : Coupes métallographiques de wüstite réduite à 900ºC par un mélange H_2/H_2O : **(a)** $Fe_{0,90}O$, 100 % H_2, 4 min ; **(b)** $Fe_{0,90}O$, 90 % H_2, 30 min ; **(c)** $Fe_{0,95}O$, 75 % H_2, 420 min [33].

St John et Hayes [33] ont représenté les différentes morphologies obtenues en fonction des conditions opératoires sur le diagramme de Chaudron (Figure I-33). Le type A se forme plutôt dans les conditions les plus réductrices et aux plus hautes températures, à l'inverse du type C.

Les auteurs ont observé l'apparition de piqûres et de pores à la surface de la wüstite, surtout sur les défauts (bords des grains, dislocations), bien avant la germination du fer. Les piqûres, ainsi que les pores sont de plus en plus gros quand la teneur en eau augmente (Figure I-34). De plus, la distribution de ces piqûres est moins uniforme dans des conditions moins réductrices (Figure I-34).

Ces différentes morphologies du fer final ont été observées aussi bien dans le cas de la réduction de la wütite par H_2/H_2O que par CO/CO_2.

À partir de ces observations, les auteurs, dans une deuxième publication [34], ont cherché à expliquer les mécanismes de formation de chacune de ces morphologies observées dans le fer. Les mécanismes qu'ils ont proposés sont décrits ci-dessous.

Dans un premier temps, la mise en contact de la wüstite avec un gaz réducteur ayant un potentiel en oxygène inférieur à celui de l'équilibre entraîne la réaction de réduction partielle de la wüstite (réaction I-12). Cette réaction est équivalente au début du mécanisme de Wagner [1] présenté précédemment. L'oxygène est graduellement consommé en surface par la réaction chimique, ce qui provoque une augmentation de la concentration en ions Fe^{2+} et, par conséquent, du rapport Fe/O à la surface de l'oxyde. Cette première étape entraîne

l'apparition d'un gradient d'ions Fe^{2+} entre la surface et l'intérieur de la wüstite et la diffusion des ions ferreux vers le cœur de l'échantillon se produit alors.

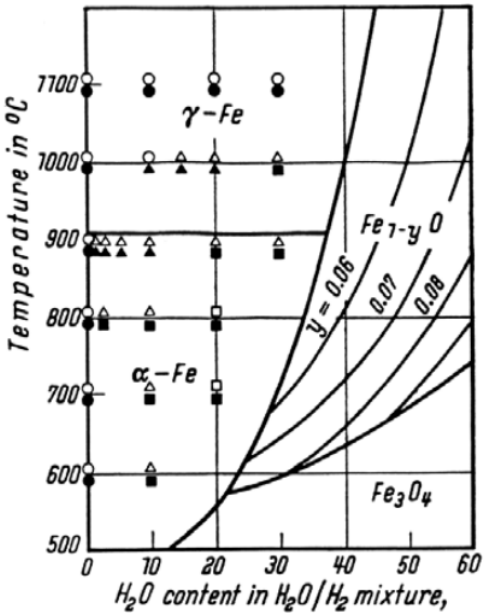


Figure I-33 : Résumé des différentes morphologies de fer obtenues par St John et Hayes [33]. **Cercle** : Type A ; **Triangle** : Type B ; **Carré** : Type C. Les symboles creux correspondent à $Fe_{0,90}O$. Les symboles pleins correspondent à $Fe_{0,95}O$ [33].

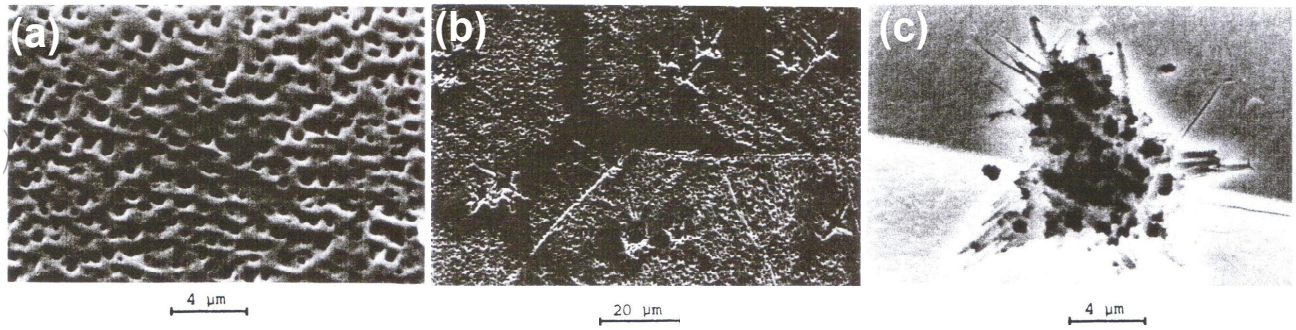


Figure I-34 : Images MEB des piqûres sur les surfaces d'échantillons denses de wüstite $Fe_{0,90}O$ réduits par le mélange H_2/H_2O. (a) 900ºC, 90 % H_2, 30 s ; (b) 800ºC, 90 % H_2, 60 s ; (c) 900ºC, 70 % H_2, 30 s [33].

La composition de la wüstite à l'interface avec le gaz est donc fonction de l'importance relative de la diffusion des espèces Fe^{2+} et de la réaction chimique de surface. Le gradient de concentration maximal est en tout point normal à la surface de la wüstite, donc, dans le cas d'une surface plane, tout le fer est rejeté dans la même direction, vers le centre de l'échantillon. Néanmoins, dans le cas où il y a un défaut à la surface, la diffusion du fer se fait également dans des directions latérales. Par conséquent, la concentration en Fe^{2+} de la wüstite est la plus faible au niveau du fond du défaut. C'est donc ce creux qui est le plus éloigné de l'équilibre avec le gaz, entraînant ainsi une réaction plus rapide et un accroissement du défaut. Cette situation continue au fur et à mesure que la réduction de la wüstite progresse et entraîne ainsi la formation de pores à partir d'une surface presque plane. Ce mécanisme est illustré sur la Figure I-35-(a) (qui concerne le cas analogue d'une réaction par CO), les lignes noires représentant des iso-concentrations en ions ferreux.

Dans certains cas, la surface peut être stabilisée par la diffusion surfacique des ions Fe^{2+}. Elle se fait de la surface de la wüstite vers la région du défaut qui a une teneur en fer inférieure, puisque la réaction est plus rapide dans ces points, plus actifs chimiquement. Si la

diffusion surfacique des ions ferreux a une vitesse supérieure à celle de la réaction chimique et de la diffusion volumique vers l'intérieur de la wüstite, les différences de concentrations à la surface sont éliminées. Dans ce cas, la vitesse de décomposition est la même en tout point de la surface et il n'y a donc pas de croissance préférentielle au niveau des défauts.

Au cours de leurs expériences, les auteurs n'ont pas noté la formation d'instabilités lors de l'utilisation de gaz dont la composition était proche de celle de l'équilibre. Cela pourrait expliquer la microstructure du fer type C, qui ne présente pas de pores. Cependant, dans des conditions plus réductrices, de fortes instabilités ont été observées, soit aux joints de grains, soit sur les grains eux-mêmes (fer type B). Il a été également observé que la formation d'instabilités était plus importante sur de la wüstite ayant une plus faible teneur initiale en fer ($Fe_{0,90}O$).

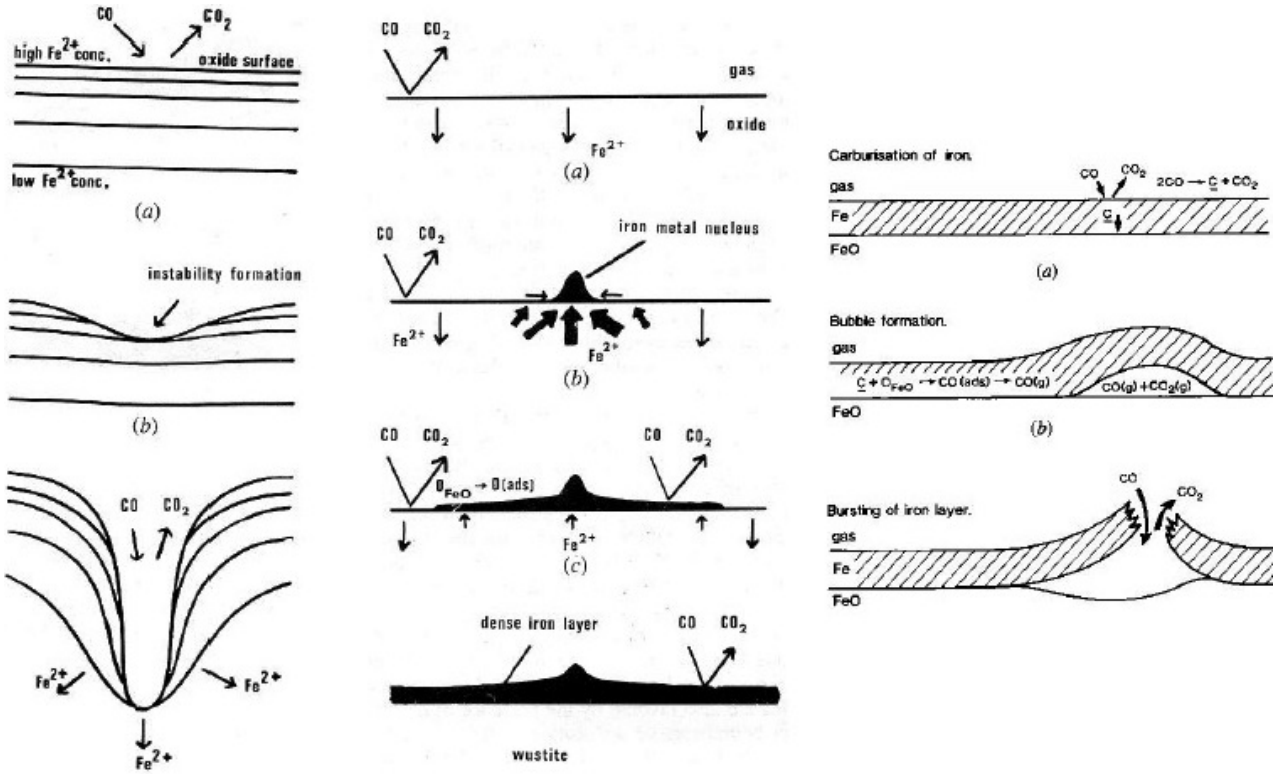


Figure I- 35 **:** Schémas des mécanismes de formation des différentes morphologies du fer, proposés par St. John et coll. [33-35]. **(a)** Phénomène de croissance d'un pore au niveau d'un défaut de surface [34]. **(b)** Germination e croissance de la couche de fer [34]. **(c)** Brisure de la couche de fer dense [35].

Afin de pouvoir vérifier l'influence du rapport entre la vitesse de la réaction chimique et celle de la diffusion sur la morphologie formée, les auteurs ont effectué les mêmes expériences avec un mélange CO/CO_2 donnant une vitesse de réaction chimique 10 fois plus faible. À 900°C, avec la wüstite $Fe_{0,90}O$ et le même potentiel d'oxygène dans les deux cas, une morphologie de type B est obtenue lors de l'emploi d'hydrogène alors qu'avec CO, c'est une morphologie de type C qui est formée. Ceci est bien en accord avec le mécanisme précédent.

La suite de la réaction s'effectue, selon les auteurs, conformément au mécanisme de Wagner [41]. Au fur et à mesure de l'avancement de la réduction, la wüstite en contact avec le gaz est de plus en plus concentrée en Fe^{2+} et on obtient finalement une région sursaturée. La wüstite métastable se décompose alors en fer métallique et en wüstite de teneur en fer plus faible. Après la germination du nucléus de fer, l'excès d'ions Fe^{2+} dans la région sursaturée entourant le germe entraîne la création d'un flux d'ions ferreux important de la surface (via la

diffusion surfacique) et de l'intérieur de l'oxyde (via diffusion en volume) vers le germe de fer, comme schématisé sur la Figure I-35-(b) (avec CO comme gaz réducteur).

On voit donc que la forme du germe est fortement dépendante de l'importance relative des diffusions surfacique et volumique et de la réaction chimique. En effet, la sursaturation de la région proche du germe entraîne un flux de diffusion volumique vers ce dernier. Ce flux est important au début mais diminue avec la consommation des ions ferreux. Au contraire, quelques instants après la germination, c'est la diffusion surfacique qui est la plus importante car l'excès est entretenu par la réaction chimique qui consomme l'oxygène en surface. Dans un premier temps, suite à la germination, la source importante étant la diffusion à travers le volume, le germe va croître par incorporation de fer métallique par le dessous. Le germe prend alors la forme d'une aiguille (ou trichite ou, en anglais, « *whisker* »). Ensuite, le flux de diffusion volumique diminuant, la diffusion surfacique devient prépondérante et le fer est alors incorporé sur les côtés du germe provoquant un évasement de sa base. Le résultat final est donc un germe en forme de cône entouré d'une couche de fer dense recouvrant la wüstite. La hauteur du germe est fonction de la vitesse de passage d'une diffusion volumique importante à une diffusion surfacique prépondérante. Ce mécanisme est en accord avec les observations de El Moujahid et coll. [42] selon lesquelles la croissance du germe commence par l'apparition de la partie en forme d'aiguille puis celle de la base conique et enfin celle de la couche de fer qui se développe autour.

La diffusion des ions Fe^{2+} au travers du volume de la wüstite est favorisée par la présence de joints de grains ou de dislocations qui apportent autant de chemins préférentiels pour la diffusion. Le volume de wüstite participant à la croissance du germe est alors plus important, favorisant la création de whiskers.

Jusqu'ici, les mécanismes qui ont été décrits permettent la compréhension de la formation des morphologies de types B et C, ainsi que celle des *whiskers*. St John et coll. [33-35] ont aussi proposé un mécanisme pour la formation du fer type A (fer poreux). Ce mécanisme est schématisé par la Figure I-35-(c) (dans le cas de la réduction par CO).

Selon les auteurs, lorsque l'atmosphère est suffisamment réductrice, la couche dense de fer formée au début semble se décomposer, entraînant la formation d'irrégularités ou des trous en forme de « volcans » sur la surface qui mènent directement à un réseau de pores qui se développe en dessous. L'apparition de ces volcans serait donc liée à celle des pores.

L'hydrogène adsorbé est dissous et diffuse à travers la couche de fer jusqu'à l'interface avec la wüstite. Là il est désorbé et il réagit avec l'oxygène du réseau ce qui forme une bulle de gaz. La pression monte dans la bulle et la couche de fer se déchire Figure I-35-(c).

I.12 Phénomène de collage

On a vu précédemment qu'augmenter la température de réduction favorise la cinétique des réactions de réduction des oxydes de fer par H_2, ce qui a un impact positif sur le rendement global des procédés de réduction directe. En revanche, les hautes températures favorisent aussi le collage des particules de minerai de fer lors de la réduction.

Le phénomène de collage (« *sticking* » en anglais) se manifeste par une adhésion plus au moins forte des particules solides entre elles, ce qui perturbe l'écoulement de la charge solide des fours à cuve et peut provoquer la défluidisation des réacteurs à lit fluidisé.

Trois mécanismes pourraient expliquer le collage des particules [43]:

- à partir de l'agglomération des **trichites** (ou « *whiskers* ») : les trichites des particules voisines s'enchevêtrent et se joignent ;
- par un processus de **frittage** à l'état solide : des particules ou des grains de particules en contact s'agglomèrent par frittage ;

- à partir de phases liquides composées de wüstite et de **gangue** : les zones liquides de particules ou de grains en contact coalescent et agglomèrent les particules lors du refroidissement.

I.12.a Frittage

Comme il a été mentionné précédemment, le frittage pourrait être l'une des causes du collage des particules pendant le procédé de réduction directe. Le frittage est un phénomène activé par la température qui consiste en un transport de matière à l'échelle atomique, dans une poudre ou un compact poreux, intervenant pour faire baisser l'énergie du système à travers la diminution de la surface spécifique de l'échantillon [44].

La force motrice du frittage s'explique par l'excès de surface qu'un agglomérat possède par rapport à une sphère de même masse [1]. La principale caractéristique du frittage est, donc, la diminution de l'aire spécifique de l'échantillon, soit par grossissement des particules, soit par la densification de l'échantillon de départ [45]. La Figure I-36 montre un schéma de ces mécanismes dans le cas d'un solide formé, au départ, par *n* grains sphériques de rayon *R*, dont la surface totale initiale est de $n4\pi R^2$ (Figure I-36-(a)).

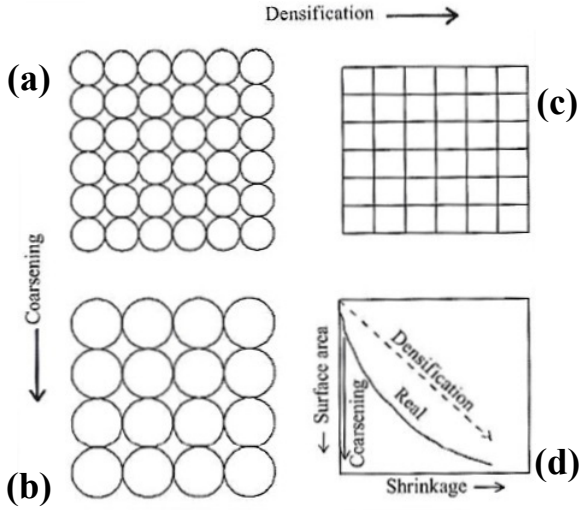


Figure I-36 : Schéma des processus de densification et grossissement de particules qui ont lieu pendant le frittage d'un échantillon formé au départ par des grains sphériques [45].

Dans le cas du grossissement des grains de *R* à *2R*, le nombre de sphères doit diminuer d'un facteur de 8 (conservation de la masse) et, par conséquent, l'aire totale sera deux fois plus faible. Cependant, aucune diminution de la porosité n'est observée dans ce mécanisme puisqu'il n'y a pas de grossissement des points de contact entre les grains (Figure I-36-(b)). En revanche, dans le cas où les grains changent leur forme d'une sphère à un cube, par exemple, les centres de ces particules se rapprochent (Figure I-36-(c)). Par conséquent, le volume total de l'échantillon et la surface totale de contact (bords des grains), maintenant de $2{,}15\,n\,R^2$, diminuent. L'énergie d'un bord de grain est plus faible que celle des deux surfaces libres d'avant, ce qui fait diminuer l'énergie de surface totale du système.

Lors du frittage, ces mécanismes ont lieu simultanément (Figure I-36-(d)) à travers des processus de diffusion, qui sont donc fortement influencés par la température, qui contrôle la mobilité des atomes, et par la taille des particules de l'échantillon de départ.

Le frittage se divise en trois étapes. L'étape initiale est caractérisée par la formation et croissance des points de contacts ou cols (« *necks* », en anglais) entre les particules ou grains. L'étape intermédiaire consiste en une augmentation du nombre de ces points de contact et en l'apparition d'une structure poreuse plus cylindrique et continue. La fin est caractérisée par

l'apparition de pores isolés. La Figure I-37 montre des exemples d'images correspondant à chaque étape.

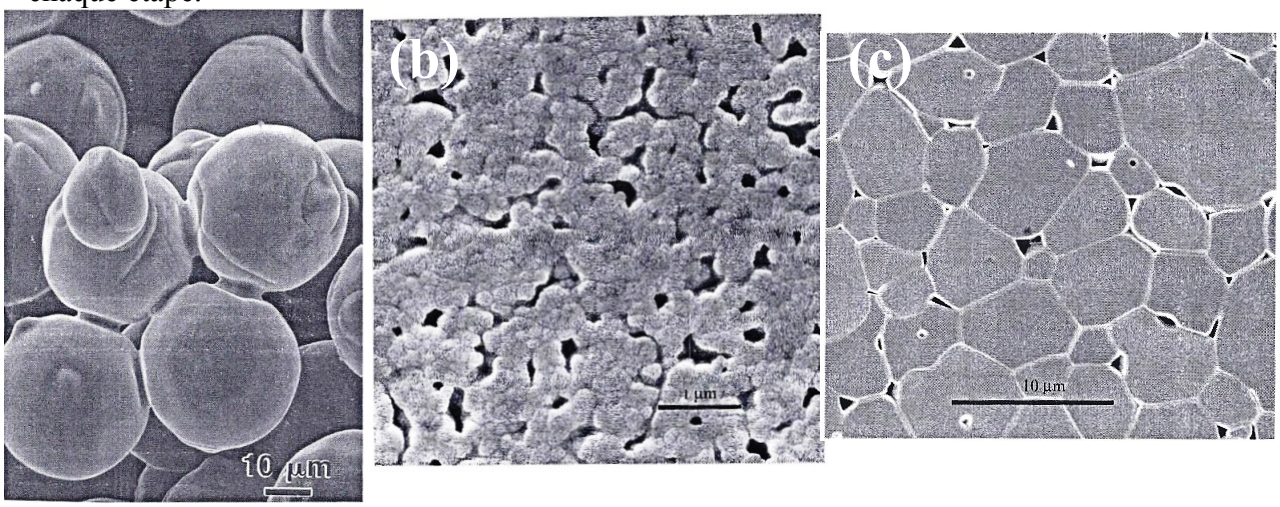


Figure I-37 **:** Exemples d'images correspondantes à chaque étape du processus de frittage. **(a)** Étape initiale : formation des points de contacts (« *necks* »). **(b)** Étape intermédiaire : augmentation du nombre des points de contact. **(c)** Étape finale : apparition de pores isolés [44].

Lors du frittage, la matière est transportée des régions de haut vers celles de bas potentiel chimique. Dans le cas de deux particules sphériques en contact (modèle de Exner, 1969, Figure I-38), les bords des grains et les surfaces convexes sont les régions de potentiel chimique élevé tandis que les surfaces concaves proches de la zone de contact (« *necks* ») sont celles de faible potentiel chimique. Cette différence de potentiel chimique s'explique par une différence de concentration d'atomes selon la courbure de la surface. Dans les régions où des forces de compression sont présentes (courbure positive, zones convexes), les pressions de vapeur sont plus élevées par rapport à une surface plate et le contraire est vérifié dans les zones caractérisées par des forces de traction (courbure négative, zones concaves). Les bords des grains sont aussi des régions sous compression (pression de vapeur élevée) et correspondent à des zones de défauts où la mobilité atomique est importante. Cette différence de concentration d'atomes (ou de pression de vapeur), provoque un mouvement atomique vers la zone des points de contact. Le transport de matière se fait par différents mécanismes :

- diffusion en phase gazeuse : par évaporation de la matière des zones convexes suivie d'une condensation dans la zone concave ;
- diffusion en surface : de la zone convexe vers la zone concave ;
- diffusion à travers le réseau atomique, soit de la zone convexe, soit des bords des grains, vers la zone concave ;
- diffusion dans les bords des grains : vers la zone concave.

Quand la matière provient des bords des grains, on observe une densification de l'échantillon car les centres des particules s'approchent. Dans le cas où la source d'atomes est la zone convexe, le frittage a lieu par le mécanisme de grossissement.

La taille initiale des particules a aussi un fort impact sur la cinétique du processus de frittage. Des particules plus petites ont une énergie de surface par unité de volume plus importante (degré de courbure plus élevé, longueur de diffusion plus faible). Pour cette raison, le frittage de particules plus fines est plus rapide ou a lieu à des températures plus faibles en comparaison au frittage de grosses particules.

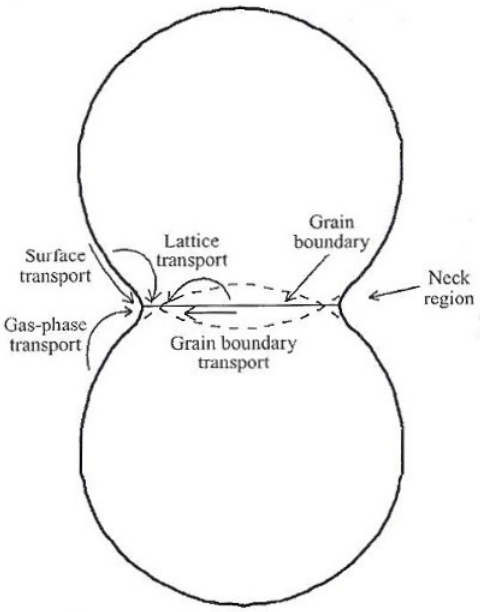


Figure I-38 : Flux de matière des régions de potentiel chimique élevé vers les régions de faible potentiel chimique [45].

Lors de l'étude expérimentale de la réduction d'hématite compactée par H_2, par CO et par H_2/CO, Moon et Rhee [31] ont observé que les grains et les pores du fer final grossissaient avec l'augmentation de la température de réduction et que ce grossissement était plus prononcé en présence de CO dans le mélange gazeux. Ils ont attribué ce phénomène au frittage des grains de la phase fer. Selon les auteurs, comme le temps de réduction par CO était plus long que celui par H_2, le degré de frittage, et donc le grossissement des pores et des grains, était plus évident dans les échantillons réduits par CO ou par des mélanges riches en CO. En tout cas, l'effet de la température sur la structure poreuse des solides s'est avéré beaucoup plus important que l'effet du temps.

I.12.b Prévention du collage

Farhadi et coll. [11]rapportent que la phase fer qui croît à partir de la surface d'une particule peut se joindre à celle de la surface d'une particule contigüe, formant une structure sous forme de « pont », qui provoque le collage entre des particules qui, sous la pression du poids du lit, sont en contact. Selon les auteurs, le revêtement des boulettes avant la réduction avec des oxydes comme ceux de la gangue permet de travailler avec des températures significativement plus élevées. La bauxite (Al_2O_3) et la chaux (CaO) sont les oxydes le plus utilisés. Des tests sur l'efficacité du revêtement contre le collage ont montré que 2 à 2,5 kg de chaux et/ou 1 à 1,5 kg de bauxite par tonne de boulettes permet d'opérer des fours à cuve du type MIDREX à des températures proches de 985ºC. La Figure I-39 montre l'effet de trois types de revêtement sur l'indice d'agglomération des particules. La nature de ces revêtements, ainsi que le protocole de mesure de cet indice n'ont pas été mentionnés dans l'article. Quoi qu'il en soit, on note que cette procédure de protection des boulettes diminue significativement la tendance des particules à s'agglomérer, surtout dans le cas du revêtement A.

Elmquist et coll. [46] rapportent que l'ajout de MgO aux fines de DRI (4 kg/t) contribue à un meilleur écoulement dans les fours à lit fluidisé du procédé CIRCORED. Toujours concernant le procédé CIRCORED, Nuber et coll. [14] ont rapporté que l'utilisation de H_2 comme gaz réducteur minimise le collage.

L'addition de morceaux de minerai dans la charge solide du réacteur est aussi parfois utilisée pour prévenir le collage. Cependant, l'attrition du minerai pendant la réduction

augmente la quantité de poussières et de particules fines, provoquant la détérioration des flux gazeux [11].

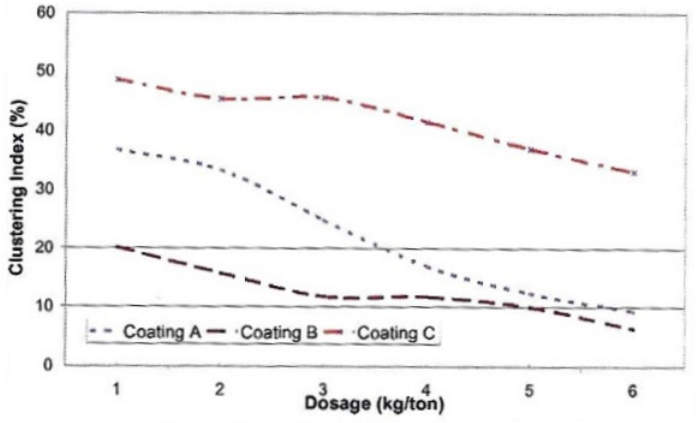


Figure I-39: Effet de trois types de revêtement (A, B et C) sur l'indice d'agglomération des particules d'oxyde de fer.

I.12.c Trichites (ou *Whiskers*)

St. John et coll. [34] et Nicolle et Rist [47] ont expliqué la formation des *whiskers* (fer sous forme d'aiguille) par l'importance relative des diffusions surfacique et volumique et de la réaction chimique (Figure I-36-(b)), la taille du *whisker* étant fonction de la vitesse de passage d'une diffusion volumique importante à une diffusion surfacique prépondérante.

Wenzel et coll. [48] ont observé une croissance de la phase fer vers l'extérieur de la surface réactionnelle avec, par conséquence, la formation de *whiskers* dans les premières étapes de la réduction du minerai de fer par CO, à 850ºC.

Selon Gudenau et coll. [49], la structure fibreuse du fer aurait une tendance à accrocher lors de sa croissance et pourrait être une source de collage des particules. Lors de leur étude sur la réduction de l'hématite par CO, ils ont vérifié, à partir des images MEB d'échantillons finaux réduits à différentes températures et teneurs en CO dans le gaz, que la formation des *whiskers* de fer était favorisée par des conditions peu réductrices, proches de l'équilibre Fe/FeO (Figure I-40). Ces observations sont en accord avec les conclusions de St.John et coll. [33] (Figure I-33).

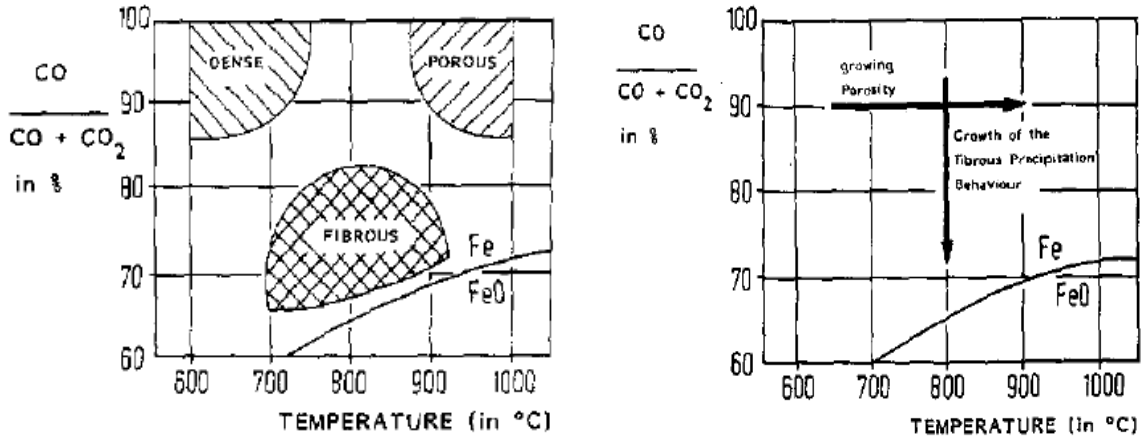


Figure I- 40 : Conditions expérimentales pour la formation de différents types de précipités de fer [49]

Devisme [3] a observé quelques trichites dans la structure du fer final obtenu à partir de la réduction de poudre d'hématite à 800ºC par H_2 dilué dans l'He (H_2/He 10/90 % vol.) (Figure 41). Dans quelques cas, ces trichites se sont rejointes (Figure 41-(c)).

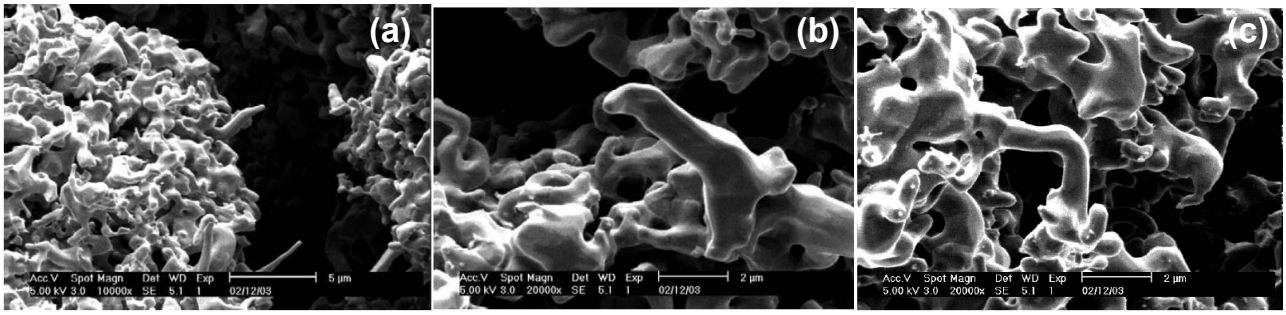


Figure I-41 : Trichites observées lors de la réduction de la poudre de Fe_2O_3 par H_2 pur à 800ºC [3].

I.13 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons vu que la réduction des oxydes de fer par H_2 à l'état solide a été le sujet de nombreuses études depuis les années 60. Toutes n'ont pas été citées ici, d'autres le seront dans les chapitres suivants. Cependant, les résultats concernant la cinétique de la réaction, ainsi que la microstructure du produit final, dépendent fortement des conditions opératoires telles que : la composition du gaz (H_2O, inerte), la température de réduction, la composition, la morphologie, la porosité et la surface spécifique du minerai de départ. Les valeurs des énergies d'activation varient énormément d'un travail à l'autre. Néanmoins, à partir de l'état de l'art présenté dans ce chapitre, des conclusions générales peuvent être tirées :

- La morphologie du fer final formé est déterminante pour le déroulement de la fin de la réaction et donc pour le temps de conversion complète. Cette morphologie est fortement liée aux conditions expérimentales qui vont déterminer les étapes limitantes du processus global de la transformation (réaction chimique, diffusion gazeuse, diffusion surfacique et volumique d'ions).
- L'augmentation de la température de réduction entraîne une densification du fer final et un grossissement des pores intergranulaires.
- En général, une accélération de la réaction est observée à haute température. Néanmoins, des cas de ralentissements ont été signalés par plusieurs auteurs en fin de réaction dans les intervalles 600 - 700ºC et 800 - 950 °C. L'occurrence de ces ralentissements varie beaucoup selon la taille et le minerai de l'échantillon de départ.
- En général, plus les particules sont petites, plus la réaction est rapide. Pour les particules plus grosses, la couche de fer à traverser par diffusion est plus épaisse et donc, les résistances diffusionnelles sont beaucoup plus importantes. Le type de régime cinétique (chimique, diffusionnel ou mixte) est très affecté par la taille de l'échantillon initial.
- Au contraire de la réduction des oxydes de fer par CO, la réaction avec H_2 est globalement endothermique et ne présente pas les réactions parallèles de formation de Fe_3C et de Boudouard. De plus, la réduction par H_2 est globalement plus rapide.
- La présence d'eau dans le gaz réducteur ralentit la réaction. Néanmoins, l'intensité de cet effet varie selon la température. Quelques auteurs suggèrent que l'occupation des sites réactionnels par des molécules d'eau pourrait expliquer cet effet.

Nous avons aussi cité plusieurs procédés industriels de réduction directe existants ou qui ont été testés dans le passé. La grande majorité de ces procédés utilise ou utilisait le mélange H_2/CO comme gaz réducteur. Aucun procédé ne fonctionne sous H_2 pur à l'heure actuelle. Les difficultés de la mise en œuvre industrielle de la réduction des oxydes de fer par H_2 à l'état solide proviennent des variations de la cinétique (fortement influencée par la matière première et par les différentes conditions expérimentales), ainsi que du phénomène de collage.

Le collage, caractérisé par une agglomération des particules solides, qui adhèrent entre elles avec une force relativement importante selon les conditions opératoires, rend difficile l'écoulement de la charge solide dans les réacteurs à cuve ou peut conduire, dans le cas des lits fluidisés, à une défluidisation complète. Pourtant, les mécanismes liés au collage ne sont toujours pas complètement connus et on trouve très peu d'études sur ce sujet dans la littérature. L'une des possibles causes évoquées pour expliquer ce phénomène est la germination et la croissance du fer sous forme de trichites à la surface des particules, entraînant des contacts fer/fer entre les particules et la création de ponts entre celles-ci. Le frittage de la phase fer et la formation de phases liquides eutectiques entre la wüstite et la gangue sont aussi d'autres causes possibles du collage. Ce phénomène est favorisé par les hautes températures de réduction et, peut être, par les fortes teneurs en H_2 dans le mélange H_2/CO. Ce dernier effet, souvent avancé par les opérateurs de fours à cuve employant du gaz naturel reformé, ne fait cependant pas l'unanimité.

II - Étude expérimentale de la réduction de boulettes d'hématite par l'hydrogène

II.1 Introduction

Comme précisé précédemment dans le chapitre d'introduction générale, un des objectifs de ce travail de thèse était d'approfondir l'étude, en particulier cinétique, de la réduction du minerai de fer par l'hydrogène. Bien que celle-ci ait déjà été l'objet d'un grand nombre de travaux dans la littérature scientifique, ainsi que de recherches préalables à l'IJL, nous souhaitions préciser plus en détail les lois cinétiques et les étapes limitantes qui régissent la réduction à partir d'une nouvelle étude expérimentale utilisant des boulettes de minerai industrielles classiquement utilisées dans les procédés de réduction directe. Ayant déjà évoqué les principaux travaux de la littérature, je me suis limitée ci-dessous au rappel de la nature des études expérimentales de Devisme [3] et Wagner [1], conduites à l'IJL dans le cadre d'ULCOS.

Pour identifier les principales étapes réactionnelles, Devisme [3] a étudié, par thermogravimétrie, la réduction d'oxyde ferrique synthétique en poudre (99,9 % Fe_2O_3, 0,4-1,0 μm) par H_2 dilué dans He. L'évolution chimique des échantillons complètement et partiellement réduits a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) et spectrométrie Mössbauer et les changements morphologiques au cours de la réduction ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB). Il a aussi réalisé des essais de thermogravimétrie avec des échantillons frittés (0,5 - 2 μm) et avec des nanoparticules (0,03 μm), tous les deux composés d'hématite pure.

Dans son travail de thèse, Wagner [1] a développé un modèle mathématique 2D de simulation d'un four à cuve fonctionnant sous H_2 pur dont on discutera plus tard (chapitre V). Il a obtenu les paramètres cinétiques de ce modèle à partir d'essais de thermogravimétrie, dans lesquels de petits cubes d'hématite (550-575 mg, 5 mm d'arête) ont été réduits dans différentes conditions expérimentales (température, composition et débit du gaz réducteur). Ces cubes d'hématite ont été taillés par polissage à partir de boulettes industrielles du type CVRD-BF (environ 3,5 g et 1,2 cm de diamètre), fabriquées par la Companhia Vale do Rio Doce (Brésil) et largement utilisées dans les hauts fourneaux industriels.

Le choix d'utiliser des petits cubes plutôt que des boulettes entières a été dicté par la limite de 200 mg de perte de masse imposée par la thermobalance utilisée (TAG 24 SETARAM). Avec ces échantillons, Wagner [1] se rapprochait du cas des boulettes industrielles (même porosité et présence d'oxydes non ferreux et d'impuretés).

Cependant, les lois cinétiques obtenues expérimentalement à partir de ces essais de thermogravimétrie avec de petits cubes d'hématite ont été utilisées dans le modèle du four à cuve (REDUCTOR), où le minerai de fer est alimenté en haut du réacteur sous forme de boulettes. Wagner [1] a donc supposé que les cubes et les boulettes d'hématite avaient le même comportement cinétique. Prenant seulement en compte les différences de taille et de forme, il a extrapolé la cinétique obtenue expérimentalement pour décrire la réduction de boulettes industrielles d'hématite.

Dans le présent travail, employant une autre thermobalance (TG96 SETARAM), nous avons pu mesurer par thermogravimétrie la vitesse de réduction de boulettes industrielles entières d'hématite, de différentes origines, dans différentes conditions expérimentales (température de réduction, composition et débit du gaz). Comme dans le cas des études de Devisme [3] et Wagner [1], ces essais ont été complétés par des caractérisations physiques et chimiques (MEB, DRX, Mössbauer, porosimétrie au mercure, surface spécifique BET et

tomographie) des échantillons initiaux, finaux, et partiellement convertis. Le but était, d'une part, de comparer les résultats expérimentaux avec ceux obtenus sur les cubes afin de vérifier la validité de l'extrapolation de la cinétique qui a été faite dans le modèle REDUCTOR et, d'autre part, de préciser les mécanismes limitants et les changements de régime cinétique.

II.2 Matières premières utilisées

Les échantillons utilisés dans les expériences étaient des boulettes industrielles composées d'environ 95 à 96% d'hématite (Fe_2O_3) provenant du Brésil (CVRD) et de Suède (LKAB). Leurs compositions, ainsi que les pertes de masse attendues après réduction complète sont indiquées dans le Tableau II-1. Les boulettes LKAB-KRPS et CVRD-DR sont utilisées industriellement dans les procédés de réduction directe tandis que les CVRD-BF sont plutôt employées comme charge dans les hauts fourneaux. Ce qui varie dans leur composition est surtout la concentration des impuretés (CaO, MgO, SiO_2, Al_2O_3, MnO, etc.). Au contraire des boulettes CVRD-BF, les boulettes LKAB-KRPS et CVRD-DR contiennent aussi un peu de wüstite (FeO). La taille des boulettes utilisées était de 9 mm à 17 mm (environ 2 à 12 g).

Tableau II-1– Composition des boulettes industrielles utilisées et perte de masse correspondante après réduction complète

	CVRD-BF	**LKAB-KPRS**	**CVRD-DR**
Oxide	**% (masse)**	**% (masse)**	**% (masse)**
Fe_2O_3	95,97	95,95	94,934
CaO	1,5	0,87	2,02
MgO	0,29	0,64	0,8
SiO_2	1,34	0,72	1,4
Al_2O_3	0,47	0,15	0,61
MnO	0,18	0,07	*
TiO	0,06	*	*
Na_2O	0,02	0,05	*
K_2O	0,02	0,032	*
P_2O_5	0,06	0,05	*
SO_3	0,01	*	*
TiO_2	*	0,1	*
FeO	*	0,42	0,129
V_2O_5	*	0,18	*
S	*	*	0,004
P	*	*	0,024
Autres	0,08	0,768	0,079
Perte de masse	**28,8%**	**28,9%**	**28,6%**

La masse volumique apparente, $\rho_{app,\mathrm{b}}$, (masse sur volume externe) des boulettes de départ est un premier paramètre qu'il faut connaître. Nous l'avons mesurée dans le cas des boulettes CVRD-DR par pycnométrie à l'eau, après enrobage d'un lot de boulettes par une résine à base de silicone. La valeur est indiquée dans le Tableau II-2, ainsi que la valeur, plus élevée, trouvée par Wagner [1] dans le cas des boulettes CVRD-BF.

Connaissant $\rho_{app,\mathrm{b}}$ et en supposant que les boulettes sont constituées de grains denses d'hématite (on ne tient pas compte ici des impuretés, par contre les grains sont effectivement pratiquement denses, comme on le verra grâce à la porosimétrie Hg) on peut calculer une porosité (ouverte) moyenne des boulettes initiales, à partir de la relation suivante :

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

où la masse volumique théorique de Fe_2O_3 ($\rho_{Fe_2O_3}$) est de 5275 kg/m^3. On trouve une porosité de 0,33 pour les boulettes CVRD-DR, contre 0,10 pour les boulettes CVRD-BF, d'après Wagner [1] (cf. Tableau II-2).

Un second paramètre essentiel pour la cinétique des réactions gaz-solide est la surface spécifique (a_{sp}). Nous l'avons déterminée, pour les trois types de boulettes, par adsorption gazeuse (avec du krypton), suivant la méthode BET. Les résultats figurent aussi dans le Tableau II-2, où on constate que la surface spécifique des boulettes ($a_{sp,b}$) de réduction directe est environ 3 fois plus élevée que celle des boulettes CVRD-BF. Si l'on considère que les boulettes sont formées par des grains denses et sphériques d'hématite, on peut calculer le diamètre moyen de ces grains (d_{grain}) dans les boulettes de départ à partir de la formule suivante :

$$d_{grain} = \frac{6}{\rho_{Fe_2O_3} . a_{sp,b}} \quad \text{(II. 2)}$$

Les valeurs de d_{grain} trouvées pour les trois types de boulettes sont également portées dans le Tableau II-2.

Tableau II- 2 – Caractéristiques physiques des boulettes industrielles initiales CVRD-BF, CVRD-DR et LKAB-KPRS

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

Au delà de ces grandeurs moyennes, nous avons souhaité pouvoir préciser plus en détail la structure poreuse des échantillons et nous avons à cet effet mesuré la distribution de taille des pores par porosimétrie au mercure (Hg). C'est K. Mozet, du LRGP à l'ENSIC qui a réalisé ces mesures. La porosimétrie Hg consiste à introduire, sous pression, du mercure liquide dans les pores du matériau. La pression d'intrusion dépend du diamètre des pores. Le volume introduit à une pression donnée permet donc de remonter au volume des pores d'une dimension connue. Ainsi, on obtient la loi de distribution de taille de pores.

II.2.a Distribution de la taille des pores des boulettes initiales

Les Figure II-1-(a) à (d) montrent la distribution de taille des pores pour les différentes boulettes d'hématite utilisées. On a analysé différents échantillons pour chaque type de boulette (CVRD-DR, CVRD-BF, LKAB-KPRS) pour vérifier la variabilité de la structure poreuse du solide. Dans les Figures II-1-(a) à (c) on peut noter que, sauf dans le cas du minerai CVRD-BF, les autres boulettes ne présentent pas beaucoup d'hétérogénéités dans leur distribution de pores, avec une variation de diamètre de pores allant de 5,0 à 7,2 μm, dans le cas des CVRD-DR, et de 3,3 à 3,8 μm, pour les LKAB-KPRS. Surtout dans le cas des échantillons LKAB-KPRS (Figure II-1-(b)), les résultats se montrent assez reproductibles. En

revanche, deux boulettes CVRD-BF de même masse ont des diamètres moyens de pores assez différents, d'environ 4,7 µm l'une et 8,7 µm l'autre.

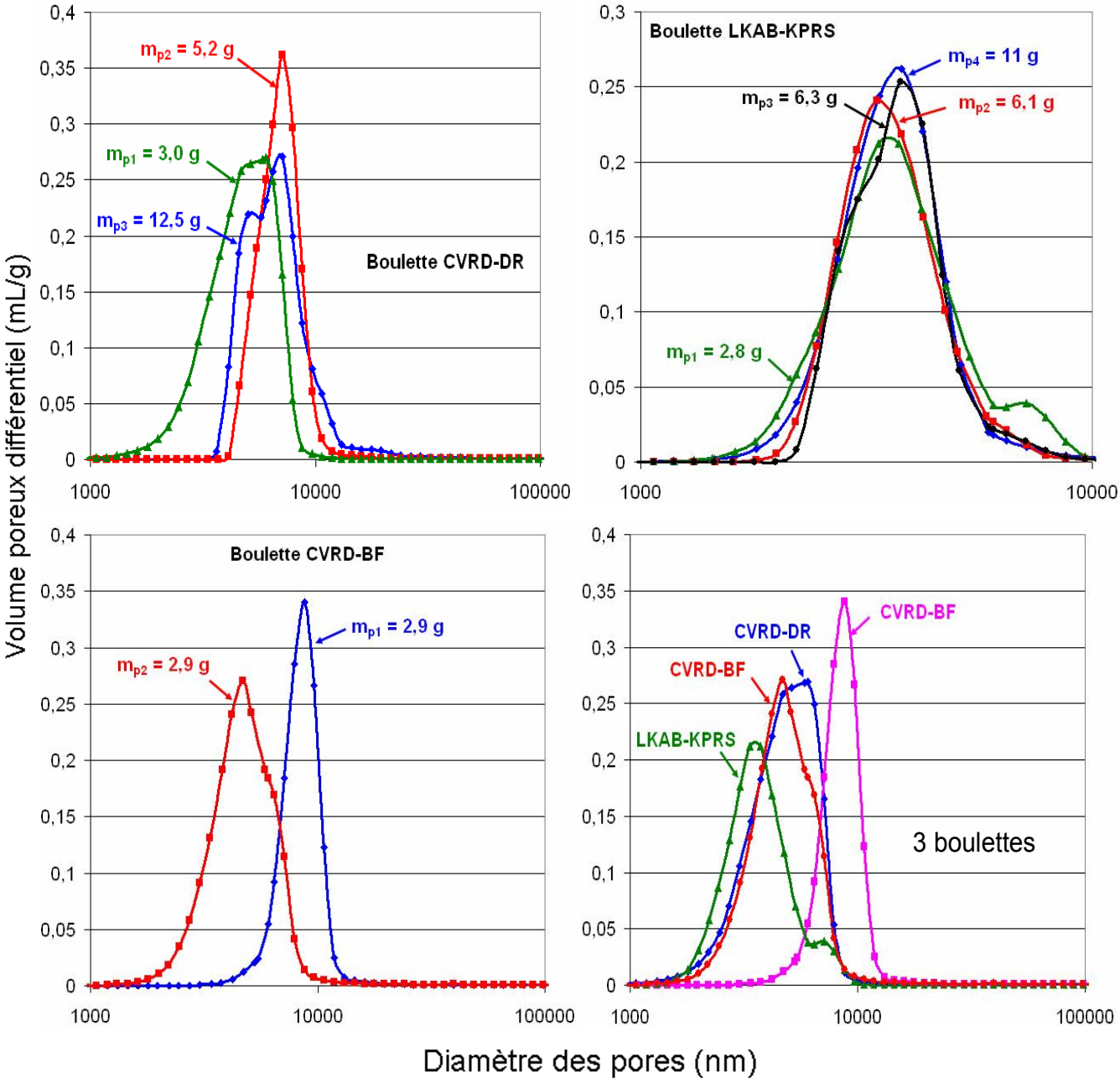


Figure II-1 **:** Distribution de taille des pores des différentes boulettes de départ : **(a)** CVRD-DR **; (b)** LKAB-KPRS ; **(c)** CVRD-BF ; **(d)** Comparaison entre les trois types de boulette d'hématite ($m_p \approx 3.0$ g).

Une comparaison entre la distribution de taille des pores des trois types de boulettes, ayant à peu près la même masse, est montrée sur la Figure II-1-(d), et les diamètres représentatifs sont reportés sur le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Populations des pores présents dans les trois types de boulettes d'hématite utilisées ($m_p \approx 3.0$ g)

Minerai	**Diamètre de la population de pores prédominante (µm)**	**Diamètre de la population de pores secondaire (µm)**
CVRD-BF	4,7 et 8,7	*
CVRD-DR	5,5	*

LKAB-KPRS	3,6	7,1

II.3 Thermogravimétrie

La thermogravimétrie est une technique expérimentale de référence pour de l'étude de la cinétique des réactions gaz-solide ou des réactions de décomposition thermique. Le principe est simple : l'échantillon, relié à une balance et placé dans un four, réagit avec un gaz ou subit un cycle thermique sous atmosphère inerte et la variation de sa masse est enregistrée au cours du temps. Ensuite, à partir des données acquises, on peut étudier les différentes étapes d'une transformation ou même mesurer sa cinétique.

II.3.a Dispositif expérimental

Pour nos essais de thermogravimétrie, on a utilisé une thermobalance du type TG96 SETARAM qui peut mesurer une perte de masse de jusqu'à 4 g, ce qui est largement suffisant pour la réduction complète des boulettes industrielles utilisées (m_p entre 2 et 12 g). La Figure II-2 montre le schéma de la TG96.

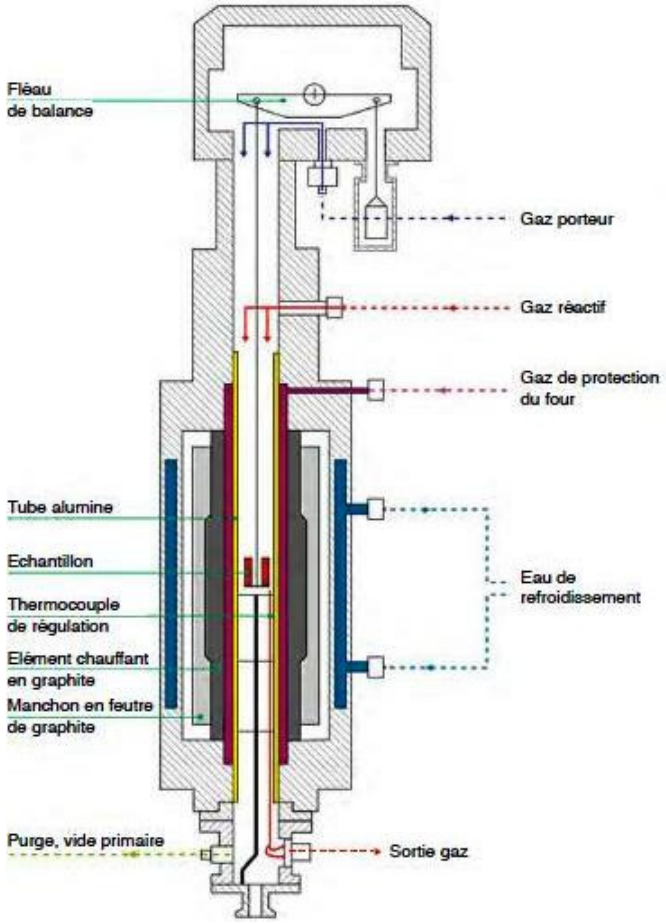


Figure II-2 : Schéma de la thermobalance TG96

L'échantillon (dans notre cas, une boulette d'hématite) est placé à l'intérieur du four (30 mm de diamètre interne) enroulé et suspendu par un fil de platine (Pt) à un fléau situé sous le bras de la balance qui se trouve en haut du four. Ce fléau est relié à une cellule photoélectrique qui contrôle son déplacement et renvoie une consigne électrique à une bobine magnétique pour rétablir l'équilibre. La tension de correction, convertie en un signal de masse sur l'ordinateur d'acquisition de données, est proportionnelle à la variation du poids de

l'échantillon. La température du four est régulée de manière précise grâce à un thermocouple Pt/Pt-Rh placé à peu près au milieu du four. La température du gaz n'est pas la même dans tous les points à l'intérieur du four dû à l'écoulement du gaz dans la cellule. Cependant, il existe une zone, dite isotherme, où la température du gaz est constante et ne varie pas avec la hauteur. On a déterminé cette zone expérimentalement en plaçant un thermocouple calibré à différentes hauteurs à l'intérieur du four, et en traçant la différence entre la température mesurée par ce thermocouple et par le thermocouple du four (consigne) dans ces différents points. La zone isotherme était celle où cette différence était négligeable et constante. Elle s'étend sur une distance de 4 cm au dessus du thermocouple. A chaque expérience, l'échantillon était donc placé toujours à la même hauteur à l'intérieur du four, à environ 3 cm du thermocouple. Le gaz autour de l'échantillon et l'échantillon lui-même sont chauffés à partir des parois du tube d'alumine interne. Celui-ci est chauffé grâce à des résistances en graphite situées dans la paroi externe du four sous balayage d'argon. Un régulateur PID assure que la température suive la consigne de manière fidèle. Dans la plupart des essais, de l'hélium (He) et de l'hydrogène (H_2) composaient l'atmosphère gazeuse autour de l'échantillon. Dans quelques essais, on a aussi utilisé du monoxyde de carbone (CO) où un mélange H_2/CO comme gaz réactif. Les débits des gaz sont régulés par des régulateurs de débit massique de marque Bronkhorst avant d'entrer dans la tête de la balance. Les gaz utilisés ont été fournis par Air Liquide et étaient purs (99,998 % pour l'H_2 et 99,9995 % pour l'He et l'Ar) et secs.

II.3.b Protocole expérimental

À chaque expérience, la boulette d'hématite était pesée dans une micro balance Mettler (précision 10^{-5} g) avant d'être suspendue au fléau par le fil de Pt et d'être placée à l'intérieur du four. Ensuite, un équilibrage de la balance avec un contrepoids était nécessaire. Pour éliminer l'air du four (ce qui empêcherait ou ralentirait la réduction du minerai par la présence d'oxygène) et vérifier l'étanchéité de l'enceinte, on faisait une purge lente de l'atmosphère suivie d'un vide primaire à l'aide d'une pompe. Le four était ensuite rempli avec de l'hélium, qui balayait le four pendant 2 ou 3 minutes pour éliminer éventuelles traces résiduelles d'autres gaz et pour monter la pression du four jusqu'à la pression atmosphérique. Le four était alors chauffé, à la vitesse de 50°C/ min, jusqu'à la température de réduction voulue. On maintenait un palier de 30 min à cette température, toujours sous balayage d'He, pour obtenir une bonne homogénéité thermique. Ensuite, la vanne pneumatique d'arrivée de H_2 était ouverte, en même temps qu'on effectuait une tare automatique de la balance, pour commencer la réduction, à température constante. Cet instant était le temps zéro de l'expérience. Quand la perte de masse devenait négligeable (réduction complète), l'arrive d'hydrogène était coupée et le four était refroidi en laissant un balayage de He et la circulation d'eau. L'échantillon n'était sorti que quand le four atteignait la température ambiante, pour éviter toute réoxydation de la boulette, au contact avec l'air. On pesait de nouveau l'échantillon après l'essai pour vérifier la perte de masse.

Dans la plupart des essais, on a utilisé un mélange gazeux H_2/He (60/40 %vol), dont le débit total était de 2 L/min (vitesse moyenne du gaz à l'intérieur du four d'environ 0,2 m/s). On a choisi ce débit pour essayer de réduire l'influence du transfert externe du sein du gaz vers la surface de la boulette.

II.3.c Force parasites exercées par le gaz sur l'échantillon à l'intérieur du four

En présence d'un écoulement gazeux autour de l'échantillon, deux forces parasites viennent perturber la pesée : la force de trainée et la poussée d'Archimède. Le gaz qui circule de haut en bas dans à l'intérieur du four de la thermobalance provoque une légère

augmentation apparente de la masse de l'échantillon (force de traînée), ayant un effet contraire à la poussé d'Archimède, qui agit dans le sens inverse et diminue la masse apparente de l'échantillon. Les deux forces varient en outre en intensité avec la température. Ainsi, les effets dus à la poussée d'Archimède, aux forces de trainée et aussi les instabilités du signal de masse qui ont lieu au moment de la transition du gaz de balayage vers les gaz réducteur perturbent la mesure du poids.

La solution pratique classique pour y remédier est de réaliser un essai à blanc. Avant ou après chaque expérience, on effectue un essai complet avec un corps inerte, de même masse et forme de l'échantillon utilisé et dans les mêmes conditions expérimentales (température, débit et composition du gaz), et on enregistre les variations de masse dues exclusivement aux forces parasites au cours du temps. Ensuite, de la vraie courbe de perte de masse obtenue lors d'un essai avec un échantillon de minerai, on soustrait la courbe obtenue avec le corps inerte de même forme.

En pratique, compte-tenu de la forte perte de masse enregistrée lors de la réduction d'une boulette de minerai de fer (environ 1 g), l'effet des forces parasites est négligeable dans nos expériences (moins de 0,2 mg de variation, Annexe A.V pour la démonstration) et a donc été ignoré.

II.4 Essais de reproductibilité pour les 3 types de matières premières (boulettes industrielles CVRD-BF, CVRD-DR et LKAB-KPRS)

Avant d'étudier les différents paramètres qui peuvent avoir une influence sur la réduction des minerais, on a vérifié la reproductibilité des essais de thermogravimétrie. Les 3 types de boulettes ont été réduits par H_2 à différentes températures (800°C, 850°C et 1000°C) dans la thermobalance TG96 et chaque essai a été doublé. La Figure II-3 montre quelques résultats

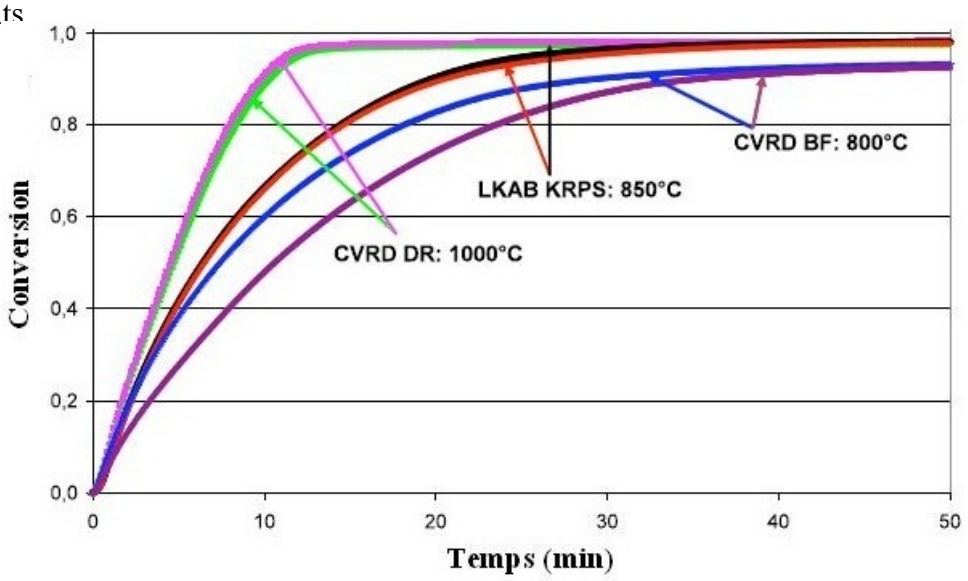


Figure II-3 : Reproductibilité de la réduction de boulettes CVRD-BF (2,7g), CVRD-DR (4,7g) et LKAB-KRPS (4,7g) par H_2, à différentes températures (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

À partir de ces courbes, on voit clairement que dans le cas des boulettes de réduction directe (CVRD-DR et LKAB-KPRS) les essais de thermogravimétrie sont tout à fait reproductibles. Il n'en est pas de même avec les boulettes CVRD-BF, pour lesquelles on observe une dispersion importante des courbes obtenues à 800°C. Nous attribuons cet effet à une probable plus grande hétérogénéité de ces boulettes (variations de composition et de structure – porosité, taille des grains, surface spécifique), de moindre qualité. On a vu que la

distribution de la taille des pores de ces boulettes varie significativement d'un échantillon à l'autre (Figure II-1).

II.5 Perte de masse totale

Les courbes de réduction obtenues à partir des essais de thermogravimétrie (comme celles montrées sur la Figure II-3) représentent le taux d'avancement (conversion) au cours du temps. Elles décrivent la réaction globale de réduction et donc l'ensemble des 3 réactions : $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO \rightarrow Fe$. La conversion à l'instant t (X [t]), qui varie entre 0 et 1, a été définie comme la valeur de perte de masse enregistrée par la thermobalance à cet instant (ΔM [t]), divisée par la perte de masse totale enregistrée à la fin de l'expérience (ΔM_{tot}). C'est-à-dire :

$$X = \frac{\Delta M(t)}{\Delta M_{tot}} = \frac{\text{masse oxygène éliminée à t}}{\text{masse oxygène totale dans la boulette de départ sous forme } Fe_xO_y} \quad \text{(II. 3)}$$

Dans les cas des minerais utilisés, la masse d'oxygène totale présente sous forme d'oxydes de fer correspond à environ 28,6 à 28,9 % de la masse initiale de la boulette (voir Tableau II-1). Dans tous nos essais, la perte de masse totale mesurée après réduction est comprise entre 28,7 et 29,2 %. Elle correspond donc bien à la réduction des oxydes de fer.

Dans son travail, Wagner [1] a réduit des cubes d'hématite (issus de boulettes CVRD-BF) par H_2 à des températures entre 500°C et 990°C et, à partir des images MEB en électrons rétrodiffusés (BSE en anglais) et par analyse dispersive en énergie du rayonnement X (EDX), il a montré qu'à ces températures les impuretés présentes dans la boulette de départ restent sous forme d'oxydes après la réaction et que, donc, seuls les oxydes de fer sont réduits, ce qui corrobore nos observations.

II.6 Influence du type de minerai

Pour étudier l'influence du minerai d'origine (Brésil, Suède) et du type de boulette (DR ou BF), on a réalisé des essais de réduction avec les 3 types de boulettes, à différentes températures. Si l'on compare les courbes de réduction des boulettes de réduction directe (Figure II-4), on voit que, hormis à 1000°C, les cinétiques de réduction par H_2 des boulettes CVRD-DR et LKAB-KPRS sont très similaires. D'un point de vue pratique, ce résultat sur le comportement très voisin de ces deux types de boulettes est important puisqu'il suggère que les deux minerais sont réduits avec la même cinétique. On note aussi qu'à des températures inférieures à 1000°C, la réduction des boulettes CVRD-DR est un peu plus lente que celle des boulettes LKAB, tandis qu'à 1000°C et au delà, elle est curieusement un peu plus rapide.

En revanche, la réduction des boulettes CVRD-BF se révèle être plus lente que celle des boulettes CVRD-DR et LKAB-KPRS (Figure II-5). Ce résultat s'explique vraisemblablement par les différences de structure poreuse. Les boulettes CVRD-BF présentent en effet comme on l'a vu une densité apparente supérieure (boulettes plus denses), une aire spécifique inférieure (moins de surface réactionnelle) et, par conséquent, des grains plus gros.

II.7 Effet du débit du gaz et de la présence d'inerte sur la cinétique de réduction

La Figure II-6 (gauche) montre l'effet du débit du gaz réducteur sur la réduction de boulettes CVRD-DR par H_2 pur, à 900°C. On a utilisé des débits compris entre 0,2 à 4,6 NL/min d'H_2 pur, ce qui correspond à des variations de vitesse moyenne du gaz de 2 à 46

cm/s à l'intérieur du four. Plus on augmente le débit d'H_2, plus rapide est la réaction. Ceci traduit une influence de l'étape du transfert externe (du sein de l'écoulement gazeux vers la surface de la boulette, à travers la couche limite) sur la cinétique globale apparente. On note que l'influence du débit est moins importante à des valeurs plus élevées (entre 1,2 et 4,6 NL/min) qu'à des débits plus faibles (entre 0,2 et 1,2 NL/min), puisque le transfert externe devient de moins en moins limitant quand la vitesse du gaz est de plus en plus élevée. Ainsi, son rôle sur la vitesse globale de la réaction est de moins en moins significatif. Cependant, même à des vitesses moyennes d'environ 33 cm/s (3,2 NL/min d'H_2), l'influence du transfert externe n'est pas négligeable, puisqu'on voit que la réaction devient encore plus rapide lorsqu'on augmente le débit à 4,6 NL/min. De plus, on aperçoit clairement un changement de pente à environ 30% de conversion dans la courbe correspondant à 0,2 NL/min et un peu moins visiblement à 0,4 NL/min. Ce changement de pente, qui n'est pas visible à des débits plus élevés, peut être dû au déclenchement de la formation de la wüstite. Comme nous le reverrons plus tard, dans la plupart des cas, les réactions *hématite → magnétite* et *magnétite → wüstite* sont relativement rapides et la conversion correspondante à la composition de la wüstite ($X = 0,33$) n'est pas marquée sur les courbes de réduction. La wüstite apparaît très tôt dès que la magnétite commence à se former, probablement dans la partie externe de la boulette, tandis que, à l'intérieur de l'échantillon, il y a encore de l'hématite et la réaction *hématite → magnétite* se déroule toujours. Cela car l'arrivée d'H_2 à la surface de la boulette est beaucoup plus rapide que les phénomènes de diffusion et les réactions chimiques. Il n'en est pas de même aux débits les plus faibles où le phénomène de transfert externe peut devenir limitant tant que la boulette n'est pas transformée en wüstite. Cette influence du transfert externe est classique lors de l'étude des réactions gaz-solide par thermogravimétrie et d'autant plus notable que les réactions sont rapides. Une augmentation du débit total ne permet pas toujours de s'en affranchir. Dans le cas de la réduction de boulettes d'oxydes de fer par H_2, Feinman l'avait déjà observé en 1964 [50].

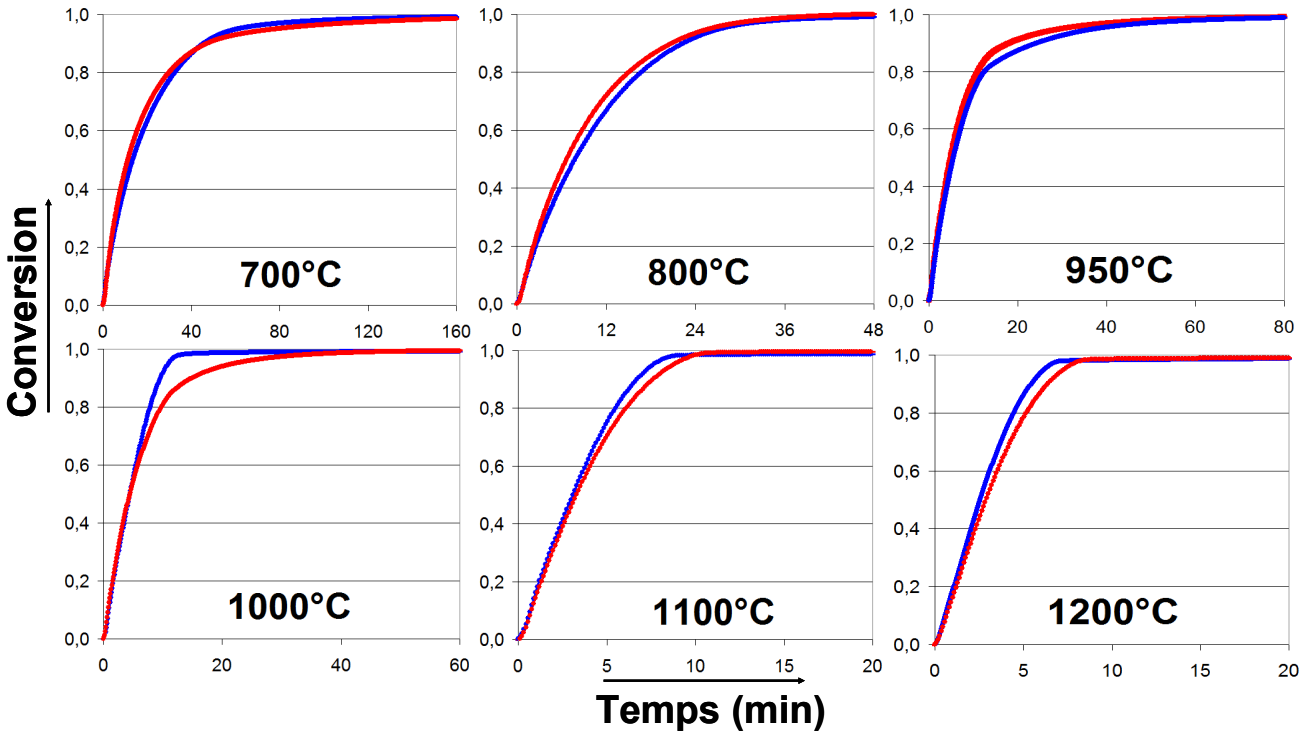


Figure II-4 : Comparaison entre les cinétiques de réduction des boulettes CVRD-DR et LKAB-KPRS (m_p≈4.7 g) réduites par H_2, à différentes températures (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

Enfin, on note aussi que, dans les premières secondes de réduction, les courbes ont une allure concave, qui est plus visible dans les cas des débits plus faibles. Cela montre que le déclenchement de la réduction est lent, probablement dû à des phénomènes de nucléation ou dû au temps d'arrivée du gaz réactif jusqu'à l'échantillon en remplacement du gaz de balayage. Ce temps d'arrivée est plus grand dans les cas des faibles vitesses du gaz.

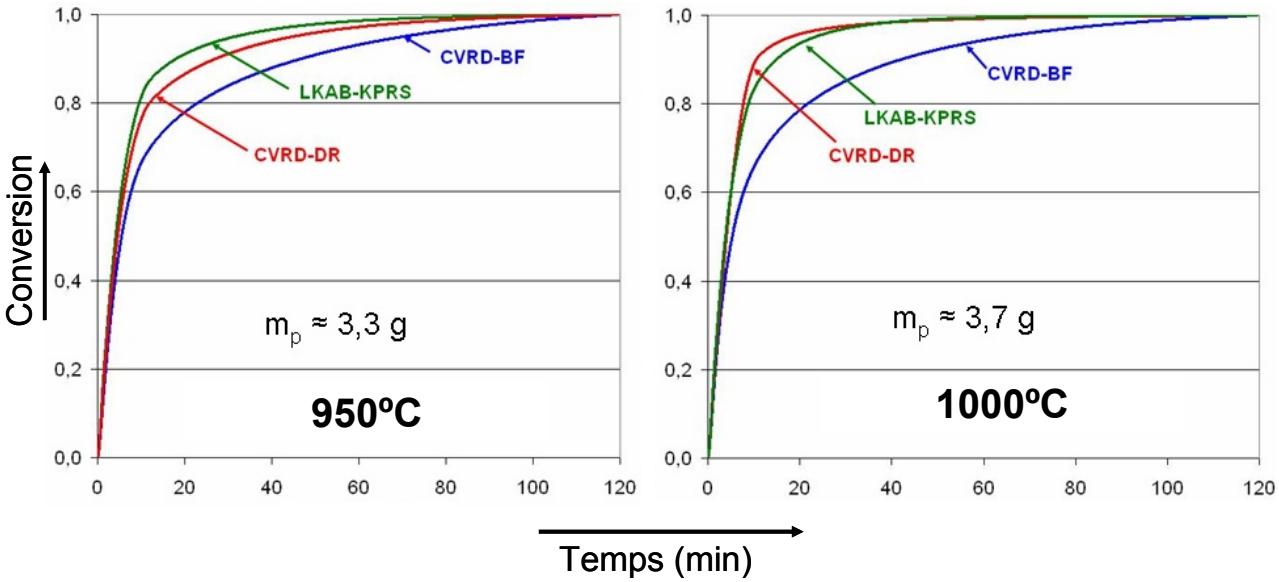


Figure II-5 : Comparaison entre les cinétiques de réduction des boulettes CVRD-BF, CVRD-DR et LKAB-KPRS réduites par H_2 (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.) : à **gauche :** 950°C ($m_p \approx 3.3$ g) et à **droite :** 1000°C ($m_p \approx 3.7$ g).

Les courbes montrées sur la Figure II-6, à droite, représentent l'effet de la dilution de l'hydrogène dans un inerte sur la cinétique de réduction d'une boulette à 900°C. La réaction est significativement plus rapide quand on envoie 1,2 NL/min d'H_2 pur ($x_{H_2,\infty} = 1$) à la place de 1,2 NL/min d'H_2 mélangés avec 0,8 NL/min d'He ($x_{H_2,\infty} = 0,60$). Cela s'explique par la diminution de la force motrice pour la réduction (proportionnelle à $x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq}$).

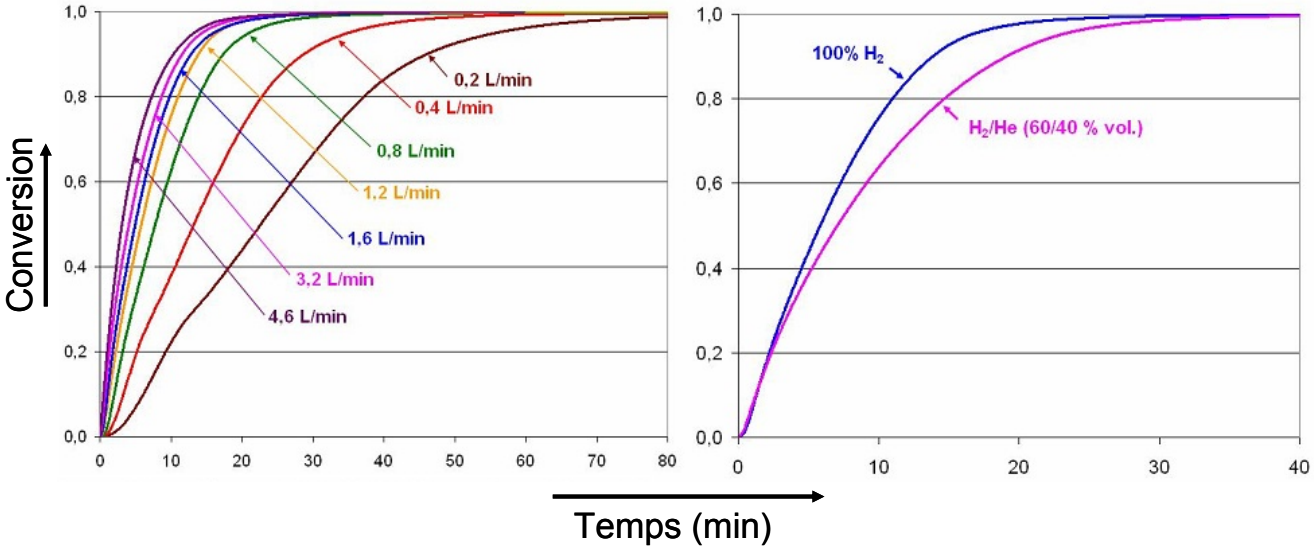


Figure II-6 **:** Réduction de boulettes CVRD-DR ($m_p \approx 5.5$g, $d_p \approx 14.5$ mm) par H_2 pur, à 900°C : Effet du débit gazeux **(gauche)**. Effet de l'inerte dans le gaz **(droite)**.

II.8 Effet de la température sur la cinétique de réduction

Dans son travail de thèse, Wagner [1] avait supposé que le comportement cinétique des boulettes entières d'hématite était le même que celui des petits cubes Fe_2O_3, l'effet de taille mis à part. Comme mentionné avant, ces cubes avaient été taillés à partir de boulettes industrielles du type CVRD-BF et la cinétique déterminée expérimentalement à partir d'essais de thermogravimétrie menés dans différentes conditions expérimentales [1]. Pour valider cette hypothèse, nous avons réalisé des essais de thermogravimétrie avec les boulettes CVRD-BF entières, à différentes températures comprises entre 600°C et 1200°C. Le but était de comparer les courbes avec celles obtenus par Wagner [1] et vérifier si la forme et la taille du minerai de départ ne changeaient pas le comportement cinétique. Si l'on compare les courbes obtenues (Figure II-7) avec celles des cubes (Figure II-8), on voit que le comportement cinétique n'est pas le même, bien qu'il s'agisse de la même matière première (minerai des boulettes CVRD-BF).

Dans le cas des boulettes (Figure II-7), en dessous de 900°C, la vitesse globale de réduction augmente lorsqu'on augmente la température et le temps total de réduction est donc plus court aux températures les plus élevées. Néanmoins, quand la réaction se déroule à 950°C, un fort ralentissement a lieu aux conversions élevées (X > 60 %) et il faut finalement, plus de temps pour que, à cette température, la réaction arrive à terme. Ensuite, si l'on augmente la température au delà de 950°C, la réaction semble s'accélérer de nouveau, comme c'est le cas de la réduction à 1000°C, 1100°C et 1200°C.

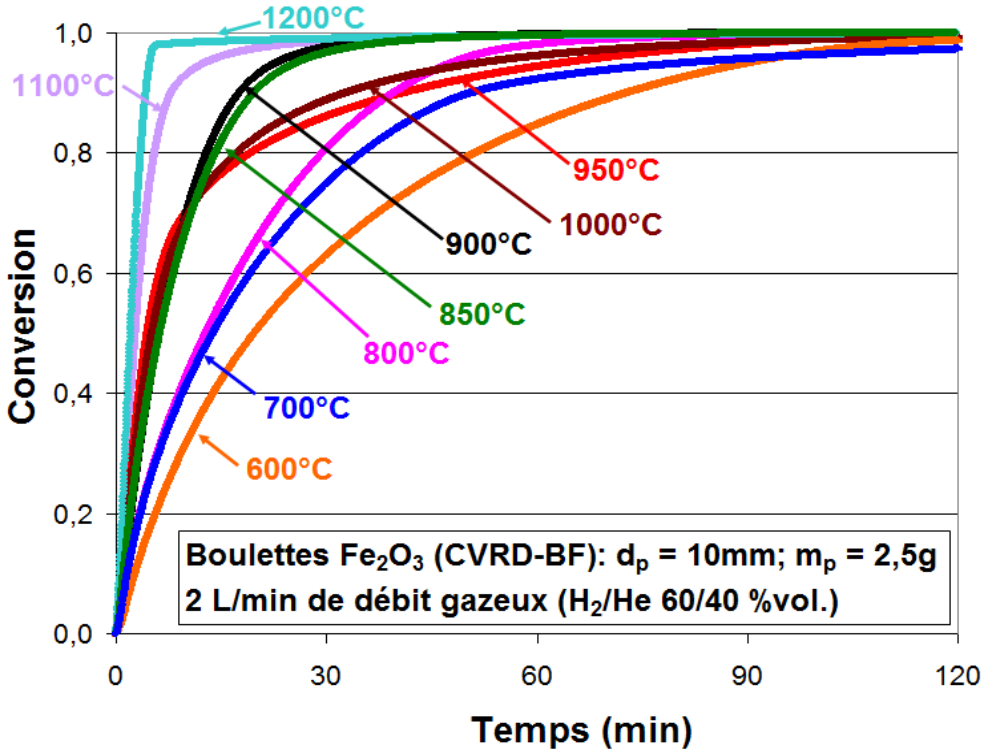


Figure II-7: Effet de la température sur la réduction des boulettes Fe_2O_3 du type CVRD-BF

Dans le cas des cubes d'hématite, Wagner [1] a montré qu'en dessous de 800°C, le fait d'augmenter la température entraînait une augmentation de la vitesse globale de réduction et, donc, une diminution du temps total de la transformation (Figure II-8). Cependant, dès 850°C, un ralentissement de la réaction était observé aux conversions élevées, même si le début de la réaction était plus rapide qu'à 800°C. Il en était de même à 900°C, tandis qu'à 990°C (la plus haute température employée par Wagner), la cinétique était franchement moins rapide. Il en

ressortait qu'avec les cubes, 800°C semblait être la température optimale pour conduire la réaction. Notons, enfin, tant sur les courbes relatives aux boulettes que sur celles relatives aux cubes, qu'à 700°C, on observe un ralentissement tout à la fin de la réaction (X > 95%).

Les boulettes CVRD-DR et LKAB-KPRS présentent le même comportement cinétique vis à vis de la température que les boulettes CVRD-BF (Figure II-9), 950°C correspondant à un fort ralentissement cinétique.

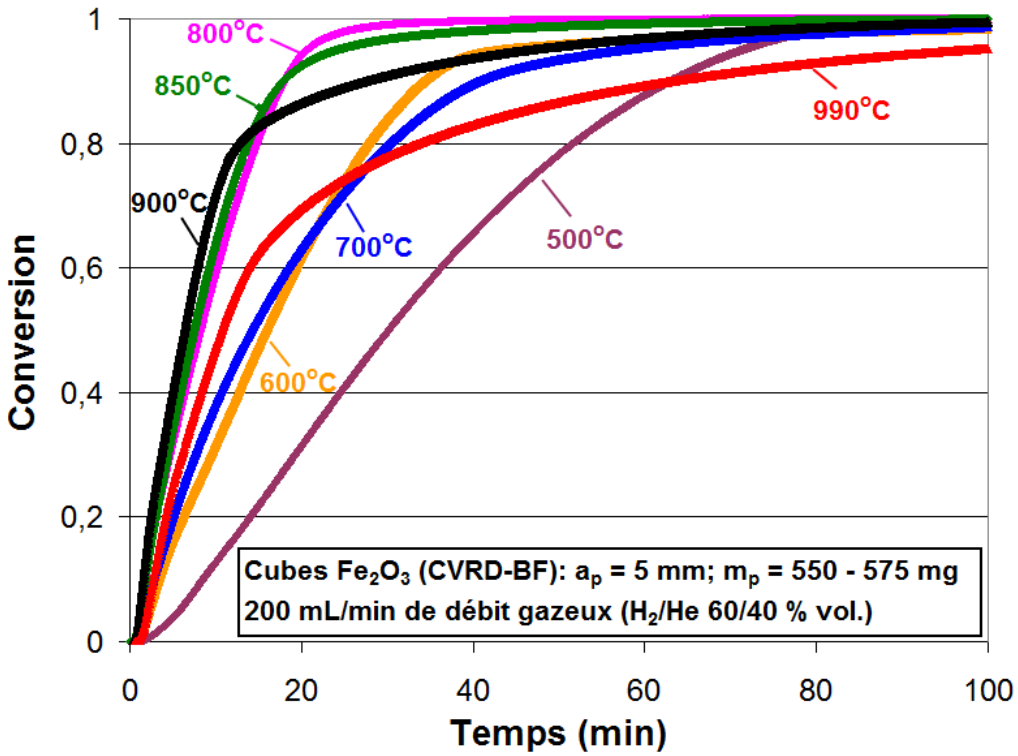


Figure II-8 : Effet de la température sur la réduction des cubes Fe_2O_3 taillés à partir des boulettes CVRD-BF. Températures de réduction comprises entre 500°C et 990°C [1].

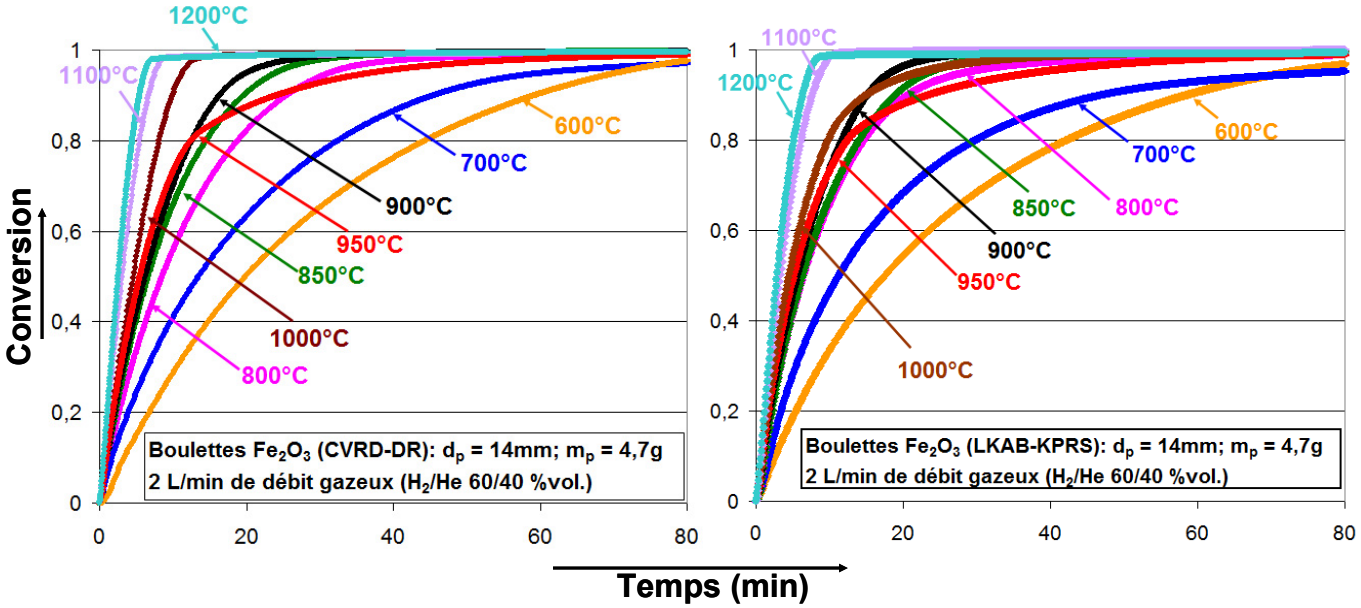


Figure II-9 : Effet de la température sur la cinétique de réduction par H_2 des boulettes Fe_2O_3 du type CVRD-DR **(gauche)** et LKAB-KPRS **(droite)**.

Wagner [1] a expliqué le ralentissement de la vitesse de réduction des cubes à des températures supérieures à 800°C (Figure II-8) par le phénomène de frittage ayant pour conséquence une densification (diminution de la porosité fine) de la couche de fer au cours du temps. Puisque le phénomène de frittage est fortement activé par la température, plus la température de réduction est élevée, plus dense est le fer produit et donc plus difficile la diffusion des gaz réactif et produit à travers les pores de l'échantillon au cours du temps. Dans ce cas, la diffusion en phase solide des ions O^{2-} dans le fer dense deviendrait donc le processus diffusionnel prédominant à la fin des réactions menées aux hautes températures. La diffusion en phase solide, étant beaucoup plus lente que celle en phase gazeuse, ralentirait la réaction. Plus la température de réduction est élevée, plus tôt apparaît ce ralentissement car le fer est de plus en plus dense. Cependant, dans le cas de la réduction des boulettes entières, on observe que, au-delà de 950°C, plus on augmente la température, plus rapide est la réduction, ce qui ne se produirait pas en cas de frittage.

Pour vérifier le comportement cinétique des cubes aux hautes températures, nous avons donc réalisé des essais de thermogravimétrie à 950°C et à des températures supérieures à 990°C (la plus haute température employée par Wagner [1]) avec des cubes d'hématite, taillés à partir de boulettes du type CVRD-BF, similaires à ceux utilisés par Wagner dans son travail de thèse. Les courbes obtenues sont montrées sur la Figure II-10, où on voit que, comme dans le cas des boulettes, la réduction des cubes est globalement plus lente à 950°C et s'accélère de nouveau aux hautes températures. Néanmoins, l'intervalle de températures dans lesquelles on observe les effets de ralentissement et de ré-accélération de la réaction est, dans le cas des cubes, plus étalé (entre 800°C et 1100°C) que dans le cas des boulettes CVRD-BF entières (entre 900°C et 1100°C) **(**Figure II-7**).**

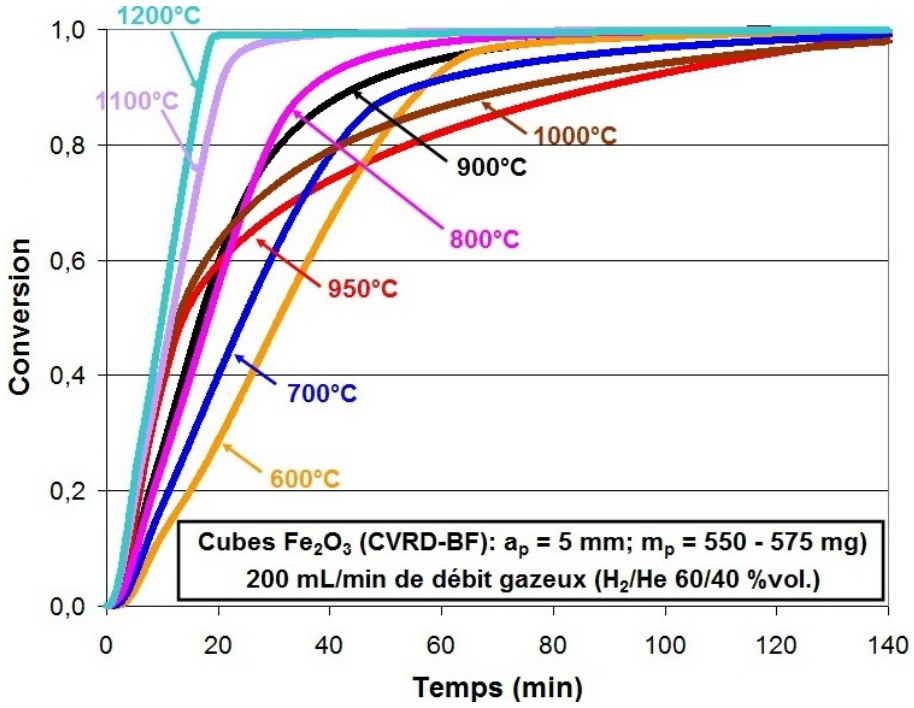


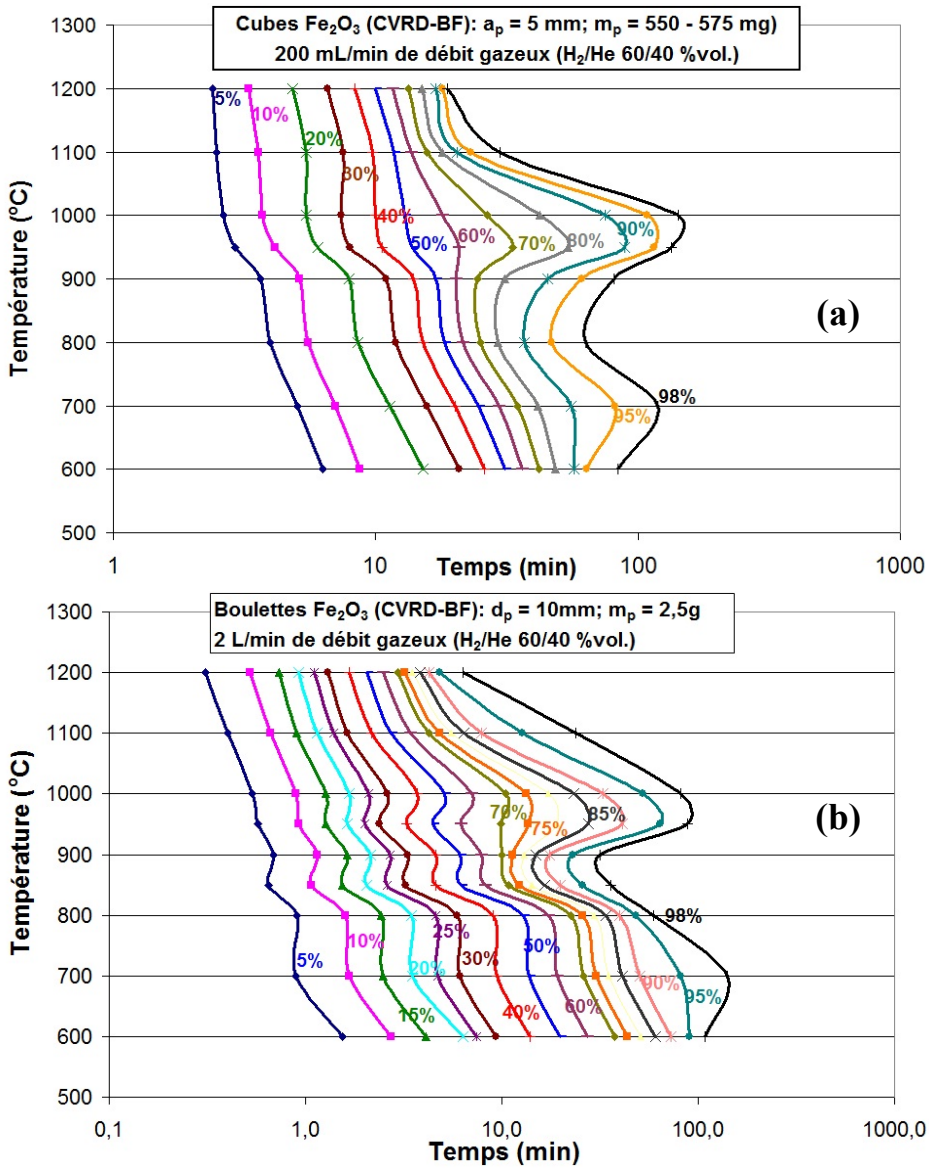
Figure II-10 : Comportement cinétique des cubes Fe_2O_3 (taillés à partir des boulettes CVRD-BF) à des températures comprises entre 600°C et 1200°C.

Ces zones de ralentissement de la cinétique de réduction sont plus évidentes quand on reporte les résultats cinétiques sur des diagrammes du type TTT (*temps-température-transformation*), dont l'axe correspondant au temps *t*, de différents stades de la transformation et à différentes températures de réduction, est en échelle logarithmique (Figures II-11-(a) à (d)**).** On remarque sur ces courbes deux zones de température où la réduction des cubes et des

boulettes est plus lente. La première zone de ralentissement de la réaction apparaît à des températures entre 800°C et 1100°C, à des conversions élevées (X > 60%, environ) où, vers 950°C, la vitesse de la réaction atteint un minimum. Au-delà de 950°C, plus la température augmente, plus rapide devient la réaction et, à partir de 1100°C (pour les cubes et les boulettes CVRD-BF et LKAB-KPRS) et 1000°C (pour les CVRD-DR), la vitesse de la réaction se montre supérieure à celle observée aux températures avant le ralentissement. La deuxième zone de ralentissement n'apparaît que tout à la fin de la réaction (X > 85%) à des températures entre 600°C et 700°C.

II.9 Effet de la taille des échantillons sur la cinétique de réduction

Des boulettes CVRD-DR de diamètres d'environ 11, 13,5 et 18,5 mm ont été réduites dans la thermobalance TG96, par H_2, à différentes températures, pour vérifier l'influence de la taille sur la cinétique. Comme prévu, plus le diamètre des boulettes (d_p) est grand, plus il faut de temps pour finir la réaction (Figure II-12). Wagner [1] avait rapporté le même comportement lors de la réduction de cubes d'hématite de différentes tailles.



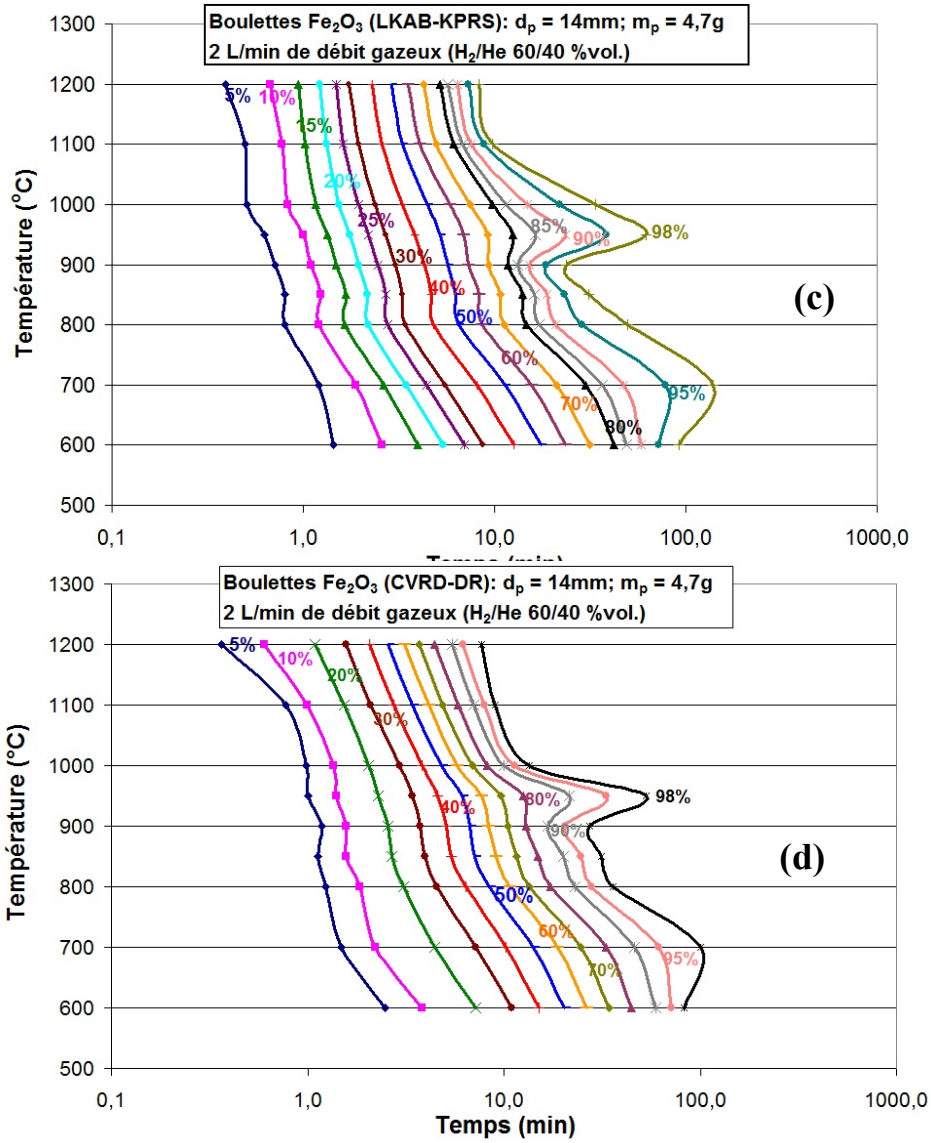


Figure II-11 : Évolution du taux d'avancement de la réaction au cours du temps, à différentes températures : **(a)** cubes taillés à partir de boulettes CVRD-BF**, (b)** boulettes CVRD-BF **; (c)** boulettes CVRD-DR **; (d)** boulettes LKAB-KPRS.

Le ralentissement aux alentours de 950°C, ainsi que celui à 700°C (discutés précédemment), ont aussi été observés dans les cas des trois tailles de boulettes (Figure II-13). Les Figures II-13-(d), (e) et (f) correspondent aussi à des diagrammes du type TTT. Ces courbes montrent que le moment à partir duquel les ralentissements se manifestent varie selon le diamètre de la boulette. Dans le cas de la boulette la plus petite (d_p = 11 mm), la réaction ralentit à 700°C et à 950°C à environ 70% et 90% de conversion, respectivement (Figures II-13-(a) et (d)), tandis que pour la boulette la plus grosse (d_p = 18,5 mm), ces ralentissements apparaissent plus tard à 700°C et plus tôt à 950°C (vers 95% et 50% de conversion, respectivement) (Figures II-13-(e) et (f)). Pour une boulette de taille intermédiaire, le comportement est aussi intermédiaire. La réaction devient plus lente à 700°C et 950°C après un avancement de 80% et 70% de la réaction, respectivement (Figures II-13-(c) et (d)).

Le fait que ces ralentissements soient observés de façon différente selon la taille de l'échantillon, même dans les cas d'une même matière première (boulettes CVRD-DR, boulettes et cubes CVRD-BF) suggère qu'il s'agit de phénomènes diffusionnels, à l'échelle de

la boulette (ou du cube), qui deviennent limitants plus tard où plus tôt selon le diamètre de la boulette. Cela signifie donc que la différence entre la cinétique des cubes et boulettes CVRD-BF pourrait s'expliquer par un effet de taille de ces échantillons.

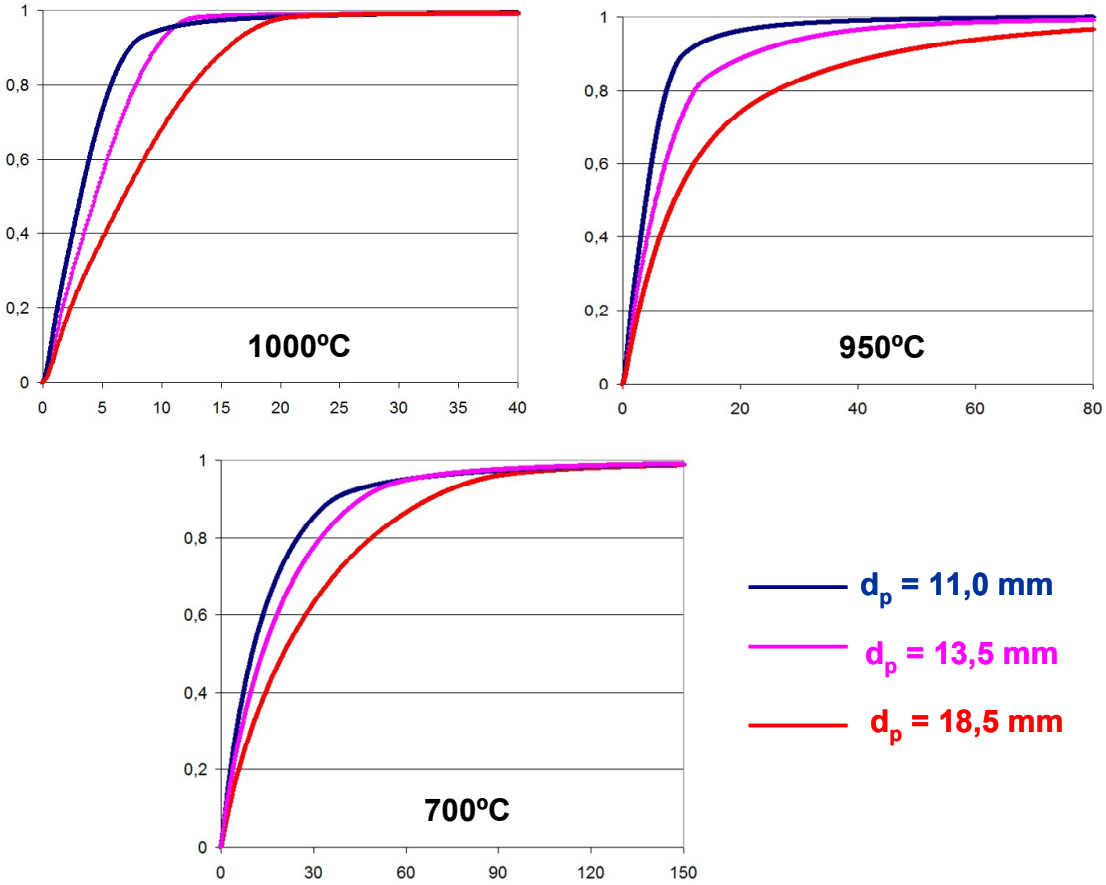
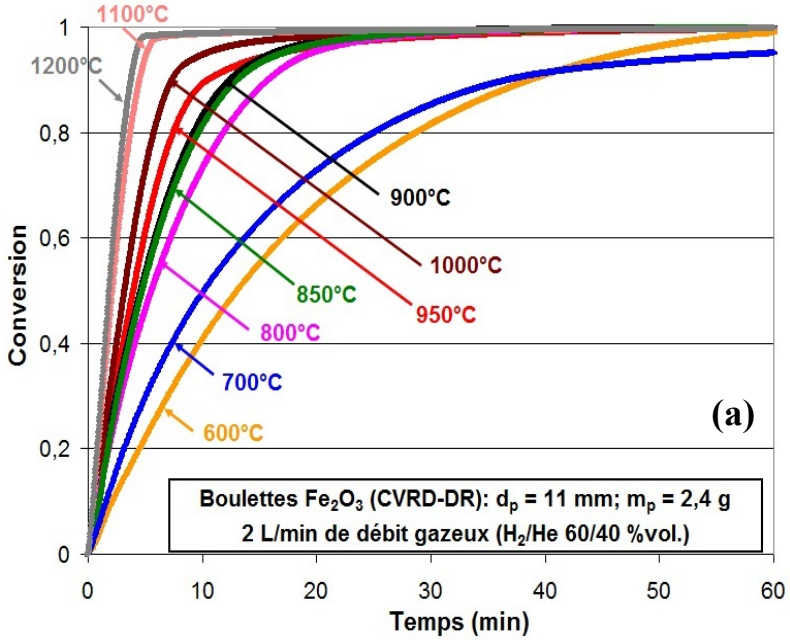
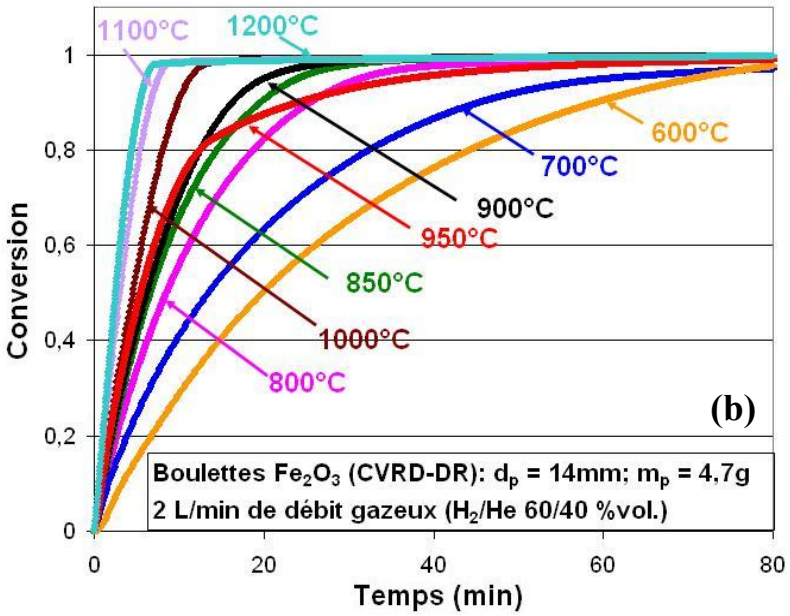


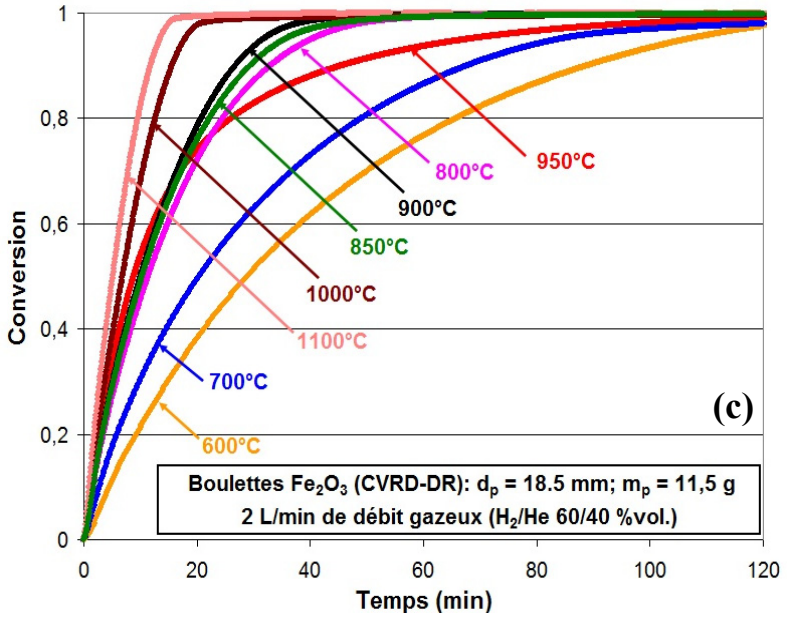
Figure II-12 **:** Influence de la taille de la boulette sur la cinétique de réduction. Boulettes CVRD-DR, de différents diamètres, réduites par H_2, à 700°C, 950°C et 1000°C (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

Dans son étude sur la réduction des oxydes de fer par H_2, Devisme [3] a réalisé des essais de thermogravimétrie à 800°C avec des échantillons synthétiques d'hématite de différentes granulométries, à savoir, une poudre de granulométrie entre 0,4 à 1,0 µm, des morceaux d'hématite frittée faits de petits grains dont la taille est comprise entre 0,5 à 2 µm, et une nanopoudre dont le diamètre des grains est inférieur à 30 nm. Il a rapporté que la fin de la réduction par H_2 pur était bien plus lente pour l'hématite frittée et, surtout, pour la nanopoudre (Figure I-17, chapitre I).

Ces échantillons se prêtant bien à une étude de l'influence de la taille des grains (et non plus des boulettes) sur la cinétique de réduction de l'hématite par H_2 pur, nous les avons donc réduit dans la thermobalance TAG 24, par H_2 pur, à différents températures comprises entre 600°C et 1200°C. Les courbes expérimentales correspondantes sont reportées sur la Figure II-14.


1100°C
1200°C
900°C
1000°C
950°C
850°C
800°C
700°C
600°C
(a)
Boulettes Fe2O3 (CVRD-DR): dp = 11 mm; mp = 2,4 g
2 L/min de débit gazeux (H2/He 60/40 %vol.)
Conversion
Temps (min)


1100°C
1200°C
600°C
700°C
900°C
950°C
850°C
1000°C
800°C
(b)
Boulettes Fe2O3 (CVRD-DR): dp = 14mm; mp = 4,7g
2 L/min de débit gazeux (H2/He 60/40 %vol.)
Conversion
Temps (min)


800°C
950°C
900°C
850°C
1000°C
1100°C
700°C
600°C
(c)
Boulettes Fe2O3 (CVRD-DR): dp = 18.5 mm; mp = 11,5 g
2 L/min de débit gazeux (H2/He 60/40 %vol.)
Conversion
Temps (min)

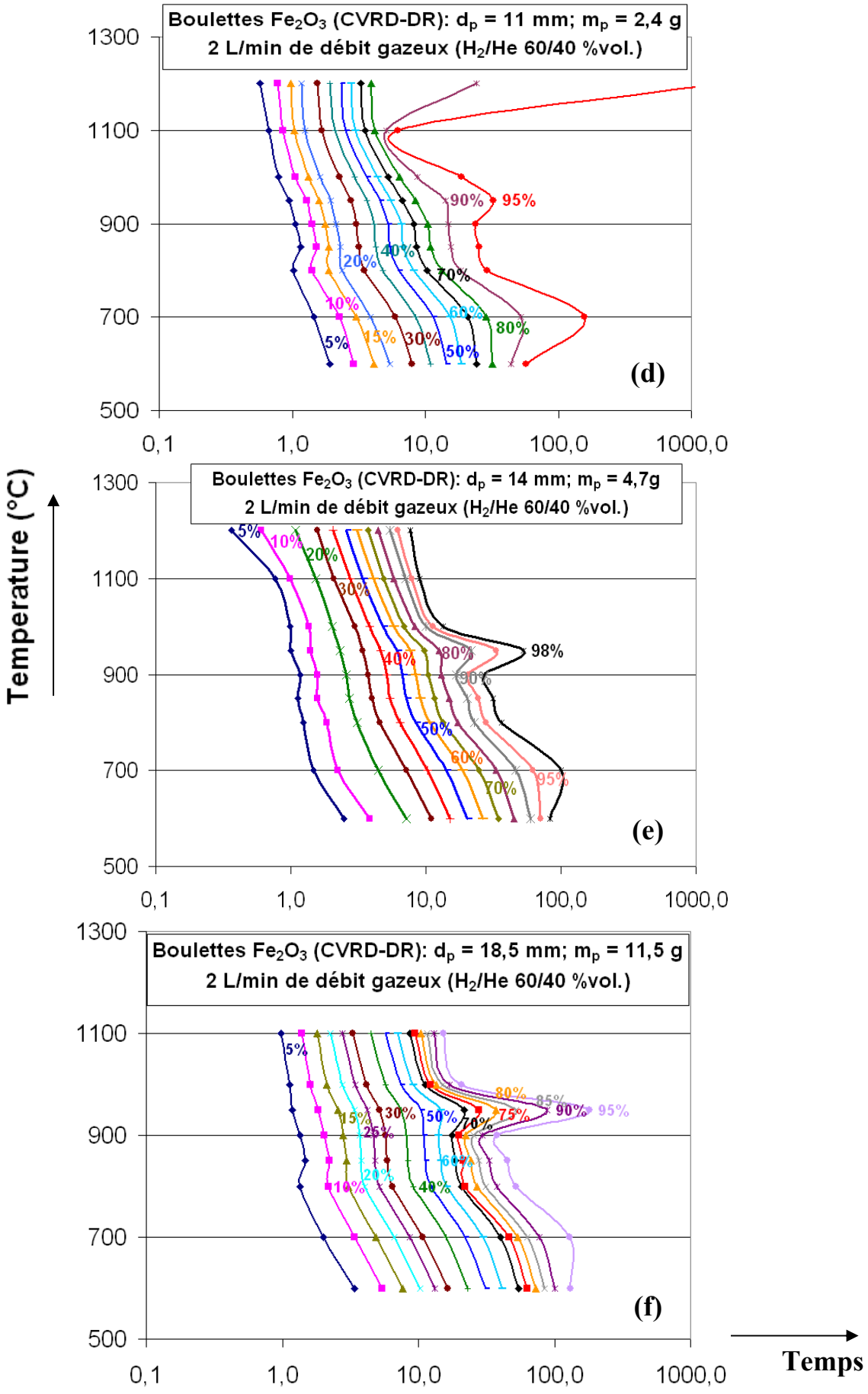


Figure II-13 **:** Influence de la taille de la boulette sur la cinétique de réduction. Boulettes CVRD-DR, de différents diamètres, réduites par H_2, à différentes températures (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol).

L'hématite frittée, ainsi que la nanopoudre présentent un comportement cinétique similaire à celui des cubes et des boulettes, avec un ralentissement observé aux hautes conversions des réactions menées à des températures entre 900°C et 1000°C (pour le fritté) et entre 900°C et 1100°C (pour la nanopudre). Dans les deux cas, la vitesse globale de la transformation est aussi minimale quand la réduction a lieu aux alentours de 950°C. Cet effet apparaît plus tôt et d'une façon bien plus marquée dans le cas de la nanopoudre (à X = 70 % contre X = 90 % dans le cas du fritté). En revanche, nous n'avons observé aucun ralentissement dans les courbes de réduction de la poudre de Fe_2O_3. Dans ce cas, entre 600°C et 1200°C, plus la température est élevée, plus rapide est la réaction. Dans les cas des trois échantillons, on note, surtout sur les courbes obtenues aux faibles températures (600°C et 700°C), deux changements de pentes, qui doivent correspondre aux déclenchements successifs de la réduction de la magnétite ($X \approx 11$ %) et de la wüstite ($X \approx 31$ %). Aux températures étudiées, on observe, enfin, que le début de la réduction de la poudre et de la nanopoudre d'hématite (X entre 0 et 11 %) est indépendant de la température, ce qui n'est pas le cas pour le fritté, où, globalement, l'augmentation de la température accélère le début de la réduction.

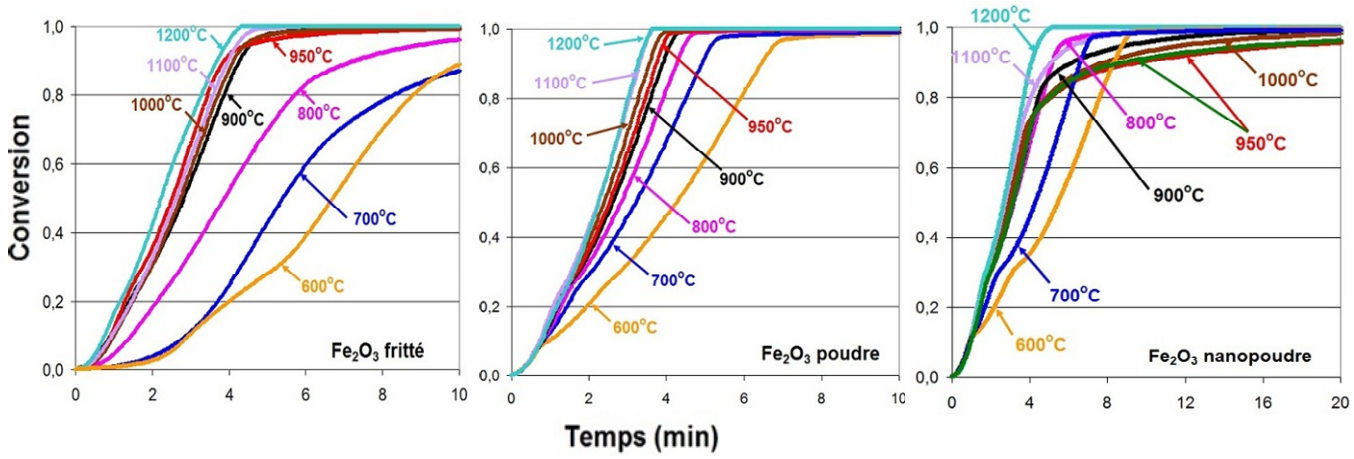


Figure II-14 **:** Influence de la température sur la cinétique de réduction de différents échantillons synthétiques d'hématite : des morceaux frittés, une poudre et une nanopoudre. Échantillons réduits par H_2, à différentes températures (75 mL/min d'H_2 pur, masse initiale d'échantillon d'environ 18 mg).

À partir de la Figure II-15 on peut comparer les courbes de réduction de ces trois types d'oxydes aux différentes températures. On voit que par rapport à la nanopoudre et aux morceaux de frittés, le temps total pour réduire la poudre de Fe_2O_3 à des températures comprises entre 600°C et 1200°C est toujours plus faible. Globalement, jusqu'à X ≈ 30%, les courbes correspondantes à la réduction de la nanopoudre sont relativement similaires à celles de la poudre. Néanmoins, à des conversions supérieures, la réduction de la nanopoudre devient significativement plus lente, ce qui suggère que ce ralentissement est lié à la morphologie compacte de la phase fer qui commence à se former à ce stade à partir de la nanopoudre. Puisque ce ralentissement est plus marqué aux hautes températures, on dirait qu'il est lié à une phase fer plus dense qui apparaît dans ces conditions. Par rapport aux autres deux types d'oxyde, la réduction des morceaux d'hématite frittée est plus lente aux basses températures (600, 700 et 800°C) et devient plus rapide que la réduction de la nanopoudre aux températures plus élevées. On note aussi que la cinétique de l'oxyde fritté s'approche de celle de la poudre aux hautes températures, avec une différence plus significative aux conversions plus élevées, quand la transformation de l'échantillon fritté ralentit.

Il est probable que, en raison de la faible taille des particules, la nanopoudre présente une surface spécifique très élevée par rapport aux autres deux échantillons et que cet excès d'aire spécifique se traduise par une force motrice favorable à la formation d'une phase fer

plus dense pour baisser cette surface et la rendre plus stable. Dans le cas de l'oxyde fritté, l'aire spécifique est déjà plus faible due au traitement de frittage, qui grossit les grains et diminue la porosité. Ce traitement rend donc les phénomènes de diffusion à travers l'échantillon plus difficiles. Enfin, en ce qui concerne la réduction de la poudre d'hématite, il semble que la morphologie du fer final ne change pas le régime cinétique de façon significative et que, donc, la diffusion en phase solide des ions O^{2-} à travers une phase fer dense n'est pas significative, puisque des pores relativement gros et interconnectés permettent une diffusion en phase gazeuse, qui est plus rapide.

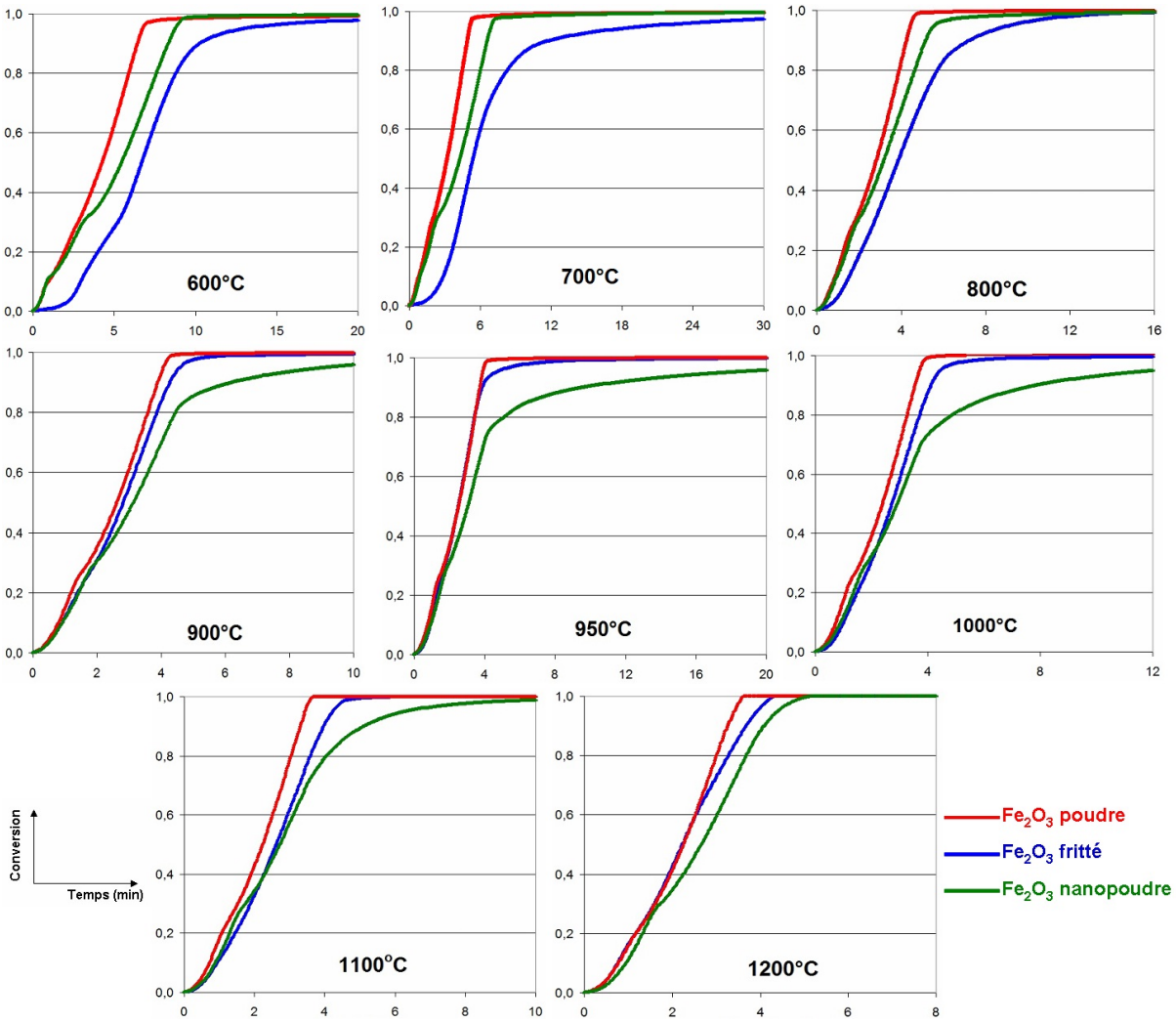


Figure II-15 : Comparaison entre les cinétiques de réduction de différents échantillons synthétiques d'hématite : des morceaux frittés, une poudre et une nanopoudre. Échantillons réduits par H_2, à différentes températures (75 mL/min d'H_2 pur, masse initiale d'échantillon d'environ 18 mg).

Les Figures II-14 et II-15 montrent donc que la taille des grains constitutifs de l'échantillon initial joue également un rôle dans la réduction de l'hématite par H_2. La morphologie du fer final obtenu dépend de la nature de l'oxyde de départ et a également une forte influence sur la cinétique de la transformation globale.

II.10 Comparaison aux résultats cinétiques de la littérature

Les ralentissements cinétiques lors de la réduction des minerais de fer par H_2 ont été rapportés dans la littérature scientifique par plusieurs auteurs [16, 19, 22, 32, 51]. Cependant,

les conditions dans lesquelles ce phénomène apparaît ne sont pas toujours les mêmes. Il y a aussi des cas où, selon les conditions expérimentales, ce comportement n'a pas été observé [22].

Les courbes montrées sur la Figure II-16, tirée du travail de Pescott [51], représentent le temps nécessaire pour atteindre une conversion donnée dans le cas de la réduction de petites boulettes (d_p < 5 mm) d'hématite par H_2 pur menée à différentes températures. On observe des nets ralentissements cinétiques à environ 680°C et 960°C. Ce diagramme est très similaire à ceux que nous avons obtenus dans le cas de la réduction des boulettes CVRD-DR (Figure II-13-(b), (d) et (f)).

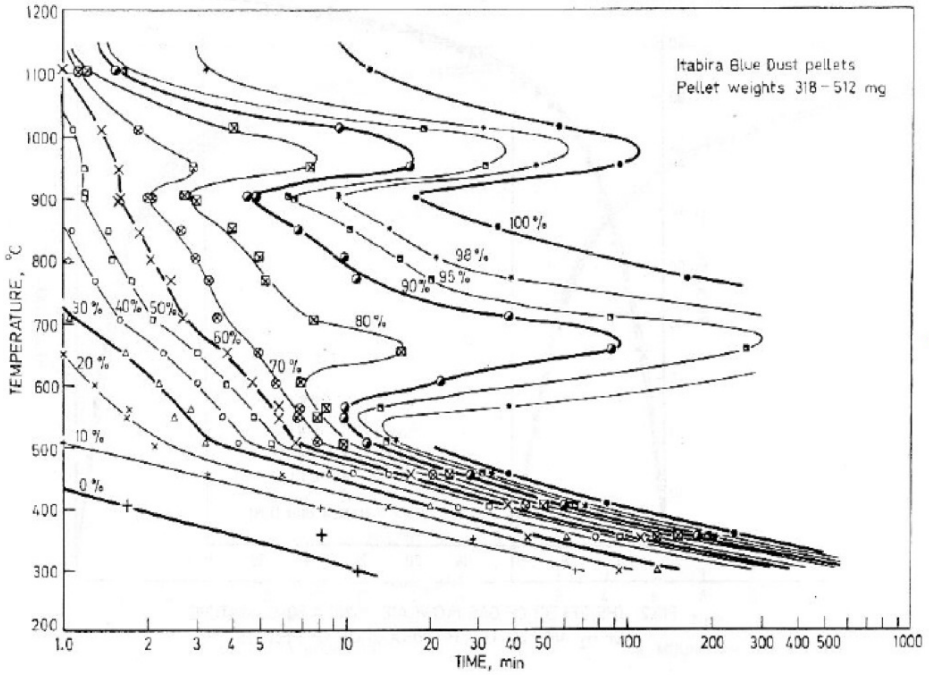


Figure II-16 : Effet de la température sur le temps de réduction de boulettes d'hématite par H_2 pur, pour différents degrés de conversion [51].

Selon Pescott [51], le ralentissement de la réduction aux alentours de 680°C s'expliquerait par un changement dans les mécanismes de diffusion à l'intérieur de la boulette : d'une diffusion en phase gazeuse d'H_2 à travers les nombreux pores du solide au début de la réaction on passerait à une diffusion en phase solide des atomes d'oxygène à travers une couche de fer dense formée à des conversions plus élevées. La deuxième zone de ralentissement, vers 960°C, serait due à la transformation Fe-α à Fe-γ (qui a lieu à 912°C d'après la thermodynamique). Par rapport à la structure du Fe-α (cubique centrée – CC), le Fe-γ est plus compact (cubique à face centrée - CFC) avec un paramètre de maille de 0,3600 nm et quatre atomes par maille. La masse volumique calculée est donc de 7,95 g/cm^3. Le Fe-α, avec un paramètre de maille de 0,2886 nm, n'a que deux atomes par maille et, donc, une masse volumique plus faible de 7,72 g/cm^3. La diffusion en phase solide des atomes d'oxygène dans la couche dense de Fe-γ (formé quand la température de réduction est supérieure à 912°C) est, donc, plus difficile et par conséquent plus lente, que dans le Fe-α formé à des températures inférieures à 912°C. Ces évolutions des paramètres de maille engendrent une diminution du volume spécifique du fer (1 % environ) lors de la transformation Fe-α → Fe-γ, ainsi que des effets thermiques; il y a absorption de chaleur lors de la transformation Fe-α → Fe-γ et dégagement de chaleur lors de la transformation Fe-γ → Fe-α. L'enthalpie de transformation Fe-α → Fe-γ serait de l'ordre de 16 à 17 J/g (0,89 à 0,95 kJ/mol) [52].

Nous avons analysé, par diffraction des rayons X (DRX), plusieurs échantillons complètement réduits à des températures en dessous et au dessus de 912°C. Outre la température, toutes les autres conditions expérimentales de réduction étaient identiques. La Figure II-17 montre que les spectres obtenus sont identiques et qu'ils correspondent au Fe-α. En fait, même si le Fe-γ se forme à des températures élevées (950°C-1200°C), comme prévoit la thermodynamique, il se transformera en Fe-α lors du refroidissement qui suit la réduction. Ainsi, on n'arrive pas à l'identifier à la fin de l'expérience.

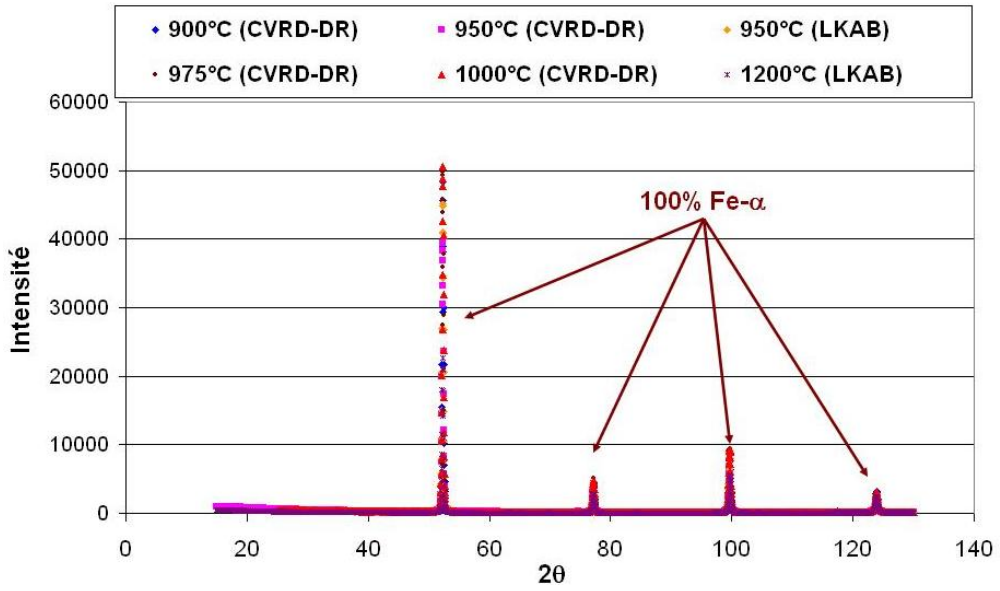


Figure II-17 : Spectres DRX de boulettes CVRD-DR et LKAB-KRPS complètement réduites par H_2 à différentes températures (2 L/min de débit gazeux H2/He 60/40 % vol.).

Moukassi et coll [32] ont étudié la réduction de monocristaux de wüstite par H_2 pur et ont observé que la réaction était beaucoup plus lente quand elle se déroulait à 890°C, comme le montre le diagramme Arrhenius (ligne continue) de la Figure II-18 (gauche), qui représente le logarithme de la vitesse moyenne de la réaction, à des conversions entre 50% et 75% (*log v*), en fonction de l'inverse de la température de réduction (*1/T*). Les auteurs suggèrent une corrélation entre le ralentissement de la réaction et la taille moyenne des pores du solide. Leur hypothèse se base sur le phénomène de frittage qui aurait lieu à des températures voisines de 890°C dans la phase fer formée et qui engendrerait une densification du solide et la formation de gros pores isolés, pas très nombreux, qui changeraient les mécanismes de diffusion (prédominance de la diffusion en phase solide). La Figure II-18 (gauche) montre que, à l'inverse de la vitesse de réaction (ligne continue), la taille moyenne des pores (ligne pointillée) augmente légèrement avec la température quand la réduction a lieu entre 600°C et 800°C, puis augmente de façon significative à 890°C. Par contre, les auteurs n'expliquent pas la diminution du diamètre moyen des pores observée à des températures supérieures à 890°C où l'effet du frittage devrait être encore plus remarquable puisque il s'agit d'un phénomène activé par la température.

Towhidi et coll [19] ont observé un ralentissement dans la vitesse de réduction de boulettes d'hématite par H_2 pur à 980°C, après 80% de conversion (Figure II-18, droite). Il s'agissait également de boulettes industrielles (d_p = 11 mm) utilisées dans les procédés de réduction directe (MIDREX-grade).

Turkdogan et Vinters [22] ont observé un ralentissement à la fin de la réduction de petits morceaux sphériques (d_p = 1 mm) de minerai de fer (96% Fe_2O_3, 1-2% FeO) par H_2 pur quand la température de réaction était comprise entre 600°C et 800°C, avec le minimum de la

vitesse aux alentours de 700°C. Néanmoins, ce ralentissement n'était pas présent dans la réduction de morceaux plus gros (d_p = 15 mm), où le temps total de réduction diminuait avec l'augmentation de la température, même à la fin de la transformation (Figure II-19).

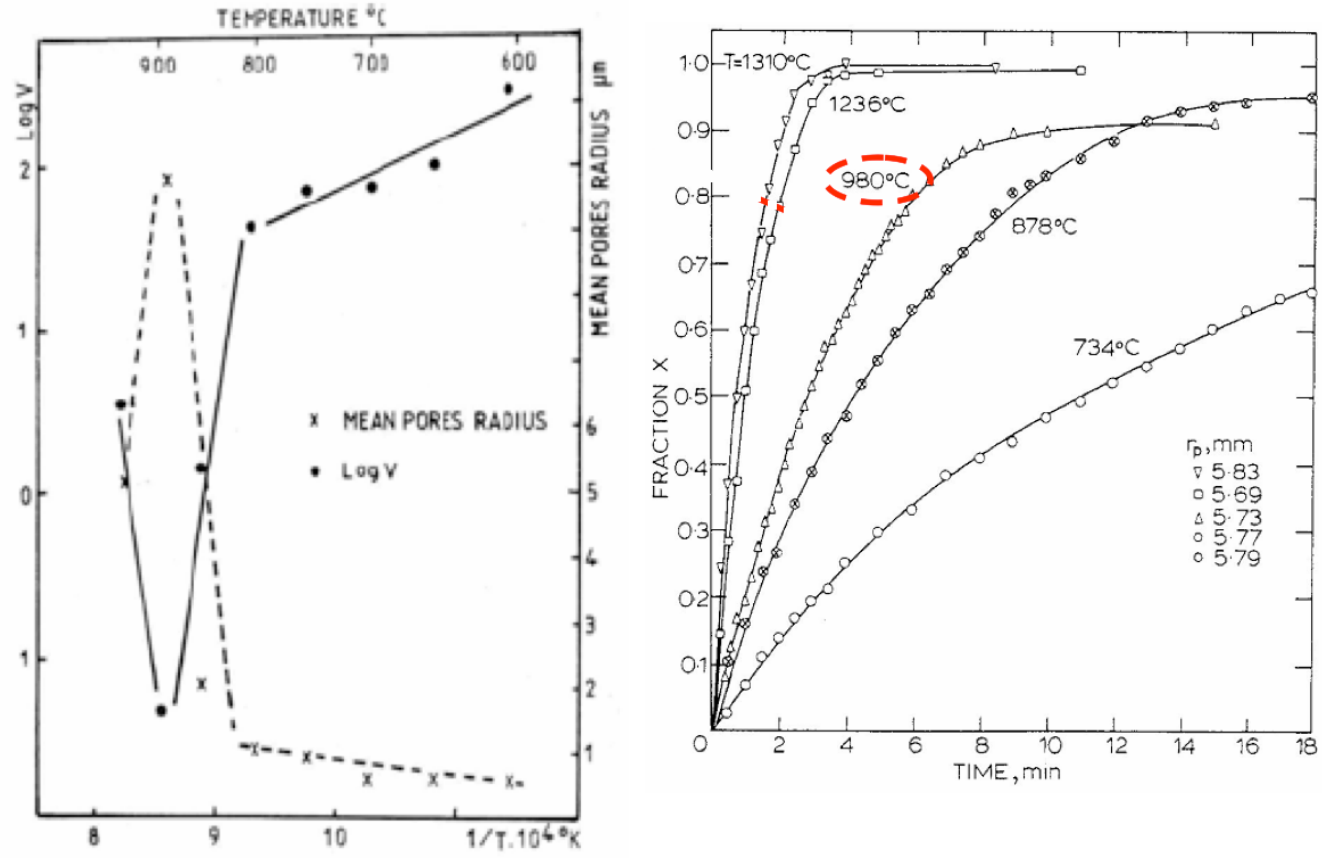


Figure II-18 : Corrélation entre la vitesse moyenne de la réduction de monocristaux $Fe_{0.94}O$ par H_2 pur et le diamètre moyen des pores du fer final obtenu **(gauche)** [32]; ralentissement de la vitesse de réduction de boulettes industrielles par H_2 pur à 980°C **(droite)** [19].

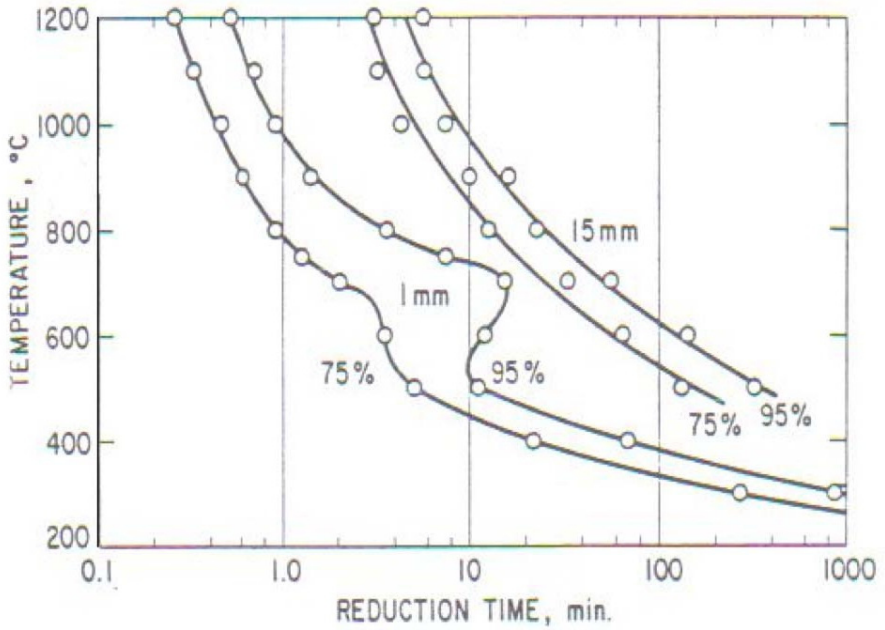


Figure II-19 : Effet de la température et de la taille des échantillons de départ sur la cinétique de réduction de morceaux sphériques de minerai de fer par H_2 pur [22].

Gaballah et coll [16] ont étudié la réduction de wüstite en poudre par H_2 pur. À partir du diagramme d'Arrhenius construit avec la vitesse de la réaction à différentes températures et degrés de conversion « *y* » (Figure II-20, gauche), ils ont trouvé que, en dessous de 900°C, l'énergie d'activation (en *kcal/mol*) était constante tout au long de la réduction et elle avait une valeur typique d'un procédé contrôlé par la diffusion en phase solide (environ 200 kJ/mol). Selon ces auteurs, la réduction de la wüstite pourrait être contrôlée par la diffusion des atomes d'oxygène à travers une couche de fer dense. La discontinuité des courbes entre 900°C et 950°C a été attribuée à la transformation du Fe-α en Fe-γ. La perte de masse (*y*), exprimée en atomes d'oxygène rapportés aux atomes de fer présents dans l'échantillon, au cours du temps, à différentes températures de réduction (Figure II-20, droite), montre que, entre 680°C et 888°C, la vitesse de la réaction augmente avec la température. À 944°C, la réaction ralentit très nettement et est, dès le départ, bien plus lente qu'à 842°C et 888°C. Enfin, quand la réaction se produit à une température supérieure à 944°C (987°C, par exemple), la réaction accélère de nouveau et est toujours plus rapide qu'aux températures inférieures.

Ainsi, dans la plupart des travaux concernant l'effet de la température sur la cinétique de réduction des minerais de fer par H_2 pur [16, 19, 22, 32, 51], un ralentissement de la réaction aux alentours de 900°C – 950°C a été observé et il semble plus marqué à des conversions plus élevées. L'explication qui semble faire consensus est que cet effet serait dû à la transformation Fe-α en Fe-γ, quoiqu'aucune vérification expérimentale n'ait été mentionnée. Cependant, cette hypothèse ne peut être acceptée comme explication de ce ralentissement que si l'on considère que la diffusion en phase solide joue en rôle important dans la vitesse globale de la réaction, au moins à des températures de réduction aux alentours de 912°C. Le coefficient de diffusion en phase solide des atomes d'oxygène à travers le Fe-γ est plus faible que celui à travers le Fe-α, puisque la structure CFC du Fe-γ est plus dense que la CC du Fe-α [53]. Cela pourrait être la cause du ralentissement observé dans la courbe de réduction obtenue à 950°C à condition que la diffusion en phase solide des atomes d'oxygène dans le fer soit l'une des étapes limitantes de la transformation.

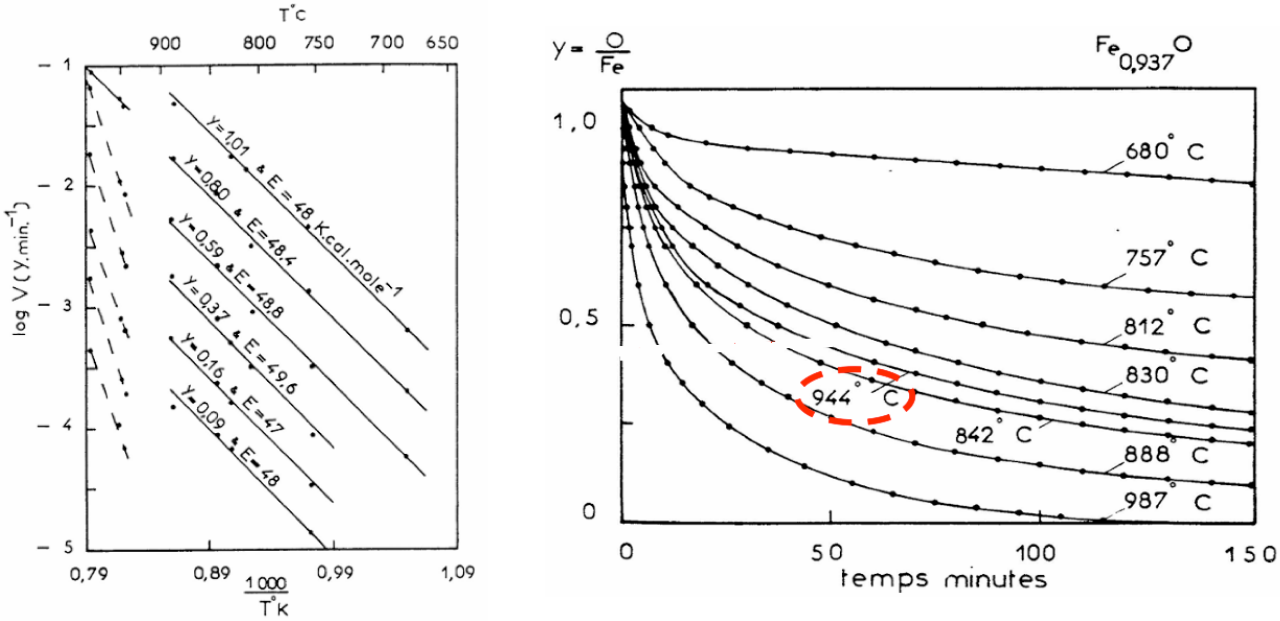


Figure II-20 : Réduction de la wüstite en poudre par H_2 pur, à différentes températures : Evolution de l'énergie d'activation (kcal/mol) pendant la transformation **(gauche)** ; courbes de perte de masse (atomes d'oxygène par rapport aux atomes de fer) à différentes températures **(droite)** [16].

Le fait que la transformation soit également plus lente quand elle a lieu vers 700°C n'a pas été observé par tous les auteurs cités précédemment. Cet effet semble donc dépendre des conditions expérimentales (type de minerai, taille d'échantillon de départ) et les hypothèses présentées dans la littérature sont assez diverses.

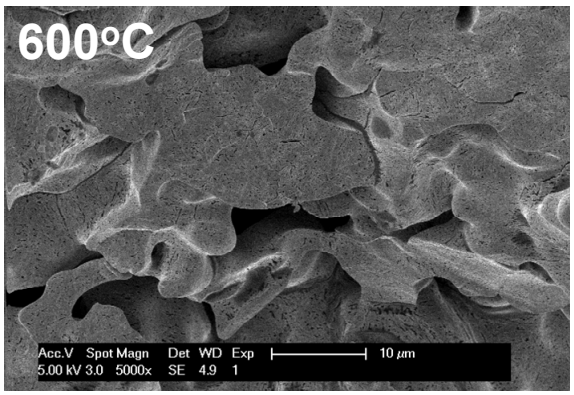
Compte tenu de tous ces éléments et pour vérifier certaines des hypothèses avancées, il nous est apparu nécessaire de disposer d'informations expérimentales supplémentaires, relatives notamment à la structure poreuse et à la morphologie des solides. Nous avons donc entrepris de caractériser des échantillons partiellement et complètement réduits par différentes techniques (MEB, Mössbauer, porosimétrie au mercure, surface spécifique BET, tomographie). En parallèle, nous avons cherché à analyser plus qualitativement les données cinétiques obtenues expérimentalement par thermogravimétrie pour essayer de hiérarchiser les phénomènes qui contrôlent la réduction des boulettes (diffusion des gaz à travers les pores, réactions chimiques, transfert externe, diffusion en phase solide des atomes d'oxygène dans le fer dense).

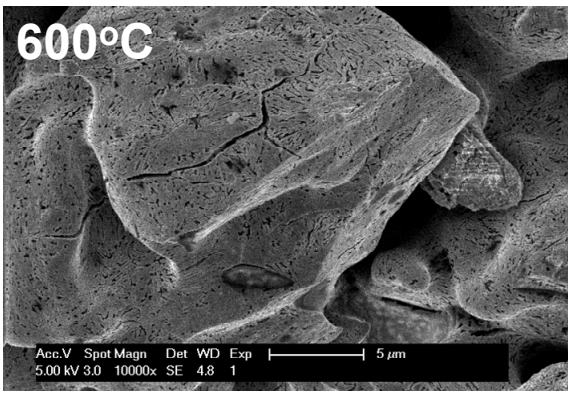
II.11 Influence de la température sur la morphologie du fer final formé

Wagner [1] a attribué au phénomène de frittage le ralentissement de la réduction des petits cubes d'hématite à des températures élevées. Cette hypothèse a été faite à partir des conclusions tirées des observations au MEB des échantillons de fer finaux obtenus par la réduction de cubes d'hématite à différentes températures. Il a remarqué une densification de la phase fer avec la température de réduction.

Nous avons donc observé au MEB plusieurs boulettes complètement réduites par H_2 à différentes températures pour visualiser la morphologie du fer final formé. Excepté la température, toutes les autres conditions expérimentales étaient identiques. Quelques exemples représentatifs d'images obtenues au MEB avec le détecteur d'électrons secondaires (SE) sont montrés sur la Figure II-21. Les images de gauche ont été obtenues avec un grossissement de 5000x, tandis que, pour celles de droite, le grossissement était de 10000x.

On observe sur ces images que le fer formé aux basses températures (600°C, 700°C) est composé de grains dont la forme est irrégulière, plutôt angulaire, avec de nombreux petits pores sur une surface rugueuse. Aux températures de réduction plus élevées (800°C et 900°C), les pores sont moins nombreux, plus ronds et plus gros. Simultanément, les grains grossissent et apparaissent plus denses, plus arrondis et de surface plus lisse. Ceci suggère que la surface spécifique du fer doit diminuer quand la température de réduction augmente. Remarquons aussi qu'à 600°C et 700°C les espaces intergranulaires sont petits par rapport à ceux du fer formé à haute température (950°C, 1200°C). Néanmoins, la porosité à l'intérieur des grains est plus importante à 600°C et 700°C. La surface du fer acquiert un aspect type éponge et est aussi beaucoup plus lisse et régulière quand l'échantillon est réduit au dessus de 900°C.





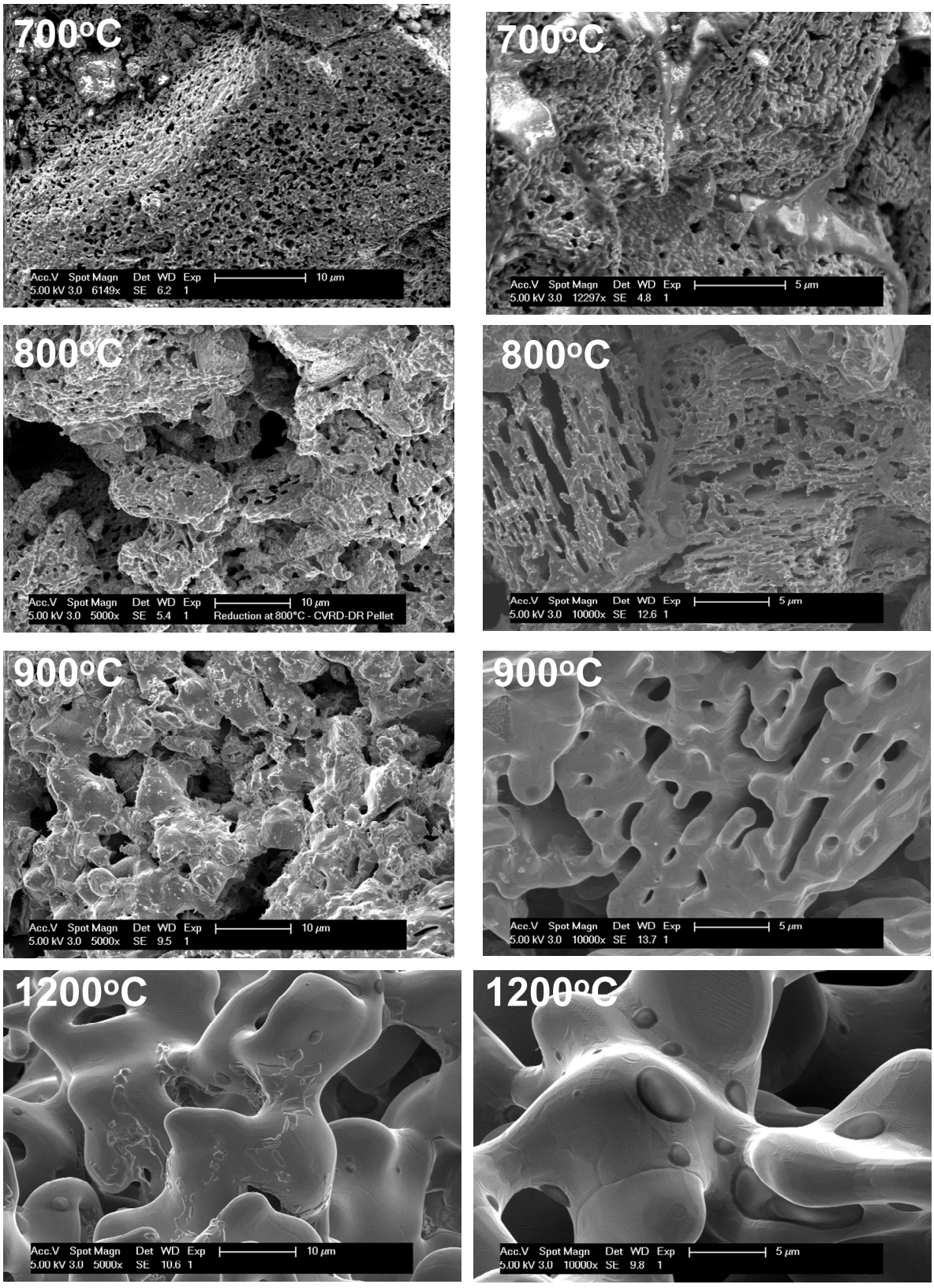


Figure II-21 **:** Images MEB (SE) des boulettes CVRD-DR complètement réduites par H_2 à 600°C, 700°C, 800°C, 900°C et 1200°C (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.). Images de gauche : grossissement de 5000x lors de l'enregistrement de l'image. Images de droite : grossissement de 10000x lors de l'enregistrement de l'image.

À 1200°C, le fer se présente sous la forme de gros grains lisses arrondis et connectés. On remarque sur leur surface des petites (1,6 à 4 µm) structures rondes et sombres, qui ressemblent à des boutons. Nous avons observé ces structures au MEB avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés (ou BSE – *« Back Scattered Electrons »*) (Figure II-22, droite). Avec ce détecteur, il est possible de déterminer des zones de compositions chimiques différentes puisqu'il met en valeur, par différents degrés de contraste, les différences de numéro atomique (Z) entre éléments. Les zones plus claires correspondent aux éléments les plus lourds et donc ici au fer.

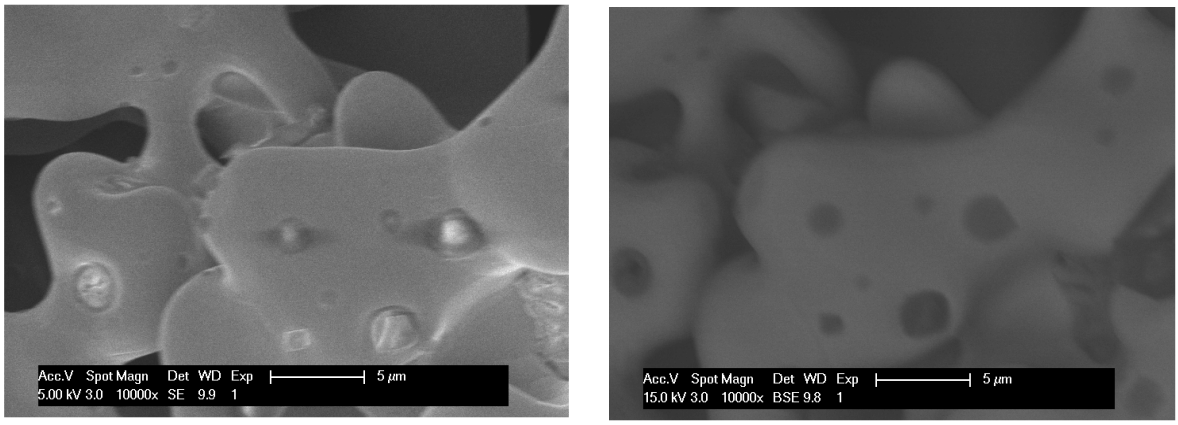


Figure II-22 : Images MEB des boulettes CVRD-DR complètement réduites par H_2 à 1200°C (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.). Images MEB-SE **(gauche)**, images MEB-BSE **(droite)**.

On peut donc conclure que les petits boutons formés à 1200°C ne sont pas composés de Fe, mais d'éléments plus légers que nous avons pu identifier grâce à l'analyse en dispersion d'énergie (EDX). Les boutons sont en fait composés principalement d'oxydes de Ca, Al et Si, qui sont les impuretés présentes en plus grande quantité dans les boulettes de départ (voir Tableau II-1). Il est donc possible que, à des températures de réduction si élevées ces oxydes fondent et se solidifient ensuite lors du refroidissement post-réduction, sous forme de gouttes étalées : les petits boutons.

Si l'on compare les images MEB du fer final obtenu à différentes températures de réduction (Figure II-21) avec celles de l'hématite dans la boulette de départ (Figure II-23), on note un changement morphologique considérable consécutif à la réduction. La boulette de départ est constituée de gros grains massifs apparemment denses, présentant des facettes plutôt plates. L'ordre de grandeur de la taille de ces grains est de quelques dizaines de micromètres. Ces grains sont très proches les uns des autres, la porosité étant constituée d'espaces intergranulaires de quelques micromètres (Tableau II-3). L'image de la Figure II-23 représente des images MEB de boulettes CVRD-BF dont, selon les analyses BET, le diamètre moyen des grains est de l'ordre de 54 µm (Tableau II-2).

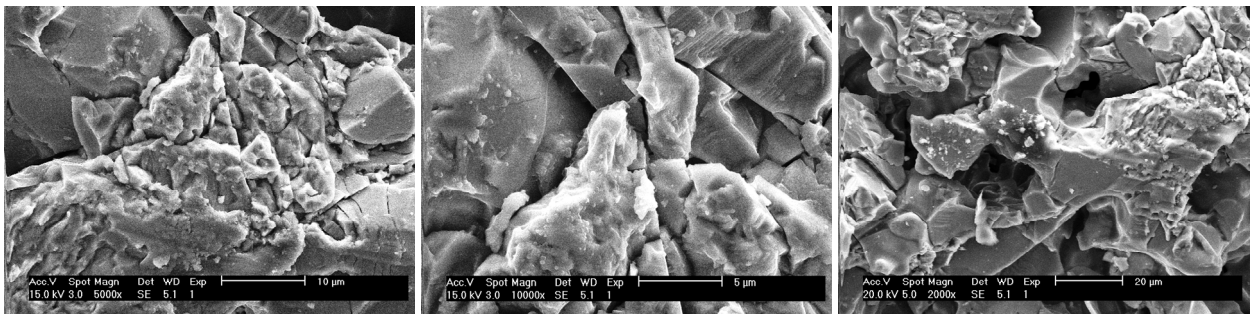


Figure II-23 : Image MEB de l'hématite de la boulette de départ (CVRD-BF).

Après réduction à 600°C ou à 700°C, on peut juger retrouver la forme générale des grains initiaux d'hématite mais la surface des faces, devenue microporeuse, est très différente. Après réduction à des températures de 800°C et plus, la structure finale du type « éponge » est profondément différente de la structure initiale, à toutes les échelles. Nous reviendrons plus loin sur les scénarios d'évolution morphologique.

Dans le but de vérifier si, outre la différence dans le réseau atomique, la transformation Fe-α à Fe-γ pouvait aussi changer la morphologie du fer final formé, nous avons analysé au MEB plusieurs boulettes après réduction complète par H_2 pur à 900°C et à 950°C (Figures II-24 et II-25, respectivement). Hormis la température, toutes les autres conditions expérimentales étaient identiques.

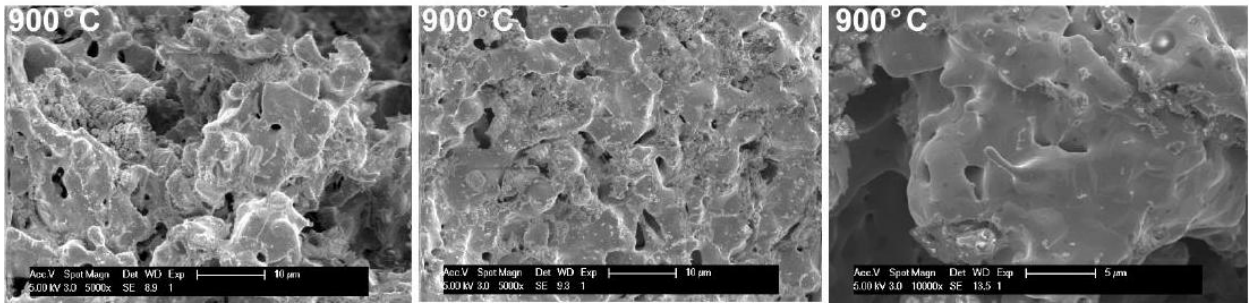


Figure II-24 : Images MEB du fer obtenu par la réduction de boulettes CVRD-DR par H_2, à 900°C (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.) (Détecteur SE).

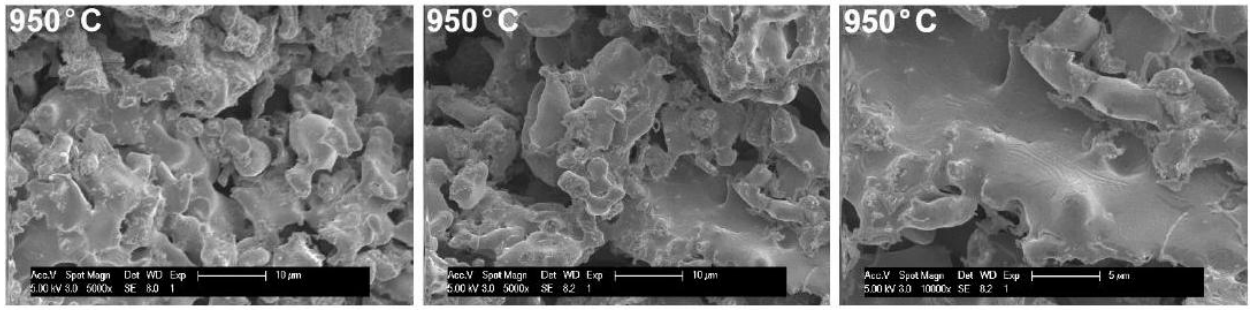


Figure II-25 **:** Images MEB du fer obtenu par la réduction de boulettes CVRD-DR par H_2, à 950°C (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.) (Détecteur SE).

Quand on compare les images des Figures II-24 et II-25, on ne voit aucune différence significative qui pourrait justifier le ralentissement observé dans la vitesse globale à la fin de la réaction à 950°C. Sur chacune des figures, on peut observer deux zones de morphologies différentes :

- **Zone 1** (Figures II-24 et II-25, à droite): une région lisse, dense et plutôt plate, avec un espace intergranulaire important, des gros grains et des pores isolés et peu nombreux. Nous avons aussi observé la présence de trichites (ou « *whiskers* ») (Figure II-24, **à droite**), dans de rares échantillons. Nous reviendrons sur les whiskers dans le chapitre consacré au phénomène de collage.
- **Zone 2** (Figures II-24 et II-25, à gauche et au centre): une région de structure type éponge, moins organisée, avec des grains plus petits mais aussi denses.

Une légère différence apparaît pourtant : il semble que dans le fer obtenu à 900°C, les grains sont plus poreux et les pores plus nombreux et petits, tandis que, dans le fer formé à 950°C, on observe beaucoup de grains denses, sans aucun pore. Néanmoins, cela pourrait ne résulter que de l'effet de la température sur la morphologie du fer discuté précédemment.

Pour essayer de minimiser l'effet de la température sur la morphologie et mettre mieux en évidence de possibles effets de la transformation Fe-α à Fe-γ, nous avons comparé les images MEB du fer formé à 900°C et à 925°C (Figure II-26). Rappelons cependant qu'on observe dans tous les cas du Fe-α, même si, pour les essais à 925 et 950°C, celui-ci s'est produit après refroidissement post-réduction du Fe-γ. Cependant, dans les images, on ne voit aucun signe de cette transformation. Cela nous amène à penser que le ralentissement de la réaction à 950°C n'est pas lié à la morphologie du fer mais à sa structure au niveau atomique, c'est-à-dire, à la diffusion des atomes d'oxygène à travers le réseau CC des atomes de Fe-α et à travers le réseau CFC, plus dense, des atomes de Fe-γ.

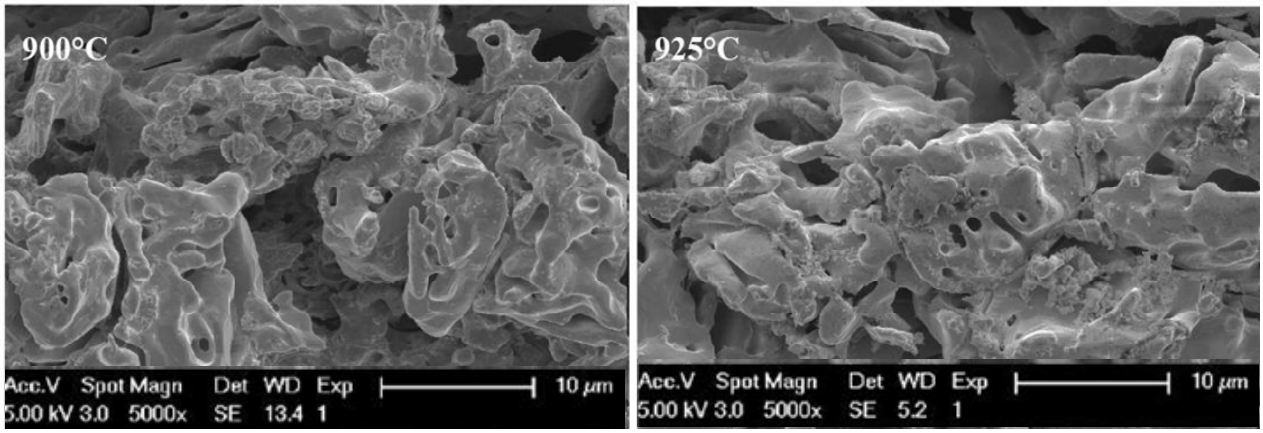


Figure II-26 : Images MEB du fer obtenu par la réduction de boulettes CVRD-DR par H_2 (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.) (Détecteur SE). Réduction à 900°C **(gauche)** ; Réduction à 925°C **(droite)**.

Nous avons aussi étudié la morphologie du fer final obtenu à différentes températures de réduction par tomographie. Les analyses ont été réalisées par Jean-Marie Hiver, de l'Institut Jean Lamour. La tomographie est une technique qui consiste à reconstruire le volume d'un objet à partir d'une série de mesures effectuées par tranche depuis l'extérieur de cet objet. Le principe c'est de diviser l'échantillon en fines lamelles et de remonter à son volume à partir des photos de chaque lamelle. Le résultat est une reconstruction de certaines propriétés de l'intérieur de l'objet selon le type d'information que fournissent les capteurs. Dans le cas des boulettes réduites, on arrive à distinguer certains éléments (fer et quelques impuretés) et les pores par différence de contraste.

La Figure II-27 montre quelques images obtenues par tomographie de boulettes réduites par H_2 pur à 700°C, 950°C, 1100°C et 1200°C, ainsi que de l'hématite de départ. Contrairement au MEB, les images de tomographie nous donne une vision plutôt macroscopique de la morphologie de l'échantillon, sans nous montrer de détail sur la forme et la structure des grains mais, plutôt, celles des pores et de la structure poreuse. Les pores correspondent aux zones noires, tandis que presque la totalité massive de l'échantillon, composée de fer métallique, apparaît en gris. Certaines impuretés apparaissent avec différentes tonalités de gris et peuvent, donc, être distinguées. Curieusement, outre une légère différence de contraste entre l'hématite de départ (plus claire) et le fer (plus sombre), la tomographie ne nous permet pas de voir une grande différence entre la morphologie du fer final par rapport à l'hématite de départ. Concernant l'influence de la température sur la morphologie du fer final, la tomographie confirme l'effet montré par les images MEB (Figure II-21). On voit l'apparition de gros pores dans le fer formé à haute température, avec la formation de fissures relativement grandes surtout dans le fer obtenu à 1100°C et 1200°C.

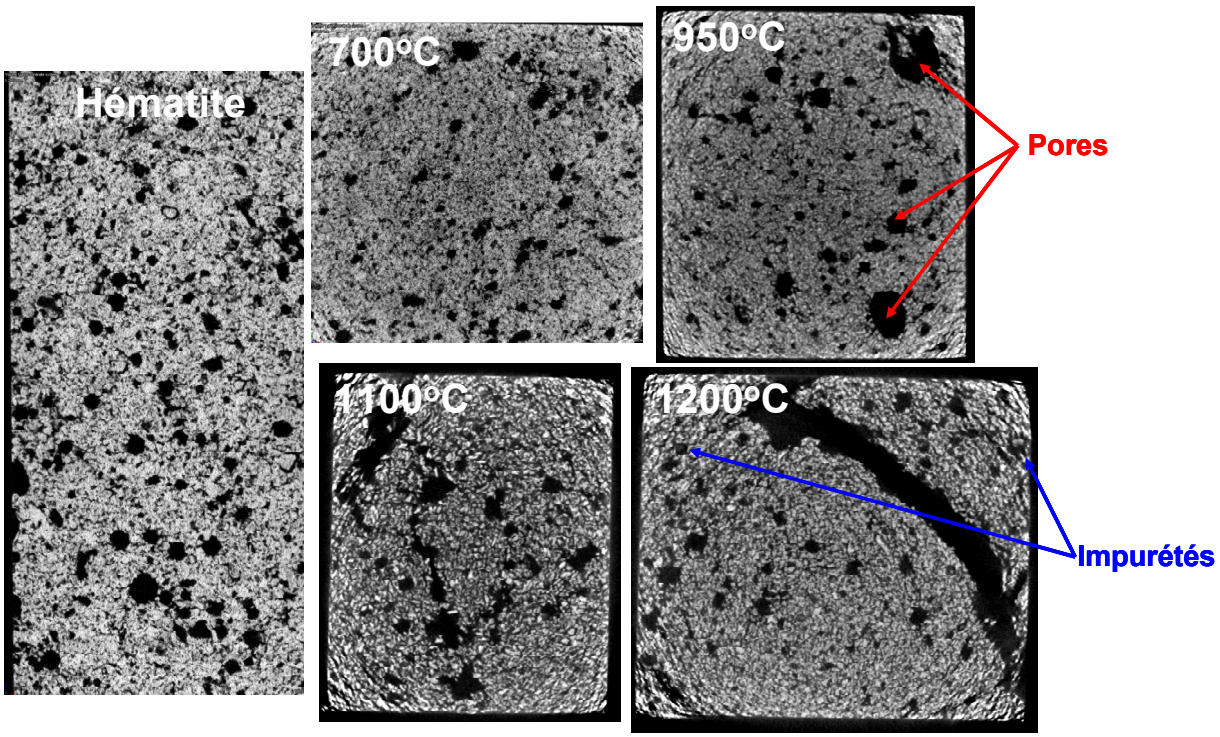


Figure II-27 : Images obtenues par tomographie de l'hématite de départ (boulette CVRD-DR) et de boulettes réduites par H_2 pur à différentes températures (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.)

II.12 Première détermination du régime de contrôle de la réduction des boulettes par H_2.

Les courbes cinétiques expérimentales peuvent être exploitées pour déterminer une énergie d'activation apparente de la transformation. Cette énergie d'activation est susceptible de changer avec le degré de réduction (puisqu'en fait plusieurs réactions *hématite* → *magnétite* → *wüstite* → *fer* interviennent successivement) et elle n'est qu'apparente puisqu'elle n'est pas associée à un processus physico-chimique unique bien identifié. En régime mixte, elle reflète la contribution de plusieurs processus.

À partir des vitesses expérimentales $\frac{dX}{dt}$ relevées à différentes températures et à différentes degrés d'avancement, nous avons construit les diagrammes d'Arrhenius de la Figure II-28. La Figure II-28-(a) suggère que, pour des conversions inférieures à 60%, le ou les mécanismes qui contrôlent la réaction ne changent pas, ou, du moins, changent très progressivement, entre 600°C et 1200°C puisque l'énergie d'activation apparente (E_a) reste du même ordre de grandeur, augmentant cependant de 25 kJ/mol à X = 5% à 42 kJ/mol à X = 60%). En revanche, à des conversions plus élevées (X > 60%), il semble que les mécanismes qui contrôlent la réduction ne sont pas les mêmes aux températures inférieures et supérieures à 950°C, où on observe une discontinuité dans les courbes. Les valeurs d'E_a deviennent beaucoup plus grandes aux températures supérieures à 950°C (Figure II-28-b). De plus, l'énergie d'activation augmente avec la conversion, mais d'une façon plus significative à T > 950°C. Les valeurs de Ea ont été estimées à partir de régressions linéaires avec des coefficients de corrélation (R^2) supérieurs à 94 %.

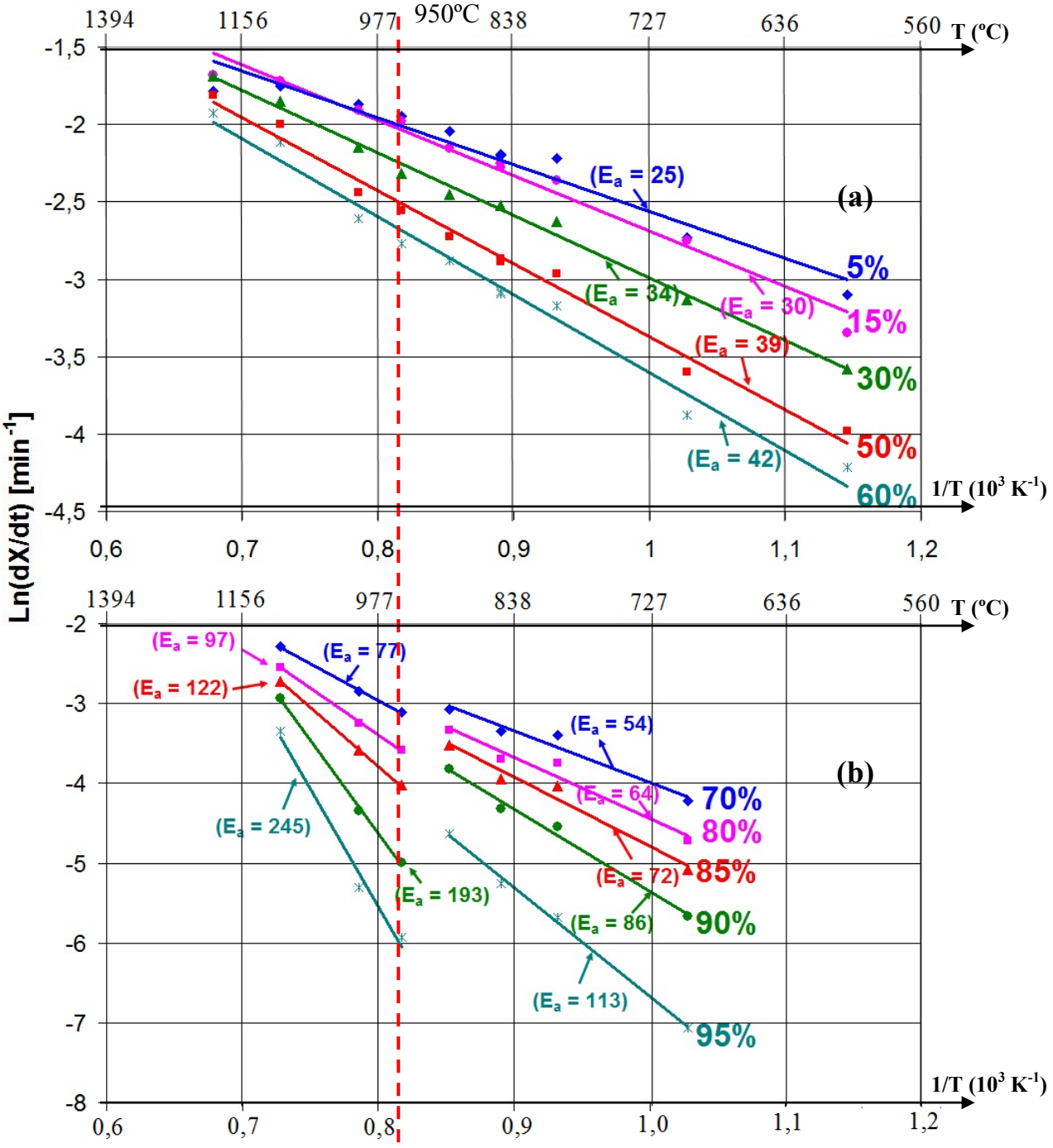


Figure II-28 **:** Diagramme Arrhenius représentant la réduction des boulettes LKAB-KPRS par H_2, à différentes températures et conversions (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.) : **(a)** X < 60% ; **(b)** X > 60%. (E_a en kJ/mol).

Dans ses expériences de réduction de petites boulettes industrielles par H_2, Pescott [51] a observé un comportement similaire (Figure II-29). À des faibles températures (entre 300°C et 510°C), il a trouvé des valeurs d'E_a comprises entre 60 et 80 kJ/mol (14 à 19 kcal/mol), qui seraient typiques d'un processus contrôlé par réaction chimique. Il rapporte aussi que, à ces températures, le fer final formé est très poreux. À des températures plus élevées (> 510°C) et à des conversions inférieures à 30%, l'auteur suggère, selon les valeurs d'E_a trouvées (entre 25 et 35 kJ/mol), que le processus est contrôlé par la diffusion des gaz à travers les pores de la boulette. Enfin, pour des réactions de réduction entre 640°C et 900°C et aux hautes conversions, Pescott [51] a considéré que la valeur de 185 kJ/mol trouvée (environ

44 kcal/mol) était typique d'une diffusion en phase solide des atomes d'oxygène à travers une couche de Fe-α dense. Quoiqu'il ne l'ait pas mentionné dans son travail, il semble que l'énergie d'activation d'environ 450 kJ/mol (107 kcal/mol) trouvée tout à la fin de la réaction (X > 95%) pour des températures supérieures à 980°C puisse correspondre à un processus limité par la diffusion des atomes d'oxygène dans le Fe-γ, où on pourrait attendre des valeurs de E_a très élevées.

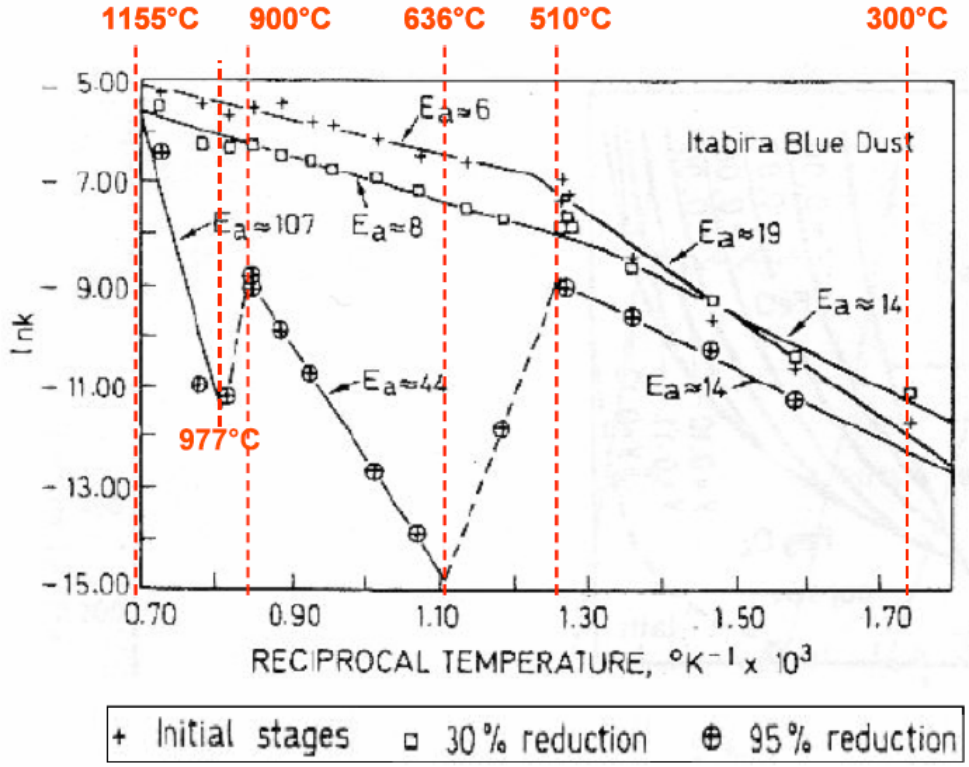


Figure II-29 : Diagramme Arrhenius représentant la réduction par H_2, à différentes températures, de boulettes *Itabira Blue Dust* ($m_p \approx 318 – 512$ mg) (E_a en kcal/mol) [51].

Si l'on compare les énergies d'activation apparentes trouvées à partir de nos données expérimentales à celles de Pescott [51], on voit que les valeurs sont très proches (Tableau II-4). Il n'y a qu'en fin de réduction que nos valeurs sont plus faibles que celles de Pescott [51], surtout aux plus hautes températures.

Tableau II-4: Energies d'activation (E_a, en kJ/mol) de la réduction du minerai de fer par H_2, à différentes températures et degrés d'avancement de la réaction.

X (%)	**CE TRAVAIL**		PESCOTT [51]	
	E_a (kJ/mol)	**T (°C)**	**E_a (kJ/mol)**	**T (°C)**
< 30%	25 à 30	600°C – 1200°C	25	510°C – 1155°C
30%	34	600°C – 1200°C	34	510°C – 1155°C
95%	113	700°C – 900°C	184	636°C – 900°C
	245	950°C – 1100°C	448	977°C – 1155°C

Les énergies d'activation (E_a) trouvées à partir des diagrammes d'Arrhenius (Figure II-28 et Tableau II-4) suggèrent que la réduction par H_2 de boulettes industrielles d'hématite semble être contrôlée, à des faibles conversions, par un régime mixte de diffusion en phase gazeuse à travers les pores et aussi par les réactions chimiques. Ensuite, l'augmentation de E_a à des conversions élevées pourrait être attribuée à une contribution croissante des mécanismes de diffusion, surtout en phase solide des atomes d'oxygène à travers le fer dense sur la vitesse

globale de la réduction, puisque les observations au MEB ont montré que plus la température de réduction était élevée, plus les grains du fer étaient gros et denses.

Pour évaluer l'influence de la diffusion gazeuse dans les pores intergranulaires, donc à travers la boulette, il est intéressant d'examiner l'effet de la taille de celle-ci. En effet, en régime diffusionnel pur, le temps de réaction est (comme nous le montrerons plus loin) proportionnel au carré du diamètre de la boulette (d_p^2), alors qu'il est proportionnel à d_p en régime contrôlé par le transfert externe, et proportionnel à d_p ou d_{grain} (diamètre des grains) en régime chimique, selon que la boulette est dense (d_p) ou poreuse et faite de grains denses (d_{grain}).

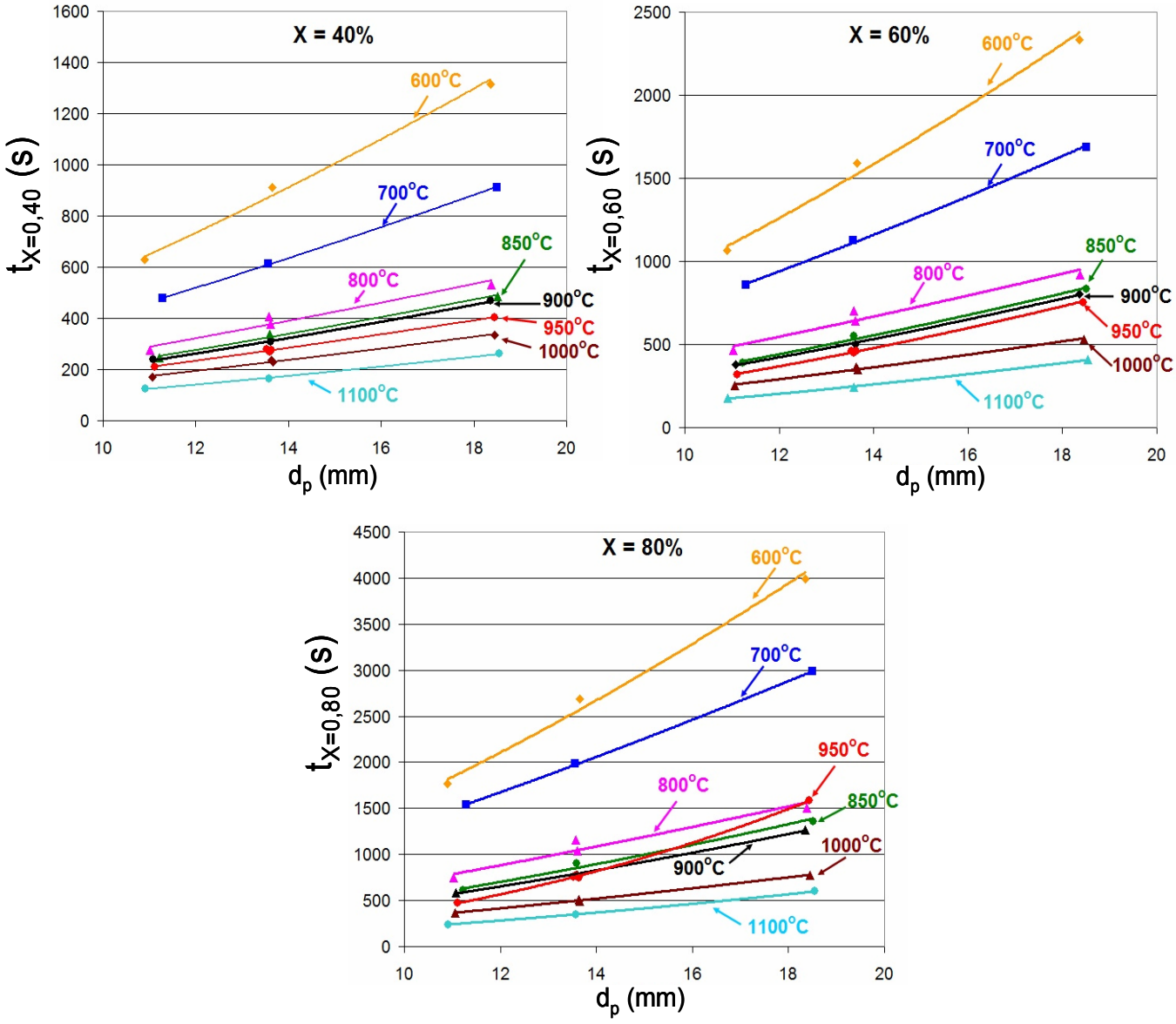


Figure II-30 **:** Détermination du type de régime de contrôle pour la réduction de boulettes CVRD-DR par H_2, à différentes températures et différents degrés d'avancement de la réaction (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

Nous avons donc, à partir des courbes de réduction de boulettes de différentes tailles (Figure II-13), tracé le graphe t_X (temps nécessaire pour atteindre une conversion X, avec X = *0,40*, *0,60* et *0,80*) en fonction de d_p (Figure II-30). Les courbes figurant sur le graphe sont les

meilleures régressions $t_X = A.d_p^B$ et les valeurs obtenues pour *B* sont données sur le Tableau II-5.

Tableau II-5: Détermination du type de régime de contrôle pour la réduction de boulettes CVRD-DR par H_2, à différentes températures et différents degrés d'avancement de la réaction Valeurs du coefficient « B ».

	$t_X = A.(d_p)^B$		
T (°C)	**X = 0,40**	**X = 0,60**	**X = 0,80**
	Valeurs du coefficient B		
600	1,404	1,492	1,545
700	1,307	1,363	1,338
800	1,251	1,298	1,343
850	1,329	1,489	1,574
900	1,345	1,496	1,545
950	1,274	1,685	2,389
1000	1,290	1,423	1,465
1100	1,418	1,593	1,717

Dans la plupart des conditions, les valeurs du coefficient *B* se trouvent comprises entre 1,3 et 1,7 et augmentent légèrement avec l'avancement de la réaction. Ces valeurs indiquent, à défaut d'un régime purement diffusionnel, une forte contribution de la résistance diffusionnelle du transport dans les gaz des pores. À 950°C et en fin de réaction, la valeur de *B* (2,4) est nettement supérieure aux autres, ce qui confirme le caractère particulier de la fin de la réaction à cette température.

II.13 Essais interrompus

Afin de mieux comprendre le déroulement de la transformation globale *hématite* → *fer*, une série d'essais interrompus a été réalisée à 900°C. Lors de ces expériences, l'alimentation en hydrogène a été coupée à différents instants avant la fin de la réduction, de manière à obtenir des échantillons à différents stades de la transformation que l'on puisse caractériser ensuite. La Figure II-31 illustre l'évolution de la conversion pour chacun des essais interrompus réalisés. Les traits verticaux signalent la fermeture de l'alimentation en hydrogène. Pour chaque courbe, la réaction continue un certain temps après la coupure. Cela correspond au temps nécessaire à l'évacuation par le flux d'hélium de l'hydrogène accumulé dans le four.

Les échantillons partiellement réduits ont été caractérisés au MEB et aussi analysés par spectrométrie Mössbauer, afin de quantifier la présence de fer et des oxydes à chaque étape de la transformation.

La Figure II-32 est une photo d'une boulette partiellement réduite obtenue à partir d'un des essais interrompus et coupée en deux. On arrive à identifier sur la section médiane deux zones distinctes: une couronne externe plus claire, probablement composée en grande partie de fer, et une zone interne, de couleur grise plus foncée, qui contient les différents oxydes de fer. Le fer doit donc se former d'abord à la surface de la boulette tandis que le cœur est encore composé d'oxydes. Ce comportement confirme que la diffusion des gaz à l'échelle de la boulette est l'un des processus qui limitent la réaction.

Suite à ces observations, on a réalisé, pour chaque boulette partiellement réduite, deux prélèvements, l'un en périphérie et l'autre au cœur, pour les analyser au spectromètre Mössbauer et confirmer l'inhomogénéité radiale. Les résultats des analyses sont donnés dans le Tableau II-6. Les pourcentages représentent les fractions molaires de chaque phase.

D'une manière générale, la succession des différentes réactions apparaît clairement, ainsi que le contraste entre la périphérie et le cœur des boulettes. On voit que, au bout de 3 minutes de réaction, l'hématite n'est plus présente et qu'il ne reste qu'environ 14% de magnétite à l'intérieur de l'échantillon. La transformation de la wüstite en fer semble être la réaction la plus lente. Si l'on compare la composition de la périphérie et du cœur de l'échantillon, on voit qu'un fort gradient de concentration est présent jusqu'à la fin de la réaction. A presque 88% de conversion, la partie externe de la boulette est presque totalement convertie en fer, tandis que le cœur de l'échantillon possède encore 44% de wüstite qui doit se transformer. Dans leur travail sur la modélisation d'un four à lit coulant pour la production de UF_4, Dussoubs et coll. [54] ont considéré, sur la base de résultats expérimentaux, que les deux réactions de réduction $UO_3 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_2$ étaient successives, c'est-à-dire que la deuxième réaction ($U_3O_8 \rightarrow UO_2$) ne commençait qu'après la fin de la première ($UO_3 \rightarrow U_3O_8$). Dans notre cas, les résultats des analyses Mössbauer des échantillons partiellement réduits montrent bien le chevauchement des réactions et l'impossibilité de décrire l'ensemble comme une simple suite de réactions qui ne commencent que lorsque la précédente est terminée.

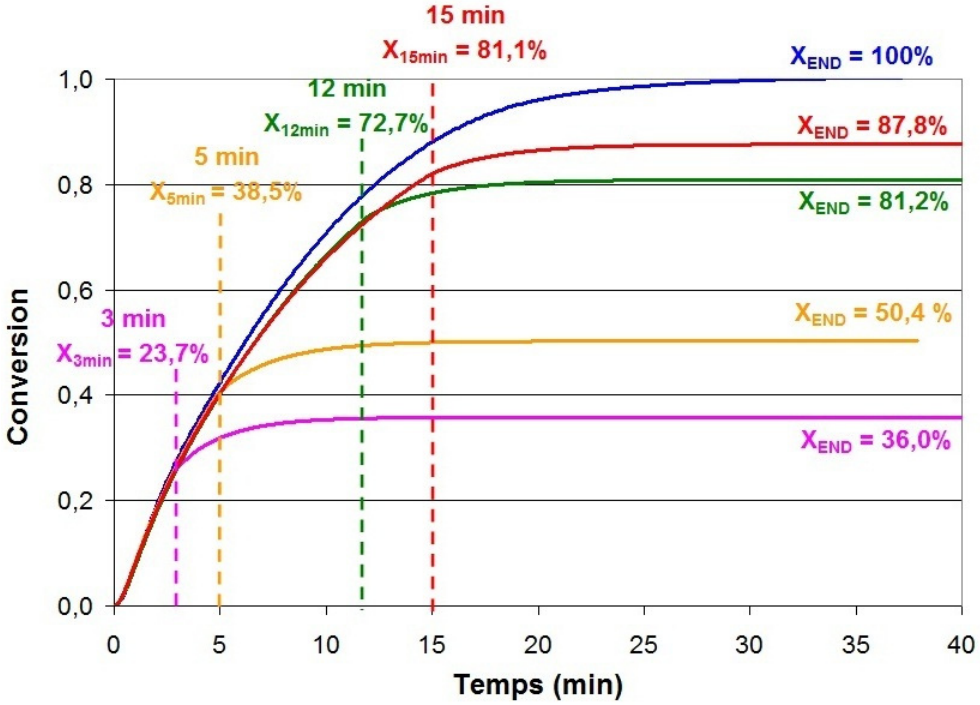


Figure II-31 : Courbes des réductions interrompues à 900°C : boulettes CVRD-DR partiellement réduites par H_2 (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

Figure II-32 : Image d'une boulette CVRD-DR, partiellement réduite, obtenue à partir d'un essai de réduction par H_2, à 900°C, interrompu après 12 minutes de réaction (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.)

Pour étudier l'évolution morphologique au cours de la réduction, on a aussi observé au MEB les boulettes partiellement réduites. Au préalable, les échantillons ont été enrobés dans une résine du type époxy. Cette résine, mélangée avec un durcissant, pénètre assez bien à travers les pores de la boulette, sans avoir besoin d'une imprégnation sous vide. Une fois l'échantillon placé à l'intérieur d'un moule plastique cylindrique, le mélange résine/durcissant (7/1 en proportions massiques) est coulé sur la boulette jusqu'à la couvrir complètement. On laisse l'ensemble 48 heures sous une hotte pour que le mélange résine/durcissant puisse bien pénétrer à travers les pores et durcir. Ensuite, l'échantillon enrobé est coupé en son milieu à l'aide d'une microtronçonneuse. La surface à analyser est enfin polie au micromètre près, à l'aide de disques de polissage et de pâtes diamantées. Le but de l'enrobage est de conserver la structure poreuse lors de la coupe de l'échantillon en deux moitiés.

Tableau II-6 : Résultats des analyses Mössbauer : fractions molaires du fer et des différents oxydes de fer à l'extérieur et à l'intérieur de boulettes partiellement réduites par H_2, à 900°C (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

Conversion	Zone	Temps (min)	T (°C)	Fe_2O_3	Fe_3O_4	$Fe_{0,95}O$	Fe
36,0%	EXT	3	900	0,0%	0,0%	84,0%	16,0%
	INT	3	900	0,0%	14,0%	78,0%	8,0%
50,4%	EXT	5	900	0,0%	0,0%	47,0%	53,0%
	INT	5	900	0,0%	0,0%	95,0%	5,0%
81,2%	EXT	12	900	0,0%	0,0%	13,0%	87,0%
	INT	12	900	0,0%	3,0%	55,0%	42,0%
87,8%	EXT	15	900	0,0%	0,0%	4,5%	95,5%
	INT	15	900	0,0%	0,0%	44,0%	56,0%

Quelques images MEB de boulettes partiellement réduites (jusqu'à 65 et 81% de conversion), enrobées et polies sont montrées sur la Figure II-33. Les photos du haut sont des images prises avec le détecteur d'électrons secondaires (SE) et avec un grossissement de 12000x, 10000x et 5000x (de gauche à droite). Les photos du bas sont les images BSE correspondantes. Sur les images SE, on identifie une zone plus claire et brillante, qui correspond à la résine et donc aux pores. Certains pores, les plus fins, n'ont pas été remplis de résine et ils apparaissent en noir. Les pores, remplis ou non, apparaissent en noir sur les images BSE. Sur les images SE, on peut distinguer des zones grises de différentes tonalités. Les images BSE correspondantes montrent que ces zones sont composées de fer (zones gris plus clair) ou d'oxydes de fer (zones gris foncé). Selon le principe du BSE (contraste de numéro atomique), on doit observer *fer* < *wüstite* < *magnétite* < *hématite* du gris clair au gris foncé. En pratique, on distingue bien le fer de ses oxydes et, dans certains cas, la wüstite de la magnétite. L'hématite ne se distingue pas de la magnétite mais, compte-tenu des analyses Mössbauer, elle ne doit pas apparaître sur ces photos.

Les images de la Figure II-33 révèlent en outre que, à l'échelle des grains aussi, la réduction progresse de manière topochimique (interface nette entre les phases). Le fer se forme d'abord à l'extérieur des grains et enveloppe des noyaux d'oxydes encore présents au centre des grains. Comme la couche de fer apparaît dense (du moins à cette température), la réaction ne peut progresser à l'échelle des grains que par diffusion en phase solide.

La Figure II-34 compare les images BSE des régions externe (à droite) et interne (à gauche) de la boulette. On note que le fer (zones plus claires) est bien plus présent dans la partie externe de la boulette. Cela confirme les observations macroscopiques (Figure II-32) et les analyses Mössbauer (Tableau II-6).

Deux autres remarques relatives à la morphologie peuvent être faites à partir des images des Figures II-33 et II-34. La première concerne la taille des grains : ceux-ci apparaissent bien plus petits (5 – 10 μm) et fragmentés que les grains initiaux d'hématite.

Nous les dénommerons par la suite « *cristallites* » comme Wagner [1], pour les distinguer des grains initiaux. La division des grains en cristallites a vraisemblablement lieu, comme l'avait montré Wagner, au stade de la wüstite puisque c'est majoritairement cet oxyde (compte-tenu des analyses Mössbauer) que l'on observe sur les images. La seconde remarque concerne l'évolution morphologique entre wüstite et fer. À cette température et à ces degrés d'avancement, il y a peu de différence de forme entre les cristallites, qu'ils soient d'oxyde (Figure II-34, gauche) ou d'oxyde et fer. Ceci, ainsi que la présence de noyaux dont la forme est l'image contractée de la cristallite, suggère que, passé l'étape de germination, la croissance du fer à partir de la wüstite doit se faire pour l'essentiel vers l'intérieur des cristallites (schéma du cœur rétrécissant) à cette température. On note cependant la présence de sortes de ponts de fer qui joignent entre elles les cristallites et qui ne sont pas visibles entre les cristallites d'oxydes sans fer.

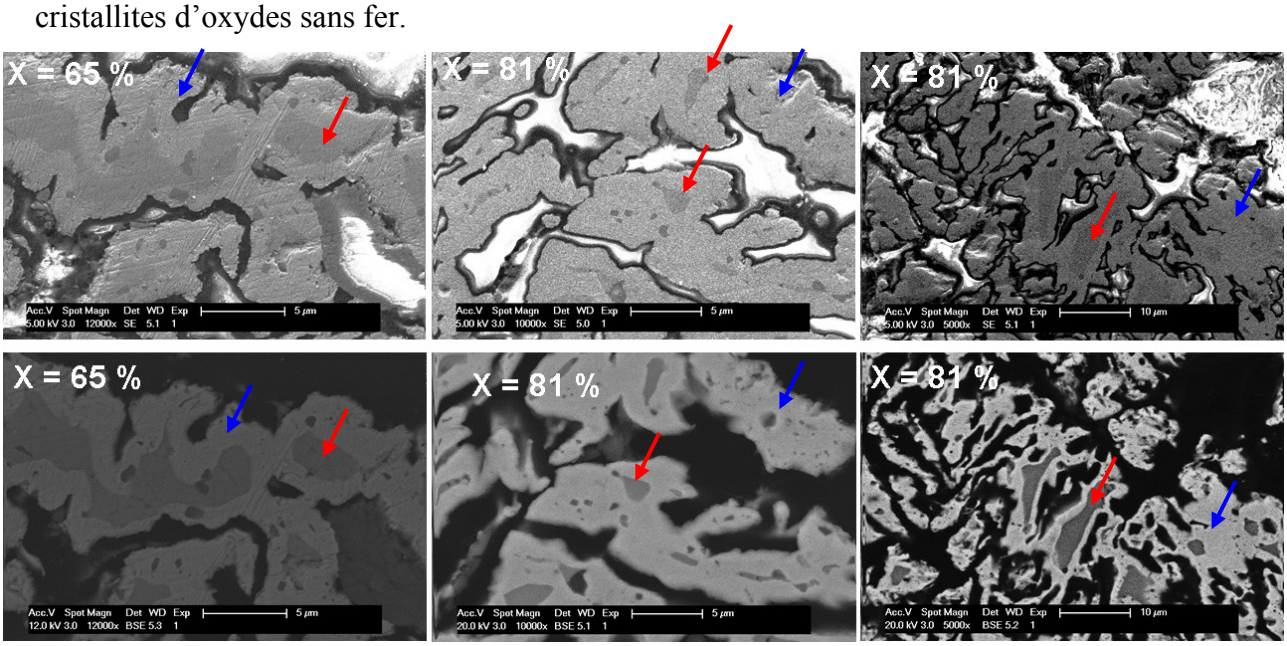


Figure II-33 : Images MEB de boulettes CVRD-DR partiellement réduites (X = 87,8%) par H_2 à 900°C, enrobées par une résine du type époxy, coupée en deux et polie. Les flèches indiquent la nature probable des phases.

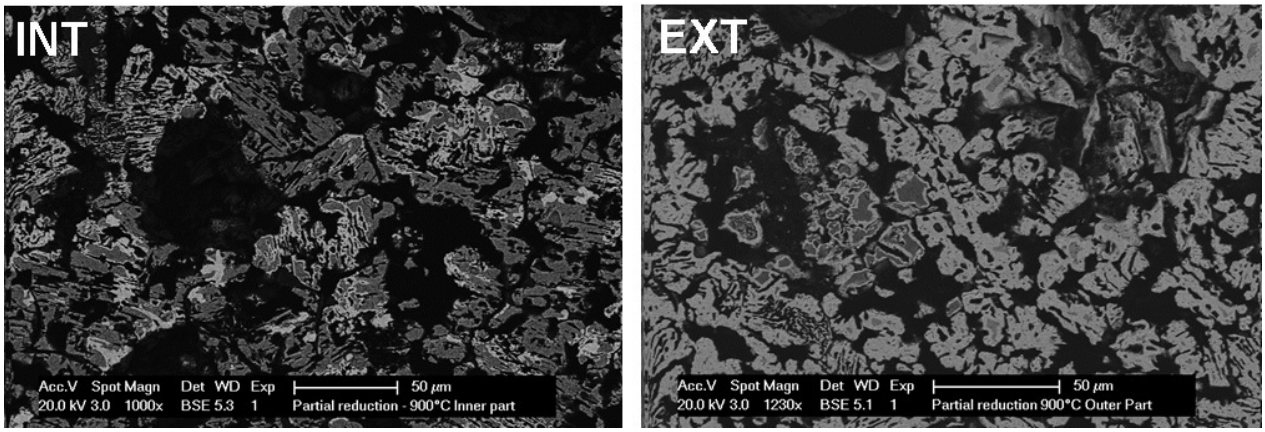


Figure II-34 **:** Images MEB de boulettes CVRD-DR partiellement réduites (X = 87,8%) par H_2 à 900°C, enrobées par une résine du type époxy, coupée en deux et polie . Gauche : cœur de la boulette. Droite : zone plus périphérique de la boulette.

Les microstructures des images II-33 et II-34 sont très voisines de celles obtenues par Grandsen [55](Figure II-35). Pour ces auteurs, aux températures supérieures à 710°C, le fer

germe initialement vers l'extérieur puis la réaction se poursuit de manière topochimique vers l'intérieur.

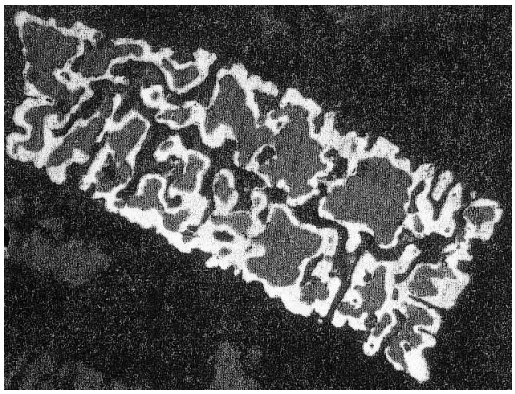


Figure II-35 **:** Évolution topochimique de la réaction [55]

II.14 Effet de la composition du gaz réducteur sur la cinétique de réduction

Pour évaluer l'influence de la composition du gaz réducteur sur la cinétique de réduction du minerai de fer, des boulettes CVRD-DR de même masse (≈ 4.7 g) ont été réduites, à différentes températures, par 3 compositions différentes de gaz réducteur (% vol.) :

- **Gaz 1** : 60% H_2 pur + 40 % inerte (He) (Figure II-9, gauche)
- **Gaz 2** : 60% CO pur + 40 % inerte (He) (Figure II-36, gauche)
- **Gaz 3** : 60% Mélange ULCORED + 40 % inerte (He) (Figure II-36, droite)

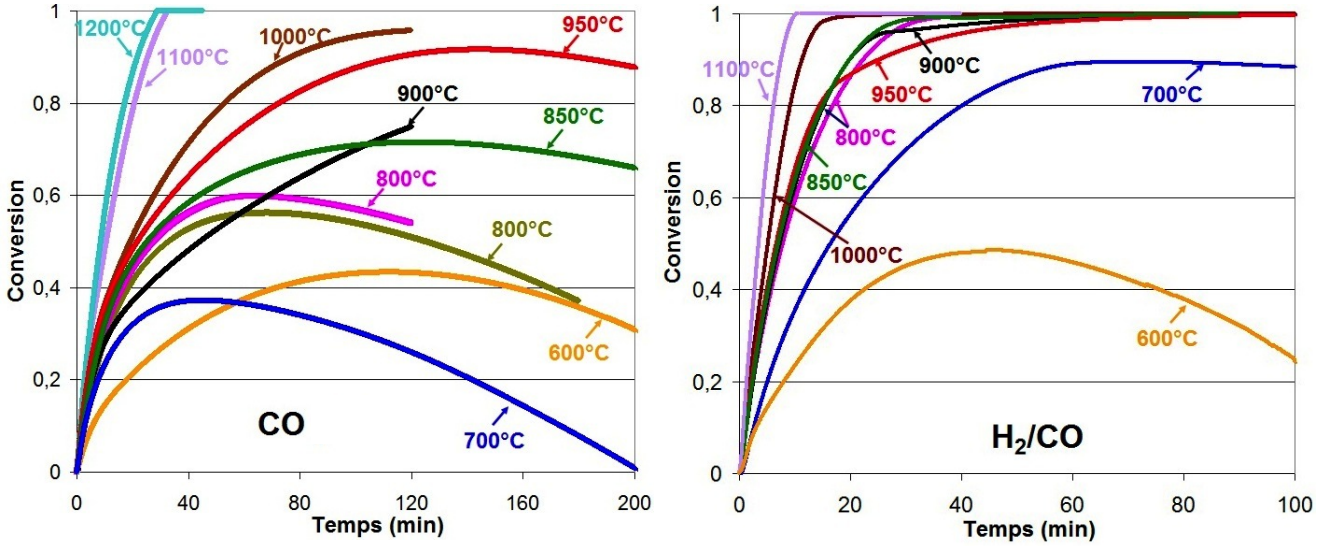


Figure II-36 **:** Courbes de réduction de boulettes CVRD-DR (m_p ≈ 4.7 g) par CO **(gauche)** et par le mélange gazeux ULCORED **(droite)**, à différentes températures (2 L/min de débit gazeux Gaz réducteur/He 60/40 % vol.).

Le gaz désigné ici comme ULCORED est un mélange gazeux dont la composition (84,3% H_2 ; 13,4% CO ; 0,6%CO_2 ; 1,7% N_2) a été déterminée dans le projet ULCOS lors de l'étude d'un nouveau procédé de réduction directe, appelé ULCORED, destiné à minimiser les coûts ainsi que les émissions de CO_2. Ce procédé est caractérisé par le remplacement de l'air par l'oxygène et l'utilisation d'un réacteur d'oxydation partielle (POX) à la place du reformeur. Une autre particularité du procédé ULCORED est l'utilisation de « *shifters* » pour convertir CO en CO_2 et H_2 après la réduction du minerai et avant la capture et le stockage du

CO_2 produit. Par rapport aux procédés conventionnels de réduction directe actuels, le gaz réducteur dans ULCORED est plus riche en H_2. Dans le cadre d'ULCOS, nous avons donc voulu comparer la cinétique de réduction du minerai de fer par le mélange ULCORED avec la réduction par H_2 et CO purs.

Les Figures II-9 et II-36 montrent que, en général, indépendamment du gaz réducteur (H_2, CO ou H_2/CO), la transformation de l'hématite en fer s'accélère avec l'augmentation de la température. Cependant, dans le cas de la réduction par H_2 ou par le gaz ULCORED, on note le ralentissement caractéristique de la réaction à 950°C. Quand il s'agit de la réduction des boulettes par CO pur (Figure II-36-gauche), ce ralentissement semble apparaître à 900°C, où, par rapport aux courbes à 800°C et 850°C, on note que la réaction subit un ralentissement significatif vers 30% de conversion. Une explication possible à ce comportement pourrait être thermique. En effet, la réduction par CO est exothermique, alors qu'elle est endothermique avec H_2. Ainsi, avec CO, quand le gaz réducteur est à la température de 900°C, la boulette, du fait de la chaleur libérée par la réaction, pourrait être à une température plus élevée et même supérieure à celle de la transformation Fe-α à Fe-γ (912°C, selon la thermodynamique). Si c'est le cas, la wüstite formerait du Fe-γ même quand le gaz est à une température inférieure à celle de la transformation. En revanche, dans le cas de la réaction par H_2, le caractère endothermique de la réduction pourrait faire baisser la température au sein de la boulette par rapport à celle du gaz. De cette façon, il faut que le gaz soit à une température un peu supérieure à celle de la transformation Fe-α à Fe-γ pour compenser la chaleur consommé lors de la réaction et former le Fe-γ. Pour cette raison, on voit l'effet de cette transformation plus tard dans le cas de l'H_2 (à 950°C, au lieu de 900°C).

Dû à sa teneur importante en H_2, la cinétique de réduction avec le mélange ULCORED est plus proche de celle avec H_2 pur que de celle avec CO pur, y compris pour le ralentissement de la réaction à 950°C. On observe que, sauf dans le cas de la réduction à des faibles températures (600°C et 700°C), l'aspect des courbes de réduction par le mélange ULCORED est très similaire à celui des courbes obtenues avec l'H_2 pur (Figure II-9 - gauche). Aux faibles températures, les réactions parasites parallèles de Boudouard et de formation de la cémentite, qui ont lieu en présence du CO dans le gaz, sont thermodynamiquement plus favorables et provoquent un gain de masse de la boulette dû au dépôt de carbone sur la surface de l'échantillon (Figure II-37) et à l'incorporation de Fe_3C dans la boulette. C'est ce qui explique l'inversion dans les courbes à 600°C et 700°C, après 40% et 80% de conversion, respectivement. Cette inversion est encore plus significative dans le cas des réductions par CO pur (Figure II-36-gauche), où l'effet des réactions parallèles est présent de 600°C à 900°C, quoique plus marqué aux températures les plus basses. Ces réactions semblent être le plus favorable à 700°C, où le gain de masse s'avère même plus important qu'à 600°C. La Figure II-38 montre, pour chaque température, une comparaison entre les courbes de réduction obtenues avec les trois types de gaz réducteur.

Grâce aux courbes montrées sur la Figure II-38 on voit que la réduction de l'hématite par H_2 est toujours plus rapide que celle par CO pur, même aux plus hautes températures où n'interviennent plus les réactions parasites. La comparaison H_2 pur/gaz ULCORED montre que les courbes de réduction par ces deux gaz sont très similaires, sauf aux faibles températures en raison du gain de masse provoqué par les réactions parasites. Les différences les plus significatives entre ces deux cas sont à 900°C (probablement dû à la différence entre les caractères endothermique et exothermique des réactions et à la transformation Fe-α à Fe-γ, discutées précédemment) et à la toute fin de la réaction, dans les cas des autres températures, où on voit que la présence de CO, même en faible quantité, rend plus difficile où empêche l'achèvement de la transformation. Cela pourrait être attribué à la présence de quelques résidus des réactions parallèles (Fe_3C ou C) qui empêche l'accès du gaz aux sites de réaction. On note enfin qu'à 900°C la courbe de réduction par CO présente une allure linéaire, assez

particulière si on la compare avec la forme plutôt parabolique des autres courbes de réduction par CO à d'autres températures.

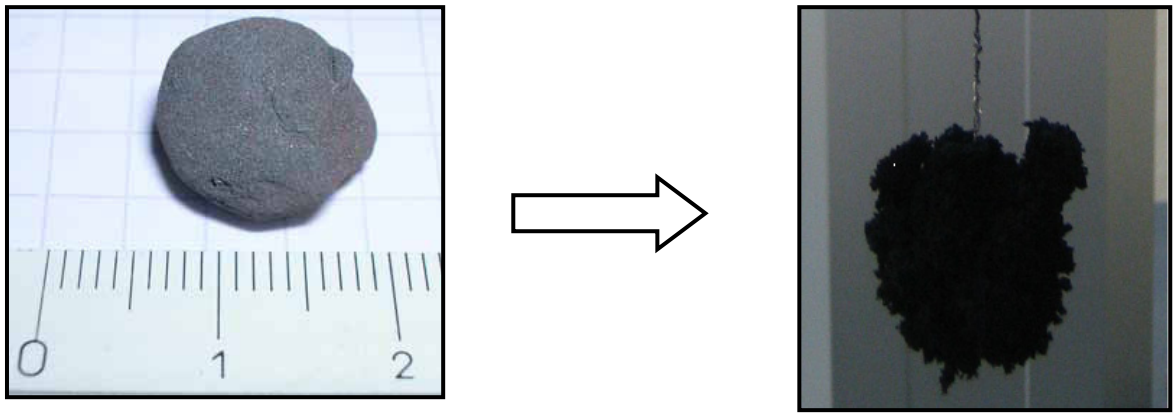


Figure II-37**: (Gauche)** : Boulette d'hématite de départ (type CVRD-DR). **(Droite)** : Dépôt de carbone important sur la surface de la boulette complètement réduite, par le mélange ULCORED, à 700°C**.**

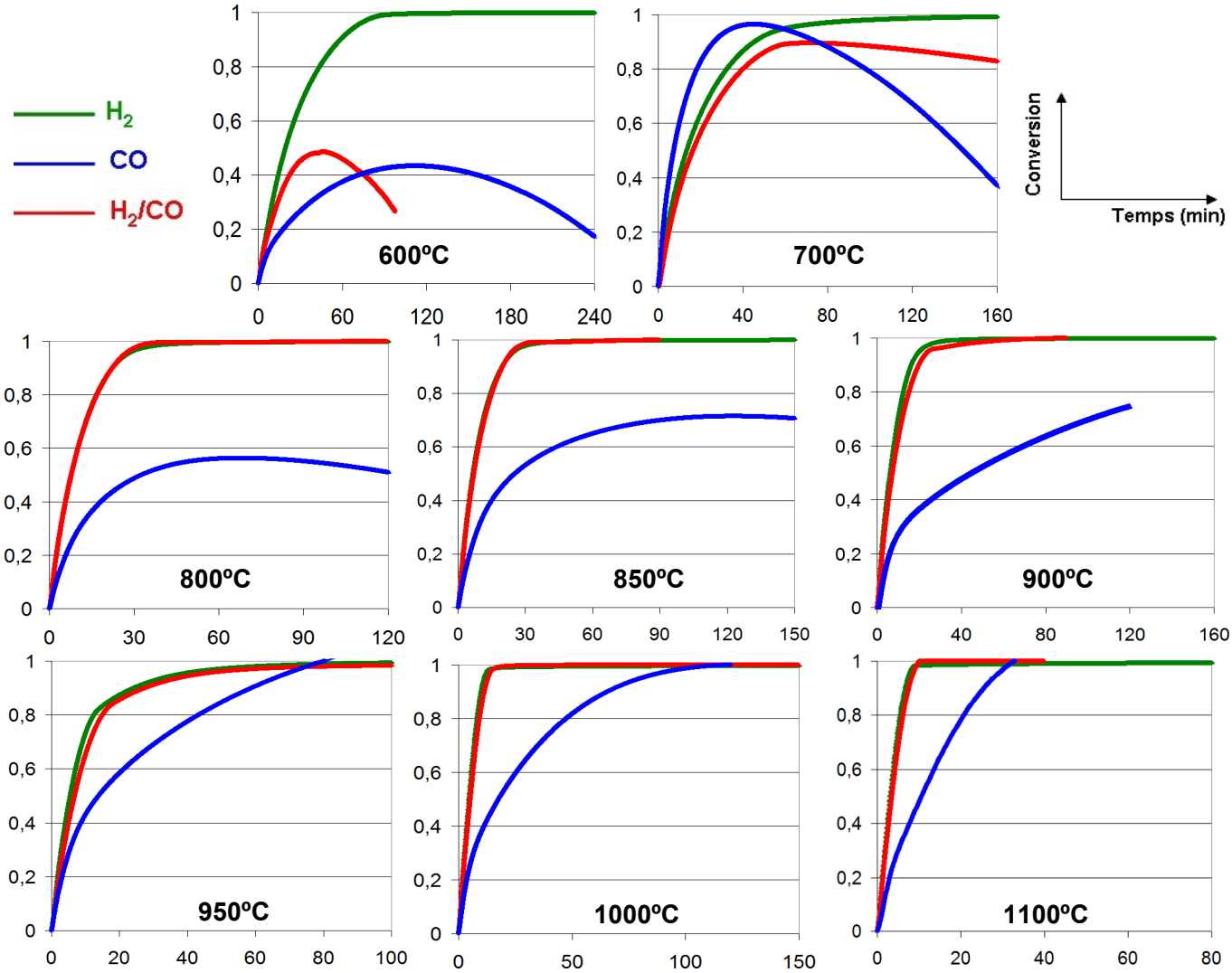


Figure II-38 **:** Influence de la composition du gaz sur la cinétique de réduction. Boulettes CVRD-DR ($m_p \approx 4,7$ g ; 2 L/min de débit gazeux Gaz réducteur/He 60/40 % vol.)

II.15 Porosité et aire spécifique des boulettes après réduction

II.15.a Distribution de la taille des pores des boulettes complètement réduites à différentes températures

Des analyses de porosimétrie au mercure ont aussi été réalisées au LRGP (ENSIC, Nancy) par K. Mozet, avec des boulettes complètement réduites par H_2. Les Figures II-39 - (a) à (c) montrent les distributions de taille des pores pour les trois types de boulettes, de même masse (≈ 3,7 g), réduites à 1000°C, où on voit que la taille des pores et la porosité globale (aire sous les courbes) ont nettement augmenté par rapport à l'hématite de départ. Les distributions, aussi bien pour les boulettes initiales que pour les boulettes réduites diffèrent naturellement d'un minerai à l'autre.

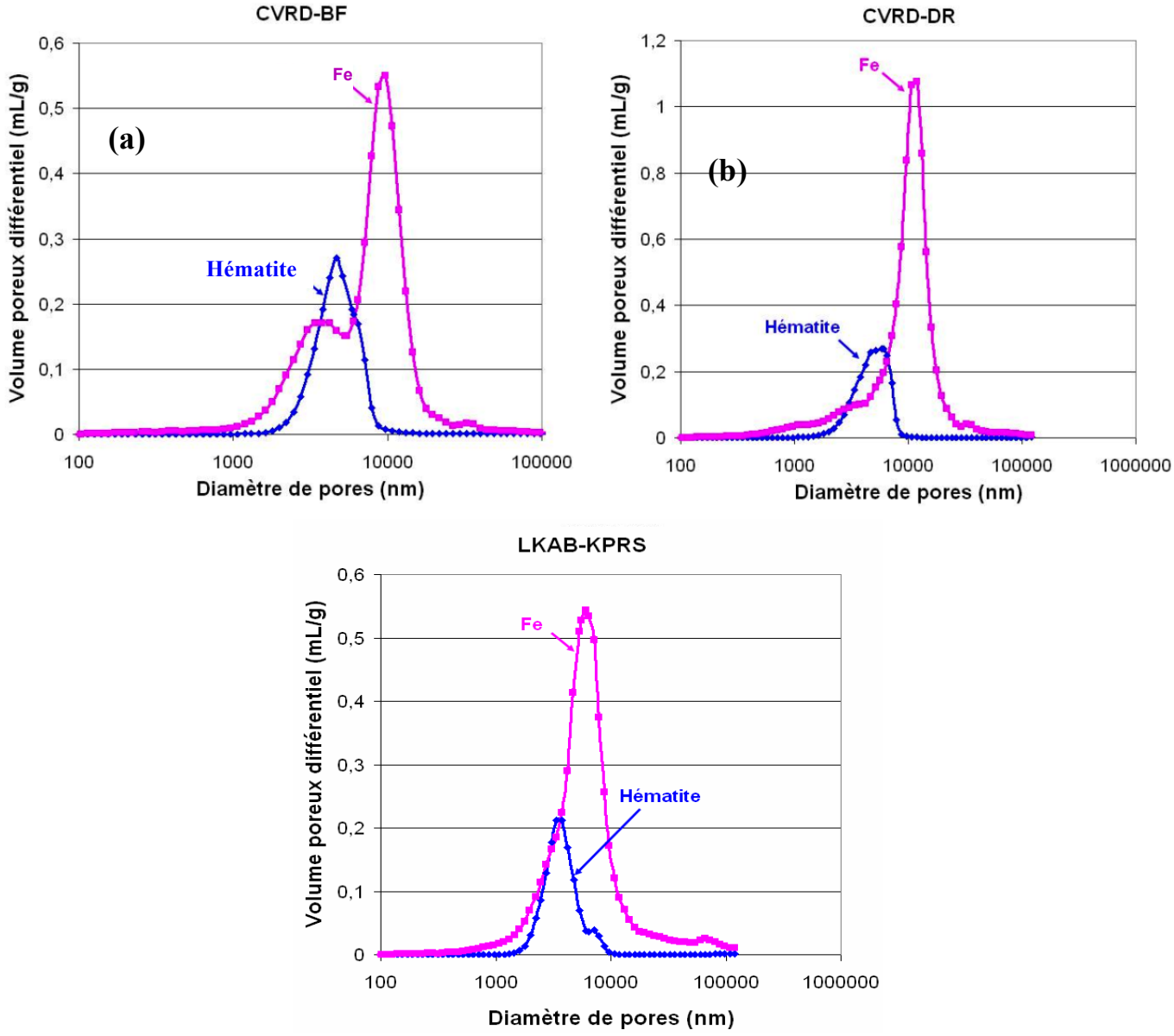


Figure II-39 **:** Distribution de taille des pores des différentes boulettes (m_p ≈ 3,7 g) réduites à 1000°C : **(a)** CVRD-BF ; **(b)** CVRD-DR ; **(c)** LKAB-KPRS.

Avant de détailler l'effet de la température, intéressons-nous à celui de la taille des boulettes sur la structure poreuse du fer final. La Figure II-40 montre la distribution de taille

des pores de trois boulettes CVRD-DR, de masses différentes, réduites par H_2 pur à 950°C. Les masses indiquées correspondent à celles de l'échantillon réduit.

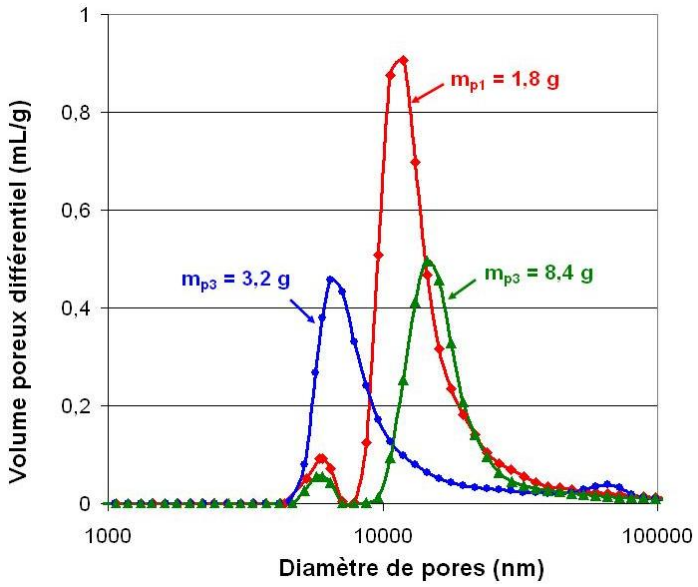


Figure II-40 **:** Distribution de taille des pores des boulettes CVRD-DR, de différentes masses, réduites à 950°C par H_2 (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

On ne voit pas une corrélation entre la taille des pores et celle de l'échantillon de départ. L'échantillon de taille intermédiaire (3,2 g) présente les pores les plus petits. Quelques différences peuvent être observées dans ces distributions mais, à partir de ces résultats, on n'arrive pas à conclure si elles sont majoritairement dues à la taille de l'échantillon ou à des variations de la structure poreuse de l'échantillon de départ.

La Figure II-41 montre cette distribution pour des boulettes LKAB-KPRS de même taille, réduites à différentes températures de 600°C à 1200°C. La première observation est que les distributions évoluent beaucoup avec la température de réduction. Globalement, le pic principal croît, en volume poreux et en diamètre moyen, avec la température.

Les pores du fer produit à 600°C et à 700°C sont plus nombreux que ceux de la boulette d'hématite et la distribution est plus large. On note principalement l'apparition de pores fins (0,7 à 2 µm) qui n'existaient pas dans l'hématite de départ. Ces pores semblent correspondre aux pores intragranulaires observés sur les images MEB (Figure II-21), tandis que les pores plus gros pourraient représenter la porosité intergranulaire. À partir de 800°C de température de réduction, ces pores fins disparaissent mais la porosité continue d'augmenter, à la fois au niveau du pic et par accroissement du nombre des gros pores (> 8 µm). Les deux courbes à 800°C correspondent à deux échantillons différents et montrent que ces mesures de porosimétrie sont relativement bien reproductibles. De 800°C à 1000°C, la distribution est monomodale avec une queue étalée du côté des gros pores. Elle devient bimodale à 1100°C et 1200°C, avec une population autour de 5 – 7 µm et une autre autour de 10 – 15 µm, plus des gros pores (> 20 µm).

Le Tableau II-7 montre les populations de pores prédominantes tirées des courbes (Figure II-41) selon la température de réduction. Contrairement à ce qui avait été observé par Moukassi et coll. [32] (Figure II-18-gauche), ces valeurs montrent que la taille moyenne des pores augmente avec la température de manière significative, même à des températures supérieures à 950°C et confirment ce que nous avons observé au MEB (Figure II-21).

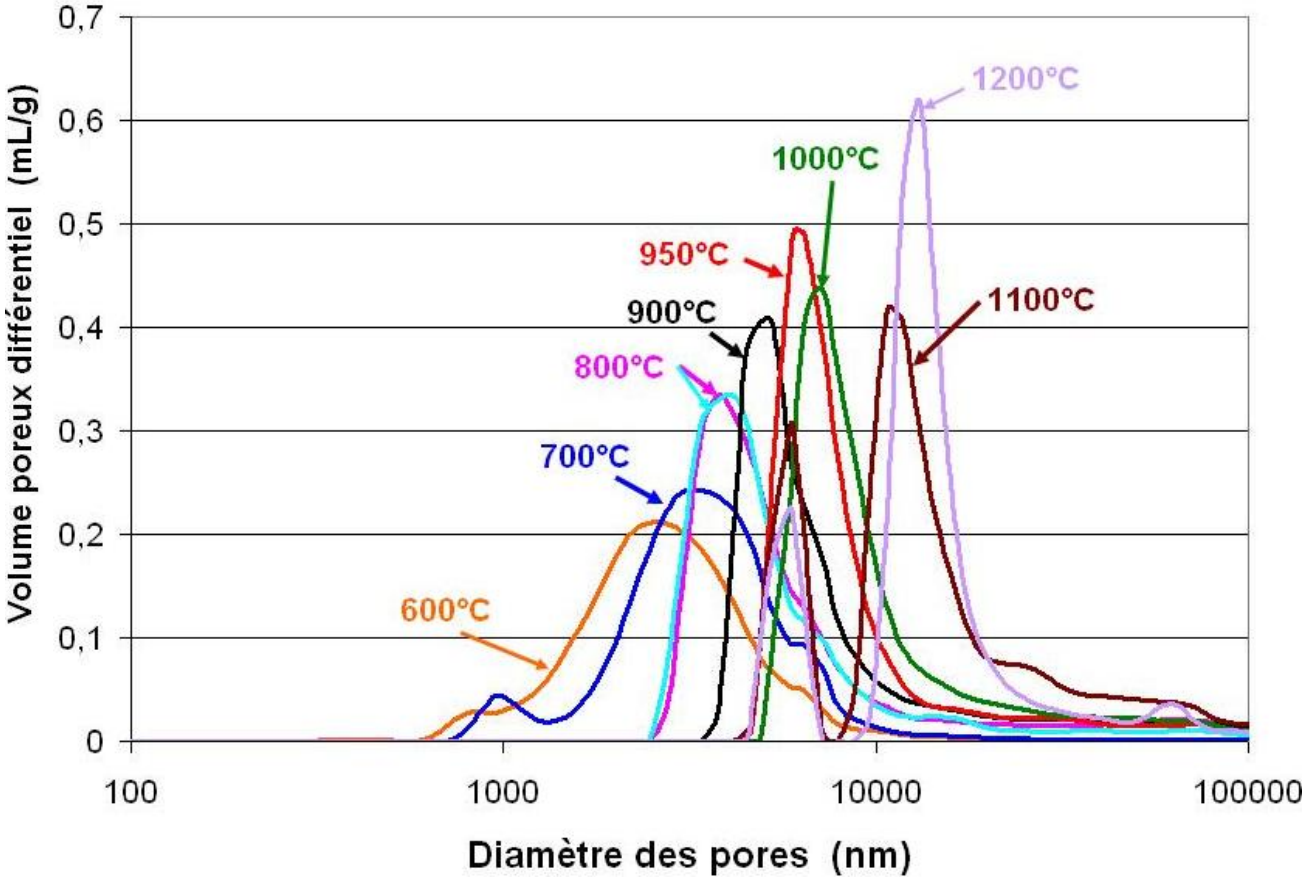


Figure II-41 : Distribution des pores dans le fer final. Boulettes LKAB-KPRS complètement réduites par H_2 à différentes températures ($m_p \approx 4,7$ g ; 2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.)

Tableau II-7: Population de pores prédominante et population des pores fins selon la température de réduction des boulettes LKAB-KPRS ($m_p \approx 4,7$ g ; 2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

Température de réduction (°C)	**Diamètre de la population de pores prédominante (µm)**	**Diamètre de la population de pores très fins (< 2 µm) (µm)**
600	2,2 – 3,0	0,7 – 0,90
700	2,7 – 4,2	0,85 – 1,1
800	3,5 – 4,5	*
900	4,6 – 5,4	*
950	5,9 – 6,5	*
1000	6,5 – 7,6	*
1100	5,0 – 6,5 10,0 – 12,0	*
1200	5,2 – 6,5 12,0 – 14,0	*

Afin de mieux évaluer la contribution de chacune des populations de pores à la porosité totale, une représentation en volume poreux cumulé est donnée sur la Figure II-42 pour les mêmes échantillons. On notera que le volume poreux total (et donc la porosité) est, contrairement aux distributions, relativement constant pour les températures comprises entre 600°C et 1000°C. À 1100°C et 1200°C, la fraction de très gros pores augmente significativement le volume poreux total. À 600°C et 700°C, on observe clairement que la

population de pores dont la taille est supérieure à 10 µm ne représente pratiquement aucun volume poreux.

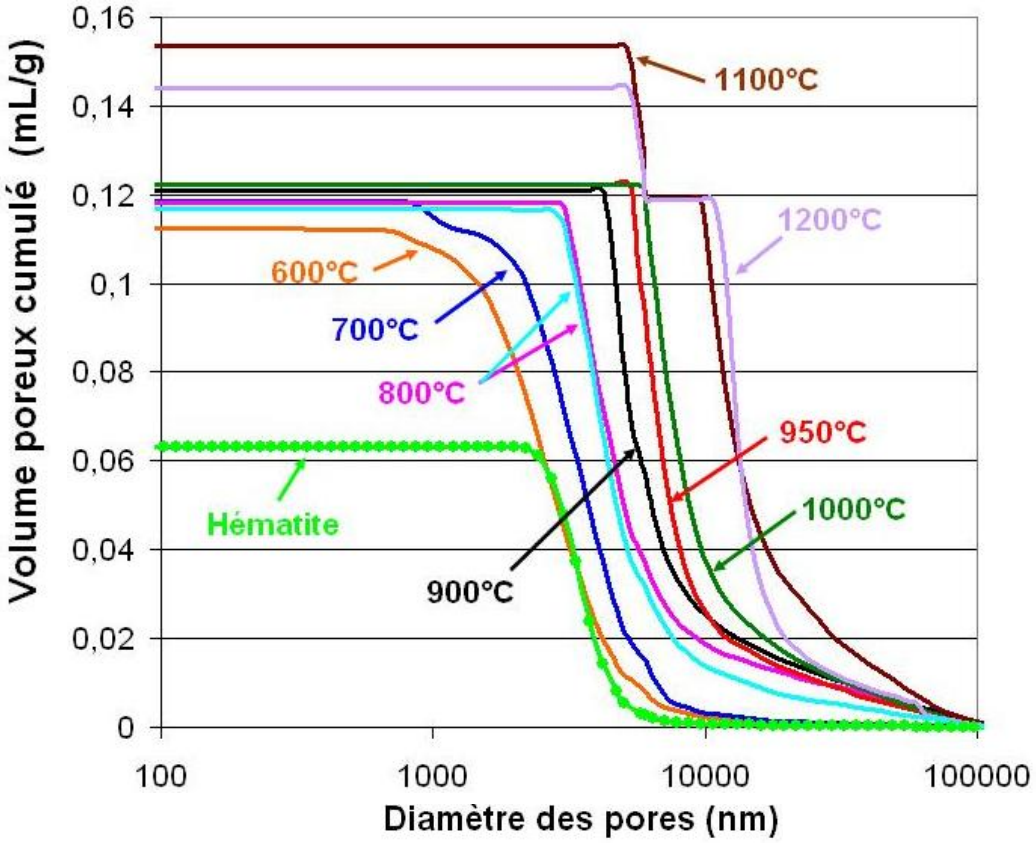


Figure II-42 : Volume poreux cumulé en fonction du diamètre des pores dans le fer final obtenu par la réduction, à différentes températures, de boulettes LKAB-KPRS ($m_p \approx 4,7$ g ; 2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

Une autre manière de visualiser la distribution poreuse est proposée sur la Figure II-43, où l'on a porté en fonction de la température la fraction de la porosité totale représentée par les pores plus gros qu'un diamètre donné. Sur la figure de gauche (Figure II-43 – (a)), qui détaille la contribution des pores les plus fins, on note par exemple que les pores de diamètre inférieur à 5 µm représentent 90% du volume total de pores de la boulette réduite à 600°C et 82% de celle obtenue à 700°C, alors que dans les boulettes réduites à des températures de réduction supérieures ou égales à 950°C, pratiquement tous les pores de la boulettes finale ont une taille supérieure à 5 µm.

En ce qui concerne les pores plus gros (Figure II-43-(b)), plus la température de réduction est élevée, plus importante est la fraction du volume poreux correspondante à des pores de taille supérieure à 20, 40 et 60 µm, avec cependant une exception pour 950°C. Dans les boulettes réduites à cette température, les gros pores sont un peu moins nombreux que dans celles réduites à 800°C ou 1000°C. Ce comportement est analogue à celui observé sur les courbes de réduction de boulettes à différentes températures (Figures II-7 et II-9) et semble donc être lié à la formation du Fe-γ.

Discutant de la structure poreuse des échantillons, un dernier élément important doit être mentionné : la présence de fissures dans les échantillons finaux réduits à 1000°C et au delà. Ces fissures (épaisseur 0,1 à 2 mm) sont trop grosses pour être mesurées par porosimétrie. Elles sont d'autant plus fréquentes, nombreuses et larges que la température de réduction est élevée. Elles pourraient résulter des différences entre les contraintes internes générées lors de la formation du Fe-α et du Fe-γ. Les Figures II-27 (échantillon réduit à

1200°C) et II-44 montrent des fissures présentes dans le fer obtenu par réduction à 1100°C et 1200°C. Ces images ont été obtenues par tomographie sur des boulettes réduites. Néanmoins, la fréquence d'apparition et la taille des fissures ne sont pas constantes d'un essai à l'autre. La fraction de gros pores n'est d'ailleurs pas non plus très reproductible d'une expérience à l'autre. Si l'on compare deux boulettes réduites à 800°C, la porosité correspondant aux pores plus gros que 40 µm varie entre 3,4 % à 6,2 % et entre 6 % et 10,3% pour les pores de taille supérieure à 20 µm (Figure II-43-(b)). Cet effet ne se présente pas dans le cas des pores fins (Figure II-43-(a)).

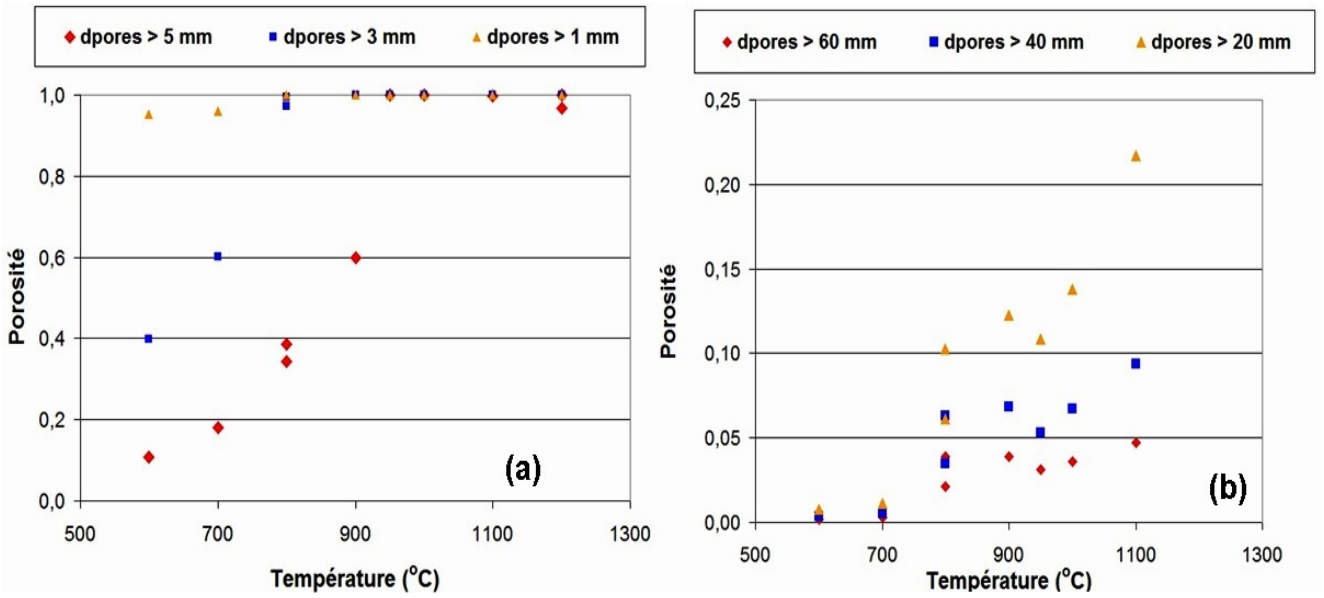


Figure II-43 : Fraction du volume poreux total des boulettes, en fonction de la température de réduction, correspondante à des pores de tailles supérieures à : **(a)** 1, 3 et 5 µm ; **(b)** 20, 40 et 60 µm. Boulettes LKAB-KPRS ($m_p \approx 4,7$ g ; 2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.)

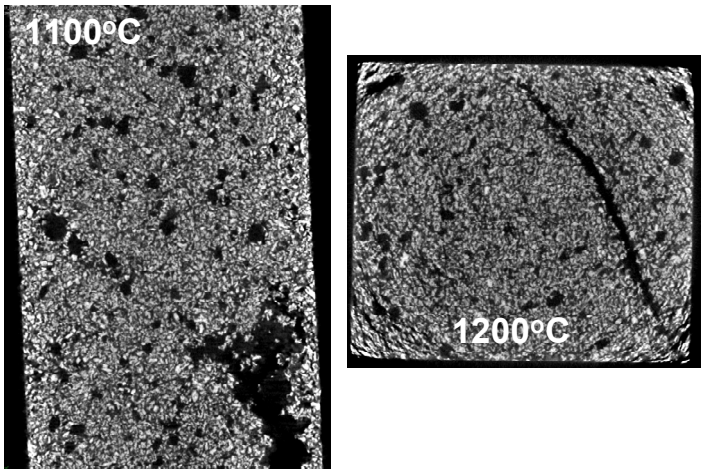


Figure II-44 : Présence de fissures dans le fer final formé. Images obtenues par tomographie de boulettes réduites par H_2 pur à 1100°C et 1200°C (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.)

II.15.b Porosité totale

La Figure II-45 illustre l'évolution de la porosité et du diamètre moyen des pores tels que donnés par la porosimétrie Hg, en fonction de la température de réduction. La taille des

pores augmente de façon exponentielle avec la température selon l'équation empirique suivante (d_{pores} en *nm* et T_s en *K*) :

$$d_{pores} = 152{,}22 \exp\left(3{,}02\,10^{-3}\ T_s\right) \qquad \text{(II. 4)}$$

Les résultats de porosimétrie confirment donc les conclusions tirées à partir des observations au MEB sur le grossissement des pores avec la température de réduction. Wagner [1] a aussi rapporté ce phénomène dans son travail de thèse.

En revanche, au contraire de ce qui a été proposé par Wagner [1] concernant la densification de la phase fer avec la température due au frittage, la Figure II-45 montre que, au delà de 800°C, la porosité du fer final a une légère tendance à augmenter avec la température. Néanmoins, elle ne varie pas significativement et reste entre 29 et 37%.

Ces valeurs de porosité sont en dessous de la valeur attendue de 68,4%, calculée à partir des variations des densités, lors des transformations $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0,95}O \rightarrow Fe$, en considérant que le volume de la boulette reste constant*. En fait, la porosité détectée par porosimétrie est accessible au mercure et, donc, elle est dite ouverte sur l'extérieur. Mais il peut exister, à côté de cette porosité visible, une porosité cachée sous forme de bulles confinées à l'intérieur du solide, qu'on appelle porosité fermée. Ainsi, ces pores fermés ne sont pas pris en compte lors de la détermination de la porosité du fer final par porosimétrie. Les valeurs déterminées par porosimétrie sont donc vraisemblablement sous-estimées par rapport à la valeur calculée à partir des densités.

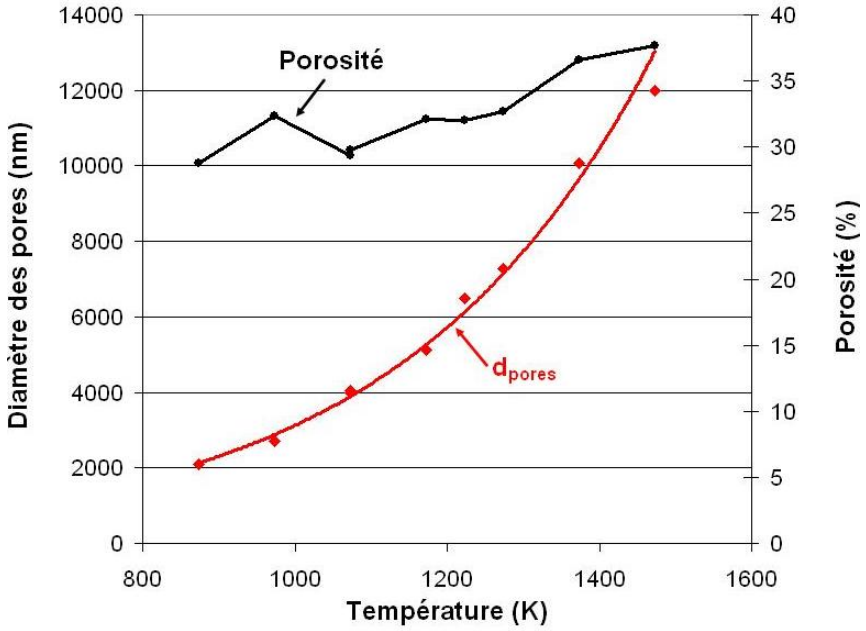


Figure II-45 : Evolution de la porosité et des diamètres des pores (d_{pores}) du fer final avec la température de réduction. Boulettes LKAB-KPRS réduites pas H_2 pur ($m_p \approx 4{,}7$ g ; 2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

** Des essais de dilatométrie ont montré que le volume de la boulette varie au cours de la réduction par H_2 pur. Ces essais ont été menés à 800°C et 1100°C, avec des petits échantillons d'hématite, sous forme de pavés, taillés à partir des boulettes CVRD-DR. Pendant la réduction d'un échantillon d'hématite par H_2 on a mesuré une dilatation maximale de 5% et des contractions inférieures à 3%, ce qui ne pourrait pas suffire à expliquer les faibles valeurs de porosité trouvées par porosimétrie pour le fer final.*

II.15.c Aire spécifique

Nous avons également déterminé la surface totale des pores dans le fer final formé à différentes températures ($a_{sp,Fe}$) à partir des données expérimentales de la porosimétrie et par des mesures d'adsorption gazeuse (méthode BET : Brunauer, Emmett et Teller), avec comme gaz le kripton. Les résultats BET montrent que l'aire spécifique du fer diminue considérablement avec l'augmentation de la température de réduction (Figure II-46), ce qui confirme les observations au MEB (Figure II-20). Néanmoins, il faut noter que du fait de la nature pyrophorique du fer formé à basse température (discutée précédemment), les valeurs de a_{sp} à 600°C et 700°C correspondent à des boulettes partiellement oxydées.

Les courbes de la Figure II-46 montrent aussi que les valeurs de $a_{sp,Fe}$ diffèrent considérablement selon la méthode d'analyse. Les aires spécifiques déterminées par BET sont, surtout dans le cas des faibles températures de réduction, bien plus grandes que celles trouvées par porosimétrie. Dans les deux cas, la diminution de $a_{sp,Fe}$ suit une loi exponentielle par rapport à la température de réduction (Tableau II-8).

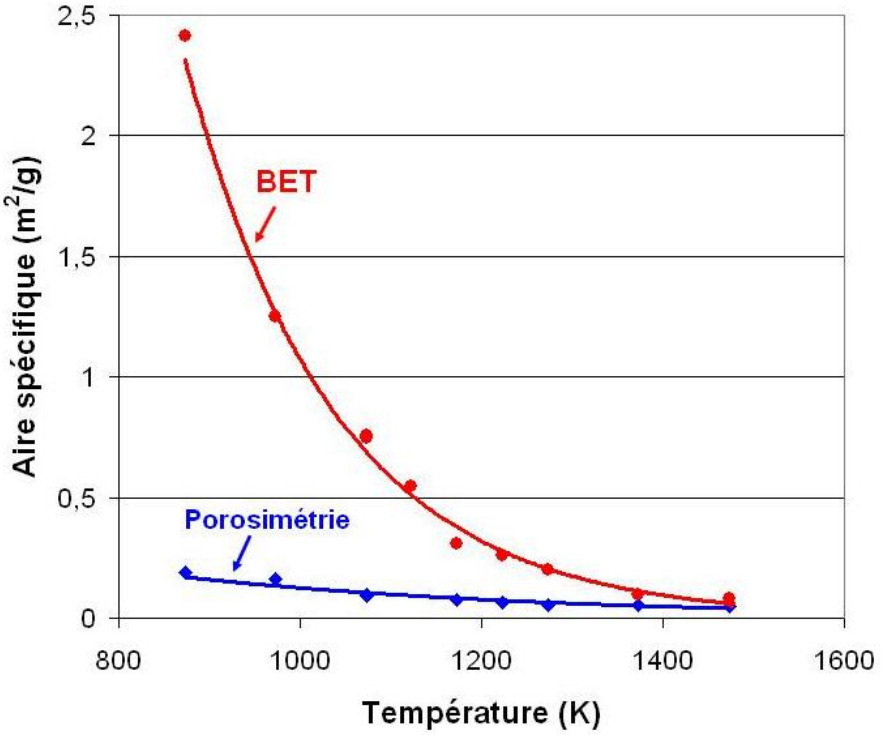


Figure II-46 **:** Surface spécifique moyenne (a_{sp}) du fer final formé par réduction de boulettes à différentes températures (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.) – méthode BET et porosimétrie.

Tableau II-8 : Lois empiriques pour déterminer la surface spécifique du fer final en fonction de la température de réduction (en K) obtenues par BET et par porosimétrie Hg.

Méthode BET	**Porosimétrie**
$a_{sp,Fe} = 4{,}562\,10^{2}\ \exp\left(-6{,}08\,10^{-3}\ T_s\right)$ $R^2 = 0{,}985$	$a_{sp,Fe} = 1{,}37\ \exp\left(-2{,}39\,10^{-3}\ T_s\right)$ $R^2 = 0{,}904$

Dernier résultat, le Tableau II-9 montre une comparaison entre les surfaces spécifiques du fer formé par réduction, à différentes températures, avec H_2 et avec CO. Si l'on considère que la boulette finale est formée par des cristallites denses et sphériques de fer pur, on peut calculer le diamètre moyen de ces cristallites (d_{crist}) dans les boulettes réduites à partir de la valeur de a_{sp} mesurée pour chaque température, selon l'équation (II.2) (en utilisant la masse volumique du fer ρ_{Fe}, puisque il s'agit des boulettes complètement réduites). On voit que,

globalement, l'aire spécifique du fer obtenu avec le CO est légèrement plus faible que celle de celui formé par H_2. Par conséquent, les cristallites sont plus grosses avec la réduction par CO. Les valeurs de a_{sp} mesurées à des températures plus faibles (700°C à 900°C) ne sont pas précises car, à cause du dépôt de carbone, important sur la surface externe de la boulette pendant la réduction aux basses températures, seulement la partie centrale intérieure de la boulette a pu être analysée. Les valeurs mesurées pour le CO entre 950°C et 1200°C obéissent aussi à une loi de décroissance exponentielle de a_{sp} avec l'augmentation de la température.

Tableau II-9 **:** Variation de l'aire spécifique et des diamètres des cristallites de boulettes CVRD-DR réduites par H_2 ou par CO pur (H_2/He ou CO/He 60/40 %vol.) à différentes températures

T (°C)	a_{sp}^{CO} (m^2/g)	a_{sp}^{H2} (m^2/g)	d_{crist}^{CO} (μm)	d_{crist}^{H2} (μm)
700	0,448	1,250	1,701	0,610
800	0,708	0,744	1,076	1,024
900	0,507	0,311	1,504	2,451
950	0,207	0,235	3,685	3,244
1000	0,130	0,201	5,853	3,785
		0,190		4,013
1100	0,059	0,097	12,959	7,880
		0,095		8,046
1200	0,041	0,083	18,815	9,148
		0,062		12,251

II.16 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié expérimentalement par thermogravimétrie la réduction de différentes boulettes industrielles de minerai de fer par H_2 dans le but d'approfondir la compréhension des mécanismes cinétiques de la réaction. Nous avons complété ces essais cinétiques par des caractérisations des échantillons solides (initiaux, partiellement convertis, et finaux) à l'aide de différentes techniques (porosimétrie Hg, BET, MEB, tomographie, pycnométrie).

Pour les expériences thermogravimétriques, trois types de boulettes ont été étudiés. Les boulettes classiquement utilisées dans les fours de réduction directe, CVRD-DR et LKAB-KRPS, présentent, malgré leur origine différente, le même comportement cinétique et de fait pratiquement la même cinétique de réduction. En revanche, les boulettes CVRD-BF, plutôt employées au haut fourneau et de moindre qualité, se réduisent un peu moins vite et de manière moins reproductible.

La température est bien sûr un paramètre déterminant, que ce soit par son effet sur la cinétique ou par son influence sur la morphologie du fer formé. Globalement, une augmentation de la température accélère la réduction, mais on observe, comme mentionné dans la littérature, des phénomènes de ralentissements en fin de réduction vers 700 °C et, surtout, entre 900 et 950 °C. Ce dernier ralentissement intervient à des degrés de conversion variables en fonction de la taille des boulettes et à plus haute température qu'observé par Wagner [1] qui avait utilisé des petits cubes CVRD-BF. Nous l'avons attribué à la formation du Fe-γ à la place du Fe-α à des températures supérieures à 912ºC. Il est probable que les phénomènes de diffusion en phase solide des ions O^{2-} à travers le fer deviennent plus limitants vers la fin de la réaction quand la couche de fer est plus épaisse. La formation du Fe-γ, plus dense que le Fe-α, diminue le coefficient de diffusion des ions oxygène et ralentit la réaction. Puis, la ré-accélération de la réduction à des températures plus élevées vient du fait que cette

diffusion en phase solide est fortement activée par la température. Globalement, les énergies d'activation apparentes (E_a) calculées à partir des diagrammes d'Arrhenius suggèrent que la réduction par H_2 des boulettes industrielles d'hématite est contrôlée, aux faibles conversions, par un régime mixte de diffusion en phase gazeuse à travers les pores et par les réactions chimiques. Puis, on pourrait attribuer l'augmentation de E_a à des conversions et températures élevées à une contribution croissante des mécanismes de diffusion, surtout celui en phase solide des ions O^{2-} à travers le fer dense, puisque les observations au MEB ont montré que plus la température de réduction était élevée, plus les grains du fer étaient gros et denses.

Outre la température, d'autres paramètres ont été testés. Ainsi, un débit d'hydrogène plus fort entraîne une réaction plus rapide ; la dilution de l'hydrogène dans de l'hélium diminue la force motrice et ralentit donc la réaction. Une augmentation du diamètre des boulettes ralentit la réaction, le temps de réaction étant proportionnel au diamètre élevé à une puissance comprise entre 1,5 et 2. Cet effet de la taille des boulettes est un autre indice de limitations par le transport diffusionnel des gaz. La réduction des boulettes par CO pur est beaucoup plus lente que par H_2 à toutes les températures comprises entre 600 et 1200 ºC, tandis que celle par un mélange H_2/CO riche en H_2 (environ 84%) sont très similaires à celles par H_2 pur, y compris pour ce qui est de l'apparition des zones de ralentissement cinétique. En présence de CO et aux basses température (600 et 700 ºC), les réactions parasites de formation de la cémentite et d'équilibre de Boudouard interviennent.

Les images MEB des échantillons finaux ont montré que la structure finale du type « éponge », observée dans le fer formé à partir de 800 ºC, était profondément différente de la structure initiale de l'hématite de départ, à toutes les échelles. Le fer obtenu à basse température (600 °C ou 700 °C) reproduit les grains initiaux d'hématite mais la surface des faces, devenue microporeuse, est cependant très différente. Les résultats des analyses BET et de porosimétrie Hg ont montré une diminution importante de la surface spécifique du fer formé quand la température de réduction augmente, avec un grossissement des grains et des pores de l'échantillon final. En revanche, la porosité moyenne finale de la boulette est peu affectée par la température. Les analyses Mössbauer ont confirmé le caractère topochimique de la réduction à l'échelle de la boulette. Des images MEB des boulettes partiellement réduites à 900 ºC par H_2 ont révélé en outre que, à l'échelle des grains aussi, la réduction progresse de manière topochimique (schéma du cœur rétrécissant), avec le fer qui croît vers l'intérieur des cristallites. Une couche de fer dense enveloppe des noyaux d'oxydes encore présents au centre des grains et, à ce stade, la réaction ne peut progresser à l'échelle des grains que par diffusion en phase solide. À cette température et à ces degrés d'avancement ($X > 65$ %), on a vu peu de différence de forme entre les cristallites, qu'ils soient d'oxyde ou d'oxyde et fer. On a aussi observé la présence de sortes de ponts de fer qui joignaient entre elles les cristallites et qui n'étaient pas visibles entre les cristallites d'oxydes sans fer. Enfin, nous avons remarqué la formation systématique de fissures sur la surface des boulettes réduites aux plus hautes températures (1100 et 1200 ºC), ce qui a été confirmé par les résultats de tomographie.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux a servi de base à la construction du modèle cinétique que nous présenterons au chapitre IV.

III – Phénomène de collage

Les résultats obtenus lors des essais de thermogravimétrie (décrits dans le chapitre II) ont révélé que la réduction de boulettes industrielles du type BF ou DR est globalement plus rapide à des températures élevées (notamment au dessus de 1000°C, comme montrent les Figures II-7 et II-9, chapitre II). Il y aurait donc intérêt, d'un point de vue cinétique, à mettre en œuvre industriellement la réduction à la température la plus élevée possible compatible avec les installations. Cependant, un autre phénomène intervient : les hautes températures sont réputées pour favoriser le « *collage* » (ou *« sticking »* en anglais) de la charge, qui gêne le fonctionnement des procédés de réduction directe.

Ce phénomène peut influencer très négativement les opérations de réduction directe, que ce soit dans les procédés en four à cuve (Midrex, HYL) ou dans ceux à lit fluidisé (FINMET). Il est caractérisé par une agglomération des particules solides qui adhèrent entre elles avec une force relativement importante, selon les conditions opératoires. Il rend difficile l'écoulement de la charge solide dans les réacteurs à cuve ou peut conduire, dans le cas des lits fluidisés, à une défluidisation partielle ou complète. Si des remèdes existent et sont pratiqués, comme l'enrobage des boulettes par un ciment, les mécanismes liés au collage ne sont pourtant toujours pas complètement élucidés et on trouve très peu d'études sur ce sujet dans la littérature.

Ce troisième chapitre décrit le travail expérimental qui a été réalisé dans notre laboratoire pour mieux comprendre les mécanismes qui contrôlent le phénomène de collage. Le but de ce travail était d'essayer de mesurer la force d'adhésion entre les particules dans différentes conditions expérimentales pour déterminer celles qui minimisent ou qui empêchent l'apparition du collage des particules dans un four à cuve fonctionnant sous H_2 pur. Nous avons à cet effet mis au point un outil expérimental destiné à mesurer la force d'adhésion entre des particules de minerai de fer, après réduction. Dans un deuxième temps, les échantillons finaux obtenus dans les essais de collage ont été caractérisés (par tomographie, par des analyses BET et par des observations au MEB et au microscope optique) pour identifier les éventuelles morphologies qui favoriseraient ce phénomène.

Ce travail a été l'objet des stages de R. Pinto et de J. Snowdon, étudiantes de l'Université d'Alberta (Canada) qui, pendant leurs séjours de 8 mois au laboratoire, ont réalisé la majeure partie des expériences. Elles ont été encadrées par F. Patisson et moi même, ainsi que par B. Rouat et O. Devisme pour la partie technique.

III.1 Les causes du collage

Le fait que les températures de réduction élevées favorisent le collage est souvent avancé par les opérateurs de fours à cuve et par plusieurs travaux de la littérature et semble faire l'unanimité. Par contre, les études divergent en ce qui concerne l'effet de la composition du gaz réducteur sur le phénomène de collage. Basdag et Arol [56] ont rapporté que le collage est plus important quand le gaz réducteur est riche en H_2, tandis que Gudenau et coll. [43], dans une étude relative au procédé Circored (lit fluidisé sous H_2 pur), estiment que l'emploi de l'H_2 pur réduit les risques de ce phénomène. Le collage ne semble intervenir qu'en fin de réduction, une fois la phase fer présente [1] et il peut se produire selon trois mécanismes [43] :

1. A partir de l'agglomération des *whiskers*, qui sont des nodules de fer en forme de protubérances très allongées, qui croissent vers l'extérieur des particules de wüstite (Figure III-1). Il s'agit d'une morphologie particulière prise par la couche de fer quand les conditions opératoires rendent la réaction chimique limitante par rapport aux étapes

de diffusion [43]. Ces *whiskers* ont une tendance à s'enchevêtrer et s'agglomérer au fur et à mesure que la réduction progresse, formant ainsi une structure unique, responsable du collage des particules.

2. Par un processus de frittage, dans lequel les grains des particules se rejoignent et se collent les uns aux autres, au cours de la réaction, pour former des surfaces spécifiques plus petites. Les hautes températures et les vitesses de réduction élevées favorisent ce processus.
3. Par la formation de phases liquides composées de wüstite et de gangue, à des températures élevées. La présence de cette dernière provoque la formation d'eutectiques ayant une température de fusion plus faible que celle de la wüstite seule. Ces phases liquides formées dans des particules voisines et en contact peuvent créer des ponts comme dans le procédé d'agglomération de microboulettes, conduisant au collage de ces particules.

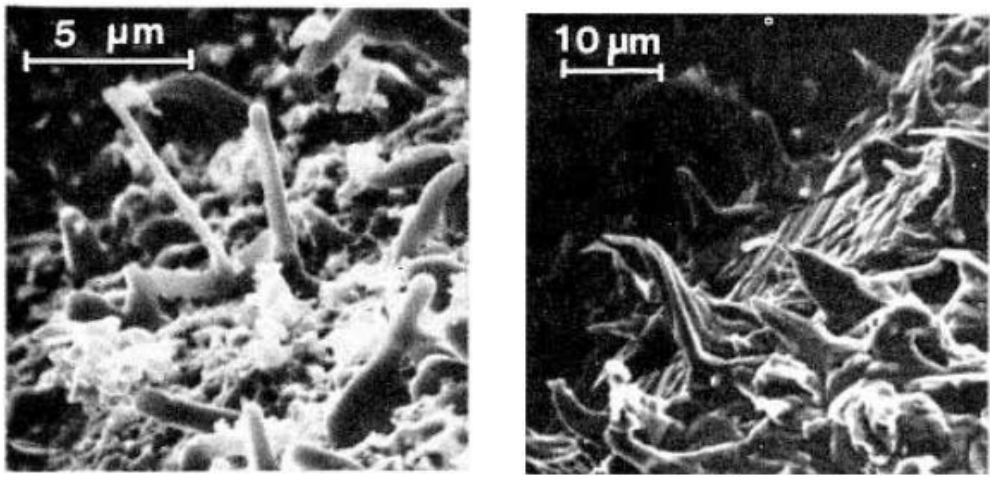


Figure III-1 **:** Images MEB de whiskers [47]

III.2 Travaux précédents concernant le phénomène de collage

Le collage semble être fortement lié au type de minerai de fer et s'avère plus important quand les particules sont plus fines et quand la vitesse du gaz de réduction est plus faible [57]. Selon Langston et Stephens [58], le collage est directement proportionnel à la force d'adhésion entre les particules et l'aire entre ces dernières. Pour la prévention de ce phénomène, plusieurs méthodes ont été étudiées, comme diminuer la force d'adhésion ou l'aire de contact entre les boulettes, éviter la gangue en surface et ajouter du coke dans le lit de fluidisation [57] et enrober les boulettes [11].

Dans le travail de Hayashi et coll. [59], un lit fluidisé de minerai de fer a pu être réduit à 900°C par H_2 contenant des traces de H_2S. En quantité suffisante, H_2S dans le gaz réducteur entraîne la formation de FeS en surface des particules de minerai qui semble empêcher le collage. Selon les auteurs, le collage est contrôlé par plusieurs facteurs, tels que la morphologie du minerai et l'énergie de surface du fer formé. Il a été vérifié que la présence de *whiskers* dans le minerai de fer, une haute énergie de surface et une forme moins sphérique des particules à la fin de la réduction augmentent le collage. Dans cette étude, les auteurs ont observé qu'une activité du sulfure dans le gaz inférieure à celle de la formation du FeS ($a_S <$ 1) et d'environ 0,10 (par rapport à l'équilibre Fe/FeS), favorise la morphologie fibreuse, sachant que le sulfure est davantage présent dans le gaz du processus industriel de réduction directe. Les auteurs ont aussi examiné l'influence d'un enrobage des particules d'hématite par Al_2O_3, MgO et CaO sur l'apparition du collage lors de la réduction du minerai par le même

gaz de réduction. Le temps de collage était déterminé par l'apparition d'une chute soudaine de la pression du lit. Les échantillons finaux ont été observés au MEB. Selon ces auteurs, la présence de CaO augmente le collage du fait de la formation de *whiskers* et de l'augmentation de l'énergie de surface. Par contre, les échantillons ayant un contenu élevé en Al_2O_3 ou MgO, n'ont pas tendance à former des structures fibreuses et présentent des surfaces inactives, favorables à la fluidisation.

Grandsen et coll. [55] ont pu constater que des particules de minerai ayant un revêtement de SiO_2 en surface peuvent être complètement réduites par H_2, dans un lit fluidisé à des températures allant jusqu'à 840°C sans s'agglomérer. Ils ont aussi observé que les traitements thermiques des particules avant la réduction n'avaient pas d'influence significative sur le collage. De la même façon, les revêtements d'autres oxydes tels que MgO, CaO, MnO et Ti_2O n'entraînaient pas d'amélioration en termes de défluidisation, quoique Hayashi et coll. [59] précisent que les revêtements composés de MgO favorisent la fluidisation du lit.

Normalement, les boulettes industrielles utilisées dans les procédés de réduction directe sont traitées pour éviter le phénomène de collage. Les boulettes LKAB-KPRS, par exemple, contiennent une quantité plus faible de gangue, un additif à base de dolomite et une couche de revêtement pour diminuer l'adhésion entre particules [60].

III.3 Mesure de la force de collage

Pour identifier les causes possibles du collage et identifier les conditions opératoires qui pourraient le minimiser lors du fonctionnement d'un four à cuve, on a réduit, dans différentes conditions expérimentales (différentes températures, temps de séjour et compositions du gaz réducteur), différents types d'échantillons préparés à cet effet (pour favoriser le contact entre particules) à partir de boulettes industrielles CVRD-DR. Le but était de mesurer, après la réduction, la force nécessaire pour séparer les surfaces collées et déterminer ainsi dans quelles conditions le collage était plus ou moins fort.

Les essais de réduction ont été réalisés en utilisant soit la thermobalance SETARAM TG96, décrite dans le chapitre II, soit la SETARAM TG24, utilisée précédemment par Wagner [1]. Dans ce dernier cas, la balance, dont la portée était incompatible avec les essais, était bloquée et l'appareil n'était employé que comme un simple four de réduction par H_2.

Après réduction, la force de collage, dans le cas où les échantillons avaient collé entre eux, a été mesurée au moyen de différents dispositifs que nous avons cherché à améliorer progressivement et qui sont décrits ci-dessous. De même, nous avons testé différents modes de façonnage des échantillons destinés à favoriser le collage pour rendre la mesure de la force de collage plus facile.

III.3.a Dispositif expérimental 1

Les premiers échantillons étaient constitués de trois boulettes du type CVRD-DR empilées, dont les surfaces en contact étaient façonnées par polissage avant chaque essai de réduction, pour maximiser le contact. Ensuite, on réduisait ces trois boulettes ensemble, suspendues dans la thermobalance par un fil de platine (0,2 mm), qui traversait le centre de chaque boulette à travers un trou de 1,2 mm, percé avant la réduction. L'extrémité inférieure du fil était pliée pour former un petit crochet qui soutenait les boulettes. Les surfaces parallèles de la boulette positionnée au milieu étaient toujours plus petites que celles des autres deux boulettes pour s'assurer que toute sa surface disponible était en contact avec les boulettes du haut et du bas (Figure III-2-(a)).

Pour quantifier le collage, un premier dispositif expérimental a été développé par R. Pinto afin de mesurer la force nécessaire pour séparer les boulettes collées après réduction (Figure III-2-(b)). Une fois retirées du four, les boulettes collées étaient accrochées à une potence à l'aide de deux tiges d'acier, introduites après la réduction, dans deux trous qui traversaient radialement les boulettes à séparer. Ces deux trous étaient percés dans les boulettes avant chaque essai et formaient deux axes radiaux perpendiculaires entre eux. Ensuite, en ajoutant des poids calibrés de 10 g en bas du montage, on pouvait mesurer, de façon discrète, la force de traction nécessaire pour les séparer.

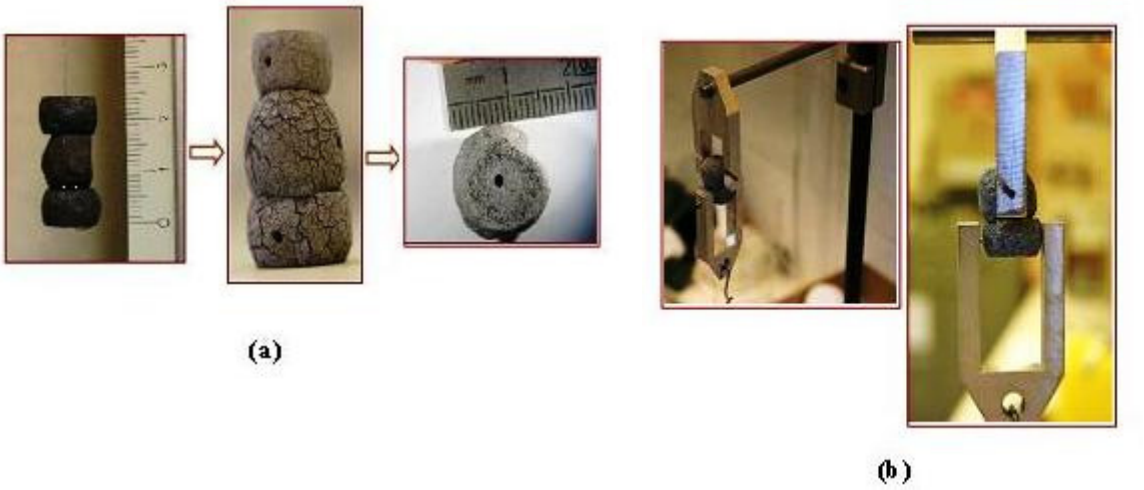


Figure III-2: **(a)** Essai de collage : boulettes avant et après réduction ; **(b)** Dispositif expérimental#1 pour mesurer la force d'adhésion entre les boulettes

III.3.b Forces de collage obtenues avec le dispositif expérimental 1

La Figure III-3 montre les forces, mesurées par R. Pinto, qui ont été nécessaires pour séparer les trois boulettes réduites à différentes températures. Les débits gazeux utilisés (100% d'H_2) étaient de 200 mL/min (dans la TAG 24) et 1,2 L/min (dans la TG96). Dans cette figure, les points en bleu représentent les forces d'adhésion entre les boulettes du haut et du milieu tandis que les points rouges figurent les forces d'adhésion entre les boulettes du bas et du milieu. On voit que la force de collage devient significative et mesurable à partir de 900°C, quoiqu'une force d'environ 0,2 N ait aussi été détectée à 800°C entre les boulettes du bas et du milieu. On note aussi une dispersion très importante des points expérimentaux, surtout dans le cas des essais à 990°C, où la force varie entre 1 à 15 N. Néanmoins, la force semble augmenter significativement avec la température de réduction. Il apparaît aussi que l'adhésion entre les boulettes du bas et du milieu est globalement plus importante que celle entre les boulettes du haut et du milieu. Cela pourrait s'expliquer par la force de compression, même si celle-ci est relativement faible, que la boulette supérieure et celle du milieu exercent sur la surface de contact inférieure. La surface supérieure ne subit quant à elle que la force due au poids de la boulette du haut.

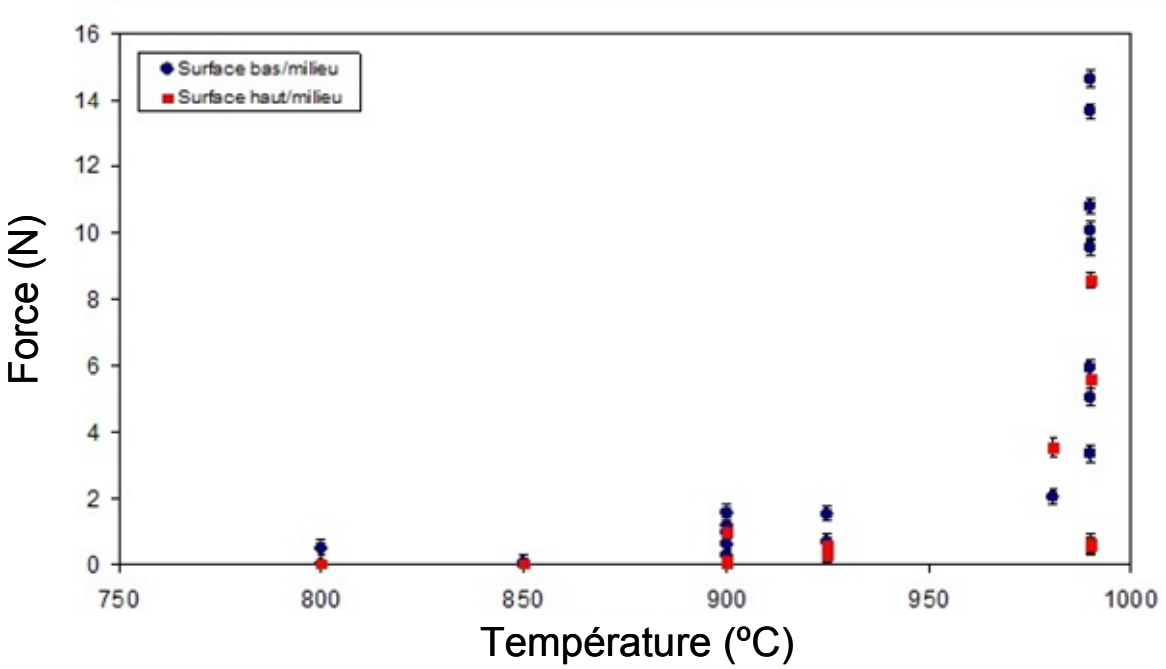
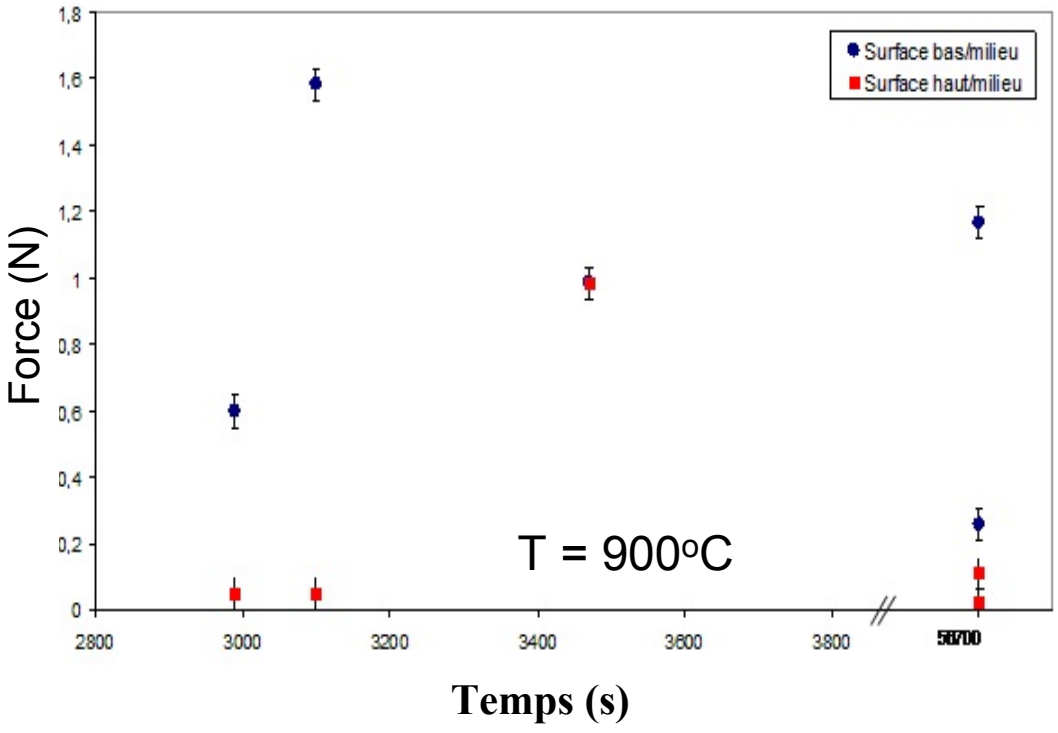


Figure III-3: Influence de la température de réduction sur les forces de collage

Afin de vérifier si la durée de maintien à haute température (réduction comprise) avait une influence sur l'intensité de la force de collage, les trois boulettes ont été réduites par H_2, pendant 1 h et 16 h, à température constante. Les essais ont été réalisés à 900°C et 990°C. Il faut noter que le temps de réduction total des boulettes était d'environ 40 à 60 min, selon la température et la masse des boulettes. La Figure III-4 montre les forces de collage mesurées pour différents temps de maintien, à 900°C (en haut) et à 990°C (en bas).



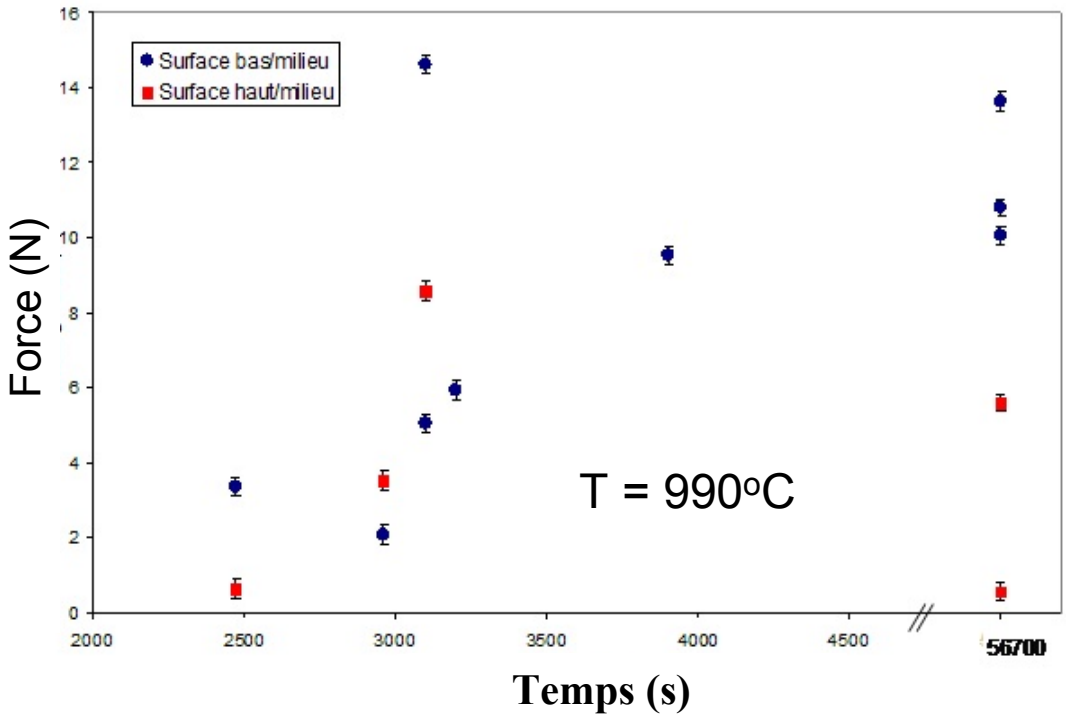


Figure III-4: Force de collage en fonction du temps de maintien lors de la réduction de 3 boulettes CVRD-DR en contact les unes avec les autres, par H_2 pur, à : 900°C **(en haut)** ; 990°C **(en bas)**

Les points de la Figure III-4 présentent, encore une fois, une grande dispersion, ce qui montre la difficulté de mesurer la force de collage de façon reproductible. Il est en fait difficile de tirer des conclusions claires sur l'influence du temps sur l'adhésion des boulettes. Il semble cependant qu'à 990°C, la force de collage entre les surfaces du bas et du milieu ait une légère tendance à augmenter avec le temps de maintien.

III.3.c Dispositif expérimental 2

Le fil de platine utilisé lors des essais de collage menés par R. Pinto s'est avéré très fragile à des températures supérieures à 990°C et, dans plusieurs cas, il n'a pas supporté le poids des échantillons et il s'est rompu au cours de l'expérience. La fragilisation du platine par H_2 est un phénomène connu et semble être la cause de ces ruptures. La difficulté de maintenir les surfaces des boulettes en parfait contact et perpendiculaires à l'axe de la thermobalance représentait aussi un inconvénient important de cette méthode de suspension des échantillons, puisque le fil de Pt n'avait pas une rigidité suffisante pour tenir correctement les boulettes.

Afin d'améliorer la reproductibilité des mesures des forces de collage, de réaliser des essais à des températures plus élevées et aussi d'étudier l'influence d'une force de compression imposée sur l'adhésion des particules, un deuxième dispositif expérimental a été développé par J. Snowdon lors de son stage.

La première modification apportée concerne l'échantillon. Nous avons décidé d'employer une seule boulette coupée en deux moitiés à la place des trois boulettes empilées. On commence par façonner deux faces parallèles (haut et bas) d'une boulette en tronçonnant celle-ci aux deux extrémités d'un de ses diamètres, à l'aide d'une microtronçonneuse Struers Accuton 5, équipée d'un disque abrasif de carbure de silicium (papier imperméable et non collant). On perce ensuite un trou axial d'environ 1,6 mm le long de ce diamètre et donc

perpendiculairement aux faces haut et bas. Enfin, on sectionne, toujours à la microtronçonneuse, la boulette dans un plan équatorial parallèle aux faces.

Une deuxième modification a porté sur le système de suspension des échantillons à l'intérieur du four. Un nouveau support en alumine, composé d'un disque (diamètre 1,2 mm) collé perpendiculairement à l'une des extrémités d'une tige de section cylindrique (diamètre 1 mm) a été fabriqué. La boulette coupée en deux est enfilée sur la tige en alumine et sa face inférieure repose sur le plateau (Figure III-5-(gauche)). Le contact entre les deux moitiés peut être ajusté à l'aide de la tige, qui travaille comme un guide. Le rôle de la surface plate supérieure façonnée dans la boulette est de supporter un deuxième disque d'alumine percé de façon perpendiculaire à la tige et parallèle à la surface de contact et au disque inférieur. Sur ce deuxième disque, on peut ajouter des poids calibrés en acier inoxydable ou en alumine afin d'exercer une force de compression connue sur la surface de contact (Figure III-5-(droite)). Il s'agit d'un paramètre important car, dans le cas des procédés de réduction directe en four à cuve, les boulettes subissent une force de compression importante exercée par le poids du lit qui se trouve au dessus.

Une fois les deux moitiés de la boulette installées dans le support d'alumine et en parfait contact l'une avec l'autre, le système était suspendu, à l'aide d'un mandrin, à une potence installée en haut du four de la thermobalance. La balance elle-même était bloquée lors de ce type d'essais.

Figure III-5 : 2ème dispositif expérimental pour mesurer les forces de collage : Boulette avec deux surfaces plates et parallèles, percée, coupée au milieu et posée sur le nouveau support en alumine (tige cylindrique avec un disque collé à l'une de ses extrémités) **(gauche)**. Dispositif expérimental pour l'étude de l'influence de la compression sur la force de collage (**droite**).

Une troisième et dernière modification a été d'employer un dynamomètre pour mesurer la force de collage après réduction. Celui-ci comporte deux mors: un fixe, qui maintient la moitié inférieure de la boulette, et un deuxième, mobile, qui tire sur la moitié du haut (Figure III-6). Le but était de mesurer la force d'adhésion d'une façon continue et plus précise. Deux gammes (en fait, deux appareils : 0 – 50 N et 0 – 500 N) ont successivement été utilisées.

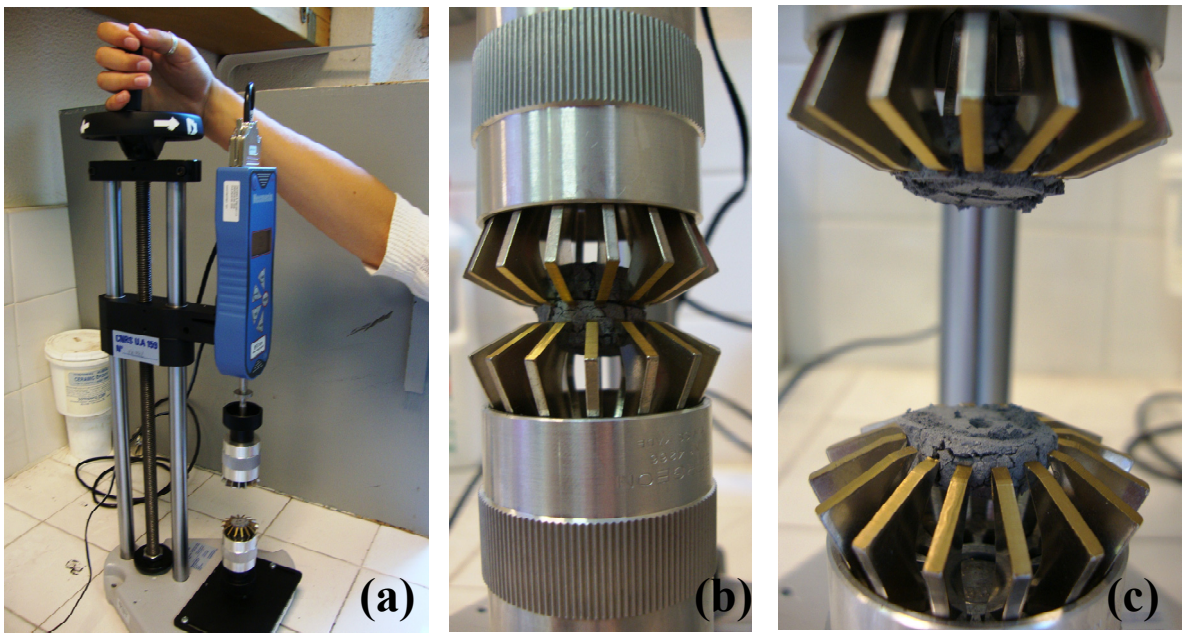


Figure III-6 : Dispositif expérimental pour mesurer les forces de collage d'une façon continue.

III.3.d Forces de collage obtenues avec le dispositif expérimental 2

Avec le nouveau dispositif, J. Snowdon a réalisé des essais de collage à différentes températures (800°C à 1200°C), de différentes durées (1h, 3h et 7h sous H_2 pur) et aussi en ajoutant des poids calibrés (22 et 68 g) pour créer une force de compression supplémentaire. Les essais de réduction ont été menés dans la thermobalance TG96, sous un débit gazeux de 1,2 L/min d'H_2 pur. Les boulettes utilisées, du type CVRD-DR, avaient une masse comprise entre 6 et 8 g. Les résultats sont montrés sur la Figure III-7

En regardant les valeurs au dessus, on note toujours une dispersion très importante des points expérimentaux. Cependant, comme dans les essais de R. Pinto, la force de collage semble augmenter significativement avec la température. En revanche, l'influence du temps et de la force de compression ne sont pas très claires. Les valeurs minimales et maximales des intervalles de variation de la force semblent suggérer que l'adhésion entre les surfaces augmente légèrement avec le temps et avec la compression. Néanmoins, encore une fois, cette tendance ne peut pas être confirmée avec une telle dispersion expérimentale.

Un autre point important concerne la température à partir de la quelle le phénomène de collage se produit lors de ces expériences. Au contraire de R. Pinto, qui a détecté une adhésion significative entre les particules à partir de 900°C (de l'ordre de 2 N dans quelques essais), J. Snowdon n'a mesuré le collage des surfaces qu'à partir de 1000°C. Dans plusieurs essais réalisés à 900°C, 950°C et 975°C pendant 1 h sous H_2, les particules n'ont pas collé. On peut penser aux forces de compression exercées entre les surfaces de contact pour essayer d'expliquer cette différence. Dans le premier dispositif expérimental utilisé, R. Pinto mesurait la force de collage entre deux surfaces en contact créée par l'empilement de trois boulettes (Figure III-2), tandis que J. Snowdon a mesuré la force entre deux moitiés d'une seule boulette, sans force de compression supplémentaire dans le cas des essais à moins de 1000ºC. Ainsi, dans le cas des trois boulettes, les surfaces, surtout celle entre les particules du bas et du milieu, subissaient une compression plus importante que dans le cas de la surface de contact produite avec les deux moitiés. On remarque ainsi que, avec le premier dispositif, l'adhésion entre les trois boulettes réduites à 990°C (entre 0,5 N et 15 N, environ), semble être, en moyenne, supérieure à celle mesurée avec la deuxième configuration à 1000°C (entre

0,4 N et 3,0 N). Ceci semble confirmer le fait que la compression entre deux particules favorise le collage, même s'il faut rester prudent dans les conclusions compte-tenu de la dispersion des résultats et du fait que les deux types de mesures étaient différents.

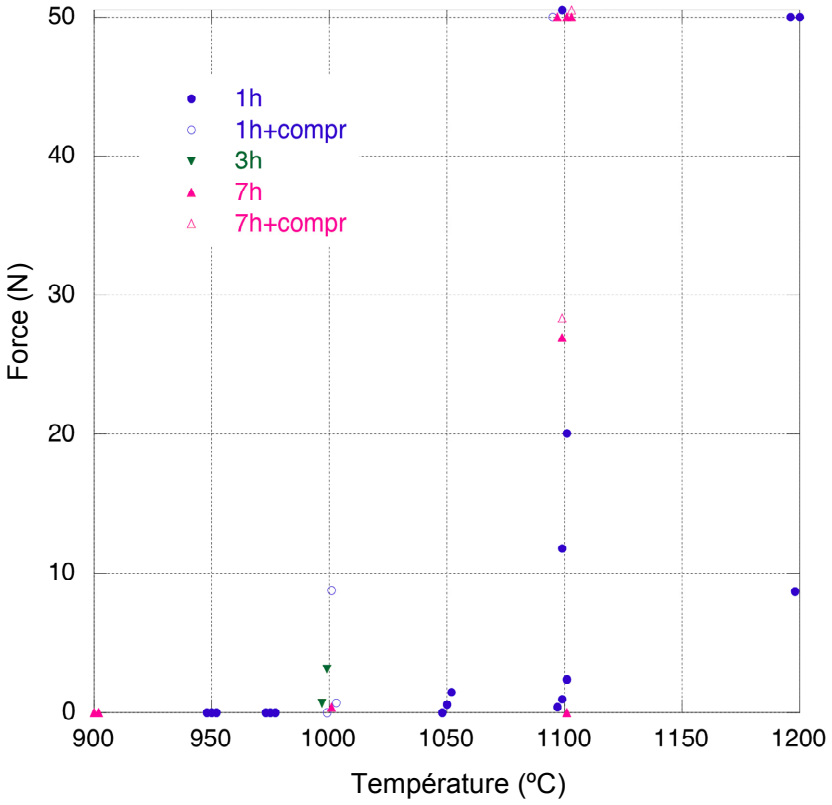


Figure III-7 **:** Force de collage en fonction de la température de réduction.

Plusieurs difficultés sont apparues lors de la mesure de la force de collage, même avec ce nouveau dispositif expérimental amélioré. D'abord, quoique le contact entre les surfaces était beaucoup plus reproductible lors de la préparation des échantillons, les variations de volume subies par la boulette pendant la réduction provoquaient des déformations dans les surfaces complémentaires des deux moitiés et, donc, étaient sources d'imprécisions dans les mesures. Quelques essais de dilatométrie ont montré que ces variations de volume (dilatations et contractions) étaient faibles (< 5 %). Cependant, elles produisaient des déformations et des changements de forme dans l'échantillon, dus principalement à la formation de fissures, ce qui diminuait le contact entre les surfaces. De plus, dans certains cas, surtout aux hautes températures, les forces de collage étaient si élevées qu'on n'arrivait pas à séparer les deux moitiés collées sans détruire l'échantillon. Les boulettes réduites sont très poreuses et relativement fragiles et, parfois, elles ne supportaient pas les forces exercées par les deux mors du dispositif lors de la traction. Le support en alumine s'est montré assez stable et adéquat pour maintenir le maximum de contact et de parallélisme possibles entre les deux surfaces lors de la préparation des échantillons, avant la réduction (Figure III-5-(gauche)). Néanmoins, à des températures élevées (supérieures à 1000°C) et avec ce support, des ruptures du thermocouple de la thermobalance sont intervenues pendant les essais de réduction. On a vérifié que la colle utilisée pour fixer le disque inférieur et la tige du support était responsable de ces cassures. On suppose que des composants phosphorés de la colle réagissaient avec la vapeur d'eau produite lors de la réduction de l'hématite pour former l'acide phosphorique. La réaction de l'acide phosphorique avec le matériau du thermocouple (Pt-Pt/Rh) pourrait se faire selon le principe de la pile à combustible à acide phosphorique,

qui utilise du carbone catalysé avec du platine comme cathode et l'acide phosphorique comme électrolyte [61]. Des traces de phosphore ont été détectées sur les extrémités des thermocouples cassés par analyses EDX. D'autres colles ont été testées, mais elles ne résistaient pas au fluage et n'ont donc pas pu être utilisées pour fixer le disque de façon parfaitement parallèle.

III.3.e Influence de la composition du gaz sur la force de collage

Des essais avec différents mélanges gazeux ont aussi été réalisés pour vérifier l'influence de la composition du gaz sur l'apparition et l'intensité de l'adhésion entre les particules pendant la réduction.

Comme dans le cas du deuxième dispositif expérimental, on a mesuré la force nécessaire pour séparer deux moitiés d'une seule boulette réduites ensembles. On a utilisé un petit plateau en alumine (diamètre 20 mm) pour poser la boulette coupée en deux. Une surface plate a ici aussi été façonnée au bas de la boulette pour servir d'appui sur le plateau. Le plateau était pourvu d'une anse (faite d'un fil de Pt de 0,5 mm de diamètre, elle-même accrochée au fléau de la balance par un fil de Pt de même diamètre) Ainsi, on a pu s'affranchir des inconvénients présentés par les supports des deux premiers dispositifs expérimentaux. Néanmoins, ce support restait limité par la fragilité du platine en présence d'H_2 à haute température. Pour cela, la température maximale des essais devait être 1100°C et la masse de la boulette inférieure à 8 g.

Les boulettes coupées ont été réduites à 1100°C, par CO pur ou par un mélange H_2/CO 50/50 % vol., pendant 1h. Après la réduction, les deux moitiés collées ont été séparées à l'aide du dispositif avec mors et dynamomètre. Ces essais ont été réalisés en partie par C. Kage, élève de l'Ecole des Mines de Nancy, dans le cadre de son projet de 3ème année. Les résultats sont montrés dans le Tableau III-1.

Tableau III-1**:** Essais de collage: réduction, à 1100°C, pendant 1h, par CO ou par le mélange CO/H_2

Gaz réducteur	H_2 (L/min)	CO (L/min)	He (L/min)	**Force de collage (N)**
50 % H_2 - 50 % CO	1,2	1,2	0,8	**1,4**
50 % H_2 - 50 % CO	1,2	1,2	0,8	**>100***
50 % H_2 - 50 % CO	1,2	1,2	0,8	**144,6**
50 % H_2 - 50 % CO	1,2	1,2	0,8	**0,8**
50 % H_2 - 50 % CO	1,2	1,2	0,8	**43,9**
50 % H_2 - 50 % CO	1,2	1,2	0,8	**113,6**
100% CO	0	1,2	1,2	**2,3**
100% CO	0	1,2	1,2	**>120,4***
100% CO	0	1,2	1,2	**>114,4***
100% CO	0	1,2	1,2	**30,3**
100% CO	0	1,2	1,2	**143,9**

**Force limite supportée par l'échantillon. Les deux moitiés collées n'ont pas pu être séparées.*

Les résultats montrent que, même en utilisant CO pur comme gaz réducteur, le collage entre les particules s'est produit. Il semble même être plus important avec CO pur qu'avec le

mélange H_2/CO. Dans plusieurs essais, on n'a pas pu séparer les deux moitiés car l'échantillon n'a pas supporté la force exercée par les deux mors du dispositif.

La grande dispersion des points expérimentaux est toujours présente. Néanmoins, ces résultats sont très importants car ils montrent que le collage n'est pas un phénomène lié à la réduction par H_2 mais plutôt lié à la formation du fer à haute température. Dans des essais pour mesurer expérimentalement la force d'adhésion, Wong et coll. [62] ont aussi observé une force de collage importante entre des boulettes de minerai de fer réduites par CO.

III.4 Surface de collage

Dans le but de tenter de diminuer la dispersion entre les points expérimentaux, on a déterminé la force de collage par unité de surface de contact en fonction de la température. L'idée était de vérifier si la force était proportionnelle à l'aire de contact entre deux boulettes.

On a déterminé la superficie de ce qu'on a appelé «surface de collage», par traitement d'images, à l'aide du logiciel Photoshop. Dans un premier temps, on a considéré que le collage se produisait sur la totalité des surfaces de contact disponibles. Ce traitement a été fait dans les cas des essais réalisés par R. Pinto. On a mesuré les surfaces de collage sur la boulette du milieu, dont les surfaces étaient les plus petites et, donc, entièrement en contact avec les surfaces des deux autres boulettes. Une fois les trois boulettes réduites ensemble et séparées après les mesures des forces de collage, les surfaces parallèles de la boulette du milieu étaient photographiées à l'aide d'un microscope optique et d'une caméra du type SLR. A l'aide du logiciel Photoshop, la surface de collage était délimitée et l'aire calculée.

La Figure III-8 montre la force de collage par unité de surface de contact en fonction de la température. On voit que la dispersion entre les points à 990^{o}C n'a pas changé et, à 900^{o}C, la dispersion a même augmenté.

En fait, la surface collée ne représente pas la totalité de la surface de contact, mais seulement une fraction de celle-ci. Sur les images montrées dans la Figure III-9-a, on voit deux moitiés d'une boulette qui se sont collées pendant une réduction à 1100°C avec H_2 pur. Après l'essai de collage, l'échantillon a été enrobé avec une résine type époxy, sans que les deux moitiés soient séparées (même protocole d'enrobage que pour les échantillons des essais interrompus, décrit dans la section II-13 du chapitre II). Ensuite, on a coupé l'échantillon enrobé au milieu, dans le sens perpendiculaire aux surfaces collées, après le durcissement de la résine, et la surface à observer a été polie. Cette photo confirme que seulement une fraction de la surface de contact représente la surface collée. Dans ce cas, le collage se fait au niveau d'une couronne périphérique et on note bien que les surfaces, initialement parallèles et en parfait contact, se sont déformées. Des observations au microscope optique de quelques surfaces collées qui ont été séparées semblent confirmer cette hypothèse. Sur la Figure III-9-(b), on arrive à distinguer une couronne plus rugueuse qui apparaît en périphérie de la surface de contact. On suppose qu'il s'agit des traces de la partie qui était collée et qui a été déformée après la séparation. Toujours à l'aide du logiciel Photoshop, on a déterminé l'aire de cette surface « visible » de collage (zone violette de la Figure III-9-(b)). Cependant, pour beaucoup d'essais, cette surface n'était pas clairement visible et la détermination de la surface collée était peu précise ; dans certains cas, elle n'était même pas possible (Figure III-9-(c)).

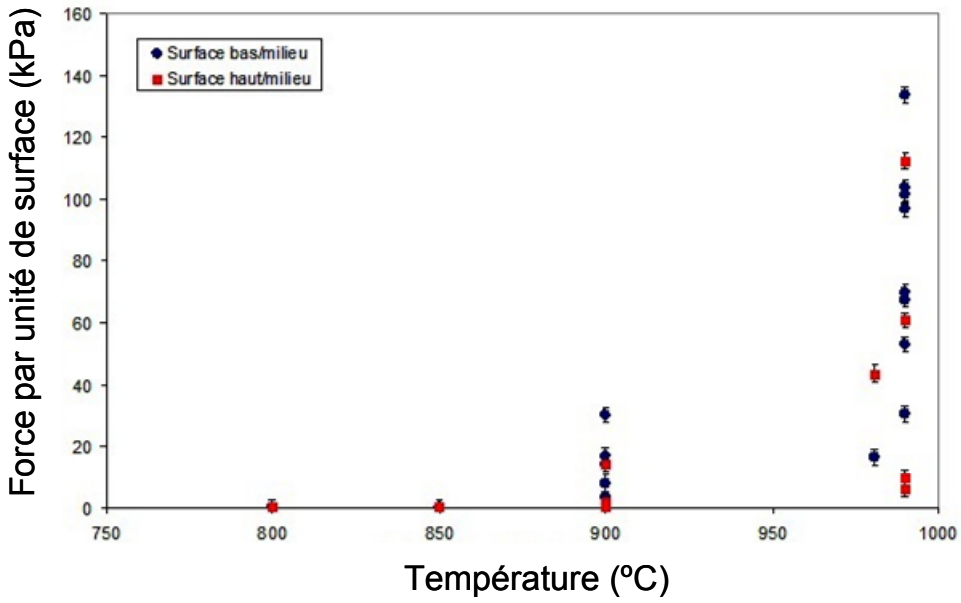


Figure III-8: Force de collage par unité de surface de contact en fonction de la température de réduction

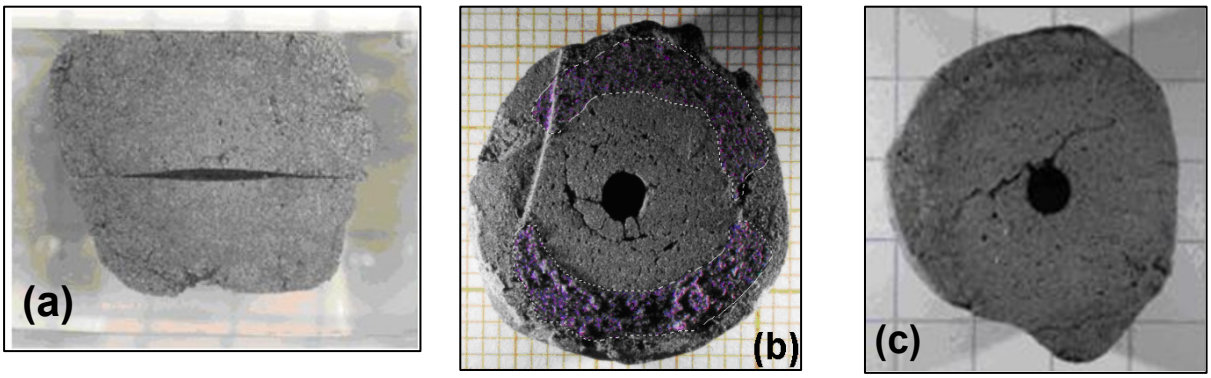


Figure III-9 : Observation au microscope optique des surfaces de collage : **(a)** Deux moitiés collées d'une boulette coupée au milieu, réduites et enrobées avec une résine type époxy sans être séparées: essai à 1100°C, pendant 1h, sous H_2 pur. **(b)** Surface de collage, après la séparation : boulette coupée au milieu et réduite à 1100°C, pendant 1h, sous H_2 pur ($F_{collage}$ > 50N). Traces de collage visibles. **(c)** Surface de collage, après la séparation : boulette coupée au milieu et réduite à 1000°C, pendant 1h, sous H_2 pur ($F_{collage}$ = 0.94 N). Traces de collage pas visibles.

D'autres échantillons collés ont été enrobés, coupés et polis pour être observés au microscope optique et aussi au MEB sans être séparés. La Figure III-10 montre l'interface entre deux moitiés collées d'une boulette réduite à 1100°C, pendant 1h, sous H_2/CO (50/50 % vol.) et enrobée avec une résine type époxy. On a pris des images MEB de l'interface entre les deux moitiés (en bas, à gauche) et de la zone située loin de cette interface (en bas, à droite) qui n'a pas subi de collage. Le but était de voir comment l'adhésion entre les particules se fait au niveau microscopique. Dans ces images, les zones plus claires correspondent à la résine et donc aux pores de l'échantillon.

A l'œil, ou avec un faible grossissement, on arrive à différencier les deux parties de la boulette collées par une interface de collage (Figure III-10, en haut). Néanmoins, on ne peut pas distinguer cette interface de collage à un grossissement plus important car aucune différence morphologique n'est observée entre les zones collées et les zones de l'extrémité, non-collées (Figures III-10, en bas). On observe, dans les deux régions, des points de contact entre des cristallites voisines et il semble que, dans quelques cas, les cristallites se joignent par

des « ponts » pour former une seule structure. Cela pourrait aussi arriver avec des cristallites de deux moitiés voisines en contact et, donc, provoquer le collage de deux surfaces.

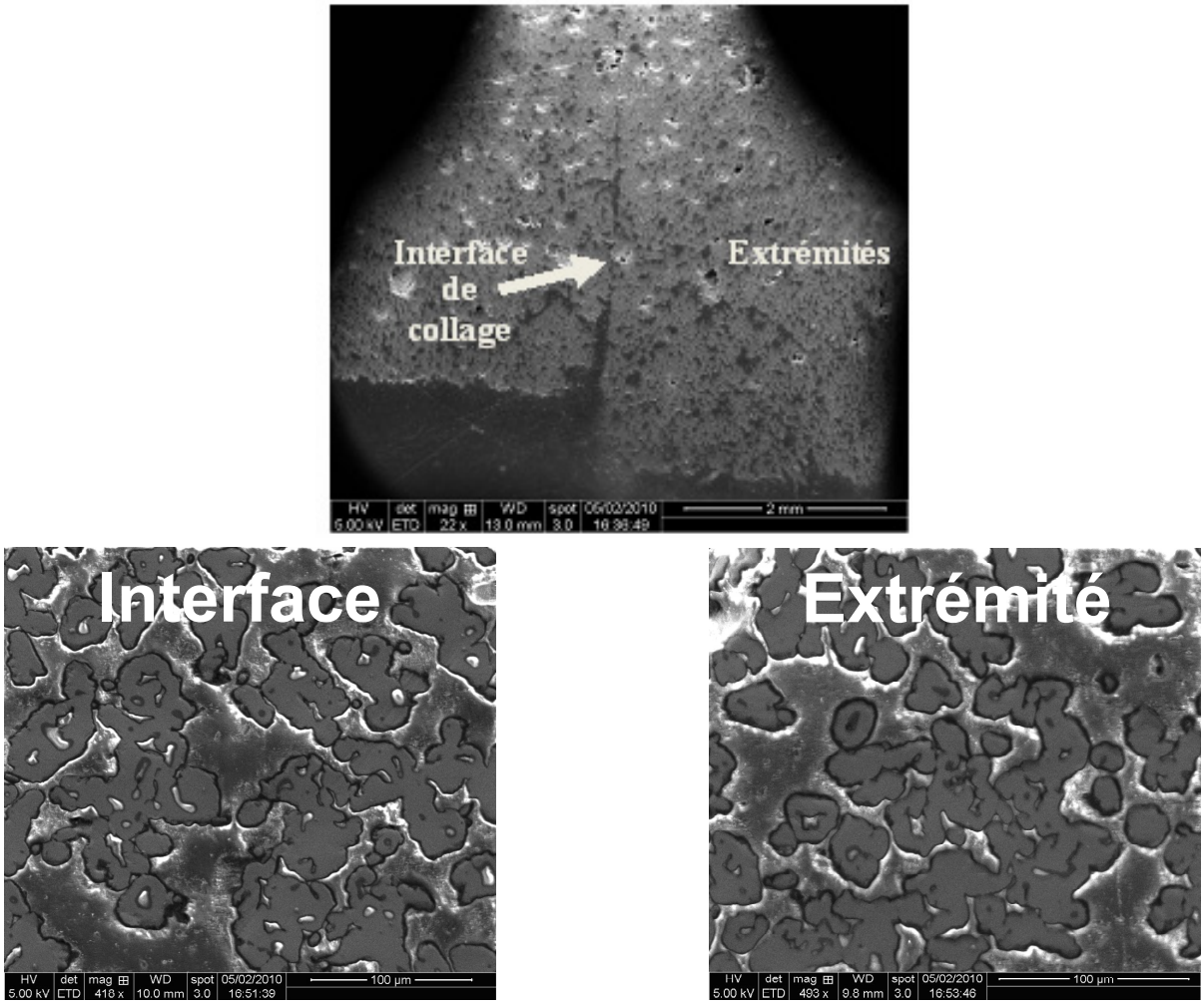


Figure III-10 : Observation au MEB des surfaces de collage entre deux moitiés d'une boulette réduite et enrobée avec une résine type époxy : essai à 1100°C, pendant 1h, sous H_2/CO 50/50 % vol.

La Figure III-11 montre des images MEB des surfaces collées et ensuite séparées, ainsi que des images de la surface non-collée du même échantillon (deux moitiés d'une boulette CVRD-DR coupée au milieu qui ont été réduites en contact pendant 1 h, sous H_2 pur, à 1100°C). Les moitiés collées ont été séparées (force de collage d'environ 12 N) et la boulette n'a pas été enrobée.

À part quelques régions de la surface collée qui ont été déformées par la séparation des deux moitiés de la boulette (Figures III-11-(b) et (d), pointillés rouges), on ne voit pas de différences morphologiques entre cette surface d'adhésion et celle loin de la surface de contact (surface du bas). De plus, les ex-points de contacts, représentés par ces régions collées déformées après la séparation, ne semblent pas correspondre à des microstructures spécifiques (par ex. des *whiskers*). On observe d'ailleurs quelques petits *whiskers* et des régions de jonction entre cristallites voisines également dans la partie non-collée (Figure III-11-(c), pointillés bleus pour les *whiskers*).

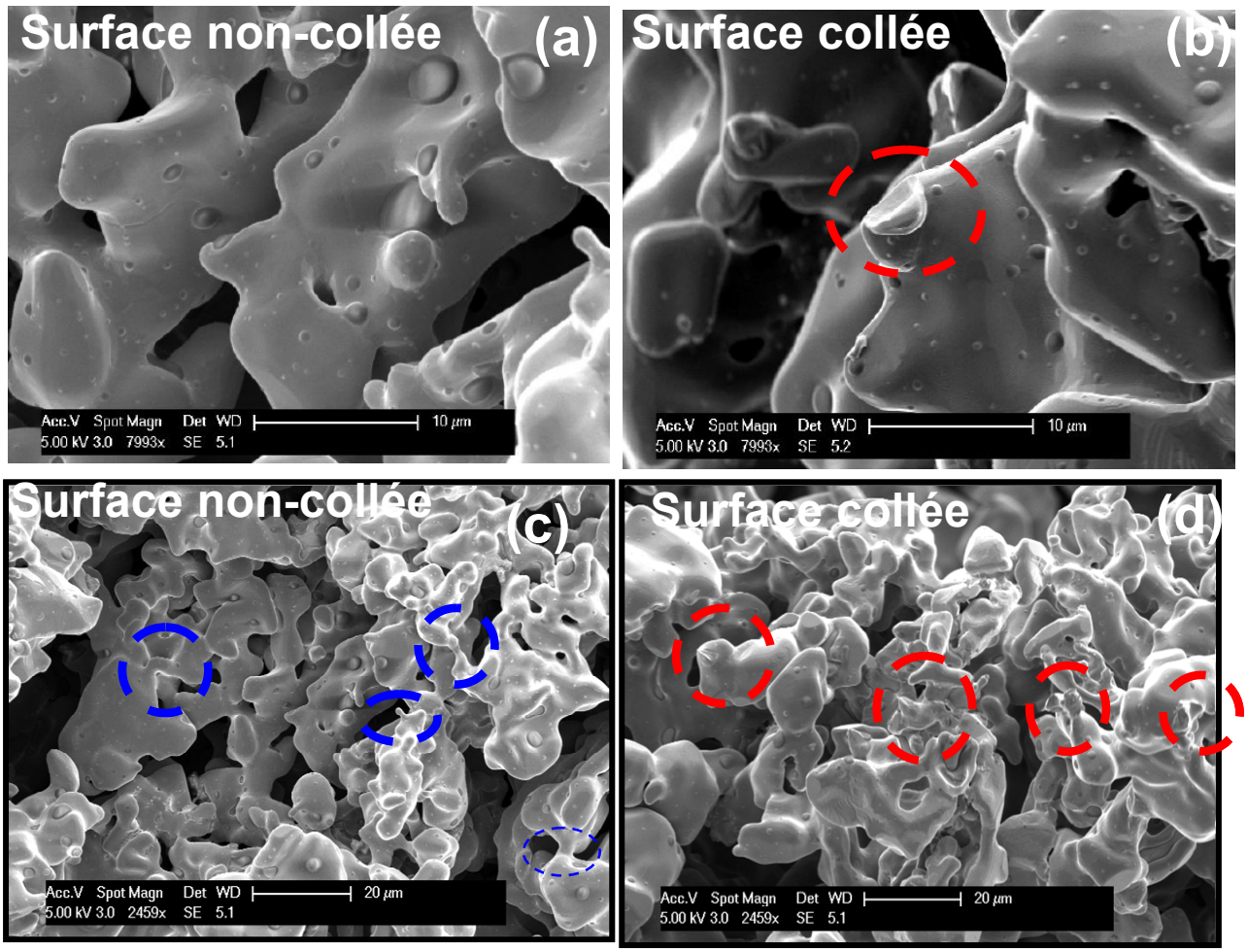


Figure III-11 : Observation au MEB des surfaces collées (après séparation) et non-collées : essai à 1100°C, pendant 1h, sous H_2 pur entre deux moitiés d'une boulette coupée au milieu. Cercles rouges : parties rompues lors de la séparation. Cercles bleus : trichites.

La Figure III-12 montre des photos prises au microscope optique de trois boulettes réduites ensemble à 1000ºC pendant 16 h. Dans ce cas, on n'arrive pas à distinguer les zones de contact car les surfaces se sont complètement collées et ont fusionné. On ne voit pas de différences entre les surfaces de contact et les surfaces non-collées.

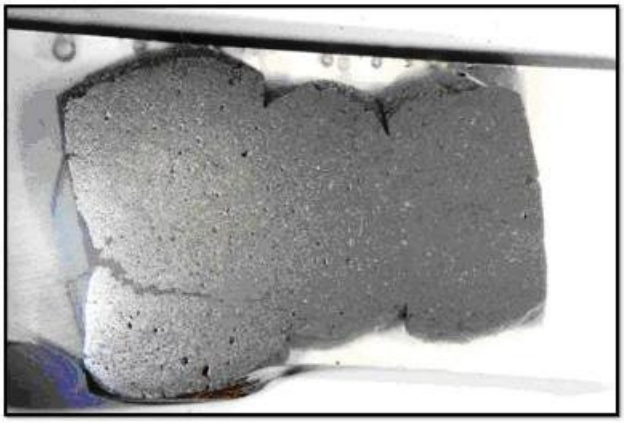


Figure III-12: Observation au microscope optique des surfaces de collage entre trois boulettes réduites et enrobées avec une résine type époxy : essai à 1000°C, pendant 16h, sous H_2 pur.

La Figure III-13 montre des images obtenues par tomographie de surfaces collées qui n'ont pas été séparées. Il s'agit de boulettes coupées au milieu réduites à 1000 ºC (Figures III-13 (a), (b) et (c)) et 1200°C Figures III-13 (d), (e) et (f) sous H_2 pur pendant 1 heure. Les échantillons n'ont pas été enrobés. Les images ont été prises sur des plans successifs, perpendiculaires à la surface de collage, séparés les uns des autres par une distance de 40 µm.

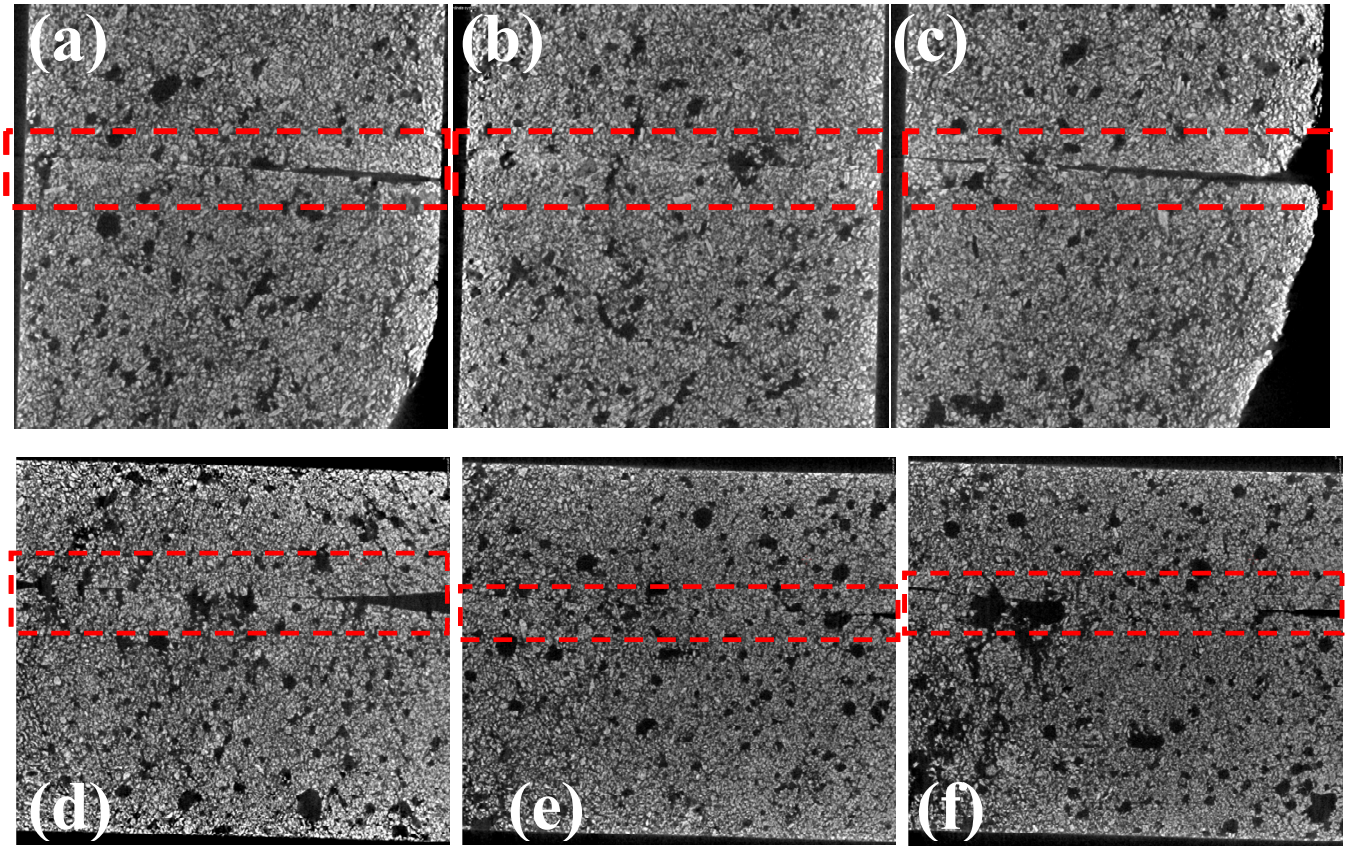


Figure III-13 **:** Images obtenues par tomographie de surfaces collées. Boulettes coupées au milieu réduites à : 1000 ºC sous H_2 pur pendant 1 heure ((a), (b) et (c)) ; 1200 ºC sous H_2 pur pendant 1 heure ((d), (e) et (f)).

Ces images montent bien que la surface collée ne correspond pas à la totalité de la surface en contact et confirment ce qu'on a observé au MEB. On arrive, dans la plupart de ces images, à distinguer une interface bien définie entre les deux surfaces. Cependant, dans quelques points (notamment sur les images (b) et (e)), cette limite entre les deux surfaces disparaît et on observe une structure unique et fusionnée, sans différences visibles de morphologie. Nous pensons que ces points correspondent aux points de jonction entre les deux moitiés de la boulette.

III.5 Mesure de la force de collage dans la littérature

Sur le même principe que notre étude, Wong et coll. [62] ont mesuré la force de cisaillement nécessaire pour séparer deux boulettes collées après réduction par 80% de CO dilué en 20% de CO_2 (% vol.). Ils ont façonné deux surfaces plates et parallèles sur chaque boulette pour augmenter le contact entre elles et pour appuyer des poids en acier dans le but de créer une force de compression (1,5 kg/cm^2) sur la surface de contact pendant la réduction. Ils ont utilisé des boulettes industrielles avec et sans revêtement. Une fois les deux boulettes collées après réduction, elles étaient installées dans le dispositif expérimental montré sur la Figure III-14. Dans ce dispositif, un étau fixe tient l'une des boulettes collées, tandis que

l'autre, dépassant vers l'extérieur du dispositif, avec l'interface de collage parallèle à l'axe de l'étau, subit une force due au poids d'un bloc de bois posé sur elle. À ce bloc est suspendu un récipient contenant de l'eau, positionné en dessous de la boulette. Ce récipient est graduellement rempli avec de l'eau jusqu'à ce que les deux boulettes se séparent sous l'effet de la force de cisaillement exercée par le poids de l'ensemble récipient-eau-bloc de bois. Puisque la quantité d'eau ajoutée est connue, il est possible de déterminer la force exercée par son poids sur la surface collée.

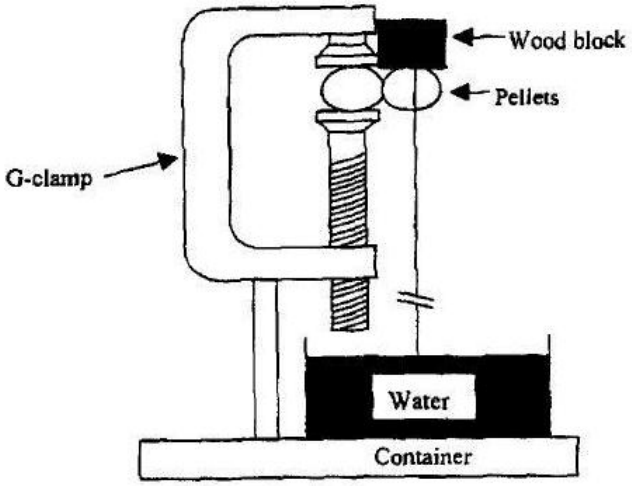


Figure III-14 : Dispositif expérimental pour mesurer par cisaillement la force d'adhésion entre deux boulettes [62].

Comme nous, ils ont étudié l'influence du temps et de la température de réduction sur la force de collage (Figure III-15, gauche). Ils ont exprimé les résultats en force de collage par unité de surface (kN/m^2). Puisque les auteurs n'ont pas mentionné dans l'article quelle était la surface considérée lors de cette normalisation, on suppose qu'ils ont divisé la valeur de la force de collage par l'aire de la surface de contact entre les deux boulettes. Ils ont observé que, dans les cas des boulettes sans aucun revêtement protecteur, la température avait une forte influence sur l'adhésion. Si l'on compare le collage à 900°C et 950°C pour un temps de 2h (Figure III-15, gauche) on voit que la force d'adhésion entre les particules a été multipliée par 4.

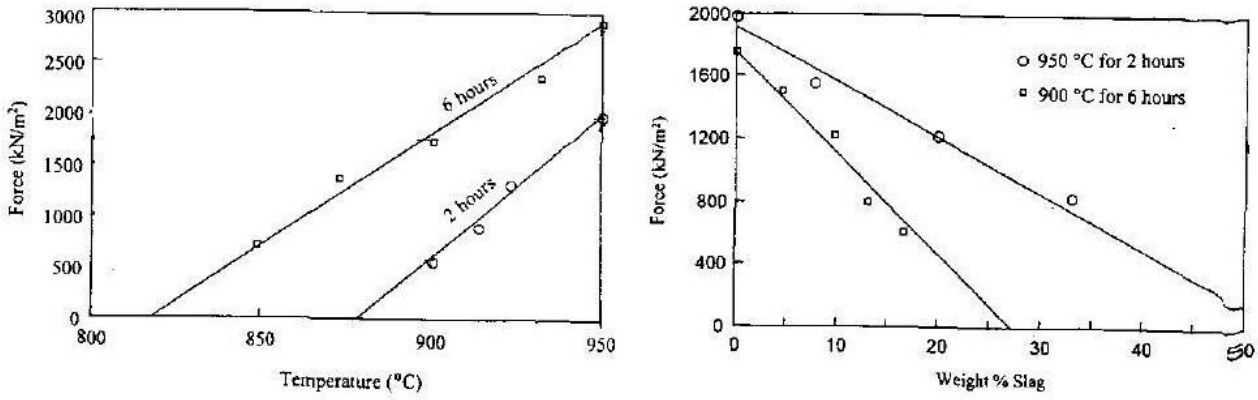


Figure III-15 **:** Effet de la température de réduction et du temps de séjour (gauche) et de la composition du revêtement (droite) sur la composée de cisaillement de la force d'adhésion entre deux boulettes [62].

Les temps plus longs ont aussi favorisé le phénomène : pour un temps de 2h, le collage apparaît à des températures supérieures ou égales à 900°C tandis que pour un temps de 6h une adhésion a été observée à partir de 850°C. Le revêtement utilisé dans certains essais, une suspension de particules de laitier de haut fourneau (CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO, MnO et S),

diluées dans différentes quantités d'eau, a été plus au moins efficace pour diminuer l'effet du collage. La Figure III-15, droite montre l'adhésion entre les particules en fonction du pourcentage de laitier dans le mélange avec l'eau, dans le cas de la réduction à 900°C (pendant 6h) et à 950°C (pendant 2h). On voit que les éléments de revêtement sont moins efficaces quand ils sont trop dilués.

III.6 Formation de « *whiskers* »

Dans la littérature, plusieurs auteurs attribuent aux *whiskers* la cause du phénomène de collage des particules de fer lors du procédé de réduction directe.

El Moujahid et coll. [42] ont observé qu'entre 580°C et 900°C et pour des teneurs en eau très faibles dans le gaz réducteur, les *whiskers* sont le principal mode de germination du fer sur des feuilles de wüstite denses. Par la suite, la base des *whiskers* croît en s'élargissant pour rapidement couvrir la surface de la wüstite d'un film dense de fer.

Grandsen et Sheasby [63] ont réduit des particules de minerai de fer en lit fluidisé par H_2. Ils ont observé une défluidisation du lit associée à la nucléation et à la formation de *whiskers* sur les surfaces des particules à des températures supérieures à 710°C. Ils ont constaté que, lorsque la température de réduction décroît, la taille des *whiskers* diminue.

Hayashi et Iguchi [57] affirment que la morphologie du fer est probablement associée à la force d'adhésion entre les particules. Néanmoins, dans leur travail, la morphologie du fer n'a pas présenté des changements significatifs lors des essais et ils ont rapporté que plus le temps de réduction du minerai de fer est long, moins il y a de collage entre les boulettes, ce qui n'est pas en accord avec les résultats obtenus par Wong et coll [62]. De plus, Hayashi et Iguchi [57] n'ont observé que des *whiskers* de petite taille, tandis que, dans les études sur la réduction des minerais de fer par CO, les fibres étaient plutôt longues.

Selon Wong et coll [62], le collage observé entre des boulettes en contact réduites par CO se produit par le frittage des *whiskers* présents sur les surfaces voisines en contact. Ils ont rapporté que la densité de *whiskers* par unité de surface, ainsi que leur épaisseur et leur taille augmentaient avec l'augmentation de la température de réduction. À partir des observations au MEB de l'interface collée après séparation, ils ont observé des *whiskers* cassés dû à la séparation des deux surfaces collées. Ces *whiskers* représentaient donc des points de jonction entre les deux boulettes.

À partir de nos propres observations au MEB, on a identifié quelques structures du type *whiskers* dans des boulettes réduites par H_2, à différentes températures, lors des essais de thermogravimétrie (Figure III-16).

Pourtant, les *whiskers* ont été rarement observés. Deux explications peuvent être avancées : soit qu'ils n'aient pas été formés, soit que, trop courts, ils aient disparu dans la couche de fer. On voit, à partir des images de la Figure III-16, que les *whiskers*, plus fréquents dans le fer obtenu à 600°C, présentent différentes formes : arrondies, pointues, plus grosses ou plus fines, droites ou courbes. La taille des ces *whiskers* varient entre 3 à 19 μm, à 600°C, 6 à 8 μm, à 800°C et entre 30 et 45 μm, à 1200°C. Il semble que plus la température est élevée, plus longs sont les *whiskers*. Néanmoins, le nombre de *whiskers* observés a été très faible, ce qui relativise cette affirmation. Les Figures III-16 (f), (m) et (n) montrent des structures qui semblent avoir pour origine la fusion de deux *whiskers* voisins. Les Figures III-16 (f) et (m) montrent que, dans le cas nos essais expérimentaux de réduction de boulettes d'hématite par H_2 pur, les *whiskers* sont observés à des températures élevées (Figures III-16 (m), à 1200°C) mais aussi à des températures relativement faibles (Figures III-16 (m), à 600°C), où le collage ne se produit pas.

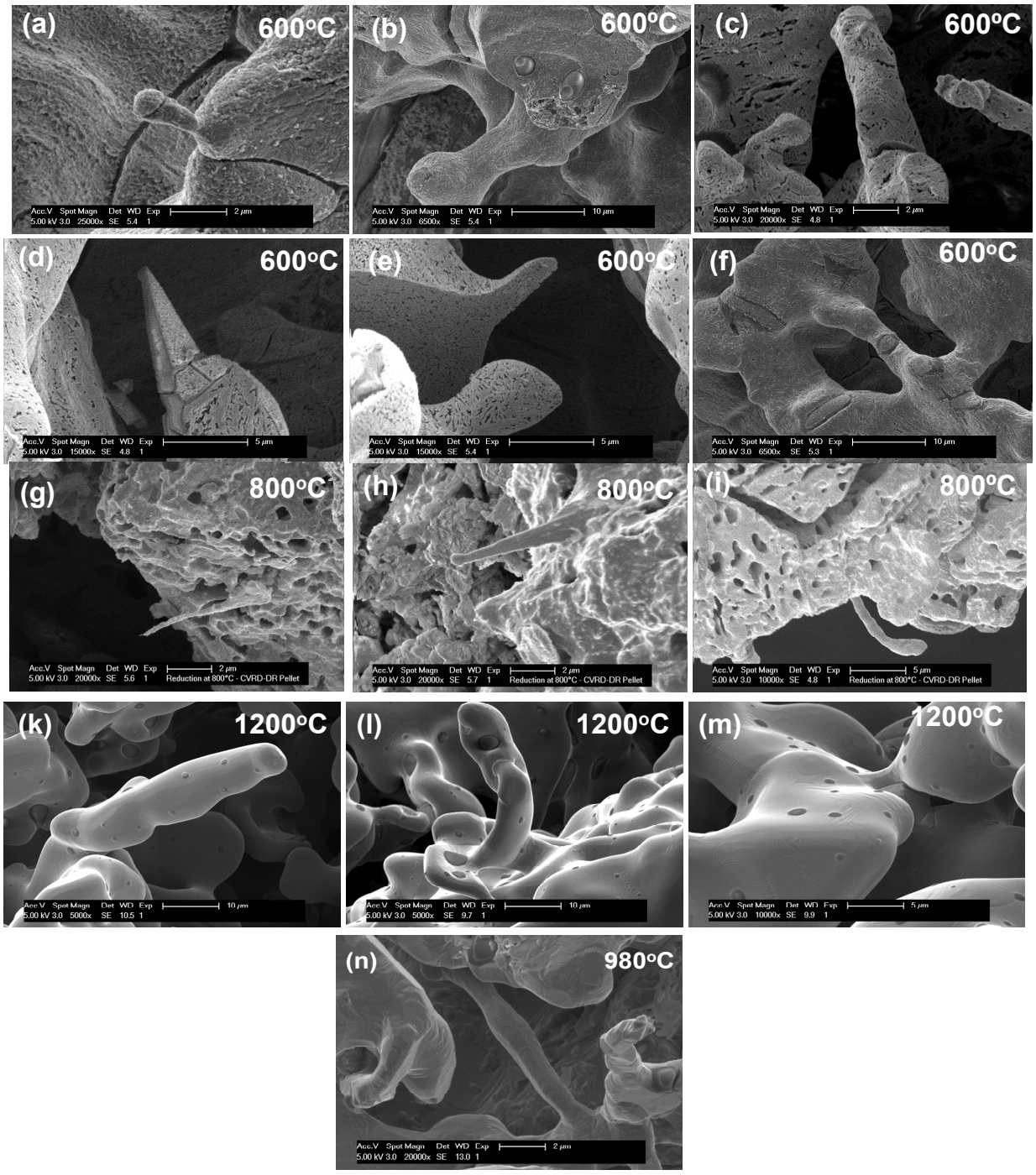


Figure III-16 **:** Images MEB de *whiskers* observés dans des boulettes CVRD-DR réduites par H_2, à différentes températures (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.) : **(a)** 25000x, 600°C, **(b)** 6500x, 600°C, **(c)** 20000x, 600°C, **(d)** 15000x, 600°C, **(e)** 15000x, 600°C, **(f)** 6500x, 600°C, **(g)** 20000x, 800°C, **(h)** 20000x, 800°C, **(i)** 10000x, 800°C, **(k)** 5000x, 1200°C, **(l)** 5000x, 1200°C, **(m)** 10000x, 1200°C, **(n)** 20000x, 980°C

On a aussi observé des *whiskers* de taille entre 1 et 12 µm, environ, pour des boulettes réduites par CO pur, à 900°C et 1100°C (Figure III-17).

Grandsen et coll. [55] ont trouvé une concordance entre la température d'apparition des *whiskers* et celle de la manifestation d'un collage significatif (> 710°C), ce qui suggèrerait que les deux phénomènes sont liés. De plus, aussi bien les nodules que la défluidisation apparaissent à partir de 33 % de taux de réduction. Les auteurs ont observé les échantillons collés au microscope et ont vérifié que les particules sont souvent reliées par des ponts formés entre ces *whiskers*.

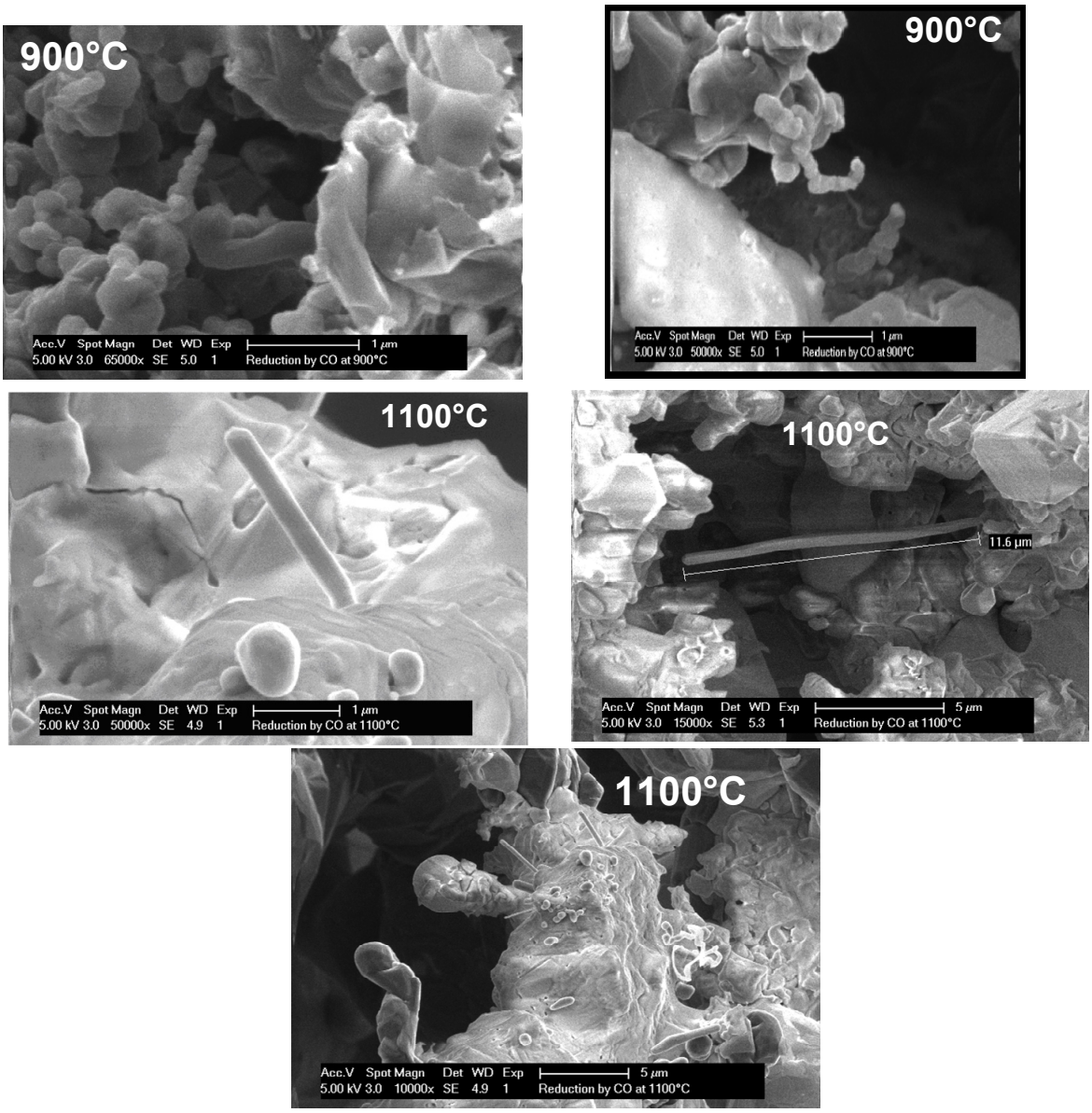


Figure III-17 : Images MEB de *whiskers* observés dans des boulettes CVRD-DR réduites par CO, à différentes températures (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.)

III.7 Effet des impuretés

La formation de phases liquides composées de wüstite et de gangue à des températures élevées est considérée comme l'une des causes possibles du phénomène de collage. Dans nos essais de collage, nous avons utilisé des boulettes CVRD-DR, dont les principales impuretés sont (en % massiques) : CaO (2,02 %), le SiO_2 (1,4 %), le MgO (0,8%) et le Al_2O_3 (0,61 %) (Tableau II-1, chapitre II).

Sur les images MEB de boulettes entièrement réduites, on a observé, surtout dans le fer obtenu à des faibles températures, des régions de ségrégation de ces impuretés dans les grains. La Figure III-18 montre des images MEB SE (à gauche) et leurs images correspondantes BSE (à droite) du fer formé à 600°C et 700°C. On voit clairement dans les images BSE que ces ségrégations (zones plus sombres) ne sont pas composées de fer (zones claires).

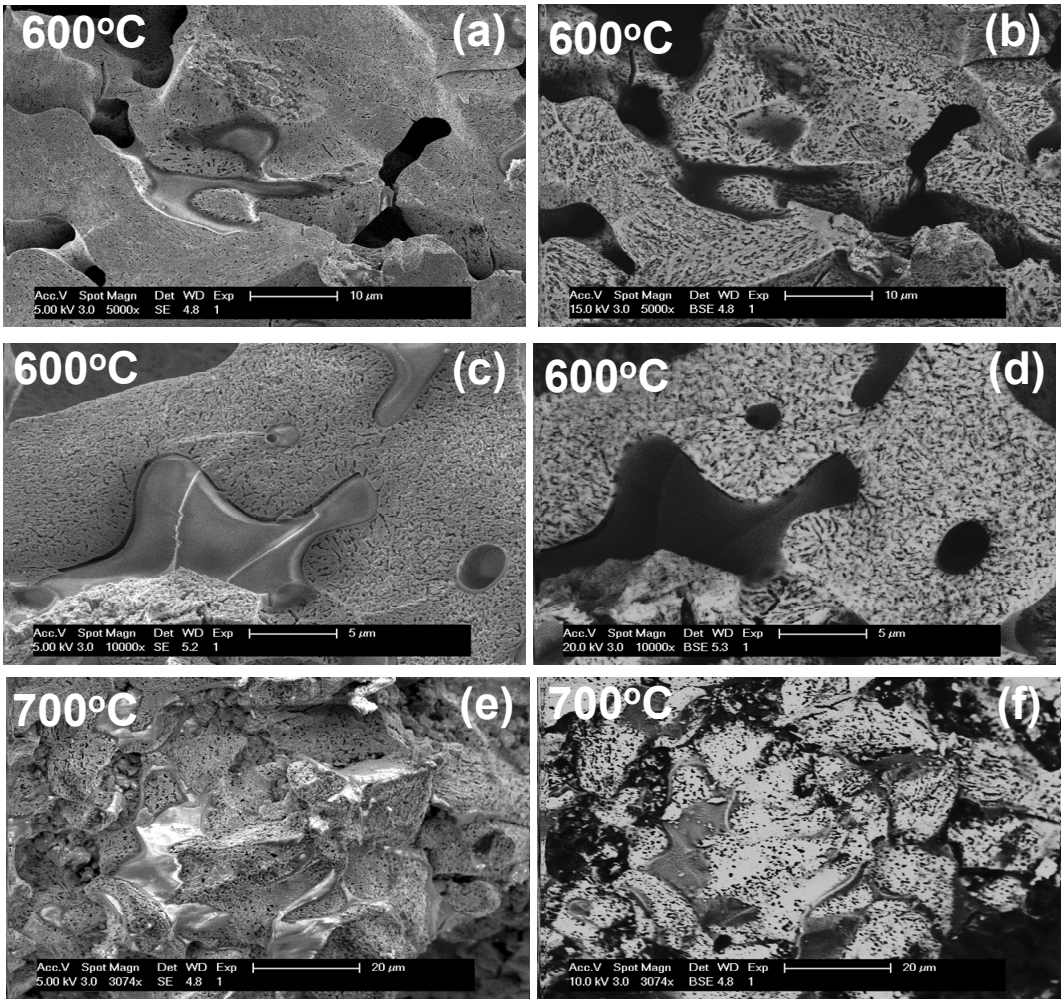


Figure III-18 **:** Images MEB SE (à gauche) et BSE (à droite) du fer obtenu par réduction de boulettes CVRD-DR avec H_2 (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

On a déterminé qualitativement la composition chimique de ces zones par des cartographies EDX. La Figure III-19 montre une image MEB d'une surface plane, d'une boulette réduite à 700°C par H_2 pur, enrobée par de la résine époxy et polie. En dessous de cette image, on voit les images X pour des éléments présents dans les impuretés (Al, Si, Ca, Mg, O), ainsi que celle du Fe. On note donc que la zone de ségrégation est composée essentiellement de gangue et ne contient pas de fer.

En ce qui concerne le comportement des impuretés à des températures élevées, on a montré précédemment que le fer formé à 1200°C présentait, sur sa surface, des structures rondes et sombres, qui ressemblaient à des petits boutons (Figure II-22-(gauche), chapitre II). Le détecteur BSE a montré que ces petits boutons n'était pas composés de Fe, mais d'éléments de numéro atomique inférieur (Figure II-22-(droite), chapitre II). Des spectres EDX ont montré qu'il s'agissait principalement d'oxydes de calcium et de silicium.

Cependant, les images MEB des surfaces collées (Figures III-10 et III-11) ne montrent aucun indice que l'adhésion entre les particules ait eu lieu à partir d'impuretés qui se seraient solidifiées après le refroidissement de l'échantillon. On observe plutôt, dans les images des Figures III-11-(b) et (d), que les points de collage sont du fer. En outre, d'après la littérature, le collage semble toujours lié à l'apparition de la phase fer, à des stades avancés de la réaction

(Grandsen et coll. [55]). La troisième cause possible du collage, citée par Grandsen et coll. [55], à partir de phases liquides eutectiques, semble donc devoir être écartée.

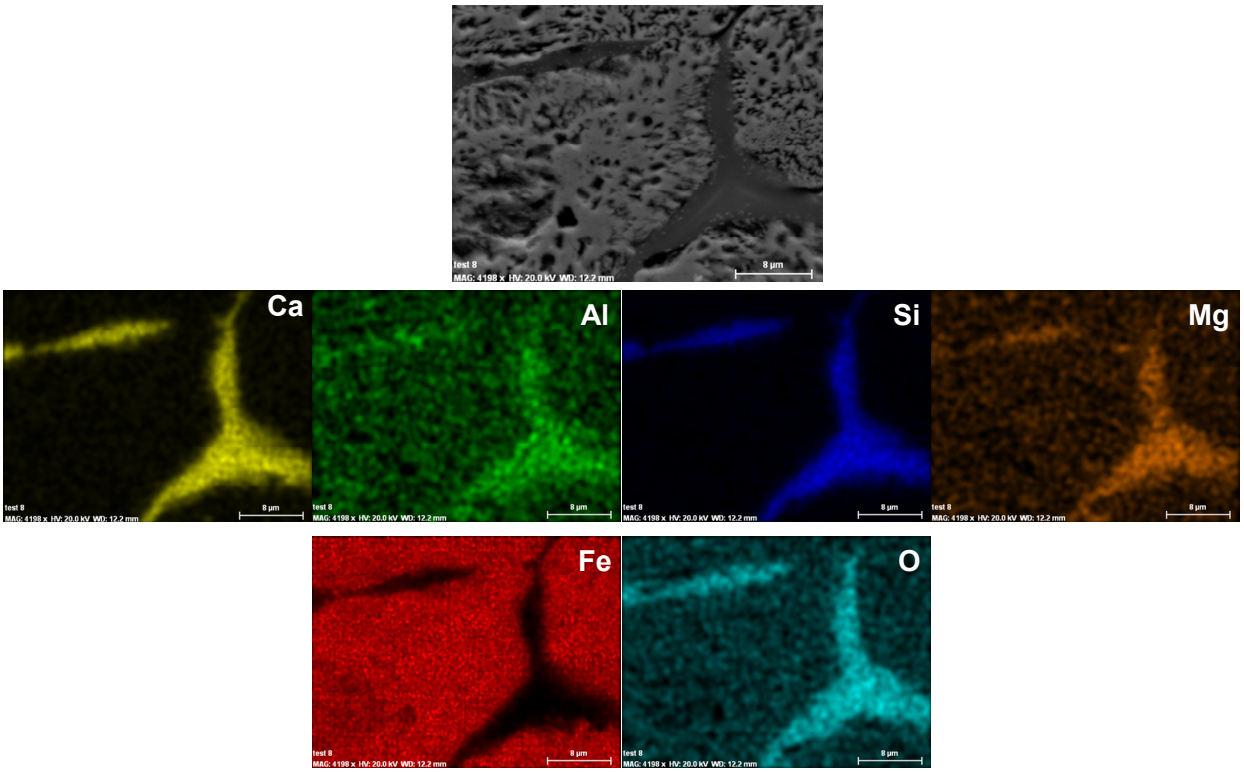


Figure III-19 : Images MEB SE (en haut) et images X (en bas) des éléments Al, Si, Ca, Mg, O (impuretés) et Fe. Boulette CVRD-DR réduite par H_2, à 700°C (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

Pour terminer sur l'effet des impuretés présentes dans la boulette sur le collage, il y aurait plutôt un effet inverse de certaines impuretés. Ainsi, Mayer [64] a rapporté que la présence de composés contenant des éléments du groupe IIA de la table périodique (oxydes et carbonates de Mg, Ca et Ba), ainsi que d'alumine (Al_2O_3), dans le minerai de fer, empêche le collage dans les procédés de réduction directe en lit fluidisé multi-étage, entre 540°C et 870°C. Wong et coll. [62] ont aussi vérifié expérimentalement que ces éléments inhibent l'adhésion de boulettes de minerai mises en contact et réduites par CO dans une thermobalance (Figure II-22, droite).

III.8 Phénomène de frittage

Comme il a été mentionné précédemment, le frittage pourrait être l'une des causes du collage des particules pendant le procédé de réduction directe. Le frittage est un phénomène activé par la température qui consiste en un le transport de matière à l'échelle atomique, dans une poudre ou un compact poreux, dans le but de diminuer l'énergie du système à travers la diminution de la surface spécifique de l'échantillon [44].

La force motrice du frittage s'explique par l'excès de surface qu'un agglomérat possède par rapport à une sphère de même masse [1]. La principale caractéristique du frittage est donc la diminution de l'aire spécifique de l'échantillon, soit par grossissement des particules, soit par la densification de l'échantillon [45]. Ces mécanismes ont lieu via des processus de diffusion et sont donc fortement influencés par la température, qui contrôle la mobilité des atomes, et par la taille des particules de l'échantillon de départ.

Pour expliquer le collage des particules dans les procédés de réduction directe par des mécanismes typiques de frittage, il faudrait considérer que des atomes de fer, présents dans

des cristallites de deux boulettes voisines diffusent à travers la surface de contact sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique. Leur déplacement d'une région de haute énergie de surface (potentiel chimique élevé) vers une région de basse énergie de surface (potentiel chimique faible) formerait des liens ou des « ponts » entre les deux cristallites et donc entre les deux boulettes. Ainsi, deux cristallites présentes dans deux boulettes en contact l'une avec l'autre pourraient se comporter comme deux cristallites en contact entre elles à l'intérieur d'une même boulette. On peut aussi avancer une autre explication conduisant au même résultat (collage entre boulettes analogue à la jonction entre cristallites) mais découlant d'un processus légèrement différent. Selon Devisme [3], les premiers germes de fer qui apparaissent pendant la réaction wüstite → fer croissent, apparemment rapidement, vers l'extérieur du grain de wüstite sous forme de structures à la fois allongées et massives. Ces nouvelles structures à croissance rapide ont tendance à se rejoindre et à former des ponts, comme ceux qu'on a observés sur les images MEB des boulettes complètement réduites (Figures III-16 (f), (m) et (n)). Dans le cas de deux boulettes en contact, quelques germes de fer voisins, pendant leur croissance, pourraient entrer en contact et, par des mécanismes de diffusion similaires à ceux du phénomène de frittage, former des ponts et contribuer à l'adhésion entre les particules.

Si le collage se fait par les mêmes mécanismes que ceux intervenant dans le frittage, on doit observer une diminution de la surface spécifique au cours du temps et à des températures plus élevées [45]. De plus, les petites tailles des grains doivent favoriser le phénomène.

Pour étudier la variation de l'aire spécifique en fonction de la température et du temps, on a analysé au BET des boulettes réduites par H_2 à différentes températures et pendant des durées différentes. Dans quelques cas, la boulette analysée n'était que partiellement réduite. Les résultats sont montrés dans les Tableaux III-2. On a utilisée des boulettes CVRD-DR, dont la surface spécifique initiale, mesurée par pycnométrie à l'eau, était d'environ 0,0604 m^2/g (Tableau II-2, chapitre II).

Ces résultats confirment que l'aire spécifique diminue avec l'augmentation de la température d'une façon exponentielle, comme il a été discuté dans le chapitre II (Figure II-46 et Tableau II-8). On voit aussi que la surface spécifique de l'échantillon augmente au cours de la réaction et en comparaison à l'hématite de départ. L'aire spécifique atteint une valeur proche de sa valeur finale dès environ 50% de conversion. À ce stade, la boulette est probablement composée de wüstite et fer. Quoique la réaction wüstite → fer soit responsable pour environ 73% de la perte de masse totale de l'échantillon d'hématite, les résultats nous indiquent que l'aire spécifique change principalement au cours des deux premières réactions, responsables pour les premiers 27 % de la perte de masse totale. Il faut aussi noter que, une fois la réduction terminée, l'effet du temps sur la surface spécifique ne semble pas très important. On voit qu'à 950°C et 1100°C, les valeurs de a_{sp} restent à peu près constantes soit après 30 minutes ou après 7 heures sous H_2 pur à la température de réduction. En revanche, à 1200°C, on observe une tendance, quoique faible, de diminution de la surface spécifique avec l'augmentation du temps de réduction.

Dans leur travail, Turkdogan et Vinters [22] ont laissé le fer final, obtenu à 1200ºC à partir de la réduction du minerai de fer par H_2, à différents temps de maintien (10 à 180 minutes, pour une réduction complète après environ 4 minutes) sous les mêmes conditions, afin de voir l'effet sur la morphologie finale. Ils ont rapporté que le temps de maintien ne changeait pas de façon significative l'aspect du fer.

Tableau III-2 : Variation, au cours du temps, de l'aire spécifique de boulettes CVRD-DR réduites par H_2 pur (H_2/He 60/40 %vol.) à différentes températures (X = conversion)

T = 900°C		
Temps (min)	a_{sp} (m^2/g)	X (%)
120	0,311	100,0%
15	0,306	84,8%
13	0,309	81,6%
5	0,290	42,6%
4	0,312	38,4%
1	0,203	18,0%

T = 950°C		
Temps (min)	a_{sp} (m^2/g)	X (%)
960	0,234	100,0%
420	0,258	100,0%
180	0,235	100,0%
30	0,224	87,9%
20	0,214	81,8%
10	0,214	58,1%
3	0,177	28,1%

T = 1100°C		
Temps (min)	a_{sp} (m^2/g)	X (%)
960	0,1106	100,0%
360	0,0919	100,0%
360	0,0907	100,0%
30	0,0967	100,0%
30	0,0947	100,0%
5	0,0945	54,7%
2	0,0711	29,2%

T = 1200°C		
Temps (min)	a_{sp} (m^2/g)	X (%)
960	0,0548	100,0%
420	0,0622	100,0%
420*	**0,0423**	**100,0%**
25	0,0833	100,0%

**Essai de collage avec deux boulettes en contact, réduites ensemble à 1200°C, par H_2 pur* (H_2/He 60/40 %vol.)*, pendant 7h.*

La diminution de l'aire spécifique avec l'augmentation de la température, qui correspond à un grossissement des grains de fer, est conforme à ce que l'on attend d'un frittage. Par contre, l'effet mineur du temps et l'absence de densification (la porosité intergranulaire croît au contraire lors de l'avancement de la réaction) s'accordent mal avec ce qu'on observe généralement lors du frittage. Si des phénomènes diffusionnels de ce type interviennent, c'est vraisemblablement uniquement aux premiers instants de la formation et de la croissance du fer sur les cristallites de wüstite.

III.9 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons voulu étudier les causes et les mécanismes du phénomène de collage, ainsi que déterminer les conditions opératoires qui empêchent que les particules ne se collent les unes avec les autres.

Dans un premier temps, nous avons mesuré la force nécessaire pour séparer deux surfaces (boulettes empilées ou coupées au milieu) qui se sont collées lors de la réduction. Nous avons présenté les différents montages expérimentaux utilisés pour tenter de mesurer cette force d'une façon reproductible. Les surfaces en contact ont été maximisées pour favoriser le collage et rendre la mesure de la force d'adhésion plus facile. Cependant, la mesure précise de cette force s'est avéré difficile en raison du gonflement des échantillons lors de la réduction, qui déformait les surfaces en contact, rendant le contact et les superficies collées très variables, même dans des conditions expérimentales identiques.Par conséquent, les résultats obtenus présentent une dispersion significative. De plus, les fils de platine utilisés, fragilisés par l'atmosphère d'hydrogène à haute température, ont souvent rompu. Malgré ces difficultés expérimentales, on a pu cependant en tirer quelques conclusions :

- le phénomène de collage est fortement activé par la température de réduction. Il se manifeste à partir de 900°C ;

- l'application d'une contrainte sur les surfaces en contact augmente la force d'adhésion entre les particules et, selon la contrainte appliquée, le collage peut même être observé à 800°C ;

- le temps de maintien des échantillons sous atmosphère réductrice ne semble pas avoir une influence significative sur la force de collage.

À partir des observations au MEB, au microscope optique et des analyses BET et de tomographie des surfaces collées et non-collées, nous avons essayé de trouver les causes et les mécanismes responsables de l'adhésion des particules. On a vu que ni la présence des *whiskers*, ni l'apparition d'une phase liquide composée de gangue ne semblent être la cause du collage. Les *whiskers* ont été rarement observé et, en tout cas, ils l'ont aussi été dans le fer réduit à basse température (600°C) où le collage ne se produit pas. Concernant la formation des phases liquides eutectiques, les observations microscopiques ont montré que les points d'adhésion entre les surfaces collées étaient composés essentiellement de fer et pas des éléments présents dans la gangue.

En considérant l'effet marquant de l'augmentation de la température sur la force de collage et sur la morphologie du fer final (augmentation de la force, grossissement des grains et des pores, diminution de l'aire spécifique), on pourrait penser que le collage n'est que la conséquence d'un frittage de la phase fer. Nous avons cependant constaté que l'évolution de l'aire spécifique du fer n'est pas typique d'un processus de frittage. Une fois la phase fer formé, l'aire spécifique de l'échantillon n'évolue plus au cours du temps, contrairement à ce qui est normalement observé dans les cas de frittage, où la surface spécifique diminue fortement au cours du maintien à haute température.

Il nous semble plutôt que le collage est une conséquence de la formation et de la nature du fer formé et qu'il est lié à la morphologie type « fer éponge » que nous avons observée à partir de 800°C. Dans ce type de morphologie, les cristallites de fer ont une tendance à se joindre par des « ponts » pour former des structures uniques. Nous pensons que le collage se fait à partir de la jonction de cristallites de boulettes voisines en contact et que ce phénomène est équivalent à la jonction des cristallites intra-boulettes que nous avons observée. Des expériences et des observations des surfaces collées aux premiers stades de la réduction wüstite-fer pourraient aider à mieux conclure si cette équivalence entre la jonction des cristallites intra et inter-boulettes est la source du collage.

IV. CONSTRUCTION DU MODÈLE CINÉTIQUE

Le but du travail expérimental décrit dans le chapitre II était d'étudier de manière approfondie la réduction du minerai de fer par H_2 pour en préciser le déroulement, les étapes et les paramètres cinétiques et l'évolution morphologique des solides. Les données recueillies ont servi de base à la construction d'un modèle cinétique qui décrit la transformation d'une boulette unique, modèle objet du présent chapitre. L'approche que nous avons suivie est donc analogue à celle retenue par Wagner [1]. Cependant, nous avons étudié la cinétique dans un éventail de conditions expérimentales beaucoup plus large (différents types de boulettes, différentes tailles, températures de 600 à 1200°C) et en utilisant des boulettes industrielles entières au lieu de cubes taillés dans les seules boulettes CVRD-BF. Nous avons alors obtenu des résultats pour partie différents de ceux de Wagner et ceci nous a conduit à revoir, pour l'affiner, le modèle cinétique qu'il avait élaboré sur la base des résultats expérimentaux relatifs aux cubes et qui ne pouvait rendre compte de l'ensemble des résultats obtenus avec les boulettes.

Dans ce chapitre, après avoir rappelé les hypothèses de base du modèle de Wagner, nous préciserons les paramètres morphologiques différents que nous avons retenus, présenterons les nouvelles hypothèses de notre modèle et les équations correspondantes, puis nous analyserons les résultats obtenus.

IV.1 Le modèle cinétique de Wagner [1]

Bien que la réaction de réduction du minerai de fer par H_2 ait été beaucoup étudiée dans les dernières années [22, 29, 30, 65-67], peu de publications fournissent des lois cinétiques relatives à la réduction de boulettes industrielles qui soient directement utilisables pour une modélisation mathématique. Dans la plupart des cas, ces lois ne décrivent pas bien tous les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors du déroulement de la réaction dans son ensemble. Un grand nombre de modèles mathématiques de four à cuve de réduction directe emploie des modèles cinétiques trop simplifiés, le plus souvent un cœur rétrécissant à une ou trois interfaces au niveau des boulettes ou des grains, avec des paramètres cinétiques extraits de la littérature, sans que leur applicabilité ait été toujours vérifiée.

Dans le but de développer un modèle plus sophistiqué pour préciser les mécanismes réactionnels basé sur des observations expérimentales et obtenir des données cinétiques pour la modélisation d'un four à cuve fonctionnant sous H_2 pur, Wagner a conçu un modèle mathématique pour simuler la réduction d'une seule boulette par H_2 pur et pour faire le lien entre les expériences et le modèle de réacteur multiparticulaire (appelé ultérieurement REDUCTOR). Ensuite, il a déterminé les paramètres cinétiques (k_o et E_a de chaque réaction) par ajustement des courbes calculées sur les courbes expérimentales, au moyen d'une macro écrite en Visual Basic, dans des feuilles de calcul Excel. Pour passer des cubes (expériences) aux boulettes (dans le modèle REDUCTOR), Wagner a simplement modifié la taille et la forme des particules. Nous rappelons ci-dessous les hypothèses du modèle de Wagner en écrivant, pour plus de clarté, *en italiques et en brun* les hypothèses qui ont été par la suite modifiées dans notre propre modèle.

IV.1.a Les hypothèses du modèle cinétique de Wagner

a. La boulette d'hématite de départ est supposée constituée de grains denses, sphériques, de même taille, dont le diamètre initial (d^o_{grain}) est *25 µm*. Ces grains sont séparés par des

pores de diamètre $d_{pores,interg}$ = *10 µm*. Ces valeurs avaient été estimées à partir des images MEB.

b. Wagner a utilisé les boulettes du type CVRD-BF pour fabriquer les cubes. La masse volumique apparente initiale de ces boulettes ($\rho_{app,b}$) a été déterminée par pycnométrie à l'eau et était égale à *4750 kg/m^3*. La porosité intergranulaire était donc égale à ε^o_{interg} = *0,10* (voir équation (1), chapitre II)

c. Puisque les grains sont, au départ, denses, la masse volumique apparente initiale des grains est égale à la masse volumique théorique de l'hématite $\rho^o_{grain} = \rho_{Fe_2O_3} = 5275$ kg/m^3.

d. Le modèle décrit les trois réactions suivantes :

$$3\,Fe_2O_{3(s)} + H_{2(g)} \leftrightarrow 2\,Fe_3O_{4(s)} + H_2O_{(g)} \quad \textbf{(réaction 1)}$$
$$Fe_3O_{4(s)} + \frac{16}{19}H_{2(g)} \leftrightarrow \frac{60}{19}Fe_{0,95}O_{(s)} + \frac{16}{19}H_2O_{(g)} \quad \textbf{(réaction 2)} \quad \text{(IV. 1)}$$
$$Fe_{0,95}O_{(s)} + H_{2(g)} \leftrightarrow 0{,}95\,Fe_{(s)} + H_2O_{(g)} \quad \textbf{(réaction 3)}$$

Elles ont été considérées réversibles et du premier ordre par rapport à chaque réactif.

e. La température est uniforme à l'intérieur de la boulette et ne varie pas au cours de la réduction.

f. Les réactions $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ et $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$ n'affectent pas beaucoup la structure initiale de la boulette. Lors de ces deux réactions, les grains qui constituent la boulette sont transformés selon le modèle du cœur rétrécissant (SCM). Leur taille (d_{grain}) et la porosité intergranulaire de la boulette (ε_{interg}) restent toujours les mêmes que ceux de la boulette de départ ($d^o_{grain}, \varepsilon^o_{interg}$). Cependant, dû aux différences entre les masses volumiques des espèces solides et à l'hypothèse de volume des grains constant, ceux-ci deviennent poreux et la porosité intragranulaire (ε_{intrag}) a été déterminée, pour chaque oxyde, à partir d'un calcul de densité (Annexe III). La porosité intragranulaire calculée pour la magnétite ($\varepsilon_{intrag,Fe_3O_4}$ = 0,019) a été négligée. La porosité intragranulaire calculée pour la wüstite ($\varepsilon_{intrag,Fe_xO}$) est de 0,18. Ainsi, au stade de la wüstite, les grains avaient, juste avant leur réduction en fer, une porosité intragranulaire $\varepsilon_{intrag,Fe_xO}$ = 0,18

g. La wüstite formée est de composition $Fe_{0,95}O$ (x = 0,95).

h. Conformément aux observations MEB, au stade de la wüstite, les grains devenus poreux se sont subdivisés en entités denses plus petites appelées « cristallites ». Celles-ci ont au départ un *diamètre (d^o_{crist}) égal à 2 µm* et sont séparées les unes des autres par des *pores intragranulaires de diamètre $d^o_{pores,intrag}$ = 0,5 µm* (taille des pores à l'intérieur des grains de wüstite).

i. La réaction 3 se déroule à l'échelle des cristallites. Celles-ci se transforment en fer selon le modèle du cœur rétrécissant (SCM). Ainsi, au fur et à mesure que la réduction de la wüstite progresse, une couche *poreuse* de fer se forme autour des cristallites. *La porosité initiale de cette couche (porosité intracristallite) est $\varepsilon^o_{\text{int}\,rac}$ = 0,53. Cette valeur correspond à la porosité théorique du fer obtenu à partir de la wüstite $Fe_{0,95}O$ dense due aux volumes molaires différents des deux oxydes (Annexe III). La taille moyenne des pores initiaux à l'intérieur de cette couche de fer formée autour des cristallites (pores*

intracristallites) a été considérée comme étant $d^{o}_{pores,\text{int}\,rac}$ *= 0,1 µm, en se basant sur des observations au MEB.*

j. Conséquence du frittage des cristallites, la taille de celles-ci augmente au cours du temps ainsi que le diamètre des pores intracristallites. En revanche, la porosité intracristallite diminue au cours du temps.

Ce frittage de la phase fer était pour Wagner l'explication du ralentissement de la réduction des cubes à des températures plus élevées que 800°C. Suite au frittage, la porosité fine de la couche de fer ($\varepsilon_{\text{int}\,rac}$) diminue au cours du temps, provoquant sa densification. De cette façon, la diffusion gazeuse d'H_2 à travers les pores de la couche de fer devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que la wüstite se réduit car les pores de la phase fer disparaissent au cours du temps. Quand la couche devient dense, la diffusion en phase solide (des ions O^{2-} dans le fer) devient le seul mécanisme diffusionnel possible pour que la réaction progresse. Ce type de diffusion étant beaucoup plus lent que la diffusion en phase gazeuse, la réaction ralentit. Puisque le frittage est un phénomène activé par la température, ce ralentissement devient de plus en plus important avec l'augmentation de la température. Pour décrire le frittage, Wagner a fourni des expressions qui expriment les variations exponentielles de la taille des cristallites, des pores et de la porosité intracristallite en fonction du temps. Sans frittage, la diffusion en phase solide est négligeable du fait de la porosité initiale élevée de la couche de fer (ε^{o}_{intrac} = 0,53). Avec une telle fraction d'espaces vides, H_2 arrive directement aux sites réactionnels par diffusion gazeuse à travers les pores de la couche de produit.

Le modèle cinétique conçu par Wagner décrit aussi, du point de vue des phénomènes de transport, pour chacune des 3 réactions:

k. le transfert externe à travers la couche limite entourant la particule, par contre-diffusion équimolaire d'H_2 et d'H_2O, éventuellement dans un gaz inerte.

l. la diffusion en phase gazeuse (diffusion moléculaire ordinaire et diffusion du type Knudsen) dans les pores intergranulaires ($d_{pores,interg}$ *= 10 µm et* ε^{o}_{interg} *= 0,10*).

m. la diffusion en phase gazeuse dans les pores à l'intérieur des grains de wüstite avant le début de sa réduction en fer (pores intragranulaires). Cette diffusion inclut aussi la diffusion de Knudsen vu la taille de ces pores ($d^{o}_{pores,\text{int}\,rag}$ *= 0,5 µm et* $\varepsilon^{o}_{intrag} = \varepsilon_{intrag,Fe_xO}$ = *0,18*) ;

n. la diffusion en phase gazeuse dans les pores à l'intérieur de la couche de fer qui se forme autour des cristallites au fur et à mesure que la réaction 3 avance. Comme dans le cas des pores intragranulaires, cette diffusion se fait par diffusion moléculaire ordinaire et aussi par diffusion du type Knudsen ($d^{o}_{pores,intrac}$ *= 0,1 µm et* ε^{o}_{intrac} *= 0,53) ;*

o. La diffusion en phase solide (ions O^{2-}) à travers la couche de fer lorsque celle-ci devient dense *à cause du frittage (hautes températures combinées avec des longs temps de séjour).*

IV.1.b La loi des temps caractéristiques additifs

Pour une intégration plus simple de ce modèle cinétique dans le modèle global du four, Wagner a choisi le concept des *« temps caractéristiques additifs »*, développé par Sohn [68], pour calculer la vitesse globale de chaque réaction sans consommer trop de temps de calcul. La loi des temps caractéristiques additifs est une expression approchée qui tient

compte des différentes résistances au transfert de matière et de leur combinaison. En fait, cette loi considère que les différentes étapes du transport de matière interviennent en série, ce qui fait que leurs résistances, représentées par des temps caractéristiques (τ), s'ajoutent. Une relation unique et analytique exprime alors la vitesse instantanée de la réaction globale. Cette loi n'est exacte que dans le cas d'un solide dense qui réagit suivant le modèle SCM. Mais elle constitue une bonne approximation de la solution exacte du modèle GPM dans de nombreux cas, pourvu que le solide soit isotherme et l'ordre de la réaction proche de un, hypothèses qui sont vérifiés ici. Sa validité a été démontrée pour plusieurs systèmes gaz-solide [69]. Son principal intérêt est de pouvoir rendre compte des régimes cinétiques mixtes au travers d'une seule expression, ce qui, dans un code numérique, rend les calculs significativement plus rapides.

Puisque le concept des temps caractéristiques additifs considère que les différentes résistances (réaction chimique, diffusion, transfert externe, etc.) interviennent en série, le temps total de la réaction ($t_{X=1}$) nécessaire à l'achèvement de chaque réaction peut être approché comme la somme de temps caractéristiques correspondant chacun à une étape élémentaire. Ces temps caractéristiques sont calculés individuellement à partir du principe que la réaction n'est contrôlée que par une des étapes élémentaires. Ainsi, le temps caractéristique en régime chimique (τ_{chim}) est calculé en considérant que la réaction chimique proprement dite est le seul processus à contrôler la transformation. De même pour le calcul du temps caractéristique d'un processus contrôlé par les phénomènes de diffusion (τ_{diff}), ainsi que pour le temps caractéristique en régime de transfert externe (τ_{ext}). On a donc :

$$t_{X=1} \approx \tau_{chim} + \tau_{diff} + \tau_{ext} \qquad \text{(IV. 2)}$$

A partir de ces différents temps caractéristiques, il est possible d'exprimer le temps t_X nécessaire pour obtenir un taux de conversion X en utilisant des fonctions du type f(X), g(X) et h(X). On obtient, donc, l'expression suivante :

$$t_X \approx \tau_{chim}\, f(X) + \tau_{diff}\, g(X) + \tau_{ext}\, h(X) \qquad \text{(IV. 3)}$$

En dérivant cette expression par rapport à X, et en prenant l'inverse, on obtient une expression de la vitesse instantanée de la réaction $\left(r_X = dX / dt_X\right)$ en fonction du taux de conversion X.

Dans le cas de la transformation de l'hématite en fer, Wagner a décrit aussi les trois réactions chimiques, chacune composée de plusieurs étapes élémentaires :

- les réactions chimiques proprement dites (τ_{chim1}, τ_{chim2}, τ_{chim3}),
- le transfert externe (τ_{ext1}, τ_{ext2}, τ_{ext3}),
- la diffusion gazeuse dans les pores intergranulaires ($\tau_{diff,interg1}$, $\tau_{diff,interg2}$, $\tau_{diff,interg3}$),

et, seulement pour la réaction 3 :

- la diffusion gazeuse dans les pores intragranulaires ($\tau_{diff,intrag3}$) et
- *la diffusion gazeuse dans les pores intracristallites*, accompagnée par la diffusion en phase solide dans la phase fer formée autour de ces cristallites, plus significative à des températures supérieures à 800°C, *du fait du frittage ($\tau_{diff,intrac3}$).*

Les calculs complets des τ, des r_X et des fonctions *f(X)*, *g(X)* et *h(X)* utilisés dans le modèle cinétique de Wagner sont détaillés dans son travail de thèse [1].

IV.1.c La succession et le chevauchement des réactions de réduction des oxydes de fer

Dans les conditions thermodynamiques très réductrices qui prévalent dans la thermobalance lors des essais de thermogravimétrie, c'est toujours la phase fer qui est la phase stable. Cela signifie que dès qu'un oxyde intermédiaire est formé, il commence à être réduit pour donner l'oxyde inférieur. Les 3 réactions interviennent donc simultanément à l'intérieur *du cube* mais elles sont forcément consécutives et c'est la cinétique qui détermine la répartition spatiale et temporelle entre oxydes. Dans son modèle cinétique, Wagner a considéré qu'un oxyde ne pouvait être réduit que s'il était présent et donc formé par la réduction précédente à une vitesse suffisante. Une condition supplémentaire a dû être introduite pour la réduction de la wüstite: la vitesse de cette réaction ne devenait significative que lorsque la réduction de l'hématite était pratiquement terminée. D'après les analyses Mössbauer, il a constaté que le fer métallique ne commençait à apparaître à l'intérieur du cube que lorsque le titre massique de l'hématite ($w_{Fe_2O_3}$) était inférieur à environ 0,19. Pour cela et pour éviter des divergences dans le modèle global du four dues à des discontinuités dans les valeurs de la vitesse de la réaction 3 dans le cas où $w_{Fe_2O_3} \approx 0{,}19$ ($r_3 = 0$ pour $w_{Fe_2O_3} > 0{,}19$ et $r_3 >> 0$ pour $w_{Fe_2O_3} \leq 0{,}19$), Wagner a introduit un facteur correctif de lissage f_{r_3} dans le calcul de la vitesse r_3, défini par:

$$r_3 = f_{r_3} . r_3' \qquad \text{où} \qquad f_{r_3} = \exp\left[-2000\left(w_{Fe_2O_3} - 0{,}19\right)^2\right], \text{ pour } w_{Fe_2O_3} > 0{,}19 \qquad \text{(IV. 4)}$$

$$f_{r_3} = 1, \text{ pour } w_{Fe_2O_3} \leq 0{,}19$$

où r_3 est la vitesse de la réaction 3 après la prise en compte du facteur f_{r_3} et r_3' est la vitesse sans sa prise en compte. Cette méthode évite les divergences numériques dans le modèle REDUCTOR. L'inconvénient est que ce facteur n'a pas de sens physique.

La succession des trois réactions (hématite → magnétite → wüstite → fer) a été ainsi simulée par Wagner dans le cas de la réduction d'un cube d'hématite par H_2 (H_2/He 60/40 en % vol.), à 900°C (Figure IV-1). L'hématite disparaît rapidement, alors que la réduction de la wüstite est l'étape la plus lente. On remarque aussi un changement de forme dans la courbe correspondant au titre massique de la wüstite quand celui de l'hématite est proche de 0,19. Cet effet est dû aux hypothèses discutées précédemment concernant le début de la réaction 3. On voit bien que, par conséquence, il n'y a pas de fer quand $w_{Fe_2O_3} > 0{,}19$.

IV.2 Le nouveau modèle cinétique

Avant de présenter les hypothèses du nouveau modèle cinétique, ainsi que les modifications qui ont été faites dans la formulation mathématique pour qu'elle soit mieux adaptée à la description de la réduction des boulettes industrielles d'hématite, il faut récapituler les principales caractéristiques physico-chimiques du problème à décrire.

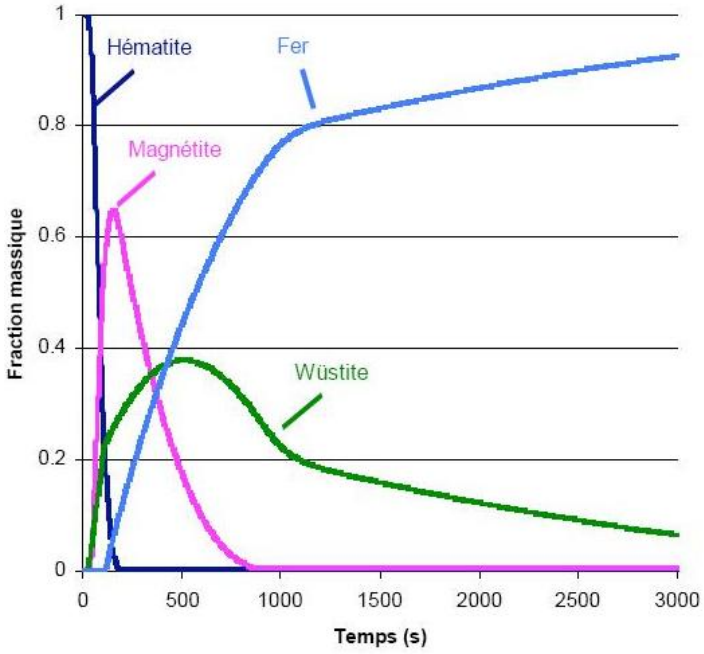


Figure IV-1 : Évolution des fractions massiques des espèces solides calculées par Wagner à l'aide de son modèle cinétique, pour simuler la réduction d'un cube d'hématite (5 mm d'arête) par H_2 (100 mL/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.), à 900°C [1].

IV.2.a Évolution morphologique

L'une des principales difficultés rencontrées lors de la description des mécanismes de réduction des boulettes poreuses de minerai concerne l'évolution de la morphologie de l'échantillon au cours de la réaction, ainsi que sa variation avec la température. Nous avons vu au chapitre II que celles-ci étaient considérables et ne pouvaient être ignorées.

Comme Wagner, nous décrirons une boulette de minerai comme un assemblage de grains sphériques, denses ou poreux, ou de cristallites au stade de la wüstite, séparés par des pores. Les grains, cristallites et pores sont de tailles variées (initialement) et variables (en fonction de la température et en fonction de l'avancement de la réaction). Ne pouvant accéder expérimentalement aux distributions de taille des grains, nous n'avons considéré qu'un diamètre moyen, mais variable en fonction de T et de X. Par contre, grâce à la porosimétrie au mercure, nous avons pu tenir compte de la distribution de taille des pores. Les caractéristiques physiques retenues sont donc les suivantes :

- la porosité moyenne de la boulette,
- la distribution de tailles des pores et le diamètre moyen des pores,
- les diamètres moyens des grains et des cristallites, liés à la surface spécifique.

La variation de ces paramètres en fonction de la température a été déduite des informations expérimentales (observations MEB, mesures de surface BET, porosimétrie Hg). Leur variation en fonction de l'avancement a été soit déduite des observations (MEB en particulier) soit calculée théoriquement (notamment à partir des densités théoriques).

L'évolution morphologique de la phase fer appelle ici un commentaire particulier. Les observations MEB du fer obtenu à différentes températures de réduction ont montré un grossissement des pores et des grains à hautes températures (Figure II-21, chapitre II). D'après Wagner, cela pourrait être un signe de frittage, un processus thermo-activé dont la principale caractéristique est la diminution de l'aire spécifique de l'échantillon par des

phénomènes de diffusion. En fait, aucune évolution importante au cours du temps n'a été observée dans la morphologie du fer ni dans les valeurs de son aire spécifique, même dans le cas des temps de séjour très longs et à des températures de réduction élevées (Tableaux III.2, chapitre III). Ce comportement ne correspond pas au frittage où le temps est une variable essentielle pour l'évolution de la surface spécifique. De plus, même si un grossissement des pores a été observé, les porosités moyennes du fer final n'ont pas beaucoup changé avec la température de réduction (Figure II-45, chapitre II). En outre, un examen attentif des micrographies MEB montre que la couche de fer qui entoure les cristallites de wüstite apparait toujours dense, de 800°C à 1200°C. Il semble en fait que le fer, dès sa formation, tend à recouvrir d'une couche continue les cristallites de wüstite. Certains auteurs [13, 70] parlent de « recristallisation » à ce propos. La vérification de cette hypothèse demanderait des mesures très locales aux toutes premières étapes de la formation du fer. Quoi qu'il en soit nous éviterons de parler de densification par frittage, même si des phénomènes de diffusion analogues doivent contrôler la morphologie du fer formé.

IV.2.b Les mécanismes de réduction et les étapes cinétiques

Nos observations MEB des échantillons partiellement réduits ont confirmé celles de Devisme [3] et Wagner [1] sur l'évolution de la morphologie pendant la réduction : contrairement à la réaction 3, les réactions 1 et 2 ne modifient pas beaucoup l'aspect initial du solide. Ces deux réactions se déroulent à l'échelle des grains initiaux. La porosité des grains, initialement nulle, augmente au cours de ces deux transformations dû à la différence entre les volumes molaires de l'hématite, de la magnétite et de la wüstite (Annexe III). Cependant, au stade de la wüstite la morphologie de l'échantillon change radicalement. Les gros grains d'hématite, denses et facettés au départ, se divisent en cristallites. La transformation de la wüstite en fer se déroule donc à l'échelle des cristallites et non plus à l'échelle des grains, comme dans le cas des réactions 1 et 2. La porosité moyenne de la boulette semble augmenter significativement au cours de cette transformation.

Les images MEB des Figures II-33 et II-34 (chapitre II) confirment l'hypothèse que les cristallites réagissent selon le modèle du cœur rétrécissant (SCM). La croissance du fer n'a donc pas lieu vers l'extérieur (nodules ou trichites) mais vers l'intérieur des cristallites. Néanmoins, contrairement au modèle de Wagner [1], il semble que la couche de fer soit toujours dense, sans que des pores intracristallites soient présents dans la couche externe de produit. À ce stade, la diffusion en phase solide des ions O^{2-} à travers la couche de fer dense qui entoure la cristallite est la seule façon pour que la réduction progresse. Cela pourrait confirmer que la transformation Fe-α à Fe-γ (vers 912°C) serait la cause du ralentissement de la réduction des boulettes observé à 950°C. Comme cette transformation engendre une densification du maillage cristallin du fer dû au changement de sa microstructure (CC à CFC), sa principale conséquence pour le processus de réduction du minerai concerne la diffusion en phase solide dans la phase fer. Cette diffusion devient plus lente puisque le Fe-γ est plus dense que le Fe-α. Pourtant, comme discuté dans le chapitre II, on ne peut attribuer le ralentissement à 950°C à la transformation Fe-$\alpha \rightarrow$ Fe-γ que si l'on considère que la diffusion en phase solide joue en rôle important dans la vitesse globale de la réaction, au moins à des températures de réduction proches de 950°C. Les Figures II-33 et II-34 (chapitre II) montrent des images MEB d'échantillons partiellement réduits, obtenus par des essais interrompus à des conversions supérieures à 60% (65% et 81%). La couche de fer dense formée autour des cristallites de boulettes partiellement réduites (X = 65% et 81%) permet de dire que, à cette conversion, la diffusion en phase solide est l'un de mécanismes qui contrôlent la réaction à l'échelle des cristallites.

En ce qui concerne le contrôle cinétique global de la réduction, les courbes d'Arrhenius obtenues expérimentalement (Figure II-28, chapitre II) permettent a priori de diviser la réaction en trois types de régimes qui l'on décrit ci-dessous :

a. A des **conversions inférieures à 70%** et entre **600°C et 1200°C**, la réaction se passe vraisemblablement en régime mixte. Les valeurs de E_a trouvées (entre 27 et 44 kJ/mol) indiquent que des phénomènes liés aux réactions chimiques elles-mêmes et à la diffusion du gaz à travers les pores de la boulette pourraient contrôler la vitesse globale de la réaction.
b. A des **conversions supérieures à 70%** et entre **700°C et 950°C**, le régime mixte est toujours présent. Néanmoins, les énergies d'activation augmentent d'une façon plus prononcée avec la conversion et atteignent des valeurs plus élevées qui indiquent que la vitesse globale devient contrôlée plutôt par des mécanismes de diffusion que par la réaction chimique. Les valeurs élevées de E_a trouvées à la fin de la réaction (X = 95%) indiquent que, plus la réaction progresse, plus la diffusion en phase solide à l'échelle des cristallites contrôle la vitesse globale de la transformation. Dans cette plage de températures, la diffusion en phase solide des ions O^{2-} se fait à travers le Fe-α.
c. A des **conversions supérieures à 70%** et entre **950° et 1200°C**, les mécanismes de contrôle de la réaction sont les mêmes que dans le cas précédent **(b)** : régime mixte, avec diffusion de plus en plus importante avec l'avancement de la réaction, surtout en ce qui concerne la diffusion en phase solide. Cependant, à ces températures, les ions O^{2-} doivent diffuser à travers le Fe-γ, plus dense. Aux alentours de 950°C, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le Fe-γ est environ 10 fois plus faible que dans le Fe-α[5]. À des températures plus élevées, même si la diffusion dans le Fe-γ est toujours plus lente que dans le Fe-α, elle s'accélère sous l'effet de la température, puisque les coefficients de diffusion sont thermo-activés et, normalement, suivent des lois du type Arrhenius en phase solide.

Le dépouillement des données expérimentales pour déterminer le processus régulateur de la réduction des boulettes a confirmé la présence d'un régime mixte au long de la réaction (Tableau II-5, chapitre II). L'effet de la taille de la boulette sur le temps mis pour atteindre une conversion donnée montre bien que la réaction chimique et la diffusion du gaz à l'échelle de la boulette contrôlent la vitesse globale de la transformation (valeurs de B entre 1 et 2). Le fait que le coefficient B augmente vers la valeur 2 au cours de l'avancement indique qu'elle s'approche d'un contrôle par diffusion. L'image de l'intérieur d'une boulette partiellement réduite (Figure II-32, chapitre II), montrent aussi que la diffusion du gaz à l'échelle de la boulette est l'un des principaux mécanismes qui contrôlent la réaction.

Enfin, compte-tenu de la vitesse élevée du gaz lors des expériences thermogravimétriques, on n'attend pas d'influence sensible du transfert externe sur la cinétique globale.

IV.2.c Les hypothèses du nouveau modèle cinétique de REDUCTOR

Compte tenu des observations précédentes, le nouveau modèle cinétique a été construit en se basant sur les hypothèses suivantes :

a. La boulette d'hématite de départ est constituée de grains denses, sphériques, de même taille, dont le diamètre initial (d^o_{grain}) peut être déterminé à partir des valeurs de la surface spécifique de la boulette de départ (Tableau II-2, chapitre II), obtenues par

BET (a_{sp,Fe_2O_3}). Dans le cas des boulettes CVRD-DR, d^o_{grain} = 19 µm. Ces grains sont séparés par des pores dont le diamètre ($d_{pores,interg}$) varie selon le type de boulette. Les résultats de porosimétrie Hg ont montré que la taille moyenne des pores des boulettes CVRD-DR était d'environ 6 µm **(**Tableau II-3, chapitre II).

b. À la différence de Wagner, on a utilisé, dans la plupart des essais, les boulettes du type CVRD-DR pour valider notre modèle. La masse volumique apparente initiale de ces boulettes ($\rho_{app,b}$), déterminée par pycnométrie à l'eau, était égale à 3528 kg/m^3 et, donc, ε^o_{interg} = 0,33 (Tableau II-2, chapitre II).
c. Les hypothèses **(c)** à **(g)** proposées par Wagner (section IV.1.a) restent les mêmes.
d. Comme dans le modèle de Wagner, 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. Cependant, la taille de ces cristallites, denses et composées de wüstite au départ dépend de la température de réduction. Leur diamètre initial (d^o_{crist}) est déterminé à partir de la surface spécifique du fer final ($a_{sp,Fe}$) comme on l'expliquera plus loin.
e. 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.
f. Les cristallites, comme les grains, se transforment en fer selon le modèle du cœur rétrécissant (SCM). De plus, les images MEB des essais interrompus (Figures II-33 et II-34, chapitre II) montrent que, au fur et à mesure que la réduction de la wüstite progresse, à l'échelle des cristallites, une couche fer dense, et non pas poreuse comme décrite par Wagner, se forme autour de ceux-ci. La porosité des cristallites est donc toujours nulle. La différence entre les volumes molaires de la wüstite et du fer se traduit par une augmentation de la porosité intercristallite de la boulette ainsi que par une réduction du volume des cristallites avec la conversion.
g. Une fois cette couche de fer dense formée, la diffusion en phase solide des ions O^{2-} à travers le fer intervient et provoque une résistance supplémentaire au transfert de matière. Cette diffusion diffère selon que la température de réduction est inférieure (Fe-α) ou supérieure (Fe-γ) à 912^{o}C, étant plus lente dans le Fe-γ.
h. Pour prendre en compte le fait que les réactions sont localement consécutives et peuvent se chevaucher à l'échelle de la boulette, on n'a pas imposé l'instant de démarrage de chacune d'entre elles, comme Wagner l'avait fait pour la réduction de la wüstite en utilisant le facteur f_{r_3} (équation IV.4). La contrainte imposée est que les vitesses instantanées des réactions 2 et 3 ne peuvent dépasser les valeurs qui conduiraient à des concentrations négatives. Autrement dit, on ne peut consommer plus d'une espèce solide que ce qu'il y en a à un instant donné. On discutera les calculs de ces vitesses maximales lors de la description du modèle REDUCTOR (chapitre V).

La Figure IV-2 montre un schéma de ce nouveau modèle cinétique proposé, avec l'évolution de la morphologie, à l'échelle de la boulette (Figure IV-2-(a)), ainsi que les mécanismes des réactions à l'échelle des grains (pour les deux premières réactions) et des cristallites (pour la réaction 3) (Figure IV-2-(b)).

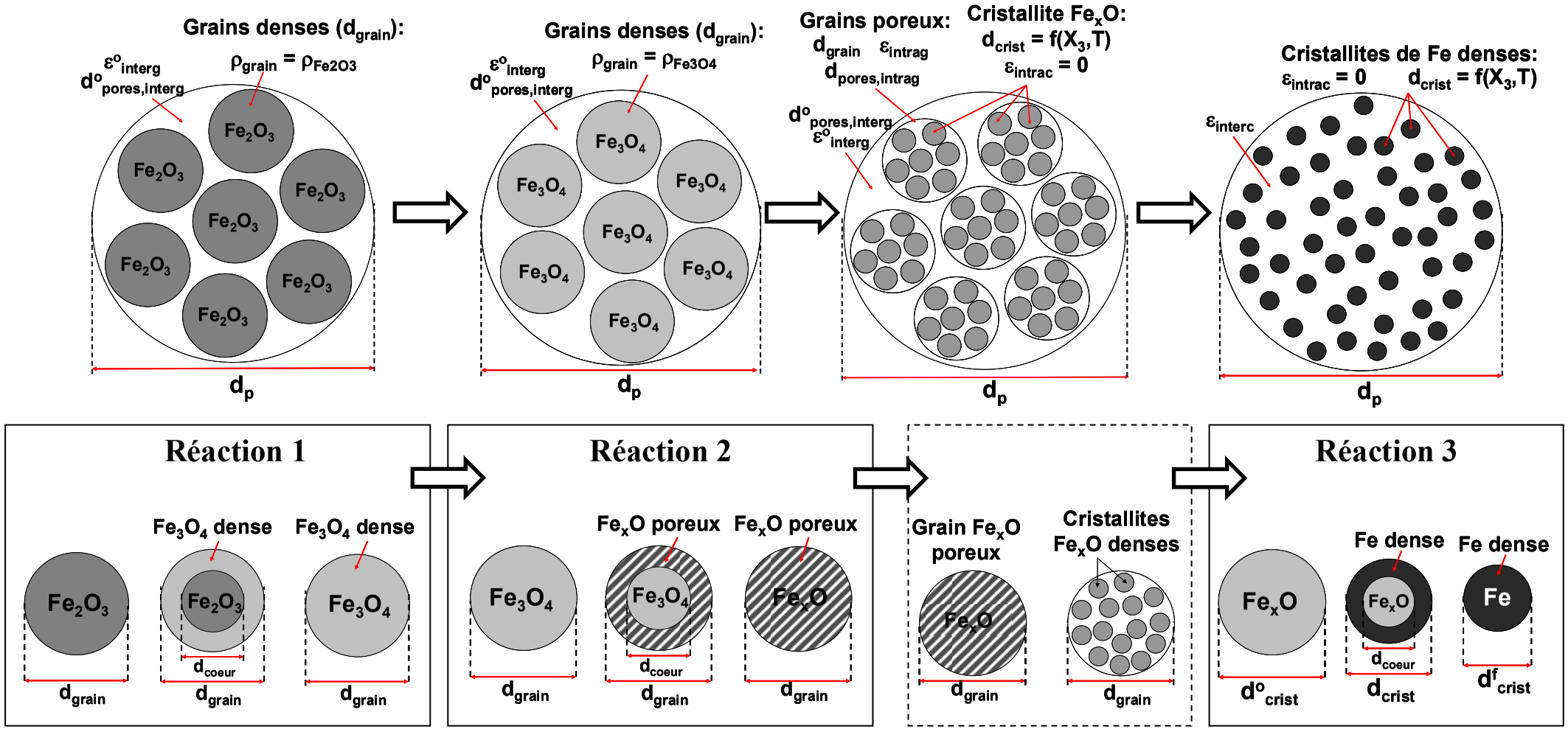


Figure IV-2 : Schéma du nouveau modèle cinétique de réduction des boulettes d'hématite par H_2. **(a)** Évolution de la morphologie au cours de la transformation à l'échelle de la boulette. **(b)** Mécanismes des réactions à l'échelle des grains (réactions 1 et 2) et à l'échelle des cristallites (réaction 3).

On a aussi choisi la loi des temps caractéristiques additifs pour intégrer d'une façon simple ce modèle cinétique dans le modèle global du four afin de calculer la vitesse globale de la réaction sans consommer trop de temps de calcul. Pour cela, il faut calculer les temps caractéristiques des étapes élémentaires. Dans les paragraphes suivants, on montrera comment sont déterminés les paramètres physico-chimiques et thermodynamiques intervenant, puis on présentera les expressions utilisées pour le calcul de la cinétique de chaque étape élémentaire, ainsi que pour la cinétique globale.

IV.2.d Détermination des paramètres physiques

IV.2.d-1 Évolution de la porosité moyenne au cours de la réaction ($\varepsilon_{\text{int}\,erg}$)

La porosité totale moyenne de la boulette varie au cours de la réaction et dépend des espèces présentes (Fe_2O_3, Fe_3O_4, Fe_xO ou Fe). Les oxydes de fer et le fer ont des volumes molaires ($v_{m,i}$) différents, ce qui provoque des variations dans la porosité de la boulette au cours de sa conversion.

Si l'on suppose que la taille de la boulette reste constante, ce qui reste vrai à 5 % près, on peut calculer théoriquement la porosité d'une boulette qui ne serait constituée que d'un seul des oxydes du fer. Les calculs sont donnés à l'Annexe 1 et les résultats reportés sur le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Calcul des coefficients *Z* (rapport stœchiométrique des volumes molaires) et α (augmentation relative de la porosité) et des porosités des boulettes qui seraient composées de chaque oxyde, pour des boulettes d'hématite du type CVRB-BF ($\varepsilon_{ini,b} = 0{,}10$) et CVRD-DR ($\varepsilon_{ini,b} = 0{,}33$).

		$\varepsilon_{ini,b} = 0{,}33$			$\varepsilon_{ini,b} = 0{,}10$		
$\mathbf{bB_{(s)} \rightarrow qQ_{(s)}}$	Z	α	ε_B	ε_Q	α	ε_B	ε_Q
$\mathbf{3\ Fe_2O_{3(s)} \rightarrow 2\ Fe_3O_{4(s)}}$	$Z_1 = 0{,}981$	0,0392	0,33	0,343	0,171	0,10	0,117
$\mathbf{1\ Fe_3O_{4(s)} \rightarrow \frac{60}{19}\ Fe_{0,95}O_{(s)}}$	$Z_2 = 0{,}835$	0,317	0,343	0,452	1,244	0,117	0,263
$\mathbf{1\ Fe_{0,95}O_{(s)} \rightarrow 0{,}95\ Fe_{(s)}}$	$Z_3 = 0{,}572$	0,519	0,452	0,686	1,199	0,263	0,578

Les résultats du Tableau IV-1 montrent que, à partir d'une boulette composée d'hématite pure, de porosité initiale moyenne égale à 33%, on va former une boulette de magnétite de porosité moyenne de 34,3%, qui donnera de la wüstite avec environ 45,2% de porosité pour, enfin, obtenir une boulette composée par du fer pur avec une porosité moyenne de 68,6%. On peut faire le même raisonnement pour une boulette CVRD-BF dont la porosité initiale de la phase hématite est de 10%. On formera de la magnétite poreuse à 11,7%, qui résulte en wüstite de porosité égale à 26,3% et qui, ensuite, se transforme en phase fer 57,8% poreuse. Tout cela en considérant que le volume de la boulette reste constant pendant la transformation.

Compte tenu de ces chiffres, il faut considérer que la porosité de la boulette dépend des titres massiques de chaque espèce solide et que, plus la réduction avance, plus la porosité moyenne augmente.

IV.2.d-2 Variation du diamètre des cristallites avec la température de réduction

On a vu dans les chapitres II et III que l'aire spécifique du fer final ($a_{sp,Fe}$) varie significativement avec la température de réduction et aussi au long de la réaction. On a

déterminé, à partir des mesures BET sur les boulettes complètement réduites à différentes températures (Figure II-46 et Tableau II-8, chapitre II), une expression de $a_{sp,Fe}$ en fonction de la température de formation du solide reportée ci-dessous ($a_{sp,Fe}$ en m^2/g et T en K) :

$$a_{sp,Fe} = 456{,}22 \ \exp(-6{,}08\,10^{-3}\ T) \qquad \text{(IV. 5)}$$

Si l'on considère que les boulettes sont constituées de cristallites sphériques denses de fer, on peut calculer leur diamètre final ($d_{crist,f}$) à partir de l'équation suivante :

$$d_{crist,f} = d_{crist,Fe} = \frac{6}{\rho_{Fe}\ a_{sp,Fe}} \qquad \text{avec} \qquad a_{sp,Fe} = f(T) \qquad \text{(IV. 6)}$$

La Figure IV-3 montre comment l'aire spécifique du fer et le diamètre final des cristallites de fer varient avec la température de réduction. L'évolution notable du diamètre des cristallites (0,3 à 14 µm) peut être représentée par la loi exponentielle suivante ($d_{crist,Fe}$ en µm et T en K):

$$d_{crist,Fe}(T) = 1{,}67\ \ 10^{-3}\ \exp\,(6{,}08\ 10^{-3}\ T) \qquad \text{(IV. 7)}$$

Connaissant le diamètre des cristallites de fer, on peut remonter à celui des cristallites constituées de wüstite pure :

$$d_{crist,Fe_{0,95}O} = 1{,}225\ d_{crist,Fe} \qquad \text{(IV. 8)}$$

et à celui des cristallites en cours de réduction (avancement X_3 de la réaction 3) :

$$d_{crist}(X_3,T) = 1{,}225\ d_{crist,Fe}(T)\left[0{,}95\ X_3\ \frac{\nu_{m,Fe}}{\nu_{m,Fe_{0,95}O}} + (1-X_3)\right]^{\frac{1}{3}} \qquad \text{(IV. 9)}$$

Les calculs sont donnés en Annexe A.III.

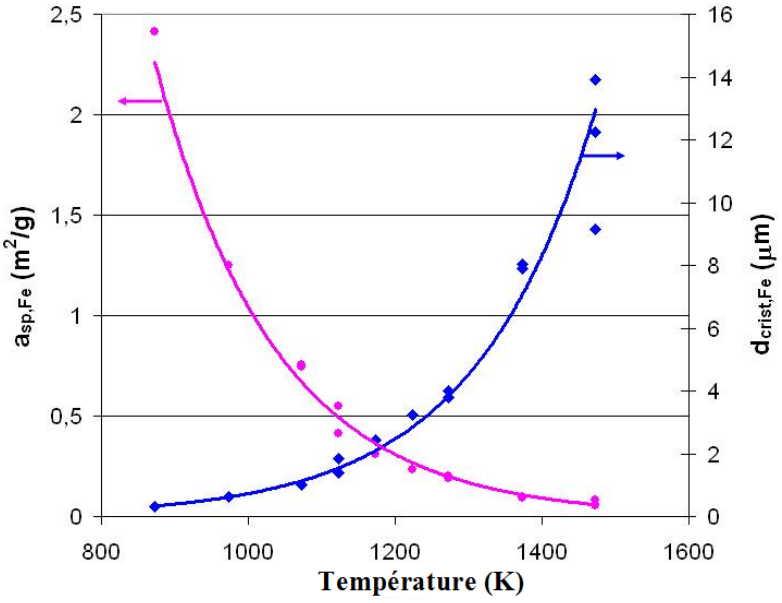


Figure IV-3 : Variation des diamètres ($d_{crist,Fe}$) et des surfaces spécifiques ($a_{sp,Fe}$) des cristallites dans le fer final avec la température.

IV.2.d-3 Calcul des coefficients de diffusion effectifs $\left(D_{eff}\right)$

La diffusion d'espèces gazeuses à travers les pores d'un solide résulte de la combinaison de différents types de processus diffusionnels tels que : la diffusion moléculaire ordinaire dans le gaz des pores (D_{ij}) et la diffusion (ou écoulement) de Knudsen (D_{kni}). Il faut, le cas échéant, tenir compte de la nature multiconstituée du gaz. On calcule finalement les coefficients de diffusions effectifs d'une espèce *i* dans le mélange gazeux à travers les pores du solide comme (cf. Annexe A.X) :

$$D_{i,eff} = \frac{\bar{\varepsilon}}{\bar{\Gamma}}.\left(\frac{1}{D_{im}} + \frac{1}{D_{Kni}}\right)^{-1} \qquad \text{(IV. 10)}$$

où $D_{im} = f(T)$ et $D_{Kni} = f(T, d_{pores})$

Dans le cas du mélange H_2-H_2O-He, on a :

$$D_{H_2m} = \frac{1}{\frac{x_{H_2} + x_{H_2O}}{D_{H_2/H_2O}} + \frac{x_{He}}{D_{H_2/He}}} \qquad D_{H_2Om} = \frac{1}{\frac{x_{H_2} + x_{H_2O}}{D_{H_2/H_2O}} + \frac{x_{He}}{D_{H_2O/He}}} \qquad \text{(IV. 11)}$$

et

$$D_{Kn,H_2} = \frac{\bar{d}_{pores}}{3}\sqrt{\frac{8.R.T}{\pi.MM_{H_2}}} \qquad \text{(IV. 12)}$$

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

- Coefficients de diffusion effectifs pour les réactions 1 et 2 – échelle intergranulaire $\left(D_{H_2,eff}\right)_{\text{int}erg(1)}$ *et* $\left(D_{H_2,eff}\right)_{\text{int}erg(2)}$

La structure poreuse de la boulette d'hématite de départ ne change pas beaucoup pendant les réactions 1 et 2. Pour cette raison, la taille moyenne des pores intergranulaires ($d_{pores,interg}$), ainsi que la porosité intergranulaire (ε_{interg}) présents dans ces réactions peuvent être considérées comme étant les mêmes que dans la boulette de départ. Le diamètre moyen des pores a été déterminé par porosimétrie Hg pour les différents types de boulettes (Tableau II-3, chapitre II), tandis que les porosités moyennes ont été mesurées par pycnométrie à l'eau (Tableau II-2, chapitre II).

- Coefficients de diffusion effectifs pour la réaction 2 – échelle intragranulaire $\left(D_{H_2,eff}\right)_{\text{int}rag(2)}$

On considère que la porosité qui apparaît due à la différence importante entre les volumes molaires de la magnétite et de la wüstite (réaction 2) ne concerne que la couche externe de wüstite qui entoure les grains (Figure IV-2-(b)) et est donc considérée comme une porosité intragranulaire dans le cas de la réaction 2. La porosité théorique de la couche de $Fe_{0,95}O$ autour des grains de Fe_3O_4, que l'on appellera porosité intragranulaire pour la réaction 2 (ε_{intrag}), est égale à 0,18 (Annexe A.III). En se basant sur les résultats de porosimétrie Hg et

les images MEB, on a considéré que le diamètre moyen de ces pores intragranulaires ($d_{pores,intrag}$) était de l'ordre de 1 μm.

Avec ces données, il est possible, à partir de l'équation (IV.10), de calculer le coefficient de diffusion effectif de l'H_2 dans les pores intergranulaires $\left(D_{H_2,eff}\right)_{\text{int}erg}$ pendant les réactions 1 et 2, ainsi que le coefficient de diffusion effectif de l'H_2 dans les pores intragranulaires, $\left(D_{H_2,eff}\right)_{\text{int}rag}$, pendant la réaction 2. La Figure IV-4 montre, à titre d'exemple, les valeurs calculées pour la composition gazeuse $x_{H_2} = 0{,}60$ et $x_{He} = 0{,}40$, dans le cas des boulettes CVRD-DR ($\overline{d}_{pores,interg} = 6$ µm, $\overline{d}_{pores,intrag} = 1$ µm et $\overline{\varepsilon}_{\text{int}erg} = 0{,}33$), avec une tortuosité moyenne des pores ($\overline{\Gamma}$) égale à 1,7 et la porosité $\overline{\varepsilon}_{intrag} = 0{,}18$. Dans le domaine des températures étudiées, la diffusion effective d'H_2 à travers les pores intergranulaires (réactions 1 et 2) est significativement plus rapide (environ 3 fois) qu'à travers les pores intragranulaires (réaction 2).

Le calcul détaillé des diffusivités moléculaires et de Knudsen, ainsi que les corrélations numériques et les courbes correspondantes sont reportés à l'Annexe A.VI.

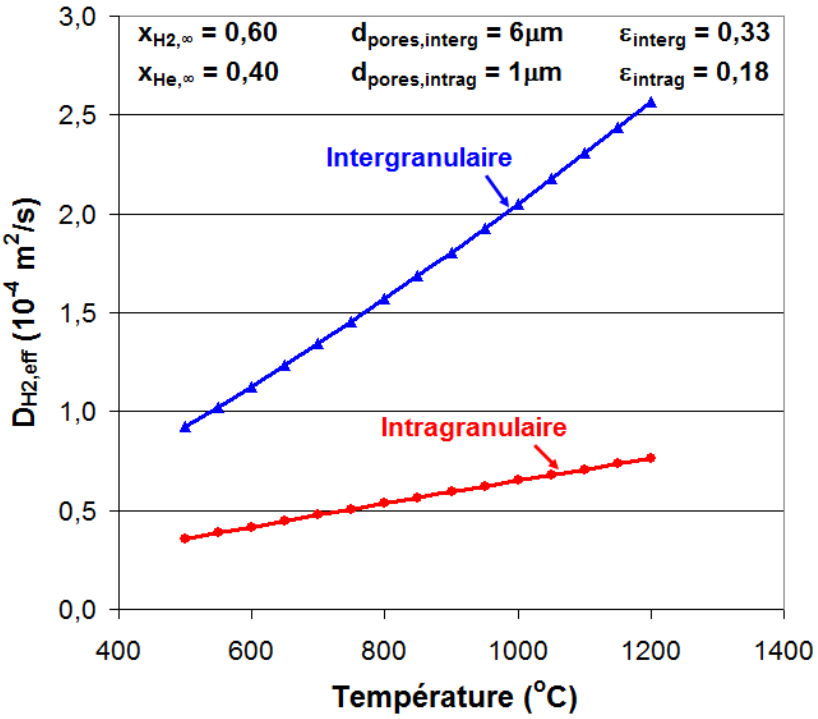


Figure IV-4 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs ($D_{H_2,eff}$), à travers les pores intergranulaires et intragranulaires des boulettes du type CVRD-DR ($\overline{d}_{pores,interg} = 6$ µm, $\overline{d}_{pores,intrag} = 1$ µm, $\overline{\varepsilon}_{interg} = 0{,}33$, $\overline{\varepsilon}_{intrag} = 0{,}18$).

- Coefficients de diffusion effectifs pour la réaction 3 $\left(D_{H_2,eff}\right)_{\text{int}erg(3)}$

Conformément aux observations et aux hypothèses du modèle, la réaction 3 se déroule au niveau des cristallites (wüstite/fer). La boulette est, à ce stade, décrite comme un assemblage de cristallites séparées par la porosité. Le transport d'H_2 jusqu'à la surface des cristallites a lieu par diffusion à travers des pores de tailles variées. Les pores entre cristallites

voisines précédemment dans un même grain sont en effet plus petits que les ex-pores intergranulaires. La porosimétrie Hg nous a permis d'avoir accès à la distribution de taille des pores des boulettes complètement réduites. En supposant que cette distribution est approximativement la même pour les pores au stade de la wüstite, il est alors possible de décrire finement la diffusion à travers les pores intercristallites, en tenant compte de leur distribution de tailles. Soit $f(r_k)$ cette distribution (r_k étant le rayon des pores de la classe k) telle que le produit $f(r_k).dr_k$ soit la porosité due aux pores de rayon compris entre r_k et (r_k + dr_k). Si l'on suppose que la tortuosité varie avec la taille des pores ($\Gamma = f(r_k)$), on peut calculer le coefficient de diffusion effectif d'une espèce gazeuse i dans un mélange gazeux m à travers cette distribution de taille de pores à partir de l'équation suivante, qui correspond au modèle des pores en parallèle de Jonhson et Stewart [71]:

$$D_{i,eff} = \int_{k=0}^{\infty} \left[\frac{f(r_k)\, dr_k}{\Gamma(r_k)} \left(\frac{1}{D_{im}} + \frac{1}{D_{Kn,i}(r_k)} \right)^{-1} \right] \qquad \text{(IV. 13)}$$

avec :

$$f(r_k)\, dr_k = \varepsilon_k \qquad \text{et} \qquad \int_{k=0}^{\infty} [f(r_k)\, dr_k] = \varepsilon_{f,b} \qquad \text{(IV. 14)}$$

Dans ces expressions, Γ et $D_{Kn,i}$ sont fonctions des rayons des pores (r_k), ε_k est la porosité due aux pores de rayon compris entre r_k et (r_k+dr_k) et $\varepsilon_{f,b}$ est la porosité totale de la boulette réduite finale.

Les analyses de porosimétrie Hg fournissent la courbe du volume poreux cumulé (V_k) en fonction de la taille des pores (r_k) (Figure IV-5).

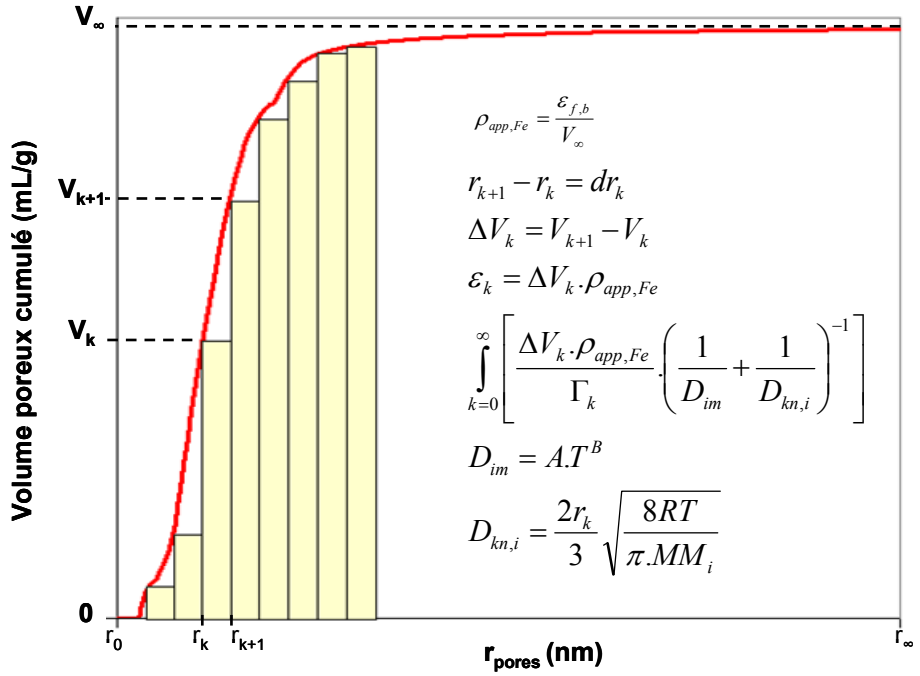


Figure IV-5 : Discrétisation de la courbe expérimentale du volume poreux cumulé en fonction de la taille des pores

Connaissant expérimentalement le volume poreux incrémental ($\Delta V_k = V_{k+1} - V_k$), mesuré en volume d'Hg / masse de l'échantillon, on en déduit la fraction de porosité correspondante par la relation :

$$\varepsilon_k = \Delta V_k . \rho_{app,Fe} \qquad \text{(IV. 15)}$$

où $\rho_{app,Fe}$ est la masse volumique apparente de la boulette complètement réduite.

En approximant dans (IV.13) l'intégrale par une somme discrète, on obtient finalement :

$$D_{i,eff} = \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{\Delta V_k . \rho_{app,Fe}}{\Gamma_k} . \left(\frac{1}{D_{im}} + \frac{1}{D_{Kn,i}(r_k)} \right)^{-1} \right] \qquad \text{(IV. 16)}$$

On a aussi considéré que la tortuosité varie avec la taille des pores (les pores plus fins sont plus tortueux) et donc avec ε_k. On a retenu la relation de Comiti-Renaud [72]:

$$\Gamma_k = 1 - 0{,}41 \ln \varepsilon_k \qquad \text{(IV. 17)}$$

pour décrire la variation de Γ_k avec la porosité ε_k. On borne en outre Γ_k entre 1 et 1,7.

Le volume poreux cumulé pour $k = \infty$ ($V_\infty = \sum_{k=0}^{\infty} \Delta V_K$) est lié à la porosité totale finale de la boulette ($\varepsilon_{f,b}$) et à $\rho_{app,Fe}$ par l'expression :

$$\rho_{app,Fe} = \frac{\varepsilon_{f,b}}{V_\infty} \qquad \text{(IV. 18)}$$

La densité apparente de la boulette complètement réduite ($\rho_{app,Fe}$) a été calculée de cette façon à partir de la valeur théorique de la porosité moyenne finale de la boulette ($\varepsilon_{f,b} = 0{,}686$, pour les boulettes CVRD-DR, Tableau IV-1) et de la valeur expérimentale de V_∞ (*volume d'Hg / masse de l'échantillon*), obtenue à partir des résultats de porosimétrie (courbe montrée en Figure IV-5).

Compte tenu de ces équations et de la discrétisation montrée dans la Figure IV-5, on a calculé $\left(D_{H_2,eff}\right)_3$ pour les phases fer obtenues à différentes températures de réduction, entre 600°C et 1200°C. Il faut noter que la distribution des tailles de pores du fer obtenu change beaucoup avec la température de réduction du minerai et on a donc calculé le coefficient de diffusion pour chacune de ces distributions. Les valeurs de $\left(D_{H_2,eff}\right)_3$ obtenues selon cette méthode de calcul sont représentées sur la Figure IV-6. Ces résultats concernent les essais de thermogravimétrie, où, dans la plupart des cas, le mélange gazeux utilisé était H_2/He (60/40 %vol.) et aussi le cas du four à cuve, où la quantité d'inerte dans le gaz est nulle (H_2 pur).

La dépendance de $\left(D_{H_2,eff}\right)_3$ avec la température de réduction est pratiquement linéaire et on peut l'exprimer par les expressions suivantes ($D_{H_2,eff}$ en m^2/s et température en K), selon la composition du gaz (H_2/He ou H_2 pur) :

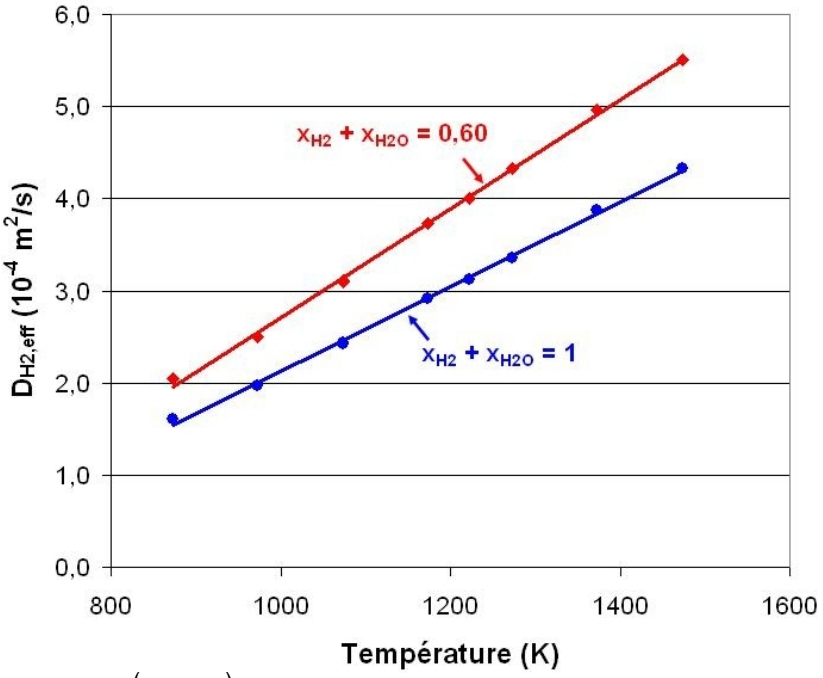


Figure IV-6 : Valeurs de $\left(D_{H_2,eff}\right)_3$ obtenues à partir des données de porosimétrie Hg des boulettes complètement réduites à différentes températures. Cas d'un mélange gazeux H_2/He (60/40 %vol.) et cas de l'H_2 pur.

$$D_{H_2,eff} = 5{,}922.10^{-7}\ T - 3{,}215.10^{-4} \text{ (pour le mélange } H_2\text{/He)}$$
$$D_{H_2,eff} = 4{,}606.10^{-7}\ T - 2{,}485.10^{-4} \quad \text{(pour } H_2 \text{ pur)} \qquad \text{(IV. 19)}$$

Grâce à ces relations, on peut calculer le coefficient de diffusion effectif de l'H_2 à travers les pores de la phase fer en fonction de la température, en prenant en compte les données réelles de tailles de pores et la variation de la structure poreuse de l'échantillon avec la température.

- Coefficients de diffusion en phase solide

Dans le nouveau modèle cinétique proposé lors de la réduction de la wüstite à l'échelle des cristallites, la couche de fer qui se forme en périphérie est supposée dense. Ceci implique l'intervention d'un phénomène de diffusion en phase solide : la diffusion des ions O^{2-} à travers la phase fer dense. Turkdogan et Swisher [73] ont mesuré la diffusivité de l'oxygène dans le fer dense à plusieurs températures, soit dans le domaine du Fe-α (T < 912°C), soit dans le domaine du Fe-γ (T > 912°C). Ils ont trouvé que le coefficient de diffusion des ions O^{2-} dans le fer varie avec la température selon une loi d'Arrhenius et que la diffusion dans le Fe-γ était beaucoup plus lente que dans le Fe-α :

$$D_{sol} = 3{,}72.10^{-6} \exp\left(\frac{-97600}{RT}\right) ; \quad \text{si T} \leq 912°\text{C (Fe-}\alpha\text{)}$$
$$D_{sol} = 5{,}75.10^{-4} \exp\left(\frac{-168847}{RT}\right) ; \quad \text{si T} > 912°\text{C (Fe-}\gamma\text{)} \qquad \text{(IV. 20)}$$

La Figure IV-7 montre l'évolution des coefficients de diffusion des ions oxygène dans le Fe-α ($D_{Fe-\alpha}$) et dans le Fe-γ ($D_{Fe-\gamma}$), ainsi que les valeurs de D_{sol} en fonction de la température, que nous retiendrons. On voit bien la transition vers 912°C, qui diminue la diffusivité d'un facteur 8.

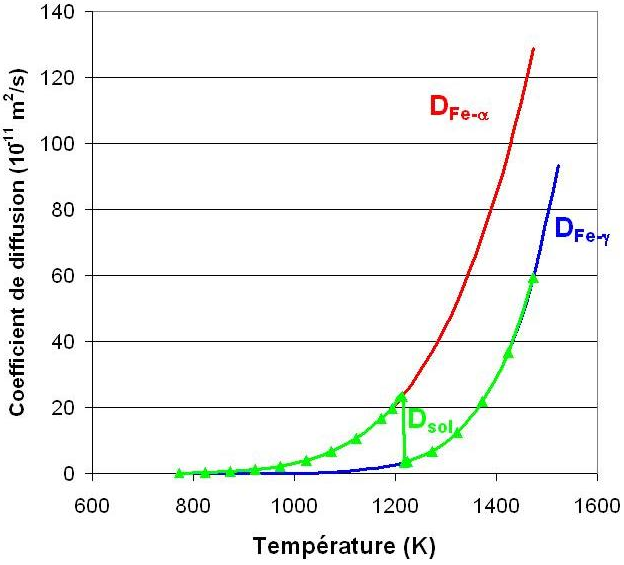


Figure IV-7 : Évolution des coefficients de diffusion des ions oxygène dans le Fe-α ($D_{Fe\alpha}$) et dans le Fe-γ ($D_{Fe\gamma}$), ainsi que les valeurs de D_{sol} en fonction de la température.

- Détermination du coefficient de transfert externe k_g à travers la couche limite

Dans son modèle cinétique simulant la réduction de petits cubes d'hématite par H_2 pur, basé dans des essais de thermogravimétrie, Wagner [3] a utilisé la corrélation de Culham et coll. [74] pour déterminer le coefficient de transfert externe k_g correspondant à l'écoulement d'un fluide autour d'un cube.

Dans le cas de l'écoulement autour d'une boulette sphérique la corrélation de Ranz et Marshall [75] est la mieux adaptée pour le calcul de k_g. Cette corrélation peut être exprimée par :

$$Sh = \frac{k_g d_p}{D_{AP}} = 2 + 0{,}6.\mathrm{Re}^{\frac{1}{3}}.Sc^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(IV. 21)}$$

où *Sh*, *Re* et *Sc* sont les nombres adimensionnels de *Sherwood*, de *Reynolds* et de *Schmidt*, respectivement, basés sur le diamètre de la particule. Cette corrélation a été obtenue à partir de travaux expérimentaux sur l'évaporation de gouttelettes. Elle est applicable pour un écoulement d'un gaz autour d'une particule sphérique pour des régimes laminaires ou turbulents ($0 < Re < 200$) [20].

Dans les cas des essais de thermogravimétrie (débit gazeux de 2 L/min d'H_2/He à 60/40 %vol.), la vitesse moyenne du gaz à l'intérieur du four de la thermobalance (d_{four} = 30 mm) était entre 1,5 et 0,9 cm/s, selon la température de réduction et *Re* variait entre 0,6 à 0,05, selon la taille de la boulette (11 à 18 mm). La Figure IV-8 montre la variation de k_g en fonction de la température, dans les conditions des essais de thermogravimétrie, pour les trois tailles de boulettes. On voit que k_g augmente de façon presque linéaire avec la température, ce qui signifie que le transfert externe est plus rapide à haute température. En tout cas, pour le domaine de températures étudié (600°C à 1200°C), les valeurs de k_g sont relativement faibles

(entre 0,1 et 0,5 m/s) et le transfert externe doit être un processus secondaire dans le régime de contrôle de la réduction.

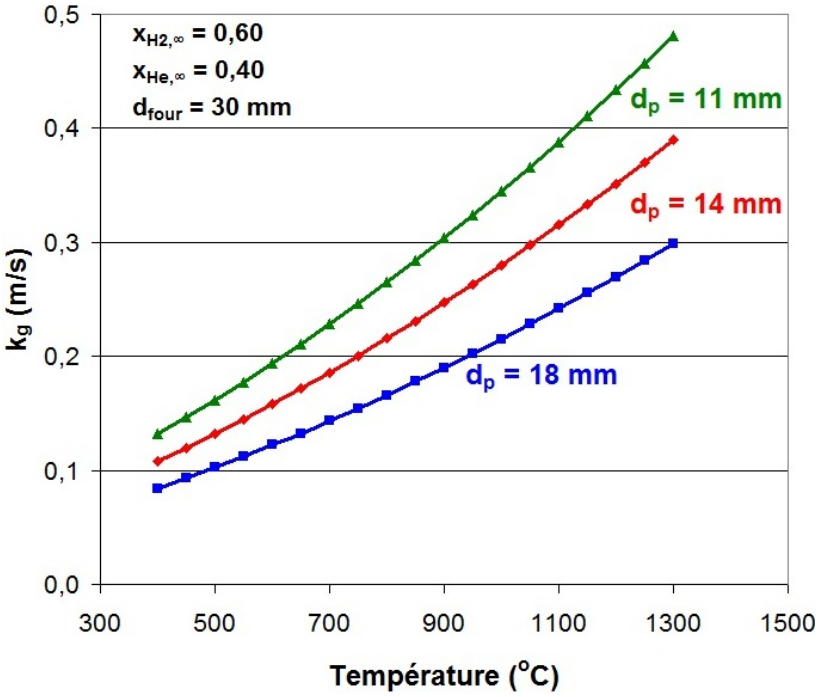


Figure IV-8 : Variation du coefficient de transfert externe (k_g) avec la température dans les conditions de la plupart des essais de thermogravimétrie réalisés avec les trois tailles de boulettes industrielles : 11, 14 et 18 mm (débit gazeux à l'intérieur de la thermobalance de 2L/min d'H_2/He 60/40 %vol., d_{four} = 30 mm).

IV.2.e Détermination des paramètres thermodynamiques ($\Delta G^o, K_{eq}, x_{H_2,eq}$)

Les trois réactions de réduction $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0,95}O \rightarrow Fe$ sont théoriquement réversibles. En pratique, l'hématite doit thermodynamiquement se transformer en magnétite (sauf en conditions très oxydantes) et seules les deux dernières réactions sont influencées par les conditions thermodynamiques. D'après le diagramme de Chaudron (Figure I-6, gauche, chapitre I), à 800°C, dans un mélange H_2/H_2O, par exemple, le titre en H_2O ne peut pas dépasser 0,36, ce qui veut dire une teneur en H_2 supérieur à 0,64 $\left(x_{H_2,eq(3)}\right)$ pour pouvoir réduire la wüstite en fer. La force motrice pour cette réaction est alors proportionnelle à $\left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(3)}\right)$, représentée par une flèche sur la Figure I-6, gauche, chapitre I.

Il est donc nécessaire pour notre modèle de calculer les valeurs de $x_{H_2,eq}(T)$ et les forces motrices correspondantes pour les trois réactions et dans le cas d'un mélange ternaire H_2/H_2O/inerte I.

Pour calculer les conditions d'équilibre au sein de la boulette en réaction, on considère que la composition externe $x_{H_2,\infty}, x_{H_2O,\infty}$ *et* $x_{I,\infty}$ évolue vers l'équilibre comme dans un réacteur fermé. On a alors :

$$x_{H_2,\infty} + x_{H_2O,\infty} + x_{I,\infty} = x_{H_2,eq} + x_{H_2O,eq} + x_{I,\infty} \qquad \text{(IV. 22)}$$

À partir de (22) et connaissant les constantes d'équilibre pour les trois réactions (i = 1, 2 et 3) :

$$K_{eq(i)} = \frac{\left(x_{H_2O,eq(i)}\right)^m}{\left(x_{H_2,eq(i)}\right)^n} \qquad \text{(IV. 23)}$$

m et *n* étant l'ordre de la réaction par rapport à H_2O et à H_2 respectivement, on peut calculer la valeur de $x_{H_2,eq}$ pour chacune des trois réactions de la transformation $Fe_2O_3 \rightarrow Fe$:

$$x_{H_2,eq(1)} = \frac{1-x_{I,\infty}}{1+K_{eq(1)}} \qquad x_{H_2,eq(2)} = \frac{1-x_{I,\infty}}{1+\left(K_{eq(2)}\right)^{\frac{19}{16}}} \qquad x_{H_2,eq(3)} = \frac{1-x_{I,\infty}}{1+K_{eq(3)}} \qquad \text{(IV. 24)}$$

Les constantes d'équilibre $K_{eq(i)}$ sont elles-mêmes déterminées à partir des variations des énergies de Gibbs standard (ΔG_i^o). Les valeurs des ΔG_i^o ont été prises dans la base de données COACH (Thermodate) du logiciel GEMINI. Les valeurs et les diagrammes correspondants sont donnés en Annexe A.VII.

Les équations (IV.24) montrent que la teneur d'H_2 à l'équilibre dépend, outre de la constante $K_{eq(i)}$ de la réaction, de la teneur en inerte dans le gaz ($x_{I,\infty}$). Dans la plupart des essais de thermogravimétrie que l'on a réalisés avec les boulettes industrielles, la composition du mélange gazeux était 60% H_2 et 40% He (% vol.). La Figure IV-9-(a) montre, dans ces conditions, la variation de $x_{H_2,eq}$ avec la température pour chacune des réactions. On voit que la réaction 1 est pratiquement irréversible ($x_{H_2,eq(1)} \approx 0$), ainsi que la réduction de la magnétite en fer (2'), qui a lieu à des températures en-dessous de 570ºC. En revanche, les valeurs du titre molaire en H_2 à l'équilibre des réactions 2 (qui n'a lieu qu'au dessus de 570ºC) et 3 sont beaucoup plus élevées, ce qui représente une contrainte thermodynamique pour ces réactions. À basse température pour la transformation $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0,95}O$ (entre 570ºC à environ 800ºC) et à toutes les températures pour la transformation $Fe_{0,95}O \rightarrow Fe$, il faut des conditions suffisamment réductrices $\left(x_{H_2,\infty} > x_{H_2,eq}\right)$ pour conduire ces réactions.

Toutes ces observations se reflètent sur les valeurs des forces motrices des réactions (f_i). La force motrice représente, dans les conditions expérimentales ($x_{H_2,\infty}, x_{H_2O,\infty}, x_{I,\infty}, T, P$), combien le système, dans notre cas le mélange gazeux autour de la boulette, est loin de sa condition d'équilibre ($x_{H_2,eq}, x_{H_2O,eq}$), dans les mêmes conditions de température, pression et teneur en inerte (T, P, $x_{I,\infty}$). Dans les équations pour calculer les temps caractéristiques, la force motrice de chaque réaction (f_i) est définie par :

$$f_i = c_t\left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(i)}\right) \qquad \textbf{où} \qquad c_t = \frac{P}{R\,T} \qquad \textbf{(IV. 25)}$$

La Figure IV-9-(b) montre l'évolution de la force motrice de chacune des trois réactions de réduction des oxydes de fer par H_2 avec la température, dans le cas où $x_{H_2,\infty} = 0{,}60$, $x_{I,\infty} = 0{,}40$ et P = 1 atm. Comme attendu, la force motrice des réactions 1 ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$) et 2' ($Fe_3O_4 \rightarrow Fe$) est maximale (égale à $c_{H_2,\infty}$) et beaucoup plus élevée que celle des autres deux réactions ($Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0,95}O$ et $Fe_{0,95}O \rightarrow Fe$), f_3 étant toujours la plus faible.

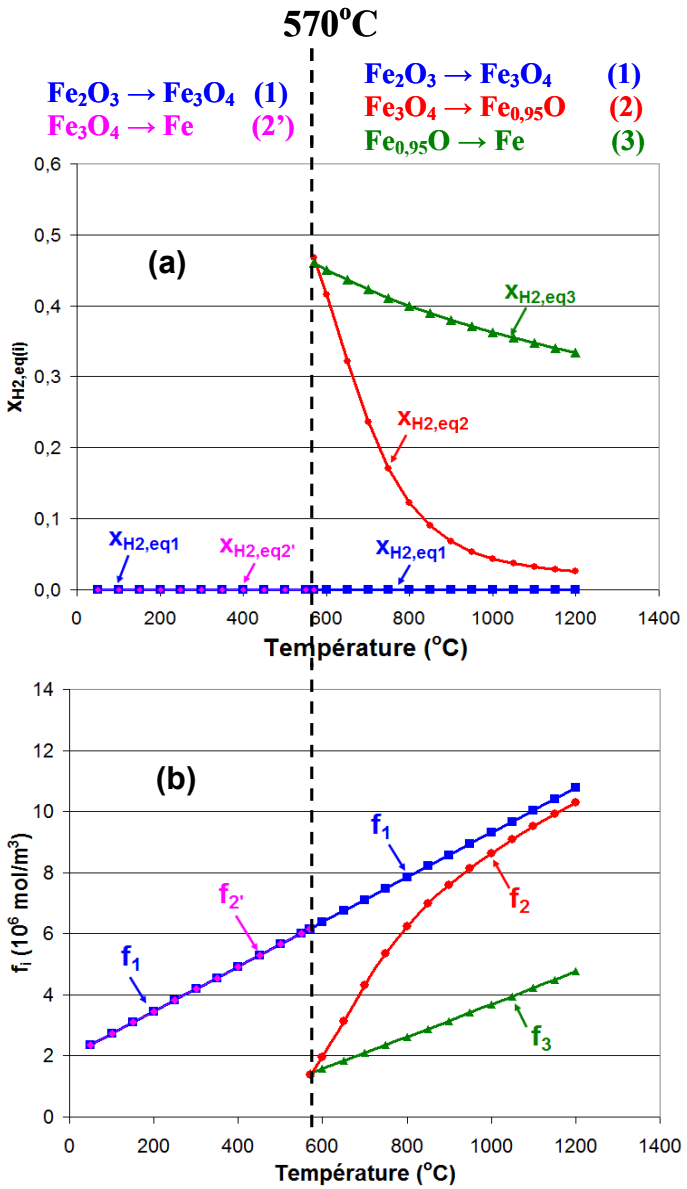


Figure IV-9 : **(a)** Variations du titre molaire en H_2 à l'équilibre ($x_{H_2,eq(i)}$) et **(b)** des forces motrices $f_{(i)}$, pour chacune des réactions (i = 1, 2, 2'et 3). Cas d'un mélange 60% H_2-40% He initialement.

IV.2.f Détermination des paramètres cinétiques (k_1, k_2 et k_3)

Certains des paramètres physico-chimiques et thermodynamiques précédents ont pu être calculés ou sont parfaitement connus, comme les masses volumiques des phases denses, les constantes et titres molaires à l'équilibre. D'autres ont été estimés par des corrélations empiriques (coefficient de transfert externe, coefficients de diffusion). D'autres enfin ont été tirés de mesures (tailles des grains et cristallites, porosité, etc.). En revanche, même si la littérature fournit quelques indications, il y a certains paramètres qui sont considérés comme inconnus. C'est le cas de la tortuosité de l'échantillon et des constantes cinétiques (facteurs de fréquence et énergies d'activation). Nous avons donc décidé de procéder par ajustement pour déterminer ces constantes et de vérifier à posteriori le réalisme et la signification des valeurs obtenues.

Les facteurs de fréquence (k_{o1}, k_{o2} et k_{o3}) et les énergies d'activation (E_{a1}, E_{a2} et E_{a3}) de chaque réaction, ainsi que la tortuosité de l'échantillon (Γ) ont été déterminés par ajustement

des courbes X = f(t) calculées sur les courbes X = f(t) expérimentales, obtenues dans différentes conditions (différentes températures, tailles de l'échantillon, teneurs en H_2). L'ajustement a été fait en changeant à la fois Γ , k_1, k_2 et k_3, pour ajuster les courbes calculées sur les différentes courbes expérimentales. Ensuite, pour la tortuosité, une valeur unique moyenne $\Gamma = 1{,}7$ a été retenue, valeur physiquement très satisfaisante puisque les tortuosités sont typiquement comprises entre 1 et 3. Enfin, à partir des constantes de vitesse k_i, qui obéissent à la loi d'Arrhenius :

$$k_i = k_{oi} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \qquad \text{(IV. 26)}$$

les énergies d'activation et les facteurs de fréquence ont été déterminés en traçant les diagrammes d'Arrhenius $k_1 = f(1/T)$, $k_2 = f(1/T)$ et $k_3 = f(1/T)$. Les valeurs finales obtenues sont les suivantes (k_o en m/s et E_a en J/mol):

$$k_1 = 7{,}79.10^{-4} \exp\left(-\frac{27000}{RT}\right) \qquad k_2 = 1{,}11.10^{-2} \exp\left(-\frac{55000}{RT}\right)$$
$$k_3 = 16 \exp\left(-\frac{136000}{RT}\right) \qquad \text{(IV. 27)}$$

Les valeurs des énergies d'activation relevées dans la littérature (Tableau IV-2) sont très variées, ce qui s'explique sans doute en partir par la diversité des échantillons utilisés.

Tableau IV-2 : Valeurs des énergies d'activation (*Ea*) déterminées par plusieurs travaux de la littérature

Auteur	Échantillons	T (ºC)	E_a (kJ/mol)	Remarque
Pluschkell et Yoshihoshi [76]	Wüstite dense	700 – 800	58	
Turkdogan et Vinters [22]	Boulette hématite	600 – 1200	63	
El Rahaiby et Rao [77]	Wüstite dense	200 – 400	73	
Hayes [78]	Wüstite dense	800 – 1000	69	
Tokuda et coll. [79]	Wüstite poreuse	850 – 1050	50	
El Geassy et coll. [80]	Minerai Samarco	700 – 1000	20	à 5 % de réduction
			42	à 83 % de réduction
El Geassy et coll. [70]	Oxyde de fer compacté	700 – 1100	43	à T < 850ºC, début de réaction
			27	à T < 850ºC, fin de réaction
			53	à T > 950ºC
Landler et Komaren [67]	Wüstite	700 – 1100	52	
Bustnes [65]	Wüstite	550 – 900	45	
Guillet et coll. [66]	Wüstite	650 – 900	31	
Le Corre [81]	Minerai lorrain	550 – 950	67	X = 20% , T = 950ºC
			96	X = 20% , T = 550ºC
Devisme [3]	Hématite poudre	550 – 900	15	X = 5% et 80%
Moon et Rhee [31]	Hématite compactée	800 – 950	36	
Gaballah et coll. [16]	Wüstite poudre (récuite à 900ºC/24h)	650 – 900	200	
Spitzer et coll. [26]	Hématite	700 – 1000	37	ε = 2 %
Bahgat et Khedr [82]	Monocristaux Fe_3O_4	900 – 1100	99	
Feilmayr et coll. [40]	Minerai Fe_2O_3	350 – 600	91	$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$

Smith et McKewan [83]	Hématite	760 – 1120	50	ε = 29 %
Tsay et coll. [84]	Hématite	600 – 1234	61	ε = 16 %
El Geassy et Nasr [70]	Hématite compactée	500 – 1100	11 – 30	ε = 35 %
			24 - 41	ε = 54 %

IV.2.g Calcul des temps caractéristiques des étapes élémentaires

Nous allons expliciter, dans les paragraphes qui suivent, le calcul des différents temps caractéristiques et des vitesses instantanées correspondantes, pour tous les processus physico-chimiques considérés dans notre modèle. Pour visualiser les différentes situations, considérons le schéma de la Figure IV-10, qui représente une particule sphérique, de diamètre initial $d_o = 2\ r_o$, composée initialement de 100% de solide B, qui, en contact avec le gaz réactif A, forme le produit Q (réaction (IV.28)), selon le modèle du cœur rétrécissant.

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

Selon le régime de contrôle de la réaction (chimique, diffusionnel, transfert externe), on aura différentes expressions pour déterminer la vitesse (r_X), le temps pour atteindre une conversion X (t_X) et le temps total pour achever la transformation ($\tau = t_{X=1}$). Le principe du calcul des temps caractéristiques par la loi des temps caractéristiques additifs consiste à déterminer séparément ces variables dans le cas où la transformation n'est contrôlée que par un seul processus physico-chimique.

$$aA_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow pP_{(g)} + qQ_{(s)} \qquad \text{(IV. 28)}$$

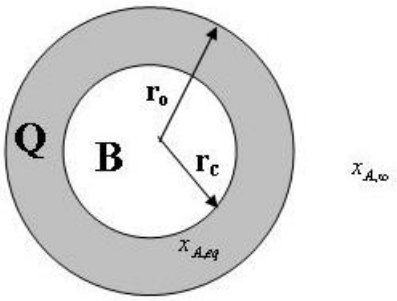


Figure IV-10 : Schéma d'une particule sphérique dense, de rayon initial r_o, composée initialement de 100% de solide B, qui, en contact avec le gaz réactif A, forme le solide Q et le gaz produit P (réaction (IV.28)), selon le modèle du cœur rétrécissant.

IV.2.g -1 Calcul du temps caractéristique en régime chimique

Si la particule de la Figure IV-10 est dense et réagit selon le modèle du cœur rétrécissant en régime chimique (c'est à dire, contrôlé uniquement par la réaction chimique proprement dite), le nombre de moles de gaz réactif A qui disparaissent au cours de la réaction est proportionnel à la variation du volume du cœur $\left(dr_c / dt\right)$. Pour une réaction de l'ordre 1 par rapport à chaque réactif, on aura [1] :

$$\left(t_{X=1}\right)_{chim} = \tau_{chim} = \frac{\widetilde{\rho}_{B,ini}\, d_o}{2b\, k_r\, c_t \left(x_{A,\infty} - x_{A,eq}\right)} \qquad \left(t_X\right)_{chim} = \tau_{chim}\left[1-\left(1-X\right)^{\frac{1}{3}}\right]$$

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{chim} = \left(r_X\right)_{chim} = \frac{3}{\tau_{chim}}\left(1-X\right)^{-\frac{2}{3}} \qquad \text{(IV. 29)}$$

Dans le modèle cinétique, on veut décrire les trois réactions de réduction ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0,95}O$ et $Fe_{0,95}O \rightarrow Fe$). Pour calculer la vitesse de chacune d'elle en régime chimique, on suppose, par définition, que les phénomènes de transfert externe à travers la couche limite, de diffusion à l'intérieur de la boulette et de diffusion à travers la couche Q n'ont aucune influence sur la cinétique et sont donc très rapides. Ainsi, le gaz réactif (H_2) arrive rapidement, sans pratiquement aucune résistance, à la surface réactive B/Q. Selon les hypothèses du nouveau modèle (section IV.2.c), les réactions 1 et 2 se déroulent à l'échelle des grains, tandis que la réaction 3 à l'échelle des cristallites. Ainsi, la particule représentée dans la Figure IV-10 correspond, pour les deux premières réactions, aux grains denses et sphériques ($d_o = d^o_{grain}$) de Fe_2O_3 et Fe_3O_4, respectivement, tandis que, pour la réaction 3, la particule correspond aux cristallites de $Fe_{0,95}O$ ($d_o = d^o_{crist}$). Ainsi, et compte tenu des coefficients stœchiométriques des 3 réactions, on obtient:

$$\tau_{chim1} = \frac{\widetilde{\rho}_{Fe_2O_3}\, d^o_{grain}}{6k_1\, c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(1)}\right)} \qquad \tau_{chim2} = \frac{\widetilde{\rho}_{Fe_3O_4}\, d^o_{grain}}{2k_2\, c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(2)}\right)}$$

$$\tau_{chim3} = \frac{\widetilde{\rho}_{Fe_{0,95}O}\, d^o_{crist}}{2k_3\, c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(3)}\right)} \qquad \text{(IV. 30)}$$

Les densités molaires $\widetilde{\rho}_i$ ci-dessus sont les densités théoriques (grains et cristallites denses).

IV.2.g -2 Calcul du temps caractéristique en régime de transfert externe

Si la particule de la Figure IV-10 réagit selon le modèle du cœur rétrécissant par un processus contrôlé par le transfert de matière externe (gaz réactif A) à travers la couche limite entourant la particule, le flux molaire du réactif A ($\widetilde{N}_A$) qui traverse la couche limite est égal, aux coefficients stœchiométriques près, à la consommation molaire du solide B$\left(-dn_B \big/ dt\right)$. Ainsi, on aura:

$$\left(t_{X=1}\right)_{ext} = \tau_{ext} = \frac{a\, \widetilde{\rho}_{B,ini}\, d_o}{6b\, k_g\, c_t \left(x_{A,\infty} - x_{A,eq}\right)} \qquad \left(t_X\right)_{ext} = \tau_{ext}\, X$$

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{ext} = r_{X,ext} = \frac{1}{\tau_{ext}} \qquad \text{(IV. 31)}$$

Dans le cas de la réduction d'une boulette de minerai de fer poreuse contrôlée par le transfert externe, la résistance est entièrement attribuée au transport de H_2 à travers la couche limite qui entoure la boulette. De cette façon, la réduction en régime de transfert externe se fait, pour les trois réactions, à l'échelle de la boulette et donc la particule schématisée sur la

Figure IV-10 représente la boulette de minerai (d_o = d_p). Les temps caractéristiques pour chacune des trois réactions sont donc :

$$\tau_{ext1} = \frac{\widetilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini}\ d_p}{18\ k_g\ c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(1)}\right)} \qquad \tau_{ext2} = \frac{8\,\widetilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini}\ d_p}{57\ k_g\ c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(2)}\right)}$$

$$\tau_{ext3} = \frac{\widetilde{\rho}_{Fe_{0,95}O,ini}\ d_p}{6\,k_g\ c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(3)}\right)} \qquad \text{(IV. 32)}$$

Les densités molaires sont ici les densités molaires apparentes initiales de la boulette. Pour Fe_3O_4 et $Fe_{0,95}O$ elles sont calculées à partir de celle de Fe_2O_3 en proportion du nombre de moles.

IV.2.g - 3 Calcul du temps caractéristique en régime diffusionnel

Si la particule de la Figure IV-10 réagit selon le modèle du cœur rétrécissant par un processus contrôlé par la diffusion du gaz réactif A à travers les pores du produit Q, on montre que le flux molaire de A qui traverse la couche poreuse du solide Q reste constant pour tout rayon compris entre celui du cœur (r_c) et le rayon initial (r_o). Par ailleurs, ce flux de A est égal à la vitesse de consommation du solide B qui réagit, aux coefficients stœchiométriques près. On en déduit les expressions :

$$\left(t_{X=1}\right)_{diff} = \tau_{diff} = \frac{a\ \widetilde{\rho}_{B,ini}\ \left(d_o\right)^2}{b\,24\ D_{A,eff}\ c_t \left(x_{A,\infty} - x_{A,eq}\right)}$$

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

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{diff} = \left(r_X\right)_{diff} = \left\{2\tau_{diff}\left[\left(1-X\right)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]\right\}^{-1} \qquad \text{(IV. 33)}$$

Dans notre modèle cinétique on décrit la diffusion des gaz à plusieurs échelles.

Dans le cas de la réaction $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, des grains denses d'hématite forment des grains denses de magnétite (la porosité théorique de 0,019 de la couche de magnétite a été négligée) (Figure IV-2-(b)). La diffusion des gaz ne peut donc avoir lieu qu'à travers les pores intergranulaires de la boulette ($d_{pores,interg}$), pour arriver à la surface externe des grains. On peut considérer que la taille de ces pores intergranulaires est à peu près la même que celle des pores qui sont présents dans la boulette de départ, puisque la morphologie de l'échantillon ne change pas beaucoup lors de cette première réaction. Compte tenu de ces considérations, on ne décrit pour la réaction 1 qu'une diffusion intergranulaire ($\tau_{diff,interg1}$)

Dans le cas de la réaction $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0,95}O$, des grains denses de magnétite forment des grains poreux de wüstite (Figure IV-2-(b)). De cette façon, pour arriver aux surfaces réactionnelles ($Fe_3O_4/Fe_{0,95}O$), le gaz doit diffuser à travers les pores intergranulaires, pour atteindre la surface externe des grains, et aussi à travers les pores de la couche poreuse de wüstite qui se forme autour des grains pour arriver aux interfaces $Fe_3O_4/Fe_{0,95}O$ à l'intérieur des grains (pores intragranulaires). Cette couche poreuse de wüstite a une porosité théorique

égale à 0,18, si l'on considère que le volume des grains reste constant. On a aussi considéré que la taille des pores intergranulaires était encore la même que celle des pores de la boulette de départ. Ainsi, pour la réaction 2, on décrit une diffusion intergranulaire ($\tau_{diff,interg2}$) et une diffusion intragranulaire ($\tau_{diff,intrag2}$).

Dans le cas de la réaction $Fe_{0,95}O \rightarrow Fe$, on considère que la boulette est formée de cristallites denses de wüstite qui se transforment en cristallites denses et plus petites de fer(Figure IV-2-(b)). De cette façon, pour atteindre les sites réactionnels (cristallites de wüstite), le gaz doit diffuser à travers les pores qui séparent ces cristallites à l'intérieur de la boulette. Ces pores présentent une distribution de tailles que nous avons déterminée à partir des expériences de porosimétrie Hg. De plus, selon les hypothèses du nouveau modèle cinétique, la couche de fer autour les cristallites de wüstite est dense (Figures II-33 et II-34, chapitre II) et, donc, dans la réaction 3, on considère que la diffusion en phase solide des ions O^{2-} à travers la couche de fer dense est l'une des étapes élémentaires du processus global qui contribue à limiter la vitesse de la réaction globale. Ainsi, pour la réaction 3, on décrit une diffusion gazeuse intercristallite ($\tau_{diff,interc3}$) et une diffusion en phase solide intracristallite ($\tau_{diff,intrac3}$). L'expression pour déterminer le temps caractéristique de cette diffusion en phase solide sera établie plus loin.

À partir de l'expression générale de τ_{diff} (équation (IV.33)), on peut déduire les équations des temps caractéristiques en régime diffusionnel aux différentes échelles de diffusion des gaz.

Pour la diffusion gazeuse intergranulaire, la particule schématisée sur la Figure IV-10 représente la boulette de minerai. Dans ce cas, $d_o = d_p$ et le coefficient de diffusion effectif $D_{A,eff}$ décrit la diffusion de l'H_2 dans le mélange gazeux (composé d'H_2, H_2O et, éventuellement, d'un inerte I), à l'intérieur de la boulette poreuse de porosité ε_{interg} et tortuosité Γ. On en déduit :

$$\tau_{\text{diff,interg(1)}} = \frac{\widetilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini}\left(d_p\right)^2}{72\left(D_{H_2,eff}\right)_{\text{int}erg1} c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(1)}\right)}$$

$$\tau_{\text{diff,interg(2)}} = \frac{2\,\widetilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini}\left(d_p\right)^2}{57\left(D_{H_2,eff}\right)_{\text{interg2}} c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(2)}\right)} \qquad \text{(IV. 34)}$$

Les densités molaires sont ici encore les densités molaires apparentes. De plus, puisqu'on considère que pendant les réactions 1 et 2 la structure poreuse du solide ne change pas beaucoup par rapport à celle de la boulette de départ, on a :

$$\left(D_{H_2,eff}\right)_{\text{interg1}} = \left(D_{H_2,eff}\right)_{\text{interg2}} = \left(D_{H_2,eff}\right)_{\text{interg}} \qquad \text{(IV. 35)}$$

Dans le cas de la diffusion des gaz à travers les pores intragranulaires pendant la réaction 2 ($Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0,95}O$), la particule schématisée sur la Figure IV-10 représente les grains de la boulette, composés d'un cœur dense de magnétite avec une couche externe poreuse de wüstite. Dans ce cas, $d_o = d^o_{grain}$ et le coefficient de diffusion effectif $D_{A,eff}$ décrit la diffusion de l'H_2 dans le mélange gazeux à l'intérieur de la couche poreuse de wüstite de porosité ε_{intrag} et tortuosité Γ. Ainsi :

$$\tau_{\text{diff,intrag(2)}} = \frac{2\,\widetilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini}\left(d^o_{grain}\right)^2}{57\left(D_{H_2,eff}\right)_{\text{intrag2}} c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(2)}\right)} \qquad \text{(IV. 36)}$$

La densité molaire est ici la densité molaire théorique de la magnétite.

Pour la diffusion gazeuse **intercristallites**, dans le cas de la réaction 3, la particule schématisée sur la Figure IV-10 représente la boulette puisque, dans cette étape élémentaire, on considère que le processus limitant est la diffusion des gaz à travers tous les pores qui, à l'intérieur de la boulette, séparent les cristallites. Dans ce cas, $d_o = d_p$ et le coefficient de diffusion effectif $D_{A,eff}$ tient compte de la distribution des différentes tailles de pores. On a alors :

$$\tau_{\text{diff,interc(3)}} = \frac{\widetilde{\rho}_{Fe_{0,95}O,ini}\left(d_p\right)^2}{24\left(D_{H_2,eff}\right)_{interc3}\, c_t\left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(3)}\right)} \qquad \text{IV. 37)}$$

IV.2.g-4 Calcul du temps caractéristique en régime de diffusion en phase solide ($\tau_{diff,intrac3}$)

Dans le cas de la réaction wüstite-fer, en se basant sur les observations expérimentales, on a considéré un mécanisme à cœur rétrécissant avec une couche externe de fer dense à travers laquelle diffuse les ions O^{2-}. Pour calculer le temps caractéristique de cette diffusion en phase solide, on peut partir de l'expression générale (IV.33) en la modifiant comme suit :

- le diamètre d_o est celui des cristallites, mais celui-ci varie avec la conversion (équation IV.9)
- le coefficient de diffusion $D_{A,eff}$ (équation IV.33) devient le coefficient de diffusion des ions O^{2-} dans le fer (D_{sol}, équation IV.20).
- la force motrice ne concerne plus l'hydrogène $\left(x_{A,\infty} - x_{A,eq}\right)$ mais porte sur les différences de concentration en ions O^{2-} (ou plus exactement sur leur activité) à travers la couche dense de fer.

On écrit donc (le calcul détaillé est montré en Annexe A.IV) :

$$\tau_{\text{diff,intrac3}} = \frac{\widetilde{\rho}_{Fe_xO}\, d^2_{crist,ini}}{24\, D_{sol}\left(c_{Ox,eq} - c_{Ox,\infty}\right)} \qquad \text{(IV. 38)}$$

où la densité molaire est la densité théorique de la wüstite $Fe_{0,95}O$. Le temps t_X et la vitesse r_X correspondant sont donnés par l'équation (IV.33), comme pour la diffusion gazeuse.

Dans l'écriture de l'équation (IV.38), on a considéré que la concentration en oxygène à l'interface $Fe_{0,95}O$/Fe était celle à l'équilibre ($c_{Ox,eq}$) et que, à la surface externe du cristallite, où on a une couche de fer pur, la concentration en oxygène étant nulle ($c_{Ox,\infty} = 0$). Turkdogan et Swisher [73], dans le but de mesurer la solubilité, la perméabilité et la diffusivité de l'oxygène dans le fer dense, ont déterminé expérimentalement ces valeurs à l'équilibre à des températures entre 880°C et 1350°C. Leurs points expérimentaux peuvent être bien décrits par l'expression polynômiale suivante (où, $c_{Ox,eq}$ est en moles O^{2-}/m^3 et la température est en K) :

$$c_{Ox,eq}(T) = 2{,}916.10^{-10}\, T^4 - 1{,}710.10^{-6}\, T^3 + 3{,}780.10^{-3}\, T^2 - 3{,}706\, T + 1354 \qquad \text{(IV. 39)}$$

La Figure IV-11 montre comment cette concentration des ions O^{2-}, à l'équilibre avec la wüstite, évolue avec la température. On voit que $c_{Ox,eq}$ diminue (et par conséquent, le $\tau_{diff,intrac3}$ augmente) avec l'augmentation de la température jusqu'à environ 940°C. Ensuite, au-delà de 940°C, $c_{Ox,eq}$ commence à augmenter (et par conséquent, $\tau_{diff,intrac3}$ à diminuer) quand la température croît.

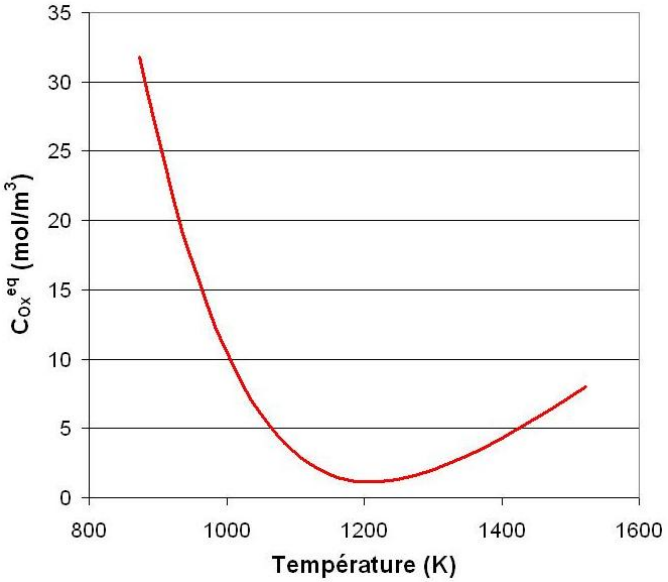


Figure IV-11 : Évolution de la concentration des ions O^{2-} à l'équilibre avec la wüstite ($c_{Ox,eq}$) avec la température.

Le Tableau IV-3 synthétise les valeurs des temps caractéristiques de chaque type de régime présent dans chacune des trois réactions.

IV.2.h Calcul des vitesses globales de chacune des réactions ($r_{X_1}, r_{X_2}, r_{X_3}$) :

On a vu précédemment (section IV.1.b) que la loi des temps caractéristiques additifs traduisait mathématiquement une succession d'étapes de transport de matière et de réaction chimique intervenant en série. Cela revient à dire que leurs résistances, représentées par les temps caractéristiques correspondants (τ_i), s'ajoutent pour déterminer, approximativement, le temps total de la transformation (équation IV.2). Ainsi, à partir des temps caractéristiques des différentes étapes, il est possible d'exprimer le temps t_X nécessaire pour obtenir une conversion X (équation IV.3) et d'obtenir une expression unique et analytique de la vitesse instantanée globale de chaque réaction.

IV.2.h-1 Vitesse globale de la réaction 1 $\left(r_{X_1}\right)$

On a considéré que la réduction de l'hématite en magnétite ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$) pouvait être contrôlée par la réaction chimique (τ_{chim1}), le transfert externe à travers la couche limite (τ_{ext1}), ainsi que par la diffusion des gaz à travers les pores intergranulaires de la boulette ($\tau_{diff,interg1}$). Il en découle :

Tableau IV-3 : Synthèse des valeurs des temps caractéristiques de chaque type de régime présent dans chacune des trois réactions

	Hématite → Magnétite	**Magnétite → Wüstite**	**Wüstite → Fer**
Transfert externe	$\tau_{ext1} = \dfrac{\widetilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini}\ d_p}{18\ k_g\ c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(1)}\right)}$	$\tau_{ext2} = \dfrac{8\,\widetilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini}\ d_p}{57\,k_g\ c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(2)}\right)}$	$\tau_{ext3} = \dfrac{\widetilde{\rho}_{Fe_{0,95}O,ini}\ d_p}{6\,k_g\ c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(3)}\right)}$
Diffusion intergranulaire	$\tau_{\mathrm{diff,interg(1)}} = \dfrac{\widetilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini} \left(d_p\right)^2}{72 \left(D_{H_2,eff}\right)_{\mathrm{interg1}}\ c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(1)}\right)}$	$\tau_{\mathrm{diff,interg(2)}} = \dfrac{2\,\widetilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini} \left(d_p\right)^2}{57 \left(D_{H_2,eff}\right)_{\mathrm{interg2}}\ c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(2)}\right)}$	n'intervient pas
Diffusion intragranulaire	n'intervient pas	$\tau_{\mathrm{diff,intrag(2)}} = \dfrac{2\,\widetilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini} \left(d^o_{grain}\right)^2}{57 \left(D_{H_2,eff}\right)_{\mathrm{intrag2}}\ c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(2)}\right)}$	n'intervient pas
Diffusion intercristallite	n'intervient pas	n'intervient pas	$\tau_{\mathrm{diff,interc(3)}} = \dfrac{\widetilde{\rho}_{Fe_{0,95}O,ini} \left(d_p\right)^2}{24 \left(D_{H_2,eff}\right)_{interc3}\ c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(3)}\right)}$
Diffusion intracristallite (phase solide)	n'intervient pas	n'intervient pas	$\tau_{\mathrm{diff,intrac3}} = \dfrac{\widetilde{\rho}_{Fe_xO}\ d^2_{crist,ini}}{24\ D_{sol} \left(c_{Ox,eq} - c_{Ox,\infty}\right)}$
Réaction chimique	$\tau_{chim1} = \dfrac{\widetilde{\rho}_{Fe_2O_3}\ d^o_{grain}}{6k_1\ c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(1)}\right)}$	$\tau_{chim2} = \dfrac{\widetilde{\rho}_{Fe_3O_4}\ d^o_{grain}}{2\,k_2\ c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(2)}\right)}$	$\tau_{chim3} = \dfrac{\widetilde{\rho}_{Fe_{0,95}O}\ d^o_{crist}}{2\,k_3\ c_t \left(x_{H_2,\infty} - x_{H_2,eq(3)}\right)}$

$$t_{X_1} = \tau_{chim1}\ f(X_1) + \tau_{\text{diff,interg1}}\ g(X_1) + \tau_{ext1}\ h(X_1) \tag{IV. 40}$$

et

$$r_{X_1} = \left[\tau_{chim1}\ f'(X_1) + \tau_{\text{diff,interg1}}\ g'(X_1) + \tau_{ext1}\ h'(X_1)\right]^{-1}$$

avec : $f(X_1) = \left[1 - (1 - X_1)^{\frac{1}{3}}\right]$ $\qquad f'(X_1) = \frac{1}{3}(1 - X_1)^{-\frac{2}{3}}$

$g(X_1) = \left[1 - 3(1 - X_1)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_1)\right]$ $\qquad g'(X_1) = 2\left[(1 - X_1)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]$

$h(X_1) = X_1$ $\qquad h'(X_1) = 1$

d'où : $$r_{X_1} = \left\{\frac{\tau_{chim1}}{3}(1 - X_1)^{-\frac{2}{3}} + 2\tau_{\text{diff,interg1}}\left[(1 - X_1)^{-\frac{1}{3}} - 1\right] + \tau_{ext1}\right\}^{-1} \tag{IV. 41}$$

IV.2.h-2 Vitesse globale de la réaction 2 $\left(r_{X_2}\right)$

D'après nos hypothèses, la magnétite en wüstite ($Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0,95}O$) peut être contrôlée par la réaction chimique (τ_{chim2}), le transfert externe à travers la couche limite (τ_{ext2}), ainsi que par la diffusion des gaz à travers les pores intergranulaires de la boulette ($\tau_{diff,interg2}$) et les pores de la couche de wüstite formée autour des grains ($\tau_{diff,intrag2}$). On a donc :

$$t_{X_2} = \tau_{chim2}\ f(X_2) + \tau_{diff,\text{interg}2}\ g(X_2) + \tau_{diff,\text{intrag}2}\ g(X_2) + \tau_{ext2}\ h(X_2) \tag{IV. 42}$$

d'où : $$r_{X_2} = \left\{\frac{\tau_{chim2}}{3}(1 - X_2)^{-\frac{2}{3}} + 2\left(\tau_{\text{diff,interg2}} + \tau_{\text{diff,intrag2}}\right)\left[(1 - X_2)^{-\frac{1}{3}} - 1\right] + \tau_{ext2}\right\}^{-1}$$

IV.2.h-3 Vitesse globale de la réaction 3 $\left(r_{X_3}\right)$

La réduction de la wüstite en fer ($Fe_{0,95}O \rightarrow Fe$) peut aussi être contrôlée par la réaction chimique (τ_{chim3}) ou le transfert externe à travers la couche limite (τ_{ext3}). Comme cette réaction a lieu à l'échelle des cristallites (tandis que les deux premières ont lieu dans les grains), la transformation peut être contrôlée par la diffusion des gaz à travers les pores intercristallites de la boulette ($\tau_{diff,interc3}$) ainsi que par la diffusion en phase solide des ions oxygène à travers la couche dense de fer formée autour des cristallites ($\tau_{diff,intrac3}$). On a donc :

$$t_{X_3} = \tau_{chim3}\ f(X_3) + \tau_{diff,interc3}\ g(X_3) + \tau_{diff,intrac3}\ g(X_3) + \tau_{ext3}\ h(X_3) \tag{IV. 43}$$

d'où : $$r_{X_3} = \left\{\frac{\tau_{chim3}}{3}(1 - X_3)^{-\frac{2}{3}} + 2\left(\tau_{\text{diff,interc3}} + \tau_{\text{diff,intrac3}}\right)\left[(1 - X_3)^{-\frac{1}{3}} - 1\right] + \tau_{ext3}\right\}^{-1}$$

Le Tableau IV-4 synthétise les équations concernant la cinétique de chacune des trois réactions. Les expressions des temps caractéristiques ont été données dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-4 : Synthèse des équations concernant la cinétique de chacune des trois réactions

	Hématite → Magnétite	Magnétite → Wüstite	Wüstite → Fer
Transfert externe	$t_{X_1} = \tau_{ext1}.X_1$ $r_{X_1} = (\tau_{ext1})^{-1}$	$t_{X_x} = \tau_{ext2}.X_2$ $r_{X_2} = (\tau_{ext2})^{-1}$	$t_{X_3} = \tau_{ext3}.X_3$ $r_{X_3} = (\tau_{ext3})^{-1}$
Diffusion intergranulaire	$t_{X_1} = \tau_{diff,\text{int}erg1}.\left[1-3.(1-X_1)^{\frac{2}{3}}+2.(1-X_1)\right]$ $r_{X_1} = \left\{2\tau_{diff,\text{int}erg1}.\left[(1-X_1)^{-\frac{1}{3}}-1\right]\right\}^{-1}$	$t_{X_2} = \tau_{diff,\text{int}erg2}.\left[1-3.(1-X_2)^{\frac{2}{3}}+2.(1-X_2)\right]$ $r_{X_2} = \left\{2\tau_{diff,interg2}.\left[(1-X_2)^{-\frac{1}{3}}-1\right]\right\}^{-1}$	n'intervient pas
Diffusion intragranulaire	n'intervient pas	$t_{X_2} = \tau_{diff,\text{int}rag2}.\left[1-3.(1-X_2)^{\frac{2}{3}}+2.(1-X_2)\right]$ $r_{X_2} = \left\{2\tau_{diff,intrag2}.\left[(1-X_2)^{-\frac{1}{3}}-1\right]\right\}^{-1}$	n'intervient pas
Diffusion intercristallite	n'intervient pas	n'intervient pas	$t_{X_3} = (\tau_{diff,\text{int}erc3}).\left[1-3.(1-X_3)^{\frac{2}{3}}+2.(1-X_3)\right]$ $r_{X_3} = \left\{2\tau_{diff,interc3}.\left[(1-X_3)^{-\frac{1}{3}}-1\right]\right\}^{-1}$
Diffusion intracristallite (phase solide)	n'intervient pas	n'intervient pas	$t_{X_3} = (\tau_{diff,\text{int}rac3}).\left[1-3.(1-X_3)^{\frac{2}{3}}+2.(1-X_3)\right]$ $r_{X_3} = \left\{2\tau_{diff,intrac3}.\left[(1-X_3)^{-\frac{1}{3}}-1\right]\right\}^{-1}$
Réaction chimique	$t_{X_1} = \tau_{chim1}.\left[1-(1-X_1)^{\frac{1}{3}}\right]$ $r_{X_1} = \frac{3}{\tau_{chim1}}.(1-X_1)^{-\frac{2}{3}}$	$t_{X_2} = \tau_{chim2}.\left[1-(1-X_2)^{\frac{1}{3}}\right]$ $r_{X_2} = \frac{3}{\tau_{chim2}}.(1-X_2)^{-\frac{2}{3}}$	$t_{X_3} = \tau_{chim3}.\left[1-(1-X_3)^{\frac{1}{3}}\right]$ $r_{X_3} = \frac{3}{\tau_{chim3}}.(1-X_3)^{-\frac{2}{3}}$

IV.2.i Méthodologie pour la simulation globale de la réduction d'une boulette

En prenant en compte les hypothèses présentées dans la section IV.2.b, ainsi que les équations des vitesses globales de chacune des réactions (r_{X_i}) discutées précédemment et calculées à partir du principe de la loi des temps caractéristiques additifs, on a cherché a simuler, avec ce nouveau modèle cinétique, les essais de thermogravimétrie (chapitre II) réalisés avec des boulettes industrielles d'hématite, qui ont été réduites par H_2 à différentes conditions expérimentales. Le but était de valider ce modèle cinétique en comparant les résultats des simulations avec les différentes courbes expérimentales avant de l'incorporer dans le modèle de four à cuve REDUCTOR. Comme mentionné avant, les variables mal connues, comme les paramètres cinétiques (k_o et E_a) et la tortuosité du solide (Γ), ont été déterminés à partir de l'ajustement des courbes obtenues par simulation sur les courbes expérimentales.

Pour simuler la réduction d'une seule boulette immobile à l'intérieur du four de la thermobalance, Wagner avait développé un programme spécifique sous Excel qui, en utilisant une fonction macro, gérait une boucle en temps (du début à la fin de la réduction) faisant appel aux différentes vitesses instantanées, r_{X_1}, r_{X_2} et r_{X_3}. L'intérêt de cette méthode est de disposer d'un outil indépendant pour la simulation des essais thermogravimétriques. Ses inconvénients sont que ce modèle ne résout pas exactement les mêmes équations que REDUCTOR (même si elles ont été conçues de manière identique) et qu'il est nécessaire d'imposer des contraintes sur l'enchainement des réactions (fonction f_{r_3}, section IV.1.c).

Nous avons choisi une approche différente, consistant à utiliser directement le modèle REDUCTOR lui-même, en l'adaptant à cet objectif, pour simuler la réduction d'une boulette placée dans le four de la thermobalance.

En principe, ce modèle a été conçu pour simuler un four de réduction directe dans des conditions bidimensionnelles (écoulement radial et axial du gaz dû à une alimentation latérale), anisothermes (différentes températures du gaz et du solide, prise en compte des chaleurs des réactions) et avec des champs de pression et de vitesse du gaz à l'intérieur du four calculés.

Dans le cas des essais de thermogravimétrie, la situation est un peu différente. L'écoulement du gaz se fait uniquement dans la direction axiale du four (cas 1D) et sa vitesse moyenne peut être calculée à partir du débit gazeux, le diamètre interne du four et la température du gaz. De plus, la température du gaz reste constante tout au long de la réaction grâce à la consigne imposée aux résistances du four. Si l'on néglige les gradients de température à l'intérieur du solide, on peut considérer que les températures du gaz et du solide sont égales et constantes pendant la réduction. Outre que la boulette reste immobile et la pression constante dans le cas des essais de thermogravimétrie, une autre différence importante par rapport au four de réduction directe est que, lors des expériences dans la thermobalance, l'eau produite par la réaction est immédiatement évacuée. Par conséquent, la composition du gaz autour de la boulette ne change pas pendant la réduction, ce qui n'est pas le cas dans un four à cuve industriel où les boulettes sont plongées dans un gaz dont la composition varie (plus humide au début, moins à la fin) lors de leur descente.

Pour qu'il soit facilement possible de simuler les essais thermogravimétriques avec le modèle REDUCTOR, on a introduit dans le code une option spécifique. Quand celle-ci est activée, les températures du gaz et du solide sont égales et constantes, ainsi que la vitesse, la pression et la composition du gaz. On peut aussi introduire les données concernant la taille, la porosité et l'aire spécifique initiale de la boulette, ainsi que le diamètre interne du four de la thermobalance et le débit, composition et température du gaz.

IV.3 Résultats du nouveau modèle cinétique

En utilisant le code REDUCTOR avec cette option, on a pu simuler la réduction de boulettes industrielles dans différentes conditions expérimentales (température de réduction, composition du gaz, taille de l'échantillon) et comparer les résultats avec les courbes obtenues par thermogravimétrie dans ces mêmes conditions afin de valider le nouveau modèle cinétique.

IV.3.a Influence de la température sur la cinétique de réduction

Tout d'abord, on a simulé la réduction de boulettes par H_2, à différentes températures. Dans ces calculs, on a considéré le cas dit « de référence » dans les essais de thermogravimétrie (chapitre II), c'est à dire, une boulette de diamètre initial d_p = 14 mm (m_p = 4,7 g) et un débit gazeux total de 2 L/min, étant 60 % H_2 et 40 % He (% vol.). La vitesse du gaz à l'intérieur du four était la même que dans le four de la thermoblance (d_{four} = 30 mm). La Figure IV-12 ci-dessous montre les courbes obtenues. Pour ces simulations, on a considéré la composition, l'aire spécifique, la porosité et la densité apparente initiales des boulettes CVRD-DR (Tableau II-2, chapitre II).

Sur la Figure IV-12, on voit que la courbe qui simule la réduction de la boulette à 950°C présente la même particularité qu'observée dans les expériences. À cette température, la réaction ralentit notablement après environ 65% de conversion et la transformation à cette température est plus lente qu'à 900°C. En revanche, à l'exception du cas 950°C, on peut dire qu'en général, plus la température est élevée, plus bref est le temps de réduction complète. Le ralentissement qui apparaît dans la simulation à 950°C reflète l'effet de la transformation Fe-α à Fe-γ sur la diffusion des ions O^{2-} dans le fer dense, ainsi que l'influence de ce processus sur la vitesse globale de la réduction à cette température. Au delà de 950°C, la réaction s'accélère de nouveau du fait de l'activation thermique de la diffusion en phase solide (Fe-γ) et malgré l'augmentation de la taille des cristallites avec la température (Figure IV-3).

La Figure IV-13 montre la variation de la composition de la boulette au cours de sa réduction à 900°C. Cette variation est exprimée en fraction atomique du fer sous la forme de chacun des oxydes dans le solide. Ces fractions atomiques sont donc proportionnelles aux titres molaires de chacun des oxydes à l'intérieur de la boulette. Les courbes obtenues avec le nouveau modèle cinétique présentent un comportement similaire à celui que Wagner avait obtenu avec son modèle (Figure IV-1), quoique l'effet du frittage ne soit plus présent dans la nouvelle cinétique. Les réactions 1 et 2 se terminent rapidement, tandis que la réduction de la wüstite est significativement plus longue. Puisqu'on a imposé que les vitesses instantanées des réactions 2 et 3 ne peuvent pas dépasser les valeurs qui conduiraient à des concentrations négatives des espèces solides, on note, dans la Figure IV-13, que, contrairement aux simulations de Wagner (Figure IV-1), la courbe de la fraction atomique du fer au cours du temps ne présente plus la discontinuité, vers $w_{Fe_2O_3} \approx 0{,}19$, provoquée par le facteur de lissage, f_{r_3}.

IV.3.b Étude des processus cinétiques limitants lors de la réduction des boulettes par H_2

L'utilisation de la méthode des temps caractéristiques additifs permet d'avoir accès à l'importance relative des différents mécanismes élémentaires qui font la réaction globale. Dans les Figures IV-14 à IV-16, on a tracé, pour chaque processus cinétique (chimique,

diffusionnel, etc.) de chacune des trois réactions, l'évolution des termes dt_X / dX (ou r_X^{-1}) au cours du temps. Les courbes représentées correspondent aux simulations faites à 800°C, 900°C, 950°C et 1100°C, dans les conditions de référence (boulettes CVRD-DR de diamètre d_p = 14 mm, 2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol). La valeur de r_X^{-1} à chaque instant permet de suivre la variation des vitesses instantanées de chaque étape de la réaction au cours du temps et de voir laquelle est l'étape limitante (vitesse plus faible ou terme r_X^{-1} plus élevé).

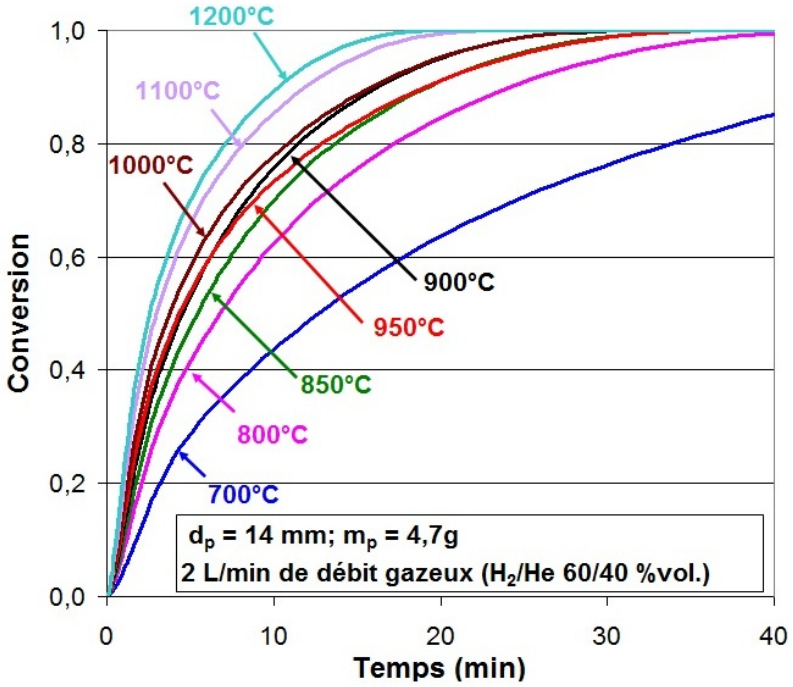


Figure IV-12 **:** Réduction des boulettes CVRD-DR (d_p = 14 mm) à différentes températures (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol). Résultats obtenus à partir des simulations avec le nouveau modèle cinétique.

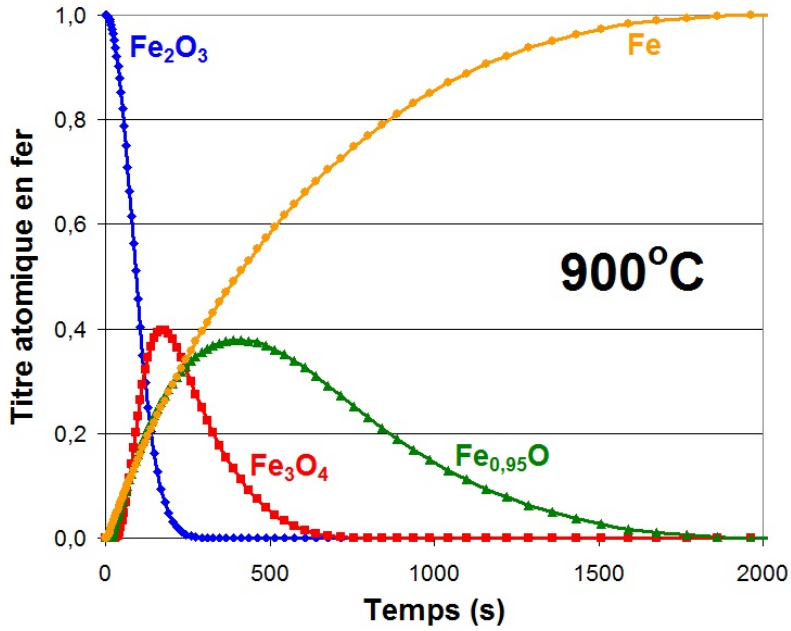


Figure IV-13 : Variation des fractions atomiques du fer sous forme des différentes oxydes présents dans une boulette (d_p = 14 mm), au cours de la réduction par H_2, à 900°C. Résultats de la simulation dans les conditions de référence (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

Les Figures IV-14 à IV-16 montrent que, en général, les trois réactions se déroulent en grande partie en régime mixte contrôlé par la réaction chimique et par des mécanismes diffusionnels. On voit aussi que, contrairement à ce qu'on attendait, la contribution du transfert externe à la cinétique de réduction dans la thermobalance n'est pas négligeable, surtout au début des réactions. On note que, au départ, la réaction chimique est l'étape la plus lente. Ensuite, au fur et à mesure que la réaction progresse, les phénomènes de diffusion jouent un rôle de plus en plus important. Cela correspond bien à l'évolution des valeurs du coefficient B avec la conversion (Tableau II-5, chapitre II) lors de l'étude des régimes de contrôle dans la réduction des boulettes d'hématite. On a vu que ce coefficient était toujours entre 1 et 2 (régime diffusionnel pur) et qu'il augmentait vers 2 avec l'avancement de la réaction, ce qui correspondait à un régime de plus en plus limité par les mécanismes de diffusion à l'échelle de la boulette.

Dans le cas des réactions 1 et 2 (Figures IV-14 et IV-15), les trois étapes élémentaires (réaction chimique, diffusion intergranulaire et transfert externe) sont limitantes au début. Vers la fin, le régime n'est pratiquement contrôlé que par la diffusion gazeuse à travers les pores intergranulaires. Quoique la contribution de la diffusion gazeuse intragranulaire dans la réaction 2 augmente au cours de la transformation, elle demeure toujours négligeable en comparaison aux autres résistances.

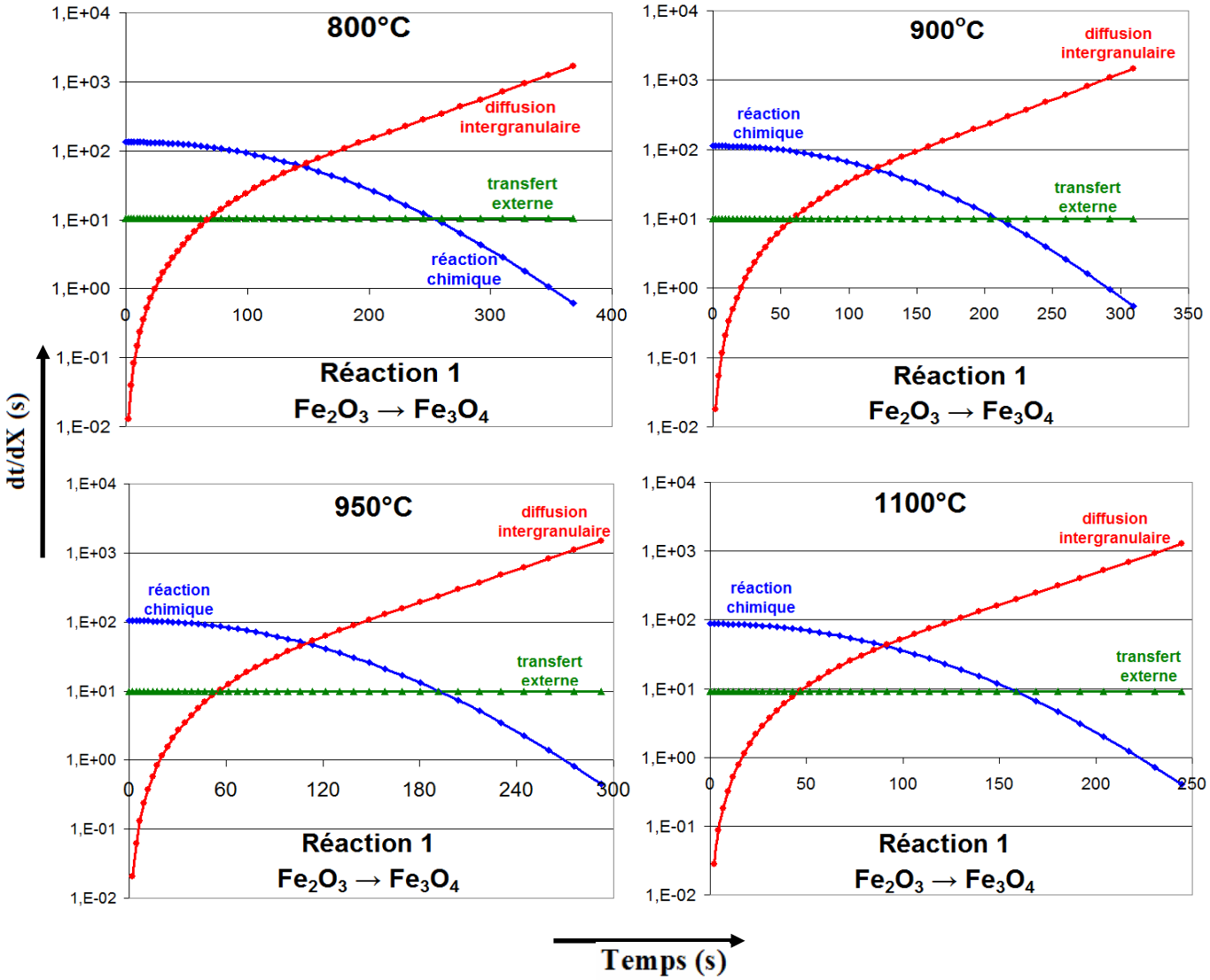


Figure IV-14 : Comparaison de l'importance des différents mécanismes intervenant dans la transformation de l'**hématite en magnétite**, à 800°C, 900°C, 950°C et 1100°C.

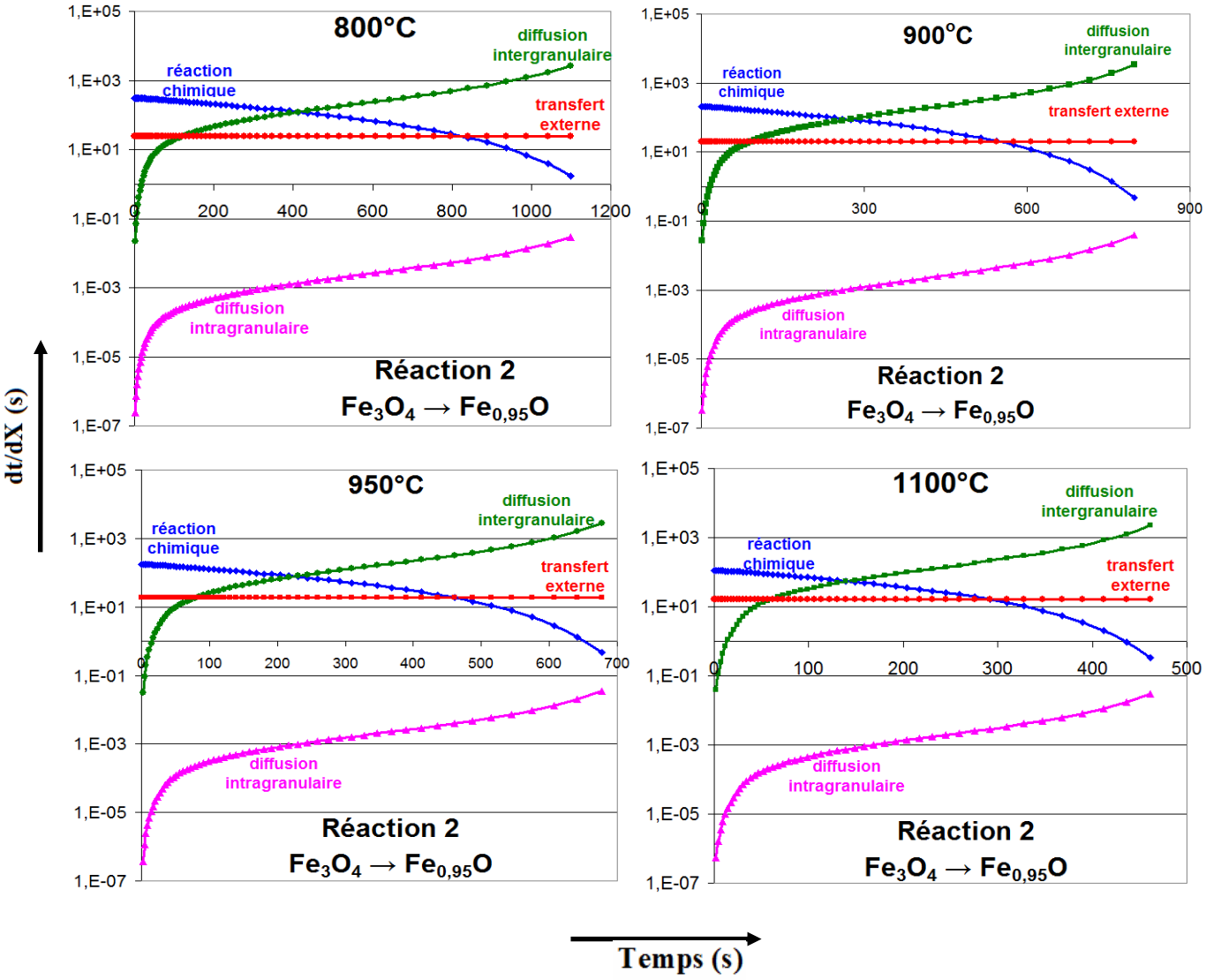


Figure IV-15 : Comparaison de l'importance des différents mécanismes intervenant dans la transformation de la magnétite en wüstite, à 800°C, 900°C, 950°C et 1100°C.

La réduction de la wüstite en fer (Figure IV-16), est elle aussi contrôlée, au début, par la réaction chimique, le transfert externe et les processus de diffusion. Néanmoins, on voit que les processus de diffusion deviennent limitants par rapport aux autres deux étapes et imposent leur contrôle plus tôt quand la température de réduction est plus élevée. Ainsi, à 800°C, l'influence de la diffusion intercristallite commence à être plus importante que celle de la réaction chimique après, environ, 65-70% de conversion (800 s), tandis qu'à 950°C et 1100°C, cela est observé dès 50% et 40 % respectivement. Cela est en accord avec le schéma présenté précédemment concernant l'influence de la température sur les domaines des régimes de contrôle dans les réactions gaz-solide (Figure I-14, chapitre I). Les régimes chimiques sont plutôt liés aux transformations à des faibles températures et dans des particules solides très petites, tandis que les régimes diffusionnels sont caractéristiques dans les réactions qui ont lieu à haute température et dans des échantillons de grosse taille. Comme dans le cas de toutes les autres réactions, la limitation par les mécanismes diffusionnels ne cesse plus d'augmenter au cours du temps, pendant que le contrôle par la chimie est de moins en moins important. On voit aussi, sur la Figure IV-16, qu'à 800°C, la diffusion intracristallite en phase solide n'a pas beaucoup d'influence sur la vitesse globale de la réaction, car les ions O^{2-} diffusent à travers du Fe-α et les cristallites sont encore petites à cette température. En revanche, la diffusion en

phase solide, suivie de la diffusion gazeuse intercristallite, sont les processus limitants (et pratiquement au même niveau) quand la réaction se déroule à 950°C. Cela est en accord avec les informations obtenues expérimentalement sur le régime de contrôle de la réduction à différentes températures (section II.12, chapitre II), qui montraient qu'à 950°C la réaction n'était contrôlée que par des mécanismes de diffusion.

La Figure IV-17 montre la variation des vitesses globales (en moles/s.m^3) de chacune des réactions au cours du temps, à 800°C, 900°C, 950°C et 1100°C.

À partir de ces courbes, on voit bien que l'augmentation de la température engendre une augmentation significative des valeurs maximales des vitesses des réactions. En revanche, la valeur de r_{X_3} diminue de façon plus accentuée au cours du temps dans le cas des réactions à 950°C et 1100°C car cette vitesse est ralentie par la diffusion en phase solide dans le Fe-γ et par le grossissement des cristallites à haute température. Il est également intéressant de noter que les valeurs maximales des trois vitesses sont du même ordre de grandeur. Ainsi, si la réaction wüstite-fer est la plus longue, ce n'est pas dû à une vitesse intrinsèque plus lente, mais plutôt à la plus grande quantité d'oxygène à éliminer à cette étape.

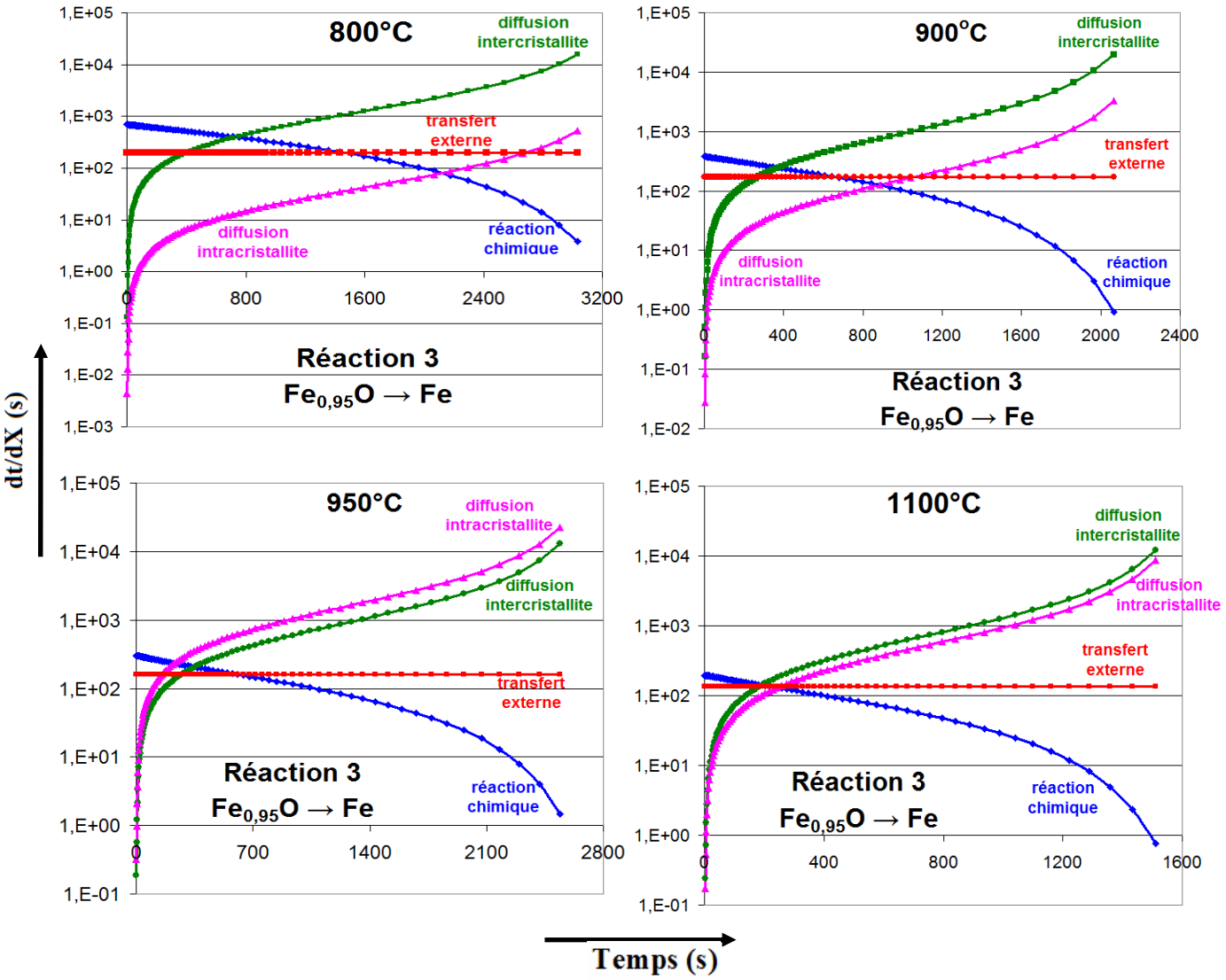


Figure IV-16 : Comparaison de l'importance des différents mécanismes intervenant dans la transformation de la wüstite en fer, à 800°C, 900°C, 950°C et 1100°C.

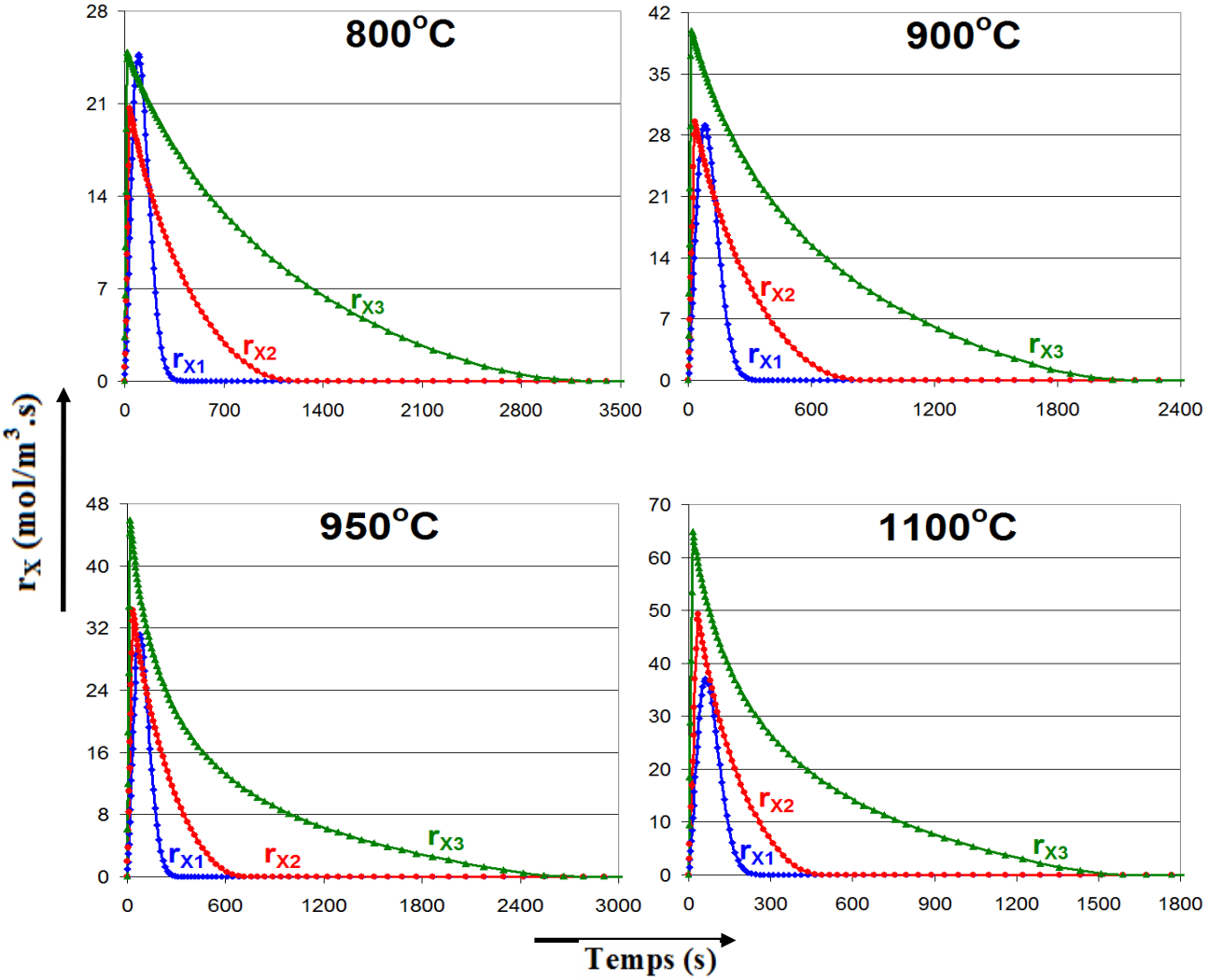


Figure IV-17 **:** Variation des vitesses globales (en moles/s.m^3) de chacune des réactions au cours du temps, à 800°C, 900°C, 950°C et 1100°C.

IV.3.c Comparaison entre les résultats du modèle cinétique et les essais de thermogravimétrie : différentes températures

Pour valider ce nouveau modèle cinétique de réduction de boulettes industrielles par H_2 pur on a comparé les résultats des simulations avec les courbes expérimentales obtenues par thermogravimétrie. Ainsi, les courbes de la Figure IV-12, correspondant aux simulations des essais de thermogravimétrie dans le cas de référence (Figure II-9 – (gauche), chapitre II) ont été comparées avec les courbes expérimentales. Les résultats sont montrés sur la Figure IV-18 pour une boulette de taille d_p = 14 mm.

Pour les températures de réduction comprises entre 700°C et 950°C, le modèle simule très bien les courbes expérimentales. Pour les réactions aux hautes températures (1000°C et 1100°C), le modèle décrit bien la transformation jusqu'à environ 60% de conversion. Au delà, il s'avère plus lent que la réalité et les courbes calculées ont une allure parabolique alors que les courbes expérimentales ont une forme plutôt linéaire.

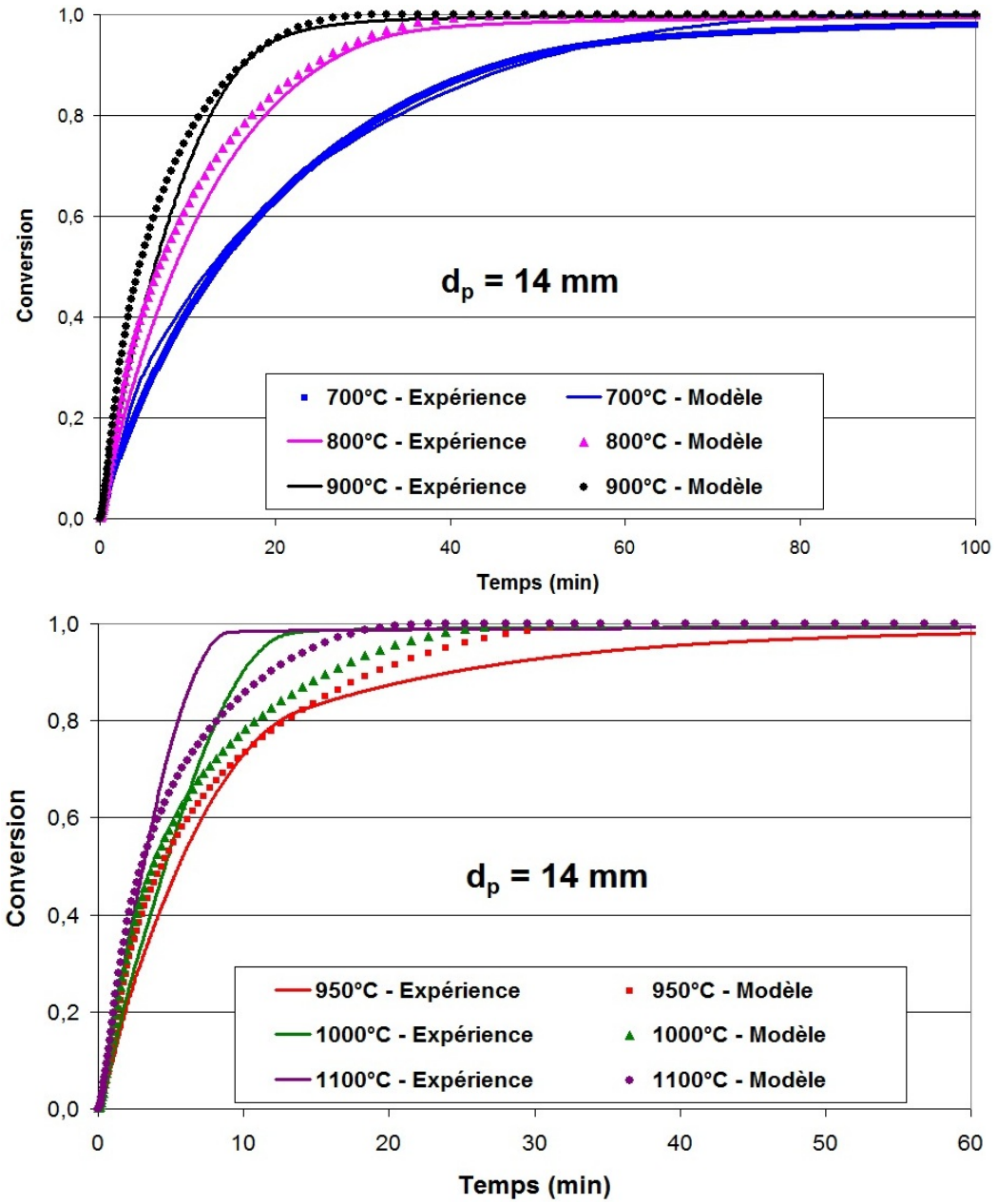


Figure IV-18 : Comparaison entre les résultats du modèle cinétique et les essais de thermogravimétrie. Simulation du cas de référence (d_p = 14 mm, 2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

IV.3.d Comparaison entre les résultats du modèle cinétique et les essais de thermogravimétrie : différentes tailles d'échantillon de départ

Nous avons aussi comparé les simulations de la réduction de boulettes de différentes tailles, à différentes températures, avec les expériences (Figure II-13, chapitre II). Les Figures IV-19 et IV-20 montrent ces comparaisons pour des boulettes de taille 11 mm et 18 mm, respectivement. Elles peuvent aussi être rapprochées de la Figure IV-18, qui concerne les boulettes de taille intermédiaire (d_p = 14 mm) dans les mêmes conditions de réduction.

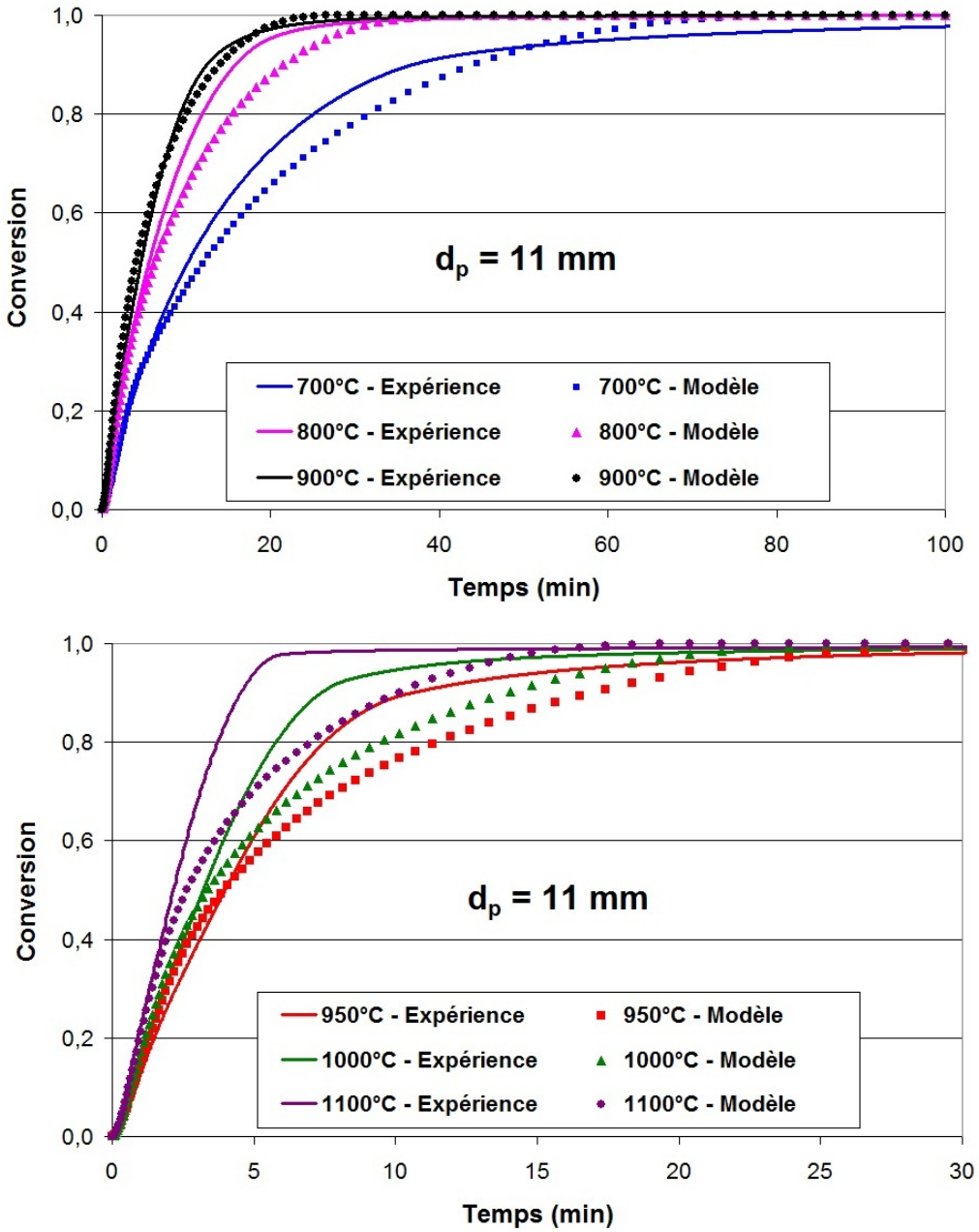


Figure IV-19 : Comparaison entre les résultats du modèle cinétique et les essais de thermogravimétrie. Simulation de la réduction d'une boulette (d_p = 11 mm) dans les conditions de référence (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

Comme dans le cas de la réduction de boulettes de taille moyenne (d_p = 14 mm), les simulations de la réduction des boulettes plus petites (d_p = 11 mm) et plus grosses (d_p = 18 mm) sont en bon accord avec les expériences pour des températures comprises entre 700°C et 950°C et sont trop lentes pour les réductions à haute température (1000 et 1100°C). L'influence de la taille est correctement décrite par les simulations (jusqu'à 1000°C), même si celles-ci se révèlent un peu plus lentes dans les cas des petites. Toutefois, il faut noter qu'à 700°C la fin de la réduction des petites boulettes est, en réalité, plus lente que calculée.

On a vu que les réductions à environ 700°C et 950°C présentaient des courbes un peu particulières, avec des ralentissements aux conversions élevées. On a attribué le ralentissement aux alentours de 950°C à la transformation Fe-α à Fe-γ. Cet effet a été pris en compte dans le nouveau modèle cinétique et les simulations le reproduisent. En revanche, les expériences ont montré que le moment à partir duquel la réaction commence à ralentir varie

de façon significative selon la taille de l'échantillon de départ (section II.9, chapitre II). La réduction de la boulette la plus petite ralentit à 950°C à environ 90% de conversion, tandis que pour la boulette la plus grosse, ce ralentissement a eu lieu plus tôt, à environ 50% de conversion. La réduction de la boulette de taille intermédiaire présente un comportement intermédiaire.

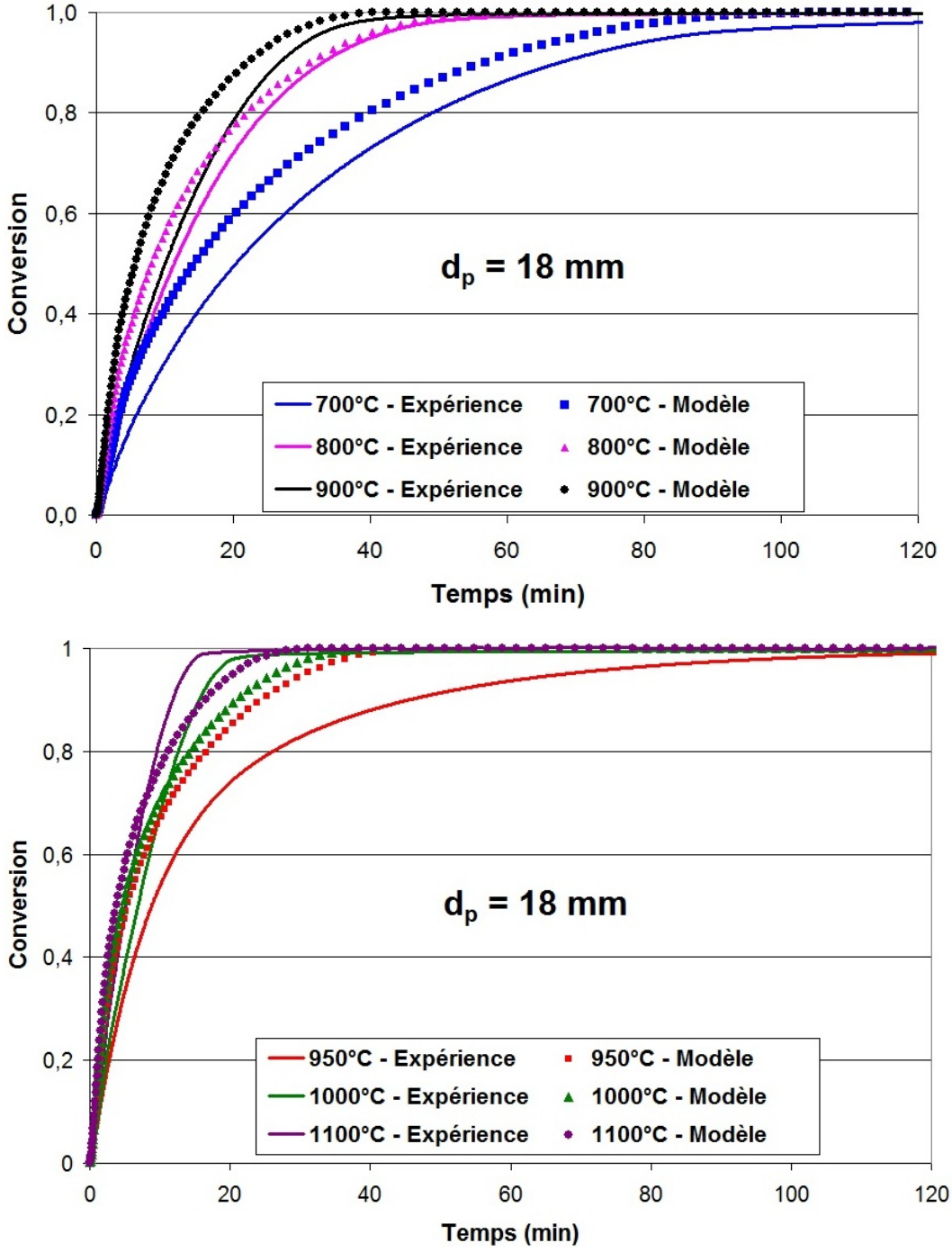


Figure IV-20 : Comparaison entre les résultats du modèle cinétique et les essais de thermogravimétrie. Simulation de la réduction d'une boulette (d_p = 18 mm) dans les conditions de référence (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

Il est possible que cet effet soit lié aux gradients radiaux de composition du solide, qui ne sont pas décrits en tant que tels dans notre modèle et qui seront d'autant plus marqués que la boulette est grosse. Ainsi, la plus grosse boulette peut être presque entièrement convertie en

périphérie à X = 0,50, le centre renfermant encore des oxydes supérieurs. Les cristallites de la zone périphérique comportent alors une couche de fer relativement épaisse et sont réduites lentement. Au sein de la plus petite boulette, les gradients sont moindres et, à conversion globale égale, les cristallites comportent une couche de fer plus fine, il faut attendre une conversion plus grande pour que l'effet de la résistance diffusionnelle dans la couche de fer des cristallites se manifeste.

Le second ralentissement cinétique, en fin de réaction à 700°C, n'a pu être explicitement attribué à un mécanisme identifié. La littérature ne mentionne pas de transformation de phase ni du fer ni de la wüstite à cette température. La contribution des résistances diffusionnelles étant moindre à cette température, l'effet pourrait être lié à un changement de processus chimique limitant autour de cette température. Des investigations supplémentaires nous semblent nécessaires avant d'apporter une explication étayée.

IV.3.e Comparaison entre les résultats du modèle cinétique et les essais de thermogravimétrie : H_2 pur sans inerte

On a aussi comparé les résultats des simulations et les courbes expérimentales de la réduction de boulettes par H_2 pur, sans la présence d'un inerte, à différentes températures. Pour ces expériences, on a utilisé des boulettes du type CVRD-DR, de masse d'environ 6 g ($d_p \approx 15$ mm). Le débit d'H_2 à l'intérieur du four de la thermobalance ($d_{four} = 30$ mm) était de 2 L/min. Les résultats sont montrés sur la Figure IV-21.

On voit que le modèle simule bien les expériences dans les cas des températures de réduction inférieures à 950°C. Comme observé précédemment (Figures IV-18 à IV-20), l'allure des courbes expérimentales à haute température (1000°C et 1100°C) est significativement plus linéaire que celle des courbes obtenues à partir du modèle cinétique. Par conséquent, aux températures élevées, la cinétique donnée par le modèle est plus lente que les résultats expérimentaux. Dans la réduction à 950°C, on observe que le ralentissement provoqué par la diffusion en phase solide pendant la réduction de la wüstite apparaît trop tôt par rapport à la réalité. Cet aspect a déjà été discuté dans la section précédente.

IV.3.f Comparaison entre les résultats du modèle cinétique et les essais de thermogravimétrie : différents types de boulettes

Comme on a vu précédemment, les boulettes du type CVRD-BF sont plus souvent utilisées industriellement dans les hauts fourneaux, à la différence des boulettes CVRD-DR et LKAB-KPRS, fabriquées spécifiquement pour les procédés de réduction directe qui exigent une qualité supérieure de la charge solide, surtout au niveau de l'homogénéité. Le Tableau II-2 **(**chapitre II**)** montre les principales différences dans la microstructure de ces boulettes. Outre les différences au niveau de la composition, les boulettes CVRD-BF sont moins poreuses et ont une aire spécifique beaucoup plus faible par rapport aux autres deux boulettes de réduction directe utilisées.La Figure IV-22 compare les résultats des nos simulations avec les courbes obtenues par thermogravimétrie (Figure II-7, chapitre II).pour les boulettes CVRD-BF.

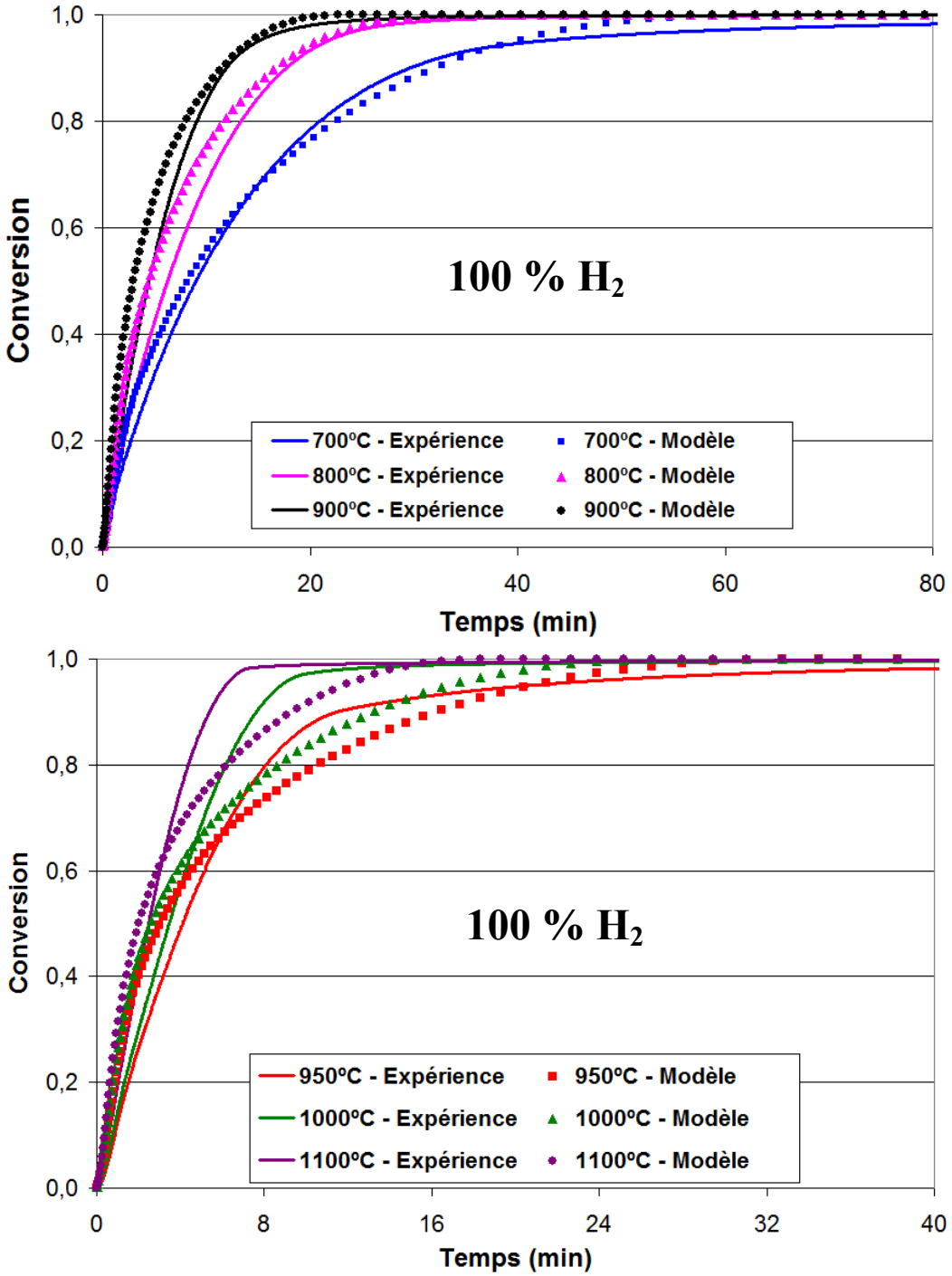


Figure IV-21 : Comparaison entre les résultats du modèle cinétique et les essais de thermogravimétrie. Simulation de la réduction d'une boulette (d_p = 15 mm), à différentes températures, par H_2 pur (2 L/min de débit gazeux 100% H_2).

Comme dans les cas des simulations précédentes, on voit que notre modèle est en assez bon accord avec les courbes expérimentales dans les cas des réductions à des températures inférieures à 950ºC. À des températures élevées, comme à 1100ºC, le modèle sous estime le taux d'avancement. Les ralentissements des courbes à 950 et 1000ºC apparaissent plus tôt (vers X = 70 %) et sont plus accentués dans la réalité que dans les prévisions du modèle. Il faut noter que, contrairement au cas des boulettes CVRD-DR, la réduction expérimentale à 1000ºC est encore lente avec les boulettes CVRD-BF.

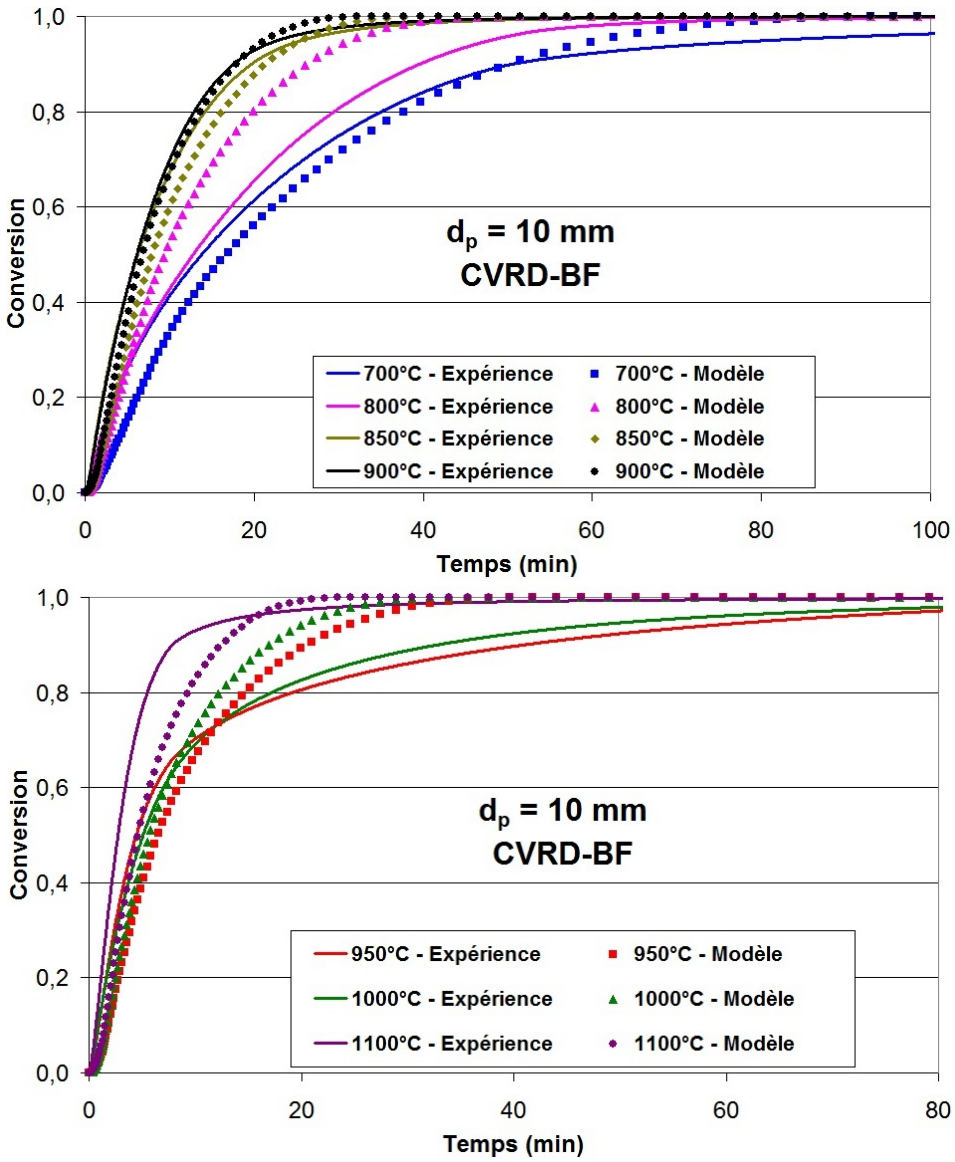


Figure IV-22 **:** Comparaison entre les résultats du modèle cinétique et les essais de thermogravimétrie. Simulation de la réduction d'une boulette du type CVRD-BF (d_p = 10 mm) dans les conditions de référence (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

Sur la Figure IV-23, on montre une comparaison entre les courbes de réduction des boulettes CVRD-BF (d_p ~ 10 mm) à 700, 800 et 900ºC tirées de nos essais de thermogravimétrie, et les prévisions du modèle cinétique de Wagner [1]. On note que ce modèle surestime fortement la cinétique des boulettes, même à faibles températures.

On a vu que, sauf à 1000ºC, les courbes de réduction et les caractéristiques physiques des boulettes CVRD-DR et LKAB-KRPS sont très similaires (Tableaux II-1 et II-2 et Figure II-4, chapitre II). À 1000ºC, on note, à partir de la Figure IV-24, que notre modèle cinétique est en bon accord avec la courbe expérimentale de la réduction d'une boulette LKAB mais qu'il décrit moins bien la réaction de la CVRD-DR. Pour les autres températures, on peut considérer que les résultats des simulations de ces boulettes sont donc équivalen

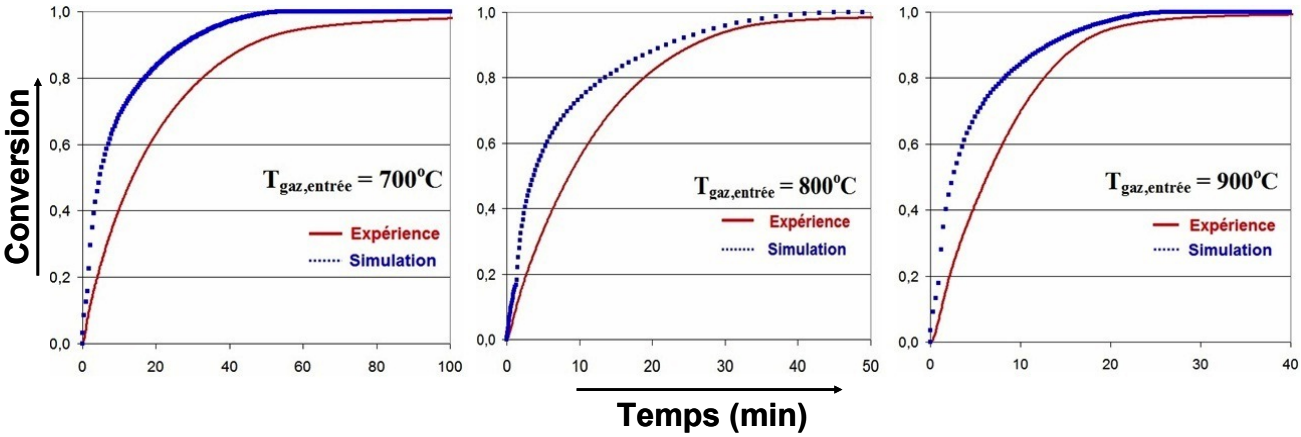


Figure IV-23 **:** Réduction de boulettes CVRD-BF par H_2, à 700ºC, 800ºC et 900ºC : courbes expérimentales et résultats obtenus par simulation de la cinétique du modèle REDUCTOR, initialement développé par Wagner [1].

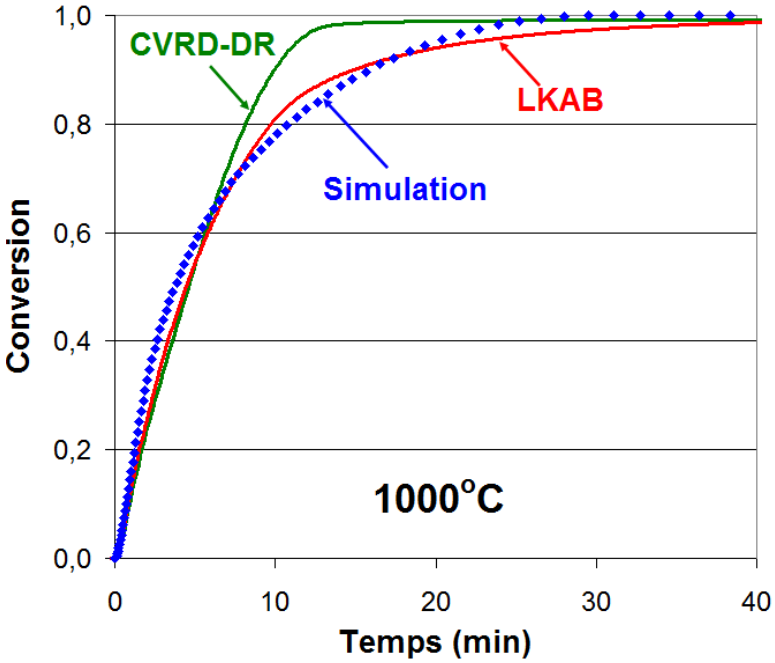


Figure IV-24 **:** Comparaison entre les résultats du modèle cinétique et les essais de thermogravimétrie. Simulation de la réduction des boulettes CVRD-DR et LKAB-KRPS (d_p = 14 mm), à 1000ºC, dans les conditions de référence (2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

Les variations observées dans les courbes de réduction des ces trois types de boulettes pourraient s'expliquer par certaines différences au niveau de l'évolution morphologique au cours de la réaction provenant des différentes impuretés présentes dans chacune d'entre elles. Plusieurs travaux de la littérature rapportent l'influence significative de quelques éléments, souvent considérés comme gangue dans le minerai (SiO_2, Al_2O_3), sur la morphologie du fer final [57, 64]**.**

IV.3.g Etude de la cinétique à haute température

On a vu que les simulations des réductions à haute température (1000°C et 1100°C) ne décrivent pas bien la fin de la réaction, les vitesses calculées sont toujours plus lentes que celles mesurées dans ces conditions (Figures IV-18 à IV-22).

Les résultats du modèle cinétique montrent que la réduction de boulettes à 1000°C et 1100°C dans les conditions de référence est contrôlée par les diffusions inter et intracristallite de la réaction 3, ainsi que par les trois réactions chimiques. Le transfert externe joue un rôle secondaire mais, comme on a vu précédemment, il ne peut pas être négligé.

Pour mieux comprendre les causes des différences modèle/expérience, on a simulé la réduction de boulettes (d_p = 14 mm), à 1100°C, dans les conditions de référence, en éliminant arbitrairement la contribution de quelques unes de ces étapes limitantes. La Figure IV-25 montre les résultats obtenus (lignes pointillées) par rapport à la courbe expérimentale (ligne continue).

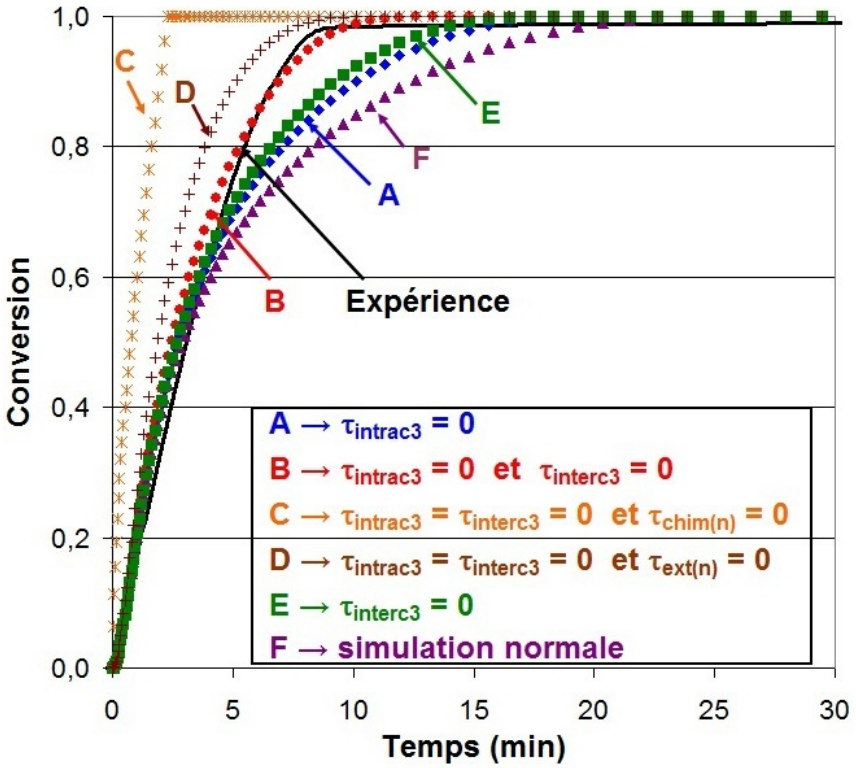


Figure IV-25 : Simulation de la réduction de boulettes CVRD-DR à 1100°C, par H_2 pur, dans différents régimes cinétiques. Comparaison avec les données expérimentales (d_p = 14 mm, 2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol.).

La courbe pointillée *F* (Figure IV-25) représente le résultat de la simulation normale de la réduction d'une boulette de diamètre d_p =14 mm, à 1100°C, dans les conditions de référence. La courbe pointillée *A* représente le résultat obtenu en considérant que la diffusion intracristallite en phase solide n'est pas limitante. Pour cela, on a imposé un $\tau_{diff,intrac3}$ très faible lors du calcul de la vitesse globale de la réaction 3. La courbe pointillée *B* représente le résultat quand les mécanismes de diffusion de la réaction 3, en phase solide (intracristallite), comme en phase gazeuse (intercristallite), n'interviennent pas ($\tau_{diff,intrac3} \rightarrow 0$ $\tau_{diff,interc3} \rightarrow 0$). La transformation est alors contrôlée par les réactions chimiques et par le transfert externe. La courbe pointillée *C* représente le résultat obtenu en ne considérant que la seule résistance au transfert externe. La courbe pointillée *D* représente la simulation d'une réduction où seules les réactions chimiques proprement dites contrôlent le processus. La courbe pointillée *E* néglige la résistance imposée par la diffusion gazeuse à l'échelle de la boulette (diffusion des gaz H_2 et vapeur d'eau à travers les pores qui séparent les cristallites lors de la réaction 3 : $\tau_{diff,interc3} \rightarrow 0$).

La Figure IV-25 montre que le fait de négliger la diffusion intracristallite en phase solide à cette température n'est pas suffisant pour accélérer la réaction et s'approcher des

résultats expérimentaux (courbe *A*). La courbe *C*, qui considère que la transformation globale n'est contrôlée que par les mécanismes de transfert externe, a une allure linéaire mais est trop rapide par rapport à la réalité. De même pour la courbe *D*, qui considère un régime purement chimique mais qui est également trop rapide par rapport au résultat expérimental. La courbe *E* représente le cas où la diffusion des gaz à travers les pores intercristallites ne contrôle pas le processus grâce, par exemple, à la présence de fissures à la surface des boulettes, que nous avons observée systématiquement dans les réductions à haute température (1100 et 1200ºC) et qui pourraient diminuer considérablement les résistances diffusionnelles. Ces fissures (typiquement de 0,1 à 1 mm d'épaisseur) représentent des macropores qui ne sont pas détectés par la porosimétrie au mercure et qui n'ont donc pas été pris en compte dans le calcul de la diffusivité effective. Leur présence peut grandement diminuer la résistance diffusionnelle intercristallites et va donc dans le sens d'une accélération de la transformation globale. Cependant, négliger les effets de la diffusion intercristallite ne suffit pas à accélérer la cinétique calculée pour s'approcher de la réalité. En effet, la courbe qui décrit le mieux les données expérimentales est la courbe *B*, qui néglige les deux processus de diffusion de la réaction 3 (diffusion en phase gazeuse, $\tau_{diff,interc3} \rightarrow 0$, et en phase solide, $\tau_{diff,intrac3} \rightarrow 0$). Notons cependant qu'une résistance diffusionnelle gazeuse totale devrait subsister d'après le coefficient B entre 1 et 2 de la loi $t_X \approx d_p^B$ (section II.12, chapitre II).

IV.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous nous sommes penchés sur le développement d'un nouveau modèle cinétique qui décrit la cinétique de réduction d'une boulette unique de minerai par H_2.

Ce modèle est dérivé de celui précédemment développé par Wagner [1] et, comme lui, repose sur la loi des temps caractéristiques additifs pour le calcul de la vitesse de réduction de chacune des réactions de réduction, en tenant compte de régimes mixtes. Par rapport au modèle de Wagner, les principales différences sont :

- une détermination plus exhaustive des paramètres physiques des boulettes, basée sur davantage de caractérisations expérimentales. Citons, par exemple, l'usage des résultats de porosimétrie au mercure pour calculer la diffusivité effective intergranulaire et la prise en compte d'une taille variable des cristallites ;
- une description différente de la réduction de la wüstite en fer. Nous avons remis en cause l'hypothèse d'un frittage pour expliquer le ralentissement cinétique à 950 °C, jugeant que l'absence d'évolution de l'aire spécifique et de la morphologie du fer avec le temps s'accordait mal avec ce mécanisme. Par ailleurs, nos observations montrent que la couche de fer qui se développe autour des cristallites de wüstite est toujours dense. Nous avons donc décrit une diffusion en phase solide des ions O^{2-} à travers cette couche, avec un coefficient de diffusion différent selon qu'il s'agit de Fe-α ou de Fe-γ.

Certains paramètres cinétiques, notamment les constantes chimiques, demeurent mal connus, nous les avons déterminés par ajustement des courbes calculées par rapport aux courbes expérimentales obtenues par thermogravimétrie.

La loi des temps caractéristiques nous a permis d'accéder à l'importance relative des différents mécanismes élémentaires qui font la réaction globale. Les trois réactions se déroulent en grande partie en régime mixte contrôlé par la réaction chimique et par des mécanismes diffusionnels, et la contribution du transfert externe à la cinétique de réduction dans la thermobalance n'est pas négligeable, surtout au début des réactions. Au départ, la réaction chimique est l'étape la plus lente. Ensuite, au fur et à mesure que la réaction progresse, les phénomènes de diffusion jouent un rôle de plus en plus important. L'étape de diffusion intracristallites (en phase solide) est particulièrement limitante dans la réduction à 950ºC en raison de la formation du Fe-γ.

Pour valider le modèle, nous avons simulé les essais thermogravimétriques et nous avons comparé les résultats calculés avec les mesures. La simulation des expériences avec différentes tailles et différents types de boulettes, différentes teneurs en hydrogène, montre que l'effet de ces variables est bien pris en compte par le modèle. De plus, le modèle reproduit globalement bien les expériences de réduction aux températures inférieures ou égales à 950 °C. En revanche, à haute température (1000°C et 1100 °C), la cinétique expérimentale est plus rapide et l'allure des courbes expérimentales est plus linéaire que celle des courbes calculées et, dans certaines conditions, le ralentissement à 950 ºC provoqué par la diffusion en phase solide pendant la réduction de la wüstite apparait en réalité plus tard que prédit par le modèle.

La formation de fissures dans les boulettes de fer, observée systématique après les essais de réduction à haute température, pourrait être une piste pour expliquer la forte accélération de la réduction dans ces conditions. Ces fissures peuvent diminuer significativement la résistance diffusionnelle intercristallites et vont donc dans le sens d'une accélération de la transformation globale. Puisque ces fissures sont très grosses, typiquement de 0,1 à 1 mm d'épaisseur, elles ne sont pas détectées par la porosimétrie Hg et n'ont donc pas été prises en compte pour le calcul de la diffusivité effective. Cependant, le fait de négliger arbitrairement les effets de la diffusion intercristallites dans quelques simulations n'a pas été suffisant pour retrouver complètement les résultats expérimentaux correspondants.

V. LE MODELE DE FOUR A CUVE REDUCTOR

V.1 Les réacteurs de réduction directe industriels

À l'heure actuelle, les principaux procédés industriels de réduction directe du minerai de fer sont les procédés dits en four à cuve MIDREX (50 unités, 65 % de la production mondiale) (Figure V-1) et HyL. Dans le réacteur de ces procédés de réduction, le minerai de fer, sous forme de boulettes et/ou de morceaux, est chargé en haut d'un four à cuve vertical et descend par gravité, à contre-courant du gaz réactif produit par reformage du gaz naturel et composé principalement d'H_2 (entre 40 et 66 %, pour le procédé MIDREX) et de CO (entre 24 et 36 %) [3]. Dans la partie cylindrique supérieure du four à cuve (zone de réduction), le minerai est chauffé et réduit par le gaz, qui est injecté, à des températures situées entre 760°C et 985°C, [10, 85] par des tuyères latérales situées au bas de cette zone. Dans la partie basse du four, de forme conique, le DRI, dont le taux de carbone est bas, est refroidi en injectant du gaz naturel froid. La teneur en carbone dans le DRI produit peut ainsi être ajustée entre 1 et 3,5% [85]. Le degré de métallisation du fer obtenu se situe entre 92 et 95 % [85]. Des variantes du procédé consistent à défourner le solide chaud pour alimenter directement un four à arc électrique proche (HDRI ou « *hot direct reduced iron* ») ou pour fabriquer des briquettes (HBI, ou « *hot briquetted iron* ») qui, due à leur meilleure stabilité et résistance à la ré-oxydation, sont destinées aux clients plus lointains. Le gaz de gueulard qui sort en haut du four, appauvri en H_2 et CO et riche en gaz produits (H_2O et CO_2), est recyclé après passage dans un cyclone et mélangé avec du gaz naturel frais avant d'entrer dans le reformeur et fermer le circuit de gaz. Cela optimise la consommation énergétique du procédé.

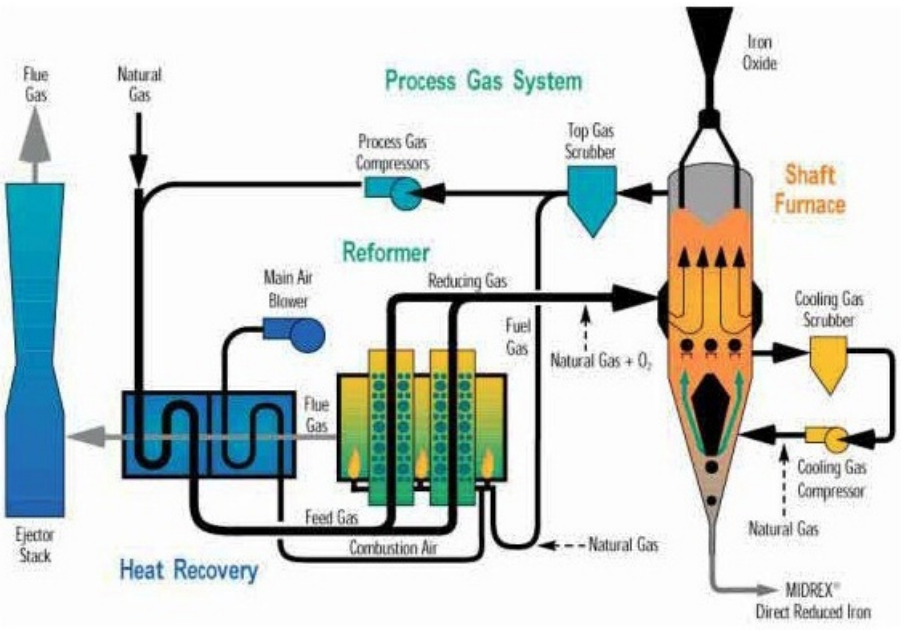


Figure V-1 : Schéma du procédé de réduction directe du type MIDREX [85]

V.2 Le modèle REDUCTOR développé par Wagner [1]

Dans le programme ULCOS, la nouvelle filière d'élaboration de l'acier fondée sur l'hydrogène est vue comme une option à long terme, essentiellement conditionnée par le prix de ce gaz, fortement dépendant de l'émergence d'une économie basée sur l'H_2.

Pour anticiper son possible développement, l'IJL a décidé dans le cadre du projet ULCOS, d'évaluer la faisabilité technique du procédé de réduction directe avec H_2 pur. Dans ce but, un modèle numérique, appelé REDUCTOR, a été initialement conçu par Wagner [1]pour simuler un four à cuve de réduction directe fonctionnant sous H_2. Puisque un tel procédé n'existe pas à l'heure actuelle, le modèle REDUCTOR a été développé pour aider à sa conception et pour permettre de déterminer les conditions opératoires optimales d'un tel procédé afin, par exemple, de maximiser la conversion ou minimiser la consommation énergétique et les flux gazeux.

V.2.a Principe

Le modèle REDUCTOR développé lors du travail de thèse de Wagner [1], décrit l'écoulement du solide et du gaz à l'intérieur d'un four à cuve, les transferts thermiques et de matière et la cinétique des trois réactions chimiques suivantes :

(Réaction 1) $3Fe_2O_{3(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 2Fe_3O_{4(s)} + H_2O_{(g)}$

(Réaction 2) $Fe_3O_{4(s)} + \frac{16}{19}H_{2(g)} \rightarrow \frac{60}{19}Fe_{0,95}O_{(s)} + \frac{16}{19}H_2O_{(g)}$ (V. 1)

(Réaction 3) $Fe_{0,95}O_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 0,95\ Fe + H_2O_{(g)}$

Il s'agit d'un modèle en régime permanent, bidimensionnel, en géométrie cylindrique pour correspondre à la géométrie des fours à cuve et notamment décrire correctement l'alimentation gazeuse latérale. Le code numérique de résolution des équations a été écrit (en langage FORTRAN 90) *ab initio* pour permettre un contrôle total des calculs effectués et de ne pas dépendre de licences.

Le réacteur modélisé dans REDUCTOR est analogue à la partie supérieure d'un four à cuve du type MIDREX (Figure V-1). Il est cylindrique, d'hauteur H et rayon R. La charge solide est alimentée par le haut de la cuve $\left(F_{s,haut}\right)$, formant un lit coulant (mobile) de particules solides (ε_{lit}, ρ_{lit}) composé d'un empilement de boulettes de minerai de fer qui descendent par gravité. Les boulettes ont un diamètre d_p, qui ne change pas pendant les réactions de réduction, et une composition initiale connue ($\omega_{j,haut}$). Le gaz réactif est composé essentiellement d'hydrogène et d'eau, avec éventuellement un inerte (N_2). Il est alimenté $\left(\widetilde{F}_{g,côté}\right)$ par une couronne circulaire de surface $S_{alim,côté}$ et située à une hauteur $Z_{alim,côté}$ du bas de la cuve et il remonte à contre-courant du solide avec une vitesse $\vec{u}_g$. La température ($T_{g,côté}$) et la composition de ce mélange gazeux ($x_{i,côté}$) sont connues. On considère aussi une alimentation secondaire de gaz par le bas du four $\left(\widetilde{F}_{g,bas}\right)$. La température du solide varie avec la position (r,z) à l'intérieur du four, mais elle est uniforme dans l'intérieur des boulettes.

Comme on a vu dans le chapitre cinétique, les boulettes sont constituées, initialement, de grains denses qui, au fur et à mesure que la réduction progresse, se subdivisent en

cristallites. Dans son travail, Wagner a considéré que ces cristallites étaient susceptibles d'être elles-mêmes poreuses. Il a donc pris en compte quatre niveaux différents de porosité:

- la porosité interparticulaire (ε_{lit}) qui représente la fraction de vide située entre les boulettes,
- la porosité intergranulaire (ε_{interg}) qui représente la fraction de vide située entre les grains, au sein d'une boulette,
- la porosité intragranulaire (ε_{intrag}) qui est la fraction de vide à l'intérieur d'un grain entre les cristallites,
- la porosité intracristallite (ε_{intrac}) qui est la fraction de vide située à l'intérieur des cristallites et susceptible d'évoluer, surtout à haute température, du fait du phénomène de frittage.

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 (r_n) et les conversions (X_n) de chacune des trois réactions de réduction (V.1). Le modèle cinétique utilisé par Wagner dans le modèle REDUCTOR initial est celui tiré des essais de thermogravimétrie réalisés avec des petits cubes taillés dans les boulettes CVRD-BF.

La Figure V-2 schématise le principe du modèle REDUCTOR

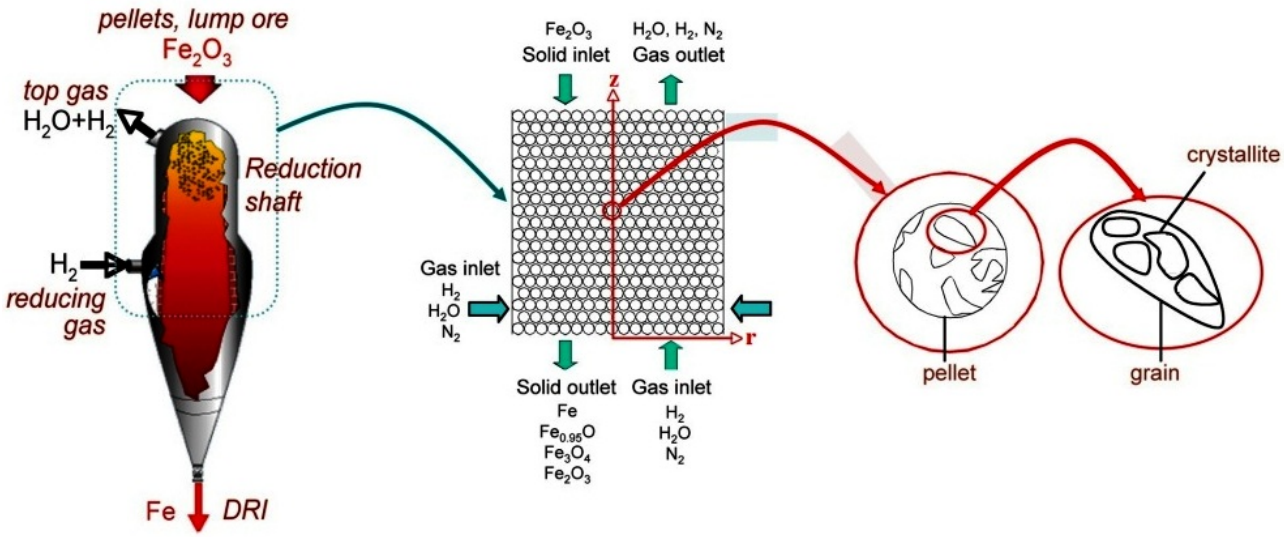


Figure V-2 : Schéma représentatif du principe du modèle REDUCTOR [1]

V.2.b Principales variables et équations.

Dans REDUCTOR, les bilans différentiels des différentes extensités sont résolus numériquement par la méthode des volumes finis. On calcule alors en tous points à l'intérieur du four, les variables suivantes :

- Les titres molaires en H_2, H_2O et en inerte I dans le mélange gazeux (x_i) : x_{H_2} , x_{H_2O} et x_I

- Les titres massiques en Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Fe_{0,95}O$ et en Fe dans le solide (ω_i) : $\omega_{Fe_2O_3}$, $\omega_{Fe_3O_4}$, $\omega_{Fe_{0,95}O}$ et ω_{Fe}
- 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 vitesses globales des réactions chimiques (r_1, r_2 et r_3).

Les équations de ces bilans, ainsi que les termes sources liés aux trois réactions, sont listés dans le Tableau V-1.

Les conditions limites associées à ces équations aux dérivées partielles sont les suivantes :

- Débits, températures et compositions du solide et du gaz connues à leurs entrées respectives (haut du réacteur pour le solide, bas et côté pour le gaz).
- Pression du gaz connue en haut du réacteur.
- Condition de conservation du gradient aux sorties du réacteur.
- Flux nuls sur l'axe de symétrie et à la paroi latérale (hors entrée du gaz) pour les bilans de matière (paroi imperméable) et thermique (paroi adiabatique).

Nous renvoyons le lecteur au manuscrit original de Wagner [1] pour une présentation plus détaillée de ces équations, ainsi que pour les expressions des différents paramètres physico-chimiques (coefficients de dispersion, de transfert) et thermiques (chaleurs massiques, conductivités).

V.2.c Principales conclusions des simulations réalisées par Wagner avec le modèle REDUCTOR [1]

Dans son travail de thèse, Wagner [1] a réalisé plusieurs simulations avec le modèle REDUCTOR qu'il avait initialement développé et qui l'on vient de décrire de façon synthétique. Dans ces simulations, il a fait varier quelques paramètres opératoires du procédé (H, d_p, débit, température et composition de l'alimentation gazeuse, etc.) pour étudier leur influence surtout sur la teneur en fer et l'homogénéité de la composition du solide en bas du four. L'impact de ces variations était toujours comparé avec le cas qu'il a défini comme celui de *référence*, dont les conditions sont montrées dans le Tableau V-2 suivant. Ces conditions sont pour la plupart représentatives de celles du procédé MIDREX, avec deux exceptions :

- Le gaz réducteur est exempt de CO et composé d'H_2 (98 %) et de vapeur d'eau (2 %).
- La hauteur est réduite de 9 à 6 m, les calculs ayant montré qu'une hauteur moindre était suffisante.

Tableau V-1 : Principales équations du modèle REDUCTOR initialement développé par Wagner [1]: bilans de masse, d'énergie et de quantité de mouvement pour le gaz et le solide.

<table>
<tr><td colspan="2">Bilan massique des espèces gazeuses (mol m^{-3} s^{-1})</td></tr>
<tr><td>$$\frac{1}{r}\frac{\partial\left(rc_t x_i u_{gr}\right)}{\partial r}+\frac{\partial\left(c_t x_i u_{gz}\right)}{\partial z}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rc_t D_r\frac{\partial x_i}{\partial r}\right)+$$ $$+\frac{\partial}{\partial z}\left(c_t D_a\frac{\partial x_i}{\partial z}\right)+S_i$$</td><td>$$-S_{H_2}=S_{H_2O}=r_1+\frac{16}{19}r_2+r_3$$</td></tr>
<tr><td colspan="2">Bilan massique des espèces solides (kg m^{-3} s^{-1})</td></tr>
<tr><td>$$-\frac{\partial\left(\rho_s u_s w_j\right)}{\partial z}=S_j$$</td><td>$$S_{Fe_2O_3}=-3M_{Fe_2O_3}.r_1$$ $$S_{Fe_3O_4}=M_{Fe_3O_4}\left(2r_1-r_2\right)$$ $$S_{Fe_xO}=M_{Fe_xO}\left(\frac{60}{19}r_2-r_3\right)$$ $$S_{Fe}=0.95M_{Fe}.r_3$$</td></tr>
<tr><td colspan="2">Bilan thermique du gaz (W m^{-3})</td></tr>
<tr><td colspan="2">$$\rho_g c_{pg}\left(u_{gr}\frac{\partial T_g}{\partial r}+u_{gz}\frac{\partial T_g}{\partial z}\right)=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\lambda_g\frac{\partial T_g}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_g\frac{\partial T_g}{\partial z}\right)+$$ $$+a_g h_{gs}\left(T_s-T_g\right)+\left(r_1+\frac{16}{19}r_2+r_3\right)\int_{T_g}^{T_s}\left(c_{pH_2O}-c_{pH_2}\right)dT$$</td></tr>
<tr><td colspan="2">Bilan thermique du solide (W m^{-3})</td></tr>
<tr><td colspan="2">$$-\rho_s u_s c_{ps}\frac{\partial T_s}{\partial z}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\lambda_{eff,r}\frac{\partial T_s}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{eff,a}\frac{\partial T_s}{\partial z}\right)+$$ $$+a_g h_{gs}\left(T_g-T_s\right)+\sum_{n=1}^{3}\left(-r_n\,\Delta_r H_n\right)$$</td></tr>
<tr><td colspan="2">Équation d'Ergun combinée avec l'équation de la continuité</td></tr>
<tr><td>$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\alpha\frac{\partial P^2}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\alpha\frac{\partial P^2}{\partial z}\right)=S_{cont}$$ (kg m^{-3} s^{-1})</td><td>$$K=150\frac{\left(1-\varepsilon_{lit}\right)^2}{\varepsilon_{lit}^3\,d_p^2}\mu_g+1.75\frac{\left(1-\varepsilon_{lit}\right)}{\varepsilon_{lit}^3\,d_p}\rho_g u_g$$ (kg m^{-3} s^{-1})
$$\alpha=\frac{M_g}{2KRT_g}$$ (m s^{-3} kg^{-1})
$$S_{cont}=M_O\left(r_1+\frac{16}{19}r_2+r_3\right)$$ (kg m^{-3} s^{-1})</td></tr>
</table>

Tableau V-2 : Conditions de référence utilisées par Wagner [1] dans les simulations avec le modèle REDUCTOR

Hauteur de la cuve	$H = 6$ m	Débit molaire total du gaz alimenté dans la cuve	$\widetilde{F}_g = \widetilde{F}_{g,bas} + \widetilde{F}_{g,côté}$ 3734 mols/s (3,8 x stœchiométrie)
Rayon de la cuve	$R = 3{,}3$ m	Débit massique total du solide alimenté en haut de la cuve	$F_{s,haut} = 52$ kg/s
Température de l'alimentation gazeuse	$T_{g,bas} = T_{g,côté} = 800^o C$	Composition de l'alimentation gazeuse	$x_{H_2,bas} = x_{H_2,côté} = 0{,}98$ $x_{H_2O,bas} = x_{H_2O,côté} = 0{,}02$
Température d'entrée de la charge solide	$T_{s,haut} = 25^o C$	Composition de la charge solide	$\omega_{Fe_2O_3,haut} = 0{,}97$ $\omega_{Fe_3O_4,haut} = 0{,}01$ $\omega_{Fe_xO,haut} = 0{,}01$ $\omega_{Fe,haut} = 0{,}01$
Débit molaire du gaz alimenté en bas du four	$\widetilde{F}_{g,bas} = 100$ mol/s	Caractéristiques des boulettes (boulettes CVRD-BF)	$d_p = 0{,}012$ m $\varepsilon_{ini,b} = 0{,}10$ $a_{sp,b} = 0{,}021$ m^2/g
Débit molaire du gaz alimenté par la latérale du four	$\widetilde{F}_{g,côté} = 3634$ mol/s	Pression de sortie du gaz	$P_{g,haut} = 1$ atm

Le débit de solide de 52 kg/s correspond à une production annuelle de fer de 1,2 Mt. Le débit gazeux égal à 3,8 fois le débit stœchiométrique (5,6 mol d'H_2/ mol de Fe) provient de calculs globaux réalisés par J. Schenk (Siemens VAI, un des partenaires du groupe « Hydrogen » d'ULCOS) sur la base des pratiques industrielles du procédé MIDREX. Dans ce procédé, c'est le gaz qui chauffe le four et il faut donc employer un débit largement supérieur à celui requis par la stœchiométrie afin d'atteindre la température de fonctionnement choisie.

Les principales conclusions des simulations de Wagner sont rappelées ci-dessous [1]:

- 800 °C apparaît comme la température optimale de mise en œuvre de la réaction. À des températures inférieures, les constantes cinétiques diminuent significativement, ce qui provoque un ralentissement de la réaction globale. À des températures supérieures, le phénomène de frittage présent dans la réaction 3 ($Fe_xO \rightarrow Fe$) a un effet ralentisseur remarquable sur le degré de réduction final des boulettes. Ces résultats reproduisent ceux de l'étude expérimentale menée avec les petits cubes d'hématite.
- La réduction par H_2 étant plus rapide que celle par le mélange CO/H_2, il est possible d'utiliser un four à cuve plus compact (5 m, voire 4 m, selon les autres conditions

opératoires) que ceux des procédés MIDREX et HYL actuels, pour obtenir une même production et avec un DRI réduit à 100 %.

- L'emploi de boulettes plus petites accélère la conversion en diminuant l'influence des phénomènes de diffusion sur les vitesses des réactions et semble être une piste intéressante pour la pratique industrielle, sous réserve de vérifier l'effet de la taille sur les questions d'écoulement du solide et du gaz. Si l'on utilise des boulettes de diamètre d_p = 6 mm, en gardant les autres conditions de référence constantes, on arrive à obtenir un DRI réduit à 100% dans un réacteur d'environ 2 m de hauteur, tandis que, dans les mêmes conditions opératoires, un réacteur faisant 6 m de haut n'est pas suffisant pour réduire à 100% des boulettes de minerai de diamètre 24 mm.
- Le débit de gaz optimal à utiliser dépend pour beaucoup de la géométrie du réacteur et de la position de l'alimentation latérale. Ce débit est tel qu'il doit contrebalancer l'énergie consommée par les réactions chimiques et assurer un apport de chaleur suffisant pour conserver l'homogénéité de la température du solide au sein de la cuve, tout en évitant l'apparition d'un gradient radial. L'intérêt industriel est toujours de diminuer ce débit gazeux pour promouvoir une économie d'équipement et de fonctionnement des circuits de gaz. Un débit de gaz de 3,2 fois la stœchiométrie (au lieu de 3,8) semble être utilisable industriellement si l'on garde les autres conditions de référence.
- Même en utilisant un gaz d'alimentation complètement sec, le titre molaire en eau au niveau de la sortie du gaz est de 0,27. Puisque l'eau est produite dans les réductions des minerais de fer par H_2 (réactions 1, 2 et 3), elle a un rôle important dans la position des équilibres réactionnels. En effet, plus la teneur en eau sera élevée, moins les forces motrices déterminant les cinétiques seront grandes, entraînant une diminution des vitesses. Dans les conditions de référence, une alimentation gazeuse contenant plus de 10% d'eau engendre des gradients radiaux des compositions du solide sur toute la hauteur du réacteur et les boulettes finales ne sont pas complètement transformées en fer.

V.3 Les bilans globaux du modèle REDUCTOR

Connaissant les débits, compositions et températures du solide et du gaz entrant dans le réacteur et en supposant une réduction totale de l'hématite en fer, il est possible de calculer théoriquement les bilans globaux correspondant aux conditions de référence. Ces calculs et leurs résultats sont détaillés dans l'Annexe A.VIII.

Dans son travail de thèse, Wagner [1]a rapporté des problèmes de bouclage dans les bilans globaux du modèle REDUCTOR, surtout dans les bilans thermiques. Par exemple, dans le cas de référence, où le gaz était alimenté dans la cuve à 800°C, la température calculée par le modèle était de 174°C, significativement inférieure à la valeur attendue (310°C, Tableau AVIII-4, Annexe A.VIII). Selon lui, le problème pourrait provenir des conditions aux limites à la sortie du gaz, mal adaptées aux très forts gradients thermiques présents à ce niveau. Par ailleurs, dans les bilans globaux de matières, le fait que la réduction de l'hématite par H_2 soit équimolaire par rapport aux espèces gazeuses ($n_{H_2} = n_{H_2O}$) n'était pas respecté. Le nombre de moles d'H_2 qui réagissait à l'intérieur de la cuve n'était pas tout à fait égal au nombre de moles d'eau formés. Cependant, la différence (d'environ 10%) était moins importante que dans le cas du bilan thermique. Ces problèmes de bouclage affectaient aussi la convergence et le temps de calcul du modèle.

Pour essayer de résoudre ces problèmes des bilans globaux, nous avons apporté un certain nombre de modifications au modèle. Celles-ci concernent le maillage, les conditions aux limites à la sortie du gaz et du solide et le calcul des champs de pression et de vitesse du gaz. On discutera chacun de ces changements dans les sections suivantes.

V.4 Modifications apportées au modèle REDUCTOR

V.4.a Nouveau modèle cinétique

La première et la principale modification que nous avons apportée au modèle REDUCTOR concerne le modèle cinétique de la réduction d'une boulette unique. Le nouveau modèle est celui décrit au chapitre IV. On calcule toujours la vitesse globale de réduction due aux trois réactions en fonction des conditions locales de température et de composition en utilisant la loi des temps caractéristiques additifs, mais les processus physico-chimiques pris en compte sont différents (pas de frittage, diffusion en phase solide dans la couche de fer à toutes les températures) et les valeurs des paramètres cinétiques sont calculés différemment (notamment les coefficients de diffusion intergranulaire et intercristallites). Toutes les équations ont été présentées au chapitre IV.

V.4.b Modification du maillage

Nous avons pensé que le mauvais bouclage des bilans globaux et la température trop basse du gaz en haut du réacteur pouvaient résulter, au moins pour partie, des forts gradients axiaux en haut du four, qu'il était difficile de bien appréhender avec le maillage 201 (en *z*) x 21 (en *r*) employé par Wagner [1].

Dans un premier temps, nous avons testé l'effet d'un raffinement du maillage vertical, tout en gardant ce maillage régulier. Avec 600 mailles verticales au lieu de 201, le temps de calcul global est passé d'environ 48 heures à 8 jours, sans que le bouclage des bilans globaux ne s'améliore vraiment !

Par la suite, nous avons donc décidé de modifier la structure du maillage en le rendant évolutif dans la direction *z* (comme il l'était dans la direction *r*). La hauteur des mailles décroit 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.

En pratique, pour construire le maillage, on considère qu'un tiers du nombre total de mailles dans le sens vertical est fait de mailles de même hauteur (celles situées dans la partie inférieure) et que les deux autres tiers sont d'une hauteur décroissante de raison géométrique 0,95. Le nouveau maillage standard retenu est représenté sur la Figure V-3. Il compte 120 nœuds verticaux et 30 horizontaux (contre 201 x 21 pour Wagner [1]). La hauteur des mailles en haut du réacteur est de 1,7 mm. Le maillage est donc devenu plus précis dans les zones sièges de forts gradients, tout en comportant un moindre nombre total de mailles. Le volume des mailles (Figure V-8, droite) varient de 3.10^{-5} à 0,13 m^3.

V.4.c Modification dans le calcul des champs de pression et de vitesse

Le lit coulant des boulettes solides traversé par le gaz ascendant peut être considéré comme un milieu poreux constitué de sphères solides quasi-immobiles (la vitesse du gaz est bien plus grande que celle du solide). Dans un tel milieu, l'équation de la quantité de mouvement du gaz se ramène à la relation d'Ergun (V.2): Cette équation tient compte des effets visqueux/laminaires et inertiels/turbulents et a été expérimentalement vérifiée dans un très nombre de cas.

$$-\vec{grad}P = K\,\vec{u}_g \qquad \textbf{avec :}\ K = 150\frac{(1-\varepsilon_{lit})^2}{\varepsilon_{lit}^3\ d_p^2}\mu_g + 1{,}75\frac{(1-\varepsilon_{lit})}{\varepsilon_{lit}^3\ d_p}\rho_g\ u_g \qquad \textbf{(V. 2)}$$

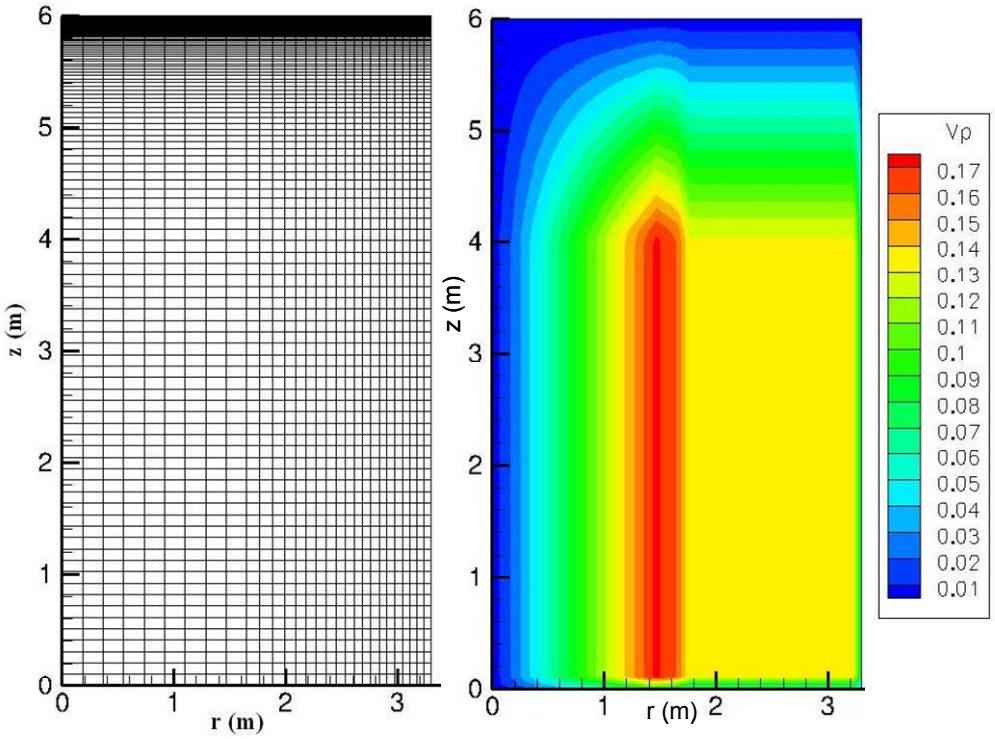


Figure V-3 : Représentation du maillage de la cuve (gauche). Variation du volume des cellules à l'intérieur du four (droite)

Dans le modèle REDUCTOR développé par Wagner [1], les champs de pression (P) et de vitesses du gaz ($\vec{u}_g$) à l'intérieur du four étaient calculés à partir de la combinaison de l'équation d'Ergun avec l'équation de la continuité. Celle-ci s'écrit (en kg.m^{-3}.s^{-1}):

$$div\left(\rho_g \, \vec{u}_g\right) = S_{cont} \qquad \text{avec} \qquad S_{cont} = M_o \left(r_1 + \frac{16}{19} r_2 + r_3 \right) \tag{V. 3}$$

où $M_O = M_{H_2O} - M_{H_2}$ est la masse d'une mole d'atomes d'oxygène. La masse volumique du gaz est quant à elle calculée à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$\rho_g = \frac{P M_g}{R T_g} \tag{V. 4}$$

En introduisant la relation d'Ergun (V.2) dans celle de la continuité (V.3), Wagner a obtenu l'expression suivante [1]:

$$-div\left[\alpha \; grad\vec{}\left(P^2\right)\right] = S_{cont} \qquad \text{avec} \qquad \alpha = \frac{M_g}{2KRT_g} \tag{V. 5}$$

L'équation (V.5) était résolue en P^2 pour déterminer le champ de pression et, ensuite, les deux composantes de la vitesse du gaz (u_{gz} et u_{gr}) étaient déterminées à partir de la loi d'Ergun (V.2).

Dans le formalisme des volumes finis utilisé, la pression est calculée aux nœuds (aux centres des mailles), tout comme les températures et les variables de composition, tandis que la vitesse du gaz l'est aux surfaces des mailles. C'est la méthode classique dite du maillage

décalé. Un problème apparaît cependant avec la masse volumique, que l'équation (2D) donne aux nœuds, mais dont on a aussi besoin aux surfaces (V.3). Il faut donc effectuer des interpolations et il semble que celles-ci étaient responsables du mauvais bouclage des bilans massiques, l'équation de la continuité n'étant pas toujours exactement vérifiée.

Nous avons donc changé la méthode de calcul de $\vec{P}$ et de $\vec{u}_g$. On a exprimé l'équation de la continuité (V.3) avec la variable c_t (concentration molaire totale du gaz) au lieu de ρ_g, ce qui nous donne l'expression ci-dessous :

$$div\left(c_t\ \vec{u}_g\right)=0 \qquad \text{(V. 6)}$$

L'avantage de cette formulation est sa simplicité, puisqu'on élimine le terme source (S_{cont}). Comme les trois réactions de réduction des minerais de fer (Fe_2O_3, Fe_3O_4 et Fe_xO) sont équimolaires par rapport aux espèces gazeuses (n H_2 → n H_2O), on n'observe pas d'évolution de la densité du flux molaire total $\left(c_t\ \vec{u}_g\right)$ et le terme source est nul.

Si l'on combine l'équation de la continuité, exprimée en termes de flux molaire total (V.6), avec l'équation d'Ergun(V.2), on obtient :

$$div\left(-\gamma\ \vec{grad}\ P\right)=0 \quad \text{avec} \quad \gamma=\frac{c_t}{K} \qquad \text{(V. 7)}$$

Le champ de pression (P) à l'intérieur du four est déterminé à partir de la discrétisation de l'équation (V.7) ci-dessus selon la méthode des volumes finis. Après la discrétisation, on résout l'équation algébrique en P (pression) et non plus en P^2, ce qui simplifie encore le calcul.

Pour le calcul des deux composantes (u_{gz} et u_{gr}) de la vitesse du gaz ($\vec{u}_g$) sur les surfaces des mailles, on utilise encore la relation d'Ergun (V.2).

V.4.d Valeurs limites des vitesses des réactions 2 et 3 dans chaque volume de contrôle

Dans le chapitre précédent (section IV.1.c), on a vu que Wagner a considéré que les 3 réactions de réduction (Fe_2O_3 → Fe_3O_4 → Fe_xO → Fe) intervenaient simultanément à l'intérieur des particules et qu'elles étaient forcément consécutives. Pour traiter de la succession des réactions, il a dû introduire une condition particulière sur la vitesse de réduction de la wüstite : celle-ci ne devenait significative que lorsque la réduction de l'hématite était pratiquement terminée ($\omega_{Fe_2O_3}$ < 0,19). Cette condition a été décrite par un facteur numérique f_{r_3} (équation (4), chapitre IV) qui avait aussi la fonction d'éviter les divergences dans le modèle global du four. Cependant, ce facteur n'avait pas de réel sens physique et il était responsable d'une rupture de pente dans les courbes obtenues par le modèle cinétique (Figure IV-1, chapitre IV).

Nous avons décidé de procéder différemment : on a choisi une méthode basée sur les bilans massiques de la magnétite et de la wüstite dans chaque volume de contrôle du maillage pour déterminer les valeurs maximales des réactions 2 ($r_{2,max}$) et 3 ($r_{3,max}$), respectivement (Figure V-4). Ces vitesses correspondent aux cas limites où toute la magnétite ou toute la wüstite qui entrent et qui sont produites dans une maille (i,j) (par les réactions 1 et 2, respectivement), sont consommées par les réactions 2, dans le cas de la magnétite, et 3, dans

le cas de la wüstite. Par conséquent, dans ces conditions, le terme du bilan massique correspondant à la sortie de ces espèces est nul et l'on obtient les expressions suivantes pour calculer $r_{2,max}$ et $r_{3,max}$ dans chaque volume de contrôle :

$$r_{2,\max} = \frac{\omega_{Fe_3O_4,N}\ S_{n,P}\ (\rho_s\ u_s)_P}{V_P\ M_{Fe_3O_4}} + 2\ r_1 \qquad r_{3,\max} = \frac{\omega_{Fe_xO,N}\ S_{n,P}\ (\rho_s\ u_s)_P}{V_P\ M_{Fe_xO}} + \frac{60}{19} r_2 \qquad \text{(V. 8)}$$

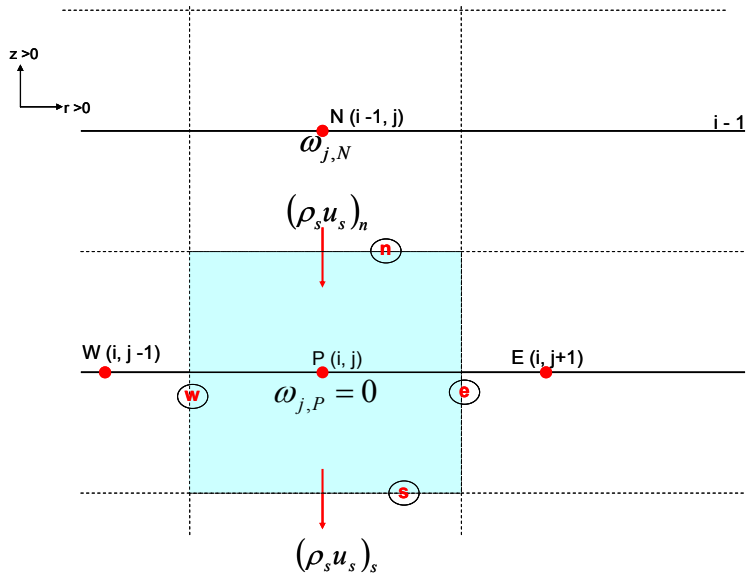


Figure V-4 : Bilan massique de l'espèce solide A dans le volume de contrôle $V_p(i,j)$.

Dans le modèle REDUCTOR actuel, on calcule $r_{2,max}$ et $r_{3,max}$ dans chaque maille (i,j) et on impose qu'elles soient les vitesses maximales pour les réactions 2 et 3 respectivement. Ainsi, dès qu'un oxyde intermédiaire se forme (Fe_3O_4 ou Fe_xO), il commence à se réduire pour donner l'oxyde inférieur à des vitesses qui ne doivent pas dépasser ces limites calculées. Les 3 réactions interviennent toujours de façon simultanée et consécutive. En plus, on évite des valeurs négatives des titres massiques et on élimine la discontinuité des courbes provoquée par le facteur numérique f_{r_3} .

V.4.e Possibilité d'utilisation du syngas (H_2 + CO) comme gaz réducteur dans le four à cuve simulé par le modèle REDUCTOR

Comme on l'a mentionné précédemment, il n'existe aucun four à cuve industriel opéré sous H_2 pur. Le modèle REDUCTOR a été conçu comme un outil d'aide à la conception de ce nouveau procédé. Cependant, à l'heure actuelle, on n'a pas de données industrielles ou de données provenant d'un pilote que l'on puisse utiliser pour valider le modèle REDUCTOR développé. Pour cette raison, on a décidé de prendre en compte la possible présence du monoxyde de carbone (CO) dans le gaz réactif du modèle REDUCTOR pour que, dans le futur, on puisse confronter les résultats calculés aux données expérimentales issues des procédés actuels de fours à cuve tels que le MIDREX ou le HYL. En plus, cette extension permettra de faire de REDUCTOR un outil de simulation des procédés industriels actuels de réduction directe.

Dans ce cas, les réactions chimiques à considérer sont les suivantes :

(Réaction 1) $3Fe_2O_{3(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 2Fe_3O_{4(s)} + H_2O_{(g)}$

(Réaction 2) $Fe_3O_{4(s)} + \frac{16}{19}H_{2(g)} \rightarrow \frac{60}{19}Fe_{0,95}O_{(s)} + \frac{16}{19}H_2O_{(g)}$

(Réaction 3) $Fe_{0,95}O_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 0,95\ Fe + H_2O_{(g)}$ (V. 9)

(Réaction 4) $3Fe_2O_{3(s)} + CO_{(g)} \rightarrow 2Fe_3O_{4(s)} + CO_{2(g)}$

(Réaction 5) $Fe_3O_{4(s)} + \frac{16}{19}CO_{(g)} \rightarrow \frac{60}{19}Fe_{0,95}O_{(s)} + \frac{16}{19}CO_{2(g)}$

(Réaction 6) $Fe_{0,95}O_{(s)} + CO_{(g)} \rightarrow 0,95\ Fe + CO_{2(g)}$

(Réaction 7) $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$

Dans l'état actuel du modèle, cette thèse ayant été consacrée à la réduction du minerai de fer par H_2, nous n'avons fait qu'implémenter dans le code la présence de CO et CO_2 et la présence des 6 premières réactions. Le formalisme pour tenir compte des 3 réactions avec CO est exactement le même que celui employé pour les réactions avec H_2. On a en effet considéré que les mécanismes physiques liés aux boulettes et aux oxydes de fer étaient les mêmes, seuls les paramètres thermodynamiques et cinétiques (k_{o4}, k_{o5}, k_{o6}, E_{a4}, E_{a5}, E_{a6}) différents, ainsi que les diffusivités effectives. Les expressions nécessaires au calcul des vitesses des réactions 4, 5 et 6 sont répertoriées dans le Tableaux V-3.

N'ayant pas réalisé d'expériences cinétiques spécifiques avec CO et par manque de temps pour retenir les meilleures expressions des constantes cinétiques proposées dans la littérature, nous n'avons finalement pas testé, autrement que formellement, ce modèle avec la réduction par CO. Ce travail devra donc être poursuivi afin d'être en mesure d'analyser l'influence de la composition du gaz réducteur et de valider le modèle en simulant des fours de réduction directe existants.

Tableaux V-3 **:** Synthèse des équations concernant la cinétique des réactions de réduction des minerais de fer par CO (réactions 4, 5 et 6).

Hématite → Magnétite	
Transfert externe	$\tau_{ext(4)} = \dfrac{\widetilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini}.d_p}{18.k_g.c_t.\left(x_{CO,\infty} - x_{CO,eq(4)}\right)}$ $r_{X_4} = \left(\tau_{ext(4)}\right)^{-1}$
Diffusion intergranulaire	$\tau_{diff,\text{int}erg(4)} = \dfrac{\widetilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini}.\left(d_p\right)^2}{72.\left(D_{CO,eff}\right)_{\text{int}erg4}.c_t.\left(x_{CO,\infty} - x_{CO,eq(4)}\right)}$ $r_{X_4} = \left\{2\tau_{diff,\text{int}erg(4)}.\left[\left(1-X_4\right)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]\right\}^{-1}$
Diffusion intragranulaire	n'intervient pas
Diffusion intercristallite	n'intervient pas
Diffusion intracristallite (phase solide)	n'intervient pas
Réaction chimique	$\tau_{chim(4)} = \dfrac{\widetilde{\rho}_{Fe_2O_3,ini}.d^o_{grain}}{6k_4.c_t.\left(x_{CO,\infty} - x_{CO,eq(4)}\right)}$ $r_{X_4} = \dfrac{3}{\tau_{chim(4)}}.\left(1-X_4\right)^{-\frac{2}{3}}$

Magnétite → Wüstite	
Transfert externe	$\tau_{ext(5)} = \dfrac{8.\widetilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini}.d_p}{57.k_g.c_t.\left(x_{CO,\infty} - x_{CO,eq(5)}\right)}$ $r_{X_5} = \left(\tau_{ext(5)}\right)^{-1}$
Diffusion intergranulaire	$\tau_{diff,\text{int}erg(5)} = \dfrac{2.\widetilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini}.\left(d_p\right)^2}{57.\left(D_{CO,eff}\right)_{\text{int}erg5}.c_t.\left(x_{CO,\infty} - x_{CO,eq(5)}\right)}$ $r_{X_5} = \left\{2\tau_{diff,interg(5)}.\left[\left(1-X_5\right)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]\right\}^{-1}$
Diffusion intragranulaire	$\tau_{diff,\text{int}rag(5)} = \dfrac{2.\widetilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini}.\left(d^o_{grain}\right)^2}{57.\left(D_{CO,eff}\right)_{\text{int}rag5}.c_t.\left(x_{CO,\infty} - x_{CO,eq(5)}\right)}$ $r_{X_5} = \left\{2\tau_{diff,intrag(5)}.\left[\left(1-X_5\right)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]\right\}^{-1}$
Diffusion intercristallite	n'intervient pas
Diffusion intracristallite (phase solide)	n'intervient pas
Réaction chimique	$\tau_{chim(5)} = \dfrac{16.\widetilde{\rho}_{Fe_3O_4,ini}.d^o_{grain}}{38k_5.c_t.\left(x_{CO,\infty} - x_{CO,eq(5)}\right)}$ $r_{X_5} = \dfrac{3}{\tau_{chim(5)}}.\left(1-X_5\right)^{-\frac{2}{3}}$

Wüstite → Fer	
Transfert externe	$\tau_{ext(6)} = \frac{\widetilde{\rho}_{Fe_{0,95}O,ini}.d_p}{6.k_g.c_t.\left(x_{CO,\infty} - x_{CO,eq(6)}\right)}$ $r_{X_6} = \left(\tau_{ext(6)}\right)^{-1}$
Diffusion intergranulaire	n'intervient pas
Diffusion intragranulaire	n'intervient pas
Diffusion intercristallite	$\tau_{diff,\text{int}erc(6)} = \frac{\widetilde{\rho}_{Fe_{0,95}O,ini}.\left(d_p\right)^2}{24.\left(D_{CO,eff}\right)_{interc6}.c_t.\left(x_{CO,\infty} - x_{CO,eq(6)}\right)}$ $r_{X_6} = \left\{2\tau_{diff,interc(6)}.\left[\left(1 - X_6\right)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]\right\}^{-1}$
Diffusion intracristallite (phase solide)	$\tau_{diff,\text{int}rac(6)} = \frac{\widetilde{\rho}_{Fe_xO,ini}.d^2_{crist,ini}}{24.D_{sol}.\left(c_{Ox,eq} - c_{Ox,\infty}\right)}$ $r_{X_6} = \left\{2\tau_{diff,intrac(6)}.\left[\left(1 - X_6\right)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]\right\}^{-1}$
Réaction chimique	$\tau_{chim(6)} = \frac{\widetilde{\rho}_{Fe_{0,95}O,ini}.d^o_{crist}}{2.k_6.c_t.\left(x_{CO,\infty} - x_{CO,eq(6)}\right)}$ $r_{X_6} = \frac{3}{\tau_{chim(6)}}.\left(1 - X_6\right)^{-\frac{2}{3}}$

V.5 Nouvelle version du modèle REDUCTOR

Les modifications décrites ci-dessus (nouvelle cinétique, maillage, calcul de P, $\vec{u}_g$, $r_{2,max}$ et $r_{3,max}$, prise en compte du CO et CO_2) ont été incorporées dans le modèle REDUCTOR. Les nouvelles équations des bilans locaux sont récapitulées dans le Tableau V-4 ci-dessous.

La plupart des conditions aux limites utilisées dans le modèle initial REDUCTOR (section V.2.b) n'ont pas été changées. Les compositions ($x_{i,bas,}$ $x_{i,côté,}$ $w_{j,haut}$), températures ($T_{g,bas,}$ $T_{g,côté,}$ $T_{s,haut}$) et débits $\left(\widetilde{F}_{g,bas}, \widetilde{F}_{g,côté}, F_{s,haut}\right)$ (et donc les vitesses $u_{gz,bas,}$ $u_{gr,côté,}$ u_s) du gaz et du solide aux alimentations du réacteur sont connus. De même la pression P_{haut} est connue à l'alimentation du solide en haut du four. Les conditions d'adiabaticité et d'imperméabilité du réacteur, ainsi que la symétrie axiale restent toujours valables. Cependant, grâce au raffinement du maillage, on a éliminé la nécessité d'imposer la conservation des gradients axiaux aux extrémités du four. On considère à la place une condition plus classique de flux diffusifs nuls aux sorties.

Outre les équations des bilans locaux et les conditions aux limites correspondantes, le modèle comporte le calcul de tous les paramètres physiques, thermiques et chimiques en tous

points du four. Les expressions employées soit sont les mêmes que dans Wagner [1] (paramètres physiques et thermiques), soit ont déjà été présentées (chapitre IV) et ne sont donc pas reprises ici. La méthode numérique pour la résolution des équations des bilans est la méthode des volumes finis pour la discrétisation et l'algorithme de Gauss-Seidel pour la solution du système discrétisé [1]. L'organigramme général du calcul est présenté sur la Figure V-5. Le code informatique est écrit en Fortran 90 et comporte environ 6400 lignes, plus le fichier de données. Ce code a été déposé à l'Agence pour la protection des programmes (Paris, 2010).

Tableau V- 4 : Nouvelles équations du modèle REDUCTOR: bilans de masse, d'énergie et de quantité de mouvement pour le gaz et le solide

<table>
<tr><td colspan="2">Bilan massique des espèces gazeuses (mol m^{-3} s^{-1})</td></tr>
<tr><td>$$\frac{1}{r}\frac{\partial\left(rc_t x_i u_{gr}\right)}{\partial r}+\frac{\partial\left(c_t x_i u_{gz}\right)}{\partial z}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rc_t\ D_r\frac{\partial x_i}{\partial r}\right)+$$ $$+\frac{\partial}{\partial z}\left(c_t\ D_a\frac{\partial x_i}{\partial z}\right)+S_i$$</td><td>$$-S_{H_2}=S_{H_2O}=r_1+\frac{16}{19}r_2+r_3$$ $$-S_{CO}=S_{CO_2}=r_4+\frac{16}{19}r_5+r_6$$</td></tr>
<tr><td colspan="2">Bilan massique des espèces solides (kg m^{-3} s^{-1})</td></tr>
<tr><td>$$-\frac{\partial\left(\rho_s u_s w_j\right)}{\partial z}=S_j$$</td><td>$$S_{Fe_2O_3}=-3\,M_{Fe_2O_3}\left(r_1+r_4\right)$$ $$S_{Fe_3O_4}=M_{Fe_3O_4}\left[2\left(r_1+r_4\right)-\left(r_2+r_5\right)\right]$$ $$S_{Fe_xO}=M_{Fe_xO}\left[\frac{60}{19}\left(r_2+r_5\right)-\left(r_3+r_6\right)\right]$$ $$S_{Fe}=0.95M_{Fe}\left(r_3+r_6\right)$$</td></tr>
<tr><td colspan="2">Bilan thermique du gaz (W m^{-3})</td></tr>
<tr><td colspan="2">$$\rho_g c_{pg}\left(u_{gr}\frac{\partial T_g}{\partial r}+u_{gz}\frac{\partial T_g}{\partial z}\right)=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\lambda_g\frac{\partial T_g}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_g\frac{\partial T_g}{\partial z}\right)+$$ $$+a_g h_{gs}\left(T_s-T_g\right)+\left(r_1+\frac{16}{19}r_2+r_3\right)\int_{T_g}^{T_s}\left(c_{pH_2O}-c_{pH_2}\right)dT+$$ $$+\left(r_4+\frac{16}{19}r_5+r_6\right)\int_{T_g}^{T_s}\left(c_{pCO_2}-c_{pCO}\right)dT$$</td></tr>
<tr><td colspan="2">Bilan thermique du solide (W m^{-3})</td></tr>
<tr><td colspan="2">$$-\rho_s u_s c_{ps}\frac{\partial T_s}{\partial z}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\,\lambda_{eff,r}\frac{\partial T_s}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{eff,a}\frac{\partial T_s}{\partial z}\right)+$$ $$+a_g h_{gs}\left(T_g-T_s\right)+\sum_{n=1}^{6}\left(-r_n\,\Delta_r H_n\right)$$</td></tr>
<tr><td colspan="2">Équation d'Ergun combinée avec l'équation de la continuité</td></tr>
<tr><td>$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{c_t}{K}\frac{\partial p}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{c_t}{K}\frac{\partial p}{\partial z}\right)=0$$ (mol m^{-3} s^{-1})</td><td>$$K=150\,\frac{\left(1-\varepsilon_{lit}\right)^2}{\varepsilon_{lit}^3\ d_p^2}\mu_g+1.75\,\frac{\left(1-\varepsilon_{lit}\right)}{\varepsilon_{lit}^3\ d_p}\rho_g u_g$$ (kg m^{-3} s^{-1})</td></tr>
</table>

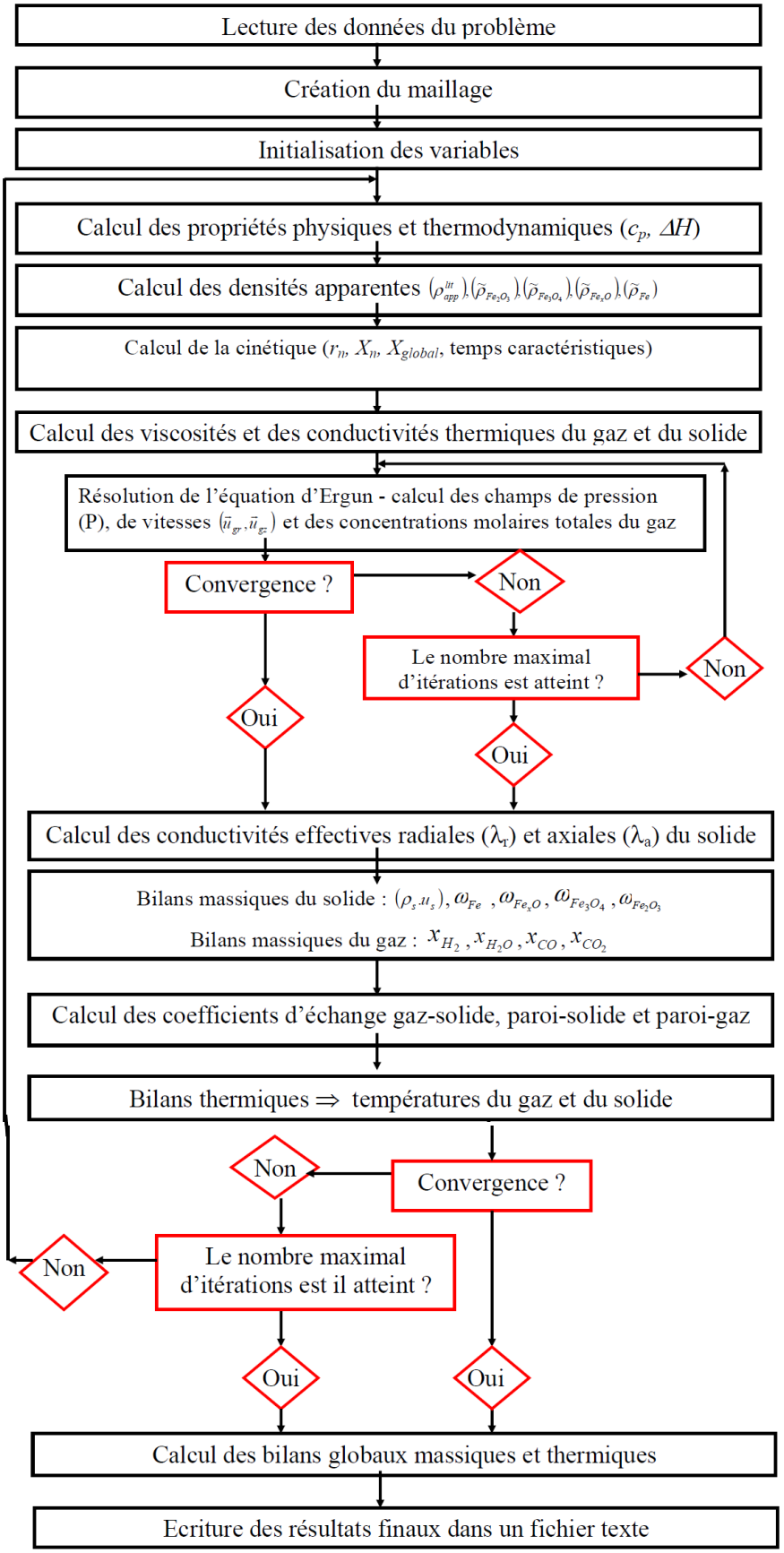


Figure V-5 : Structure du modèle REDUCTOR

V.6 Résultats des simulations avec le modèle REDUCTOR modifié

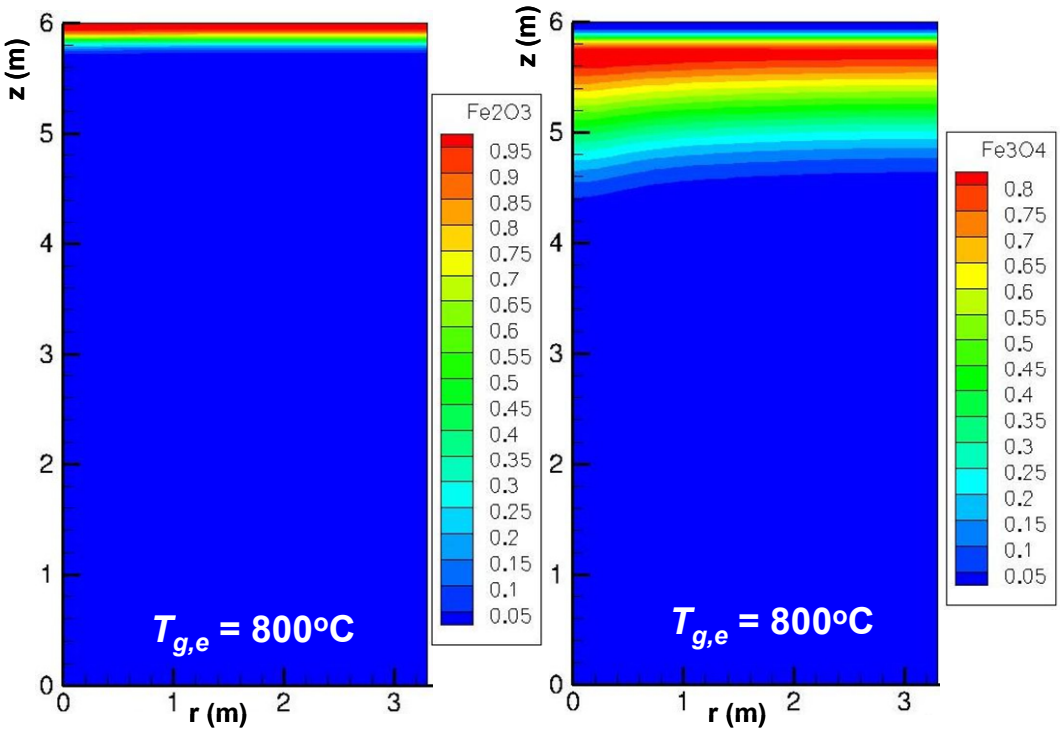
V.6.a Cas de référence

Dans le but de vérifier l'effet des changements effectués dans le modèle REDUCTOR par rapport à la version initialement développée par Wagner [1], on a tout d'abord simulé, avec le nouveau modèle, un four à cuve fonctionnant sous H_2 pur dans les conditions que Wagner a définies comme étant celles de « référence » (Tableau V-2). Cependant, on a pris les caractéristiques initiales des boulettes CVRD-DR (d_p = *0,014 m,* $\varepsilon_{ini,b}$ = *0,33,* $a_{sp,b}$ = *0,0604* m^2/g), puisque l'on a défini la nouvelle cinétique du modèle à partir d'essais avec ce minerai. On a utilisé un maillage **120 x 30** (points verticaux i_n x points horizontaux j_n), avec un facteur α = *0,95*. Les Figures V-6 à V-9 montrent les résultats obtenus, présentés sous forme de cartes colorées d'isovaleurs.

La Figure V-6 montre l'évolution des titres massiques des espèces solides (Fe_2O_3, Fe_3O_4, Fe_xO, Fe) à l'intérieur du four et on note que, par rapport aux résultats obtenus par Wagner (Figure 70 de [4]), la transformation d'hématite en fer à l'intérieur de la cuve est plus lente. Le nouveau modèle cinétique, qui a été validé par les essais de thermogravimétrie, est plus adapté aux boulettes industrielles et ralentit la conversion des boulettes du type CVRD-DR dans les conditions de référence. Cet effet était attendu, puisque l'on a vu que la cinétique initiale de REDUCTOR surestimait la vitesse globale de la réaction (Figure IV-23, chapitre IV).

En revanche, comme Wagner, on observe une conversion très rapide de l'hématite en magnétite, suivie d'une transformation un peu plus lente de la magnétite en wüstite et d'une conversion nettement plus étalée de la wüstite en fer. La réduction en fer est cependant pratiquement totale au bout de 3,5 m de descente dans le réacteur.

Enfin, autre différence par rapport aux résultats de Wagner, on observe que les profils des concentrations ne sont pas parfaitement plats et que des gradients radiaux apparaissent. Les transformations sont plus lentes près de l'axe de la cuve où les températures, la pression et la vitesse du gaz sont plus faibles (Figures V-7 et V-8).



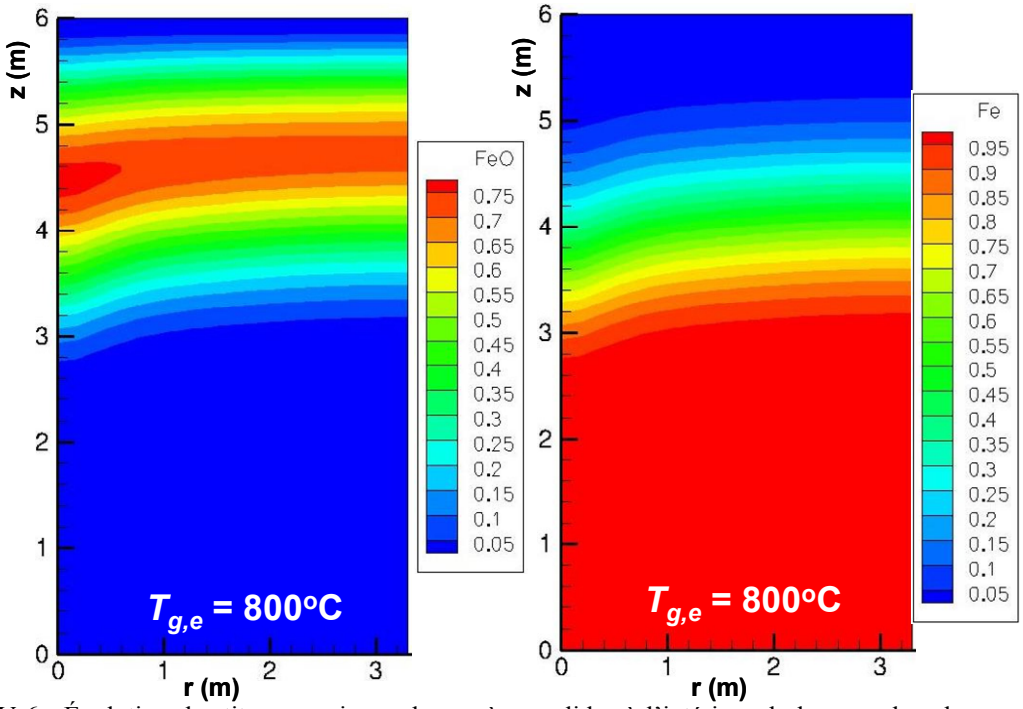


Figure V-6 **:** Évolution des titres massiques des espèces solides à l'intérieur de la cuve dans les conditions de référence, avec des boulettes du type CVRD-DR (d_p = *0,014 m,* $\varepsilon_{ini,b}$ = *0,33,* $a_{sp,b}$ = *0,0604* m^2/g).

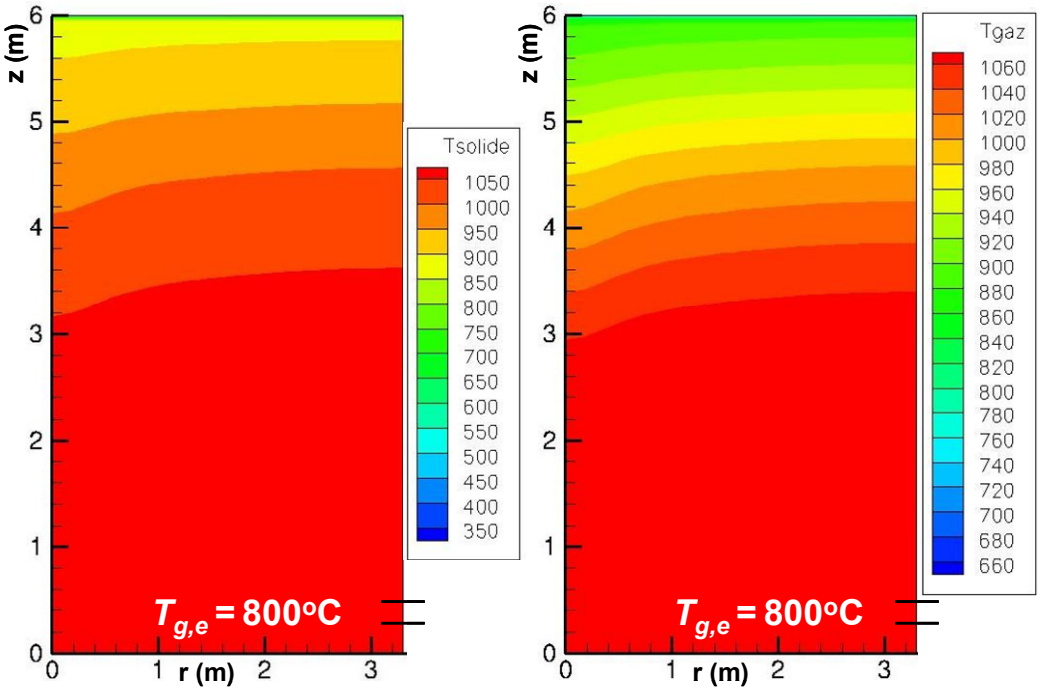


Figure V-7 **:** Évolution de la température du solide et du gaz (en K) à l'intérieur de la cuve dans les conditions de référence, avec des boulettes du type CVRD-DR (d_p = *0,014 m,* $\varepsilon_{ini,b}$ = *0,33,* $a_{sp,b}$ = *0,0604* m^2/g).

Malgré la présence de gradients radiaux près de l'axe du four, le débit gazeux de 3,8 fois la stœchiométrie apporte une énergie suffisante pour chauffer le réacteur et sa charge et compenser les effets endothermiques et exothermiques des réactions sur les boulettes, et pour assurer la transformation complète de l'hématite en fer en bas de la cuve, où le solide sort avec une composition et une température pratiquement uniformes. En revanche, cet apport calorifique ne suffit pas pour éliminer les gradients radiaux des températures, surtout près de l'axe du four. Pour cette raison, le gaz et le solide ne sont à la même température que dans les 2 derniers mètres du réacteur (Figure V-7).

Les profils de la pression et de la vitesse du gaz (Figures V-8) à l'intérieur de la cuve ne sont pas très différentes de ceux obtenus par Wagner [1]. Le gaz qui entre principalement par une couronne située dans la paroi latérale, en bas du four, doit être injecté dans cette région à une pression d'environ 1,16 atm pour sortir en haut, au niveau de l'alimentation du solide, à 1 atm. La Figure V-8 montre bien les effets bidimensionnels provoqués par cette entrée latérale sur la pression et la vitesse du gaz. Ces effets se traduisent par les forts gradients radiaux au niveau de l'entrée latérale du gaz. Cependant, à des hauteurs entre 3 et 6 m, les profils de pressions deviennent plats et la composante radiale de la vitesse disparaît pour laisser place à un flux gazeux uniquement vertical, caractéristique des lits de particules.

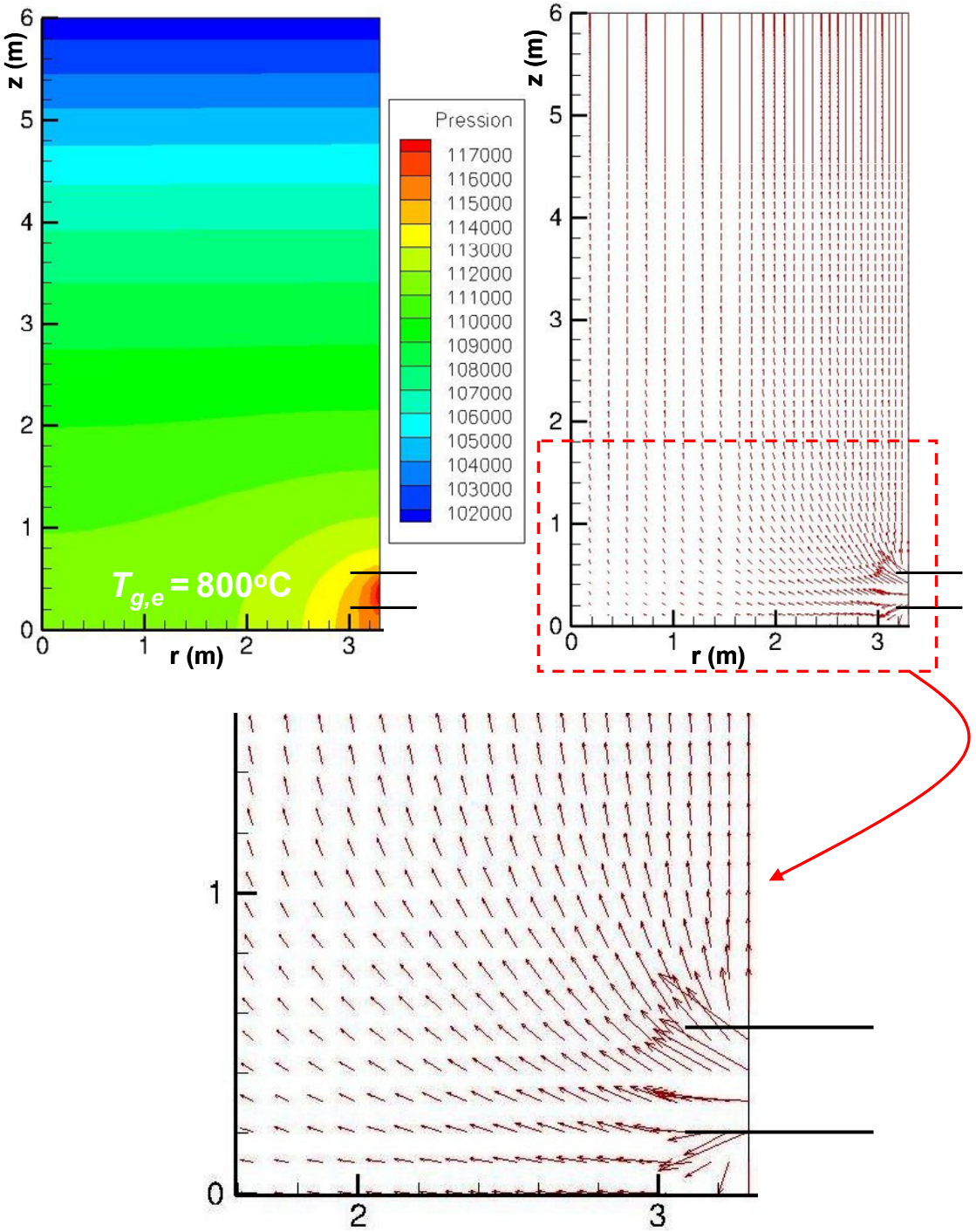


Figure V-8 **:** Évolution de la pression (en Pa) (**gauche**) et des vecteurs vitesse du gaz (**droite**) à l'intérieur de la cuve dans les conditions de référence, avec des boulettes du type CVRD-DR (d_p = *0,014 m,* $\varepsilon_{ini,b}$ = *0,33,* $a_{sp,b}$ = *0,0604* m^2/g).

Comme dans le cas des titres massiques des espèces solides, des températures et de la pression, les effets de l'entrée latérale du gaz sont aussi visibles sur les profils des titres molaires en H_2 et en H_2O dans le gaz, à l'intérieur du four (Figure V-9). Néanmoins, partout dans la cuve, le pourcentage d'H_2 est suffisant pour assurer que la réduction soit thermodynamiquement favorable. À 800°C, la quantité maximale d'eau qui bloquerait la réduction de la wüstite est d'environ 34 % (Figure I-6 - gauche, chapitre I), ce qui n'arrive jamais dans le cas présent où la valeur maximale de x_{H_2O} ne dépasse pas 0,28, en haut du réacteur.

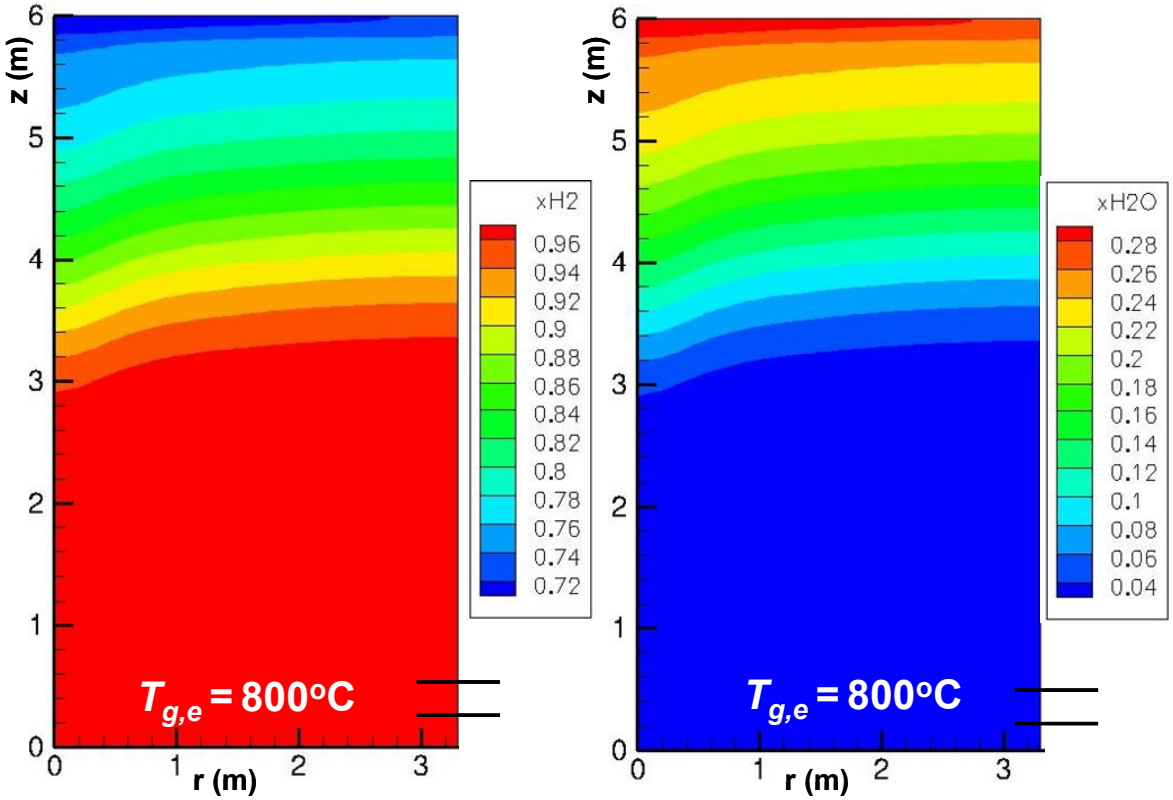


Figure V-9 **:** Évolution des titres molaires en H_2 (**gauche**) et en H_2O (**droite**) dans le gaz à l'intérieur de la cuve dans les conditions de référence, avec des boulettes du type CVRD-DR (d_p = *0,014 m*, $\varepsilon_{ini,b}$ = *0,33*, $a_{sp,b}$ = *0,0604* m^2/g).

La Figure V-10 ci-dessous montre le profil de la température du solide en fonction de la hauteur *z* à l'intérieur de la cuve, sur l'axe de symétrie (*r = 0 m*), à *r = 1,65 m* et à la paroi latérale (*r = 3,3 m*). On retrouve la présence du gradient radial montré sur la Figure V-7 précédente, avec des températures plus faibles sur l'axe. Cependant, les écarts de températures ne sont pas très importants et ne dépassent pas les 30°C entre l'axe et la paroi.

V.6.b Variation des paramètres du procédé

V.6.b-1 Température

Un paramètre très intéressant à étudier dans un premier temps est la température de l'alimentation gazeuse dans le four. Wagner a trouvé que 800°C était la température optimale du gaz à l'entrée du four. Ce résultat découlait de son modèle cinétique, déduit des essais de réduction avec les petits cubes d'hématite. Une forte hypothèse de ce modèle consistait à considérer le frittage de la phase fer à des températures supérieures à 800°C. Pour cette raison, injecter le gaz à des températures supérieures à 800°C signifiait, outre l'incrément du coût

énergétique, un ralentissement de la cinétique, puisque les réactions se déroulaient à des températures plus élevées que 800°C presque partout dans le réacteur.

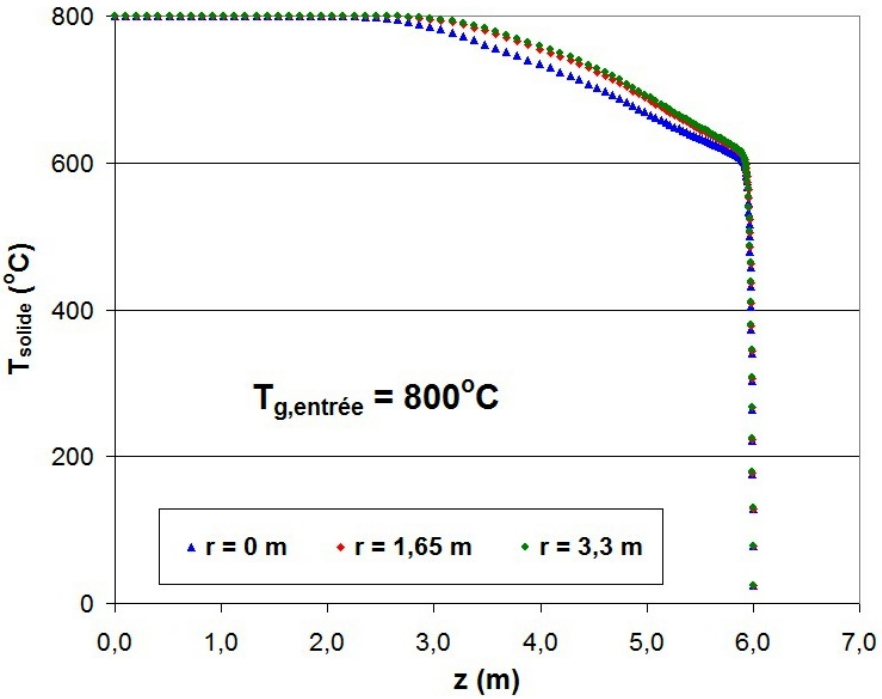


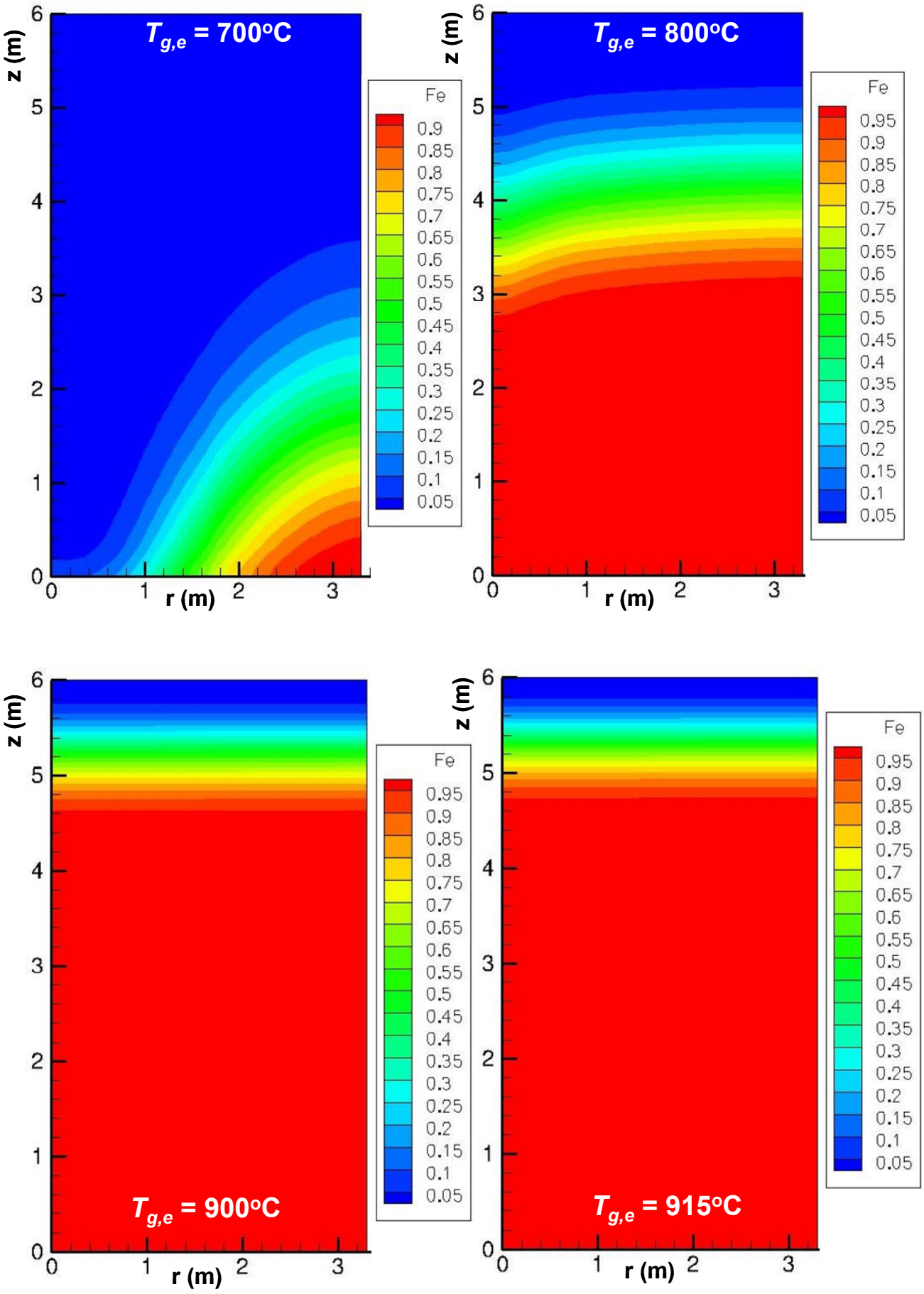
Figure V-10 **:** Variation de la température du solide avec l'hauteur du four, à différentes positions radiales (r = 0 m, r = 1,65 m et r = 3,3 m. Conditions de référence, avec des boulettes du type CVRD-DR (d_p *= 0,014 m,* $\varepsilon_{ini,b}$ *= 0,33,* $a_{sp,b}$ *= 0,0604* m^2/g).

Cependant, nous avons vu que dans le cas des boulettes entières ce ralentissement à haute température n'était pas observé. Il intervient vers 950ºC mais, au-délà de 1000ºC, la vitesse globale de la réduction augmente à nouveau de manière notable.

La Figure V-11 montre l'effet de la température de l'alimentation gazeuse sur l'évolution du titre massique du fer à l'intérieur du réacteur. Ces cartes d'isovaleurs ont été obtenues à partir de simulations avec le modèle REDUCTOR modifié. Globalement, on observe que plus la température de la réaction est élevée, plus tôt s'achève la transformation. Pour un gaz entrant à 700°C, la réaction n'est pas complète au bas d'un réacteur de 6 m de haut. Le solide sort en bas du four avec une teneur moyenne en fer de 0,74, le reste étant constitué des oxydes précédents. Des forts gradients radiaux apparaissent au niveau de l'entrée latérale du gaz. À 800ºC, comme discuté précédemment, le solide sort complètement converti en fer. Néanmoins, on aperçoit des gradients radiaux près de l'axe de la cuve. À des températures plus élevées (900°C à 1100°C), la transformation est très rapide et les profils de w_{Fe} sont plutôt plats. Dans ces cas, l'effet bidimensionnel de l'alimentation latérale n'est pas observé et la réaction s'achève dans les 3 premiers mètres, quand $T_{g,E} = 900^oC$, et dans les 2 premiers dans le cas où $T_{g,E} = 1100^oC$.

La comparaison des cartes à 900, 915 et 950ºC montre une transformation un peu plus lente à 950ºC ; nous y reviendrons.

Les cartes des températures à 900 et à 1100ºC (Figure V-12) montrent également des profils radiaux plats, contrairement à ce qui était observé à 800ºC. On note que les échanges thermiques entre gaz et solides sont très bons car, hormis dans les premiers centimètres sous l'alimentation en solide, les deux phases sont à la même température, malgré le fait que les effets exo et endothermiques des réactions soient attribués exclusivement au solide.


$T_{g,e}$ = 700°C
$T_{g,e}$ = 800°C
$T_{g,e}$ = 900°C
$T_{g,e}$ = 915°C
z (m)
r (m)
Fe
0.95
0.9
0.85
0.8
0.75
0.7
0.65
0.6
0.55
0.5
0.45
0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05

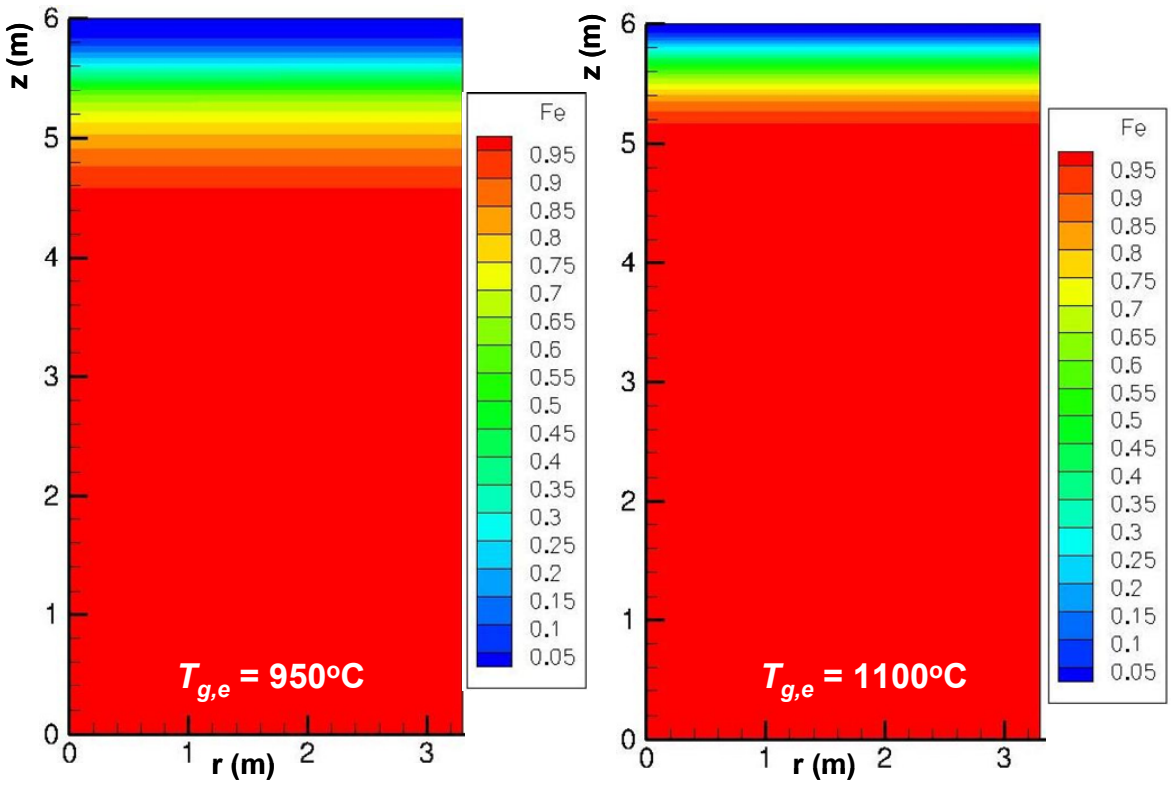
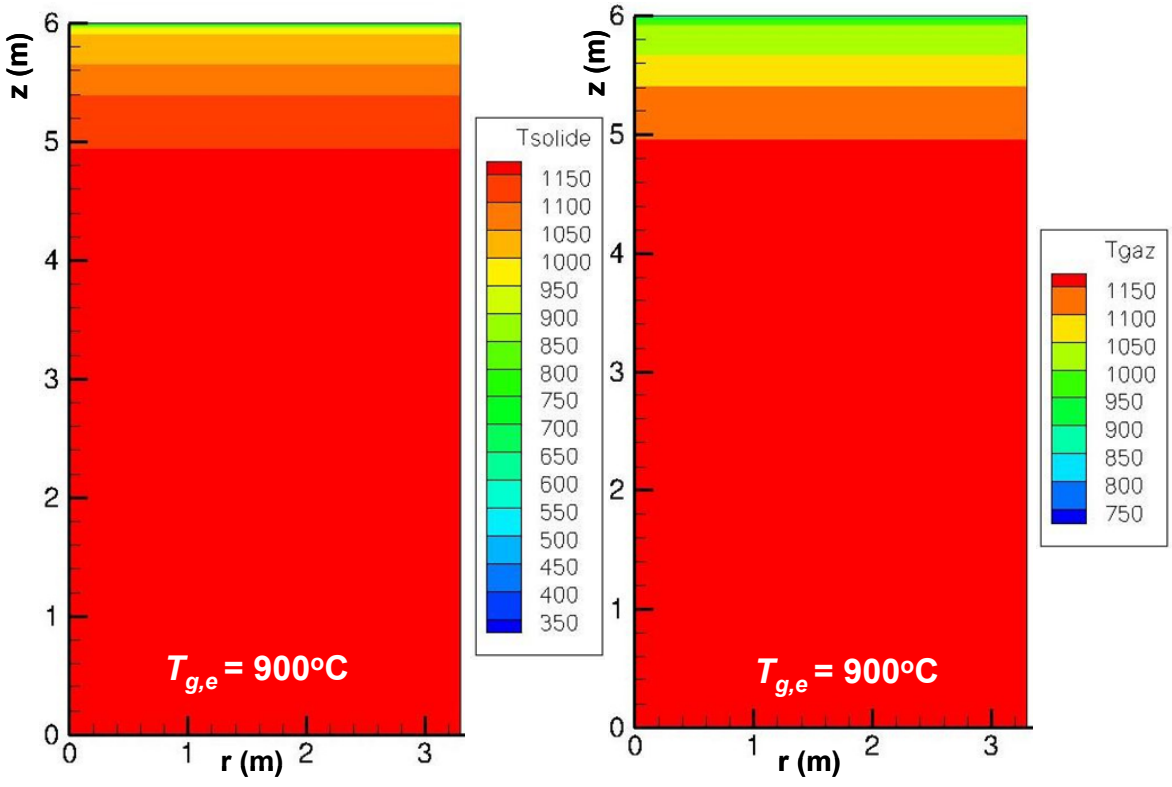


Figure V-11 : Évolution du titre massique du fer à l'intérieur de la cuve pour différentes températures d'alimentation du gaz. Boulettes du type CVRD-DR (d_p = 0,014 m, $\varepsilon_{ini,b}$ = 0,33, $a_{sp,b}$ = 0,0604 m^2/g). Les autres conditions sont les mêmes que dans le cas de référence.



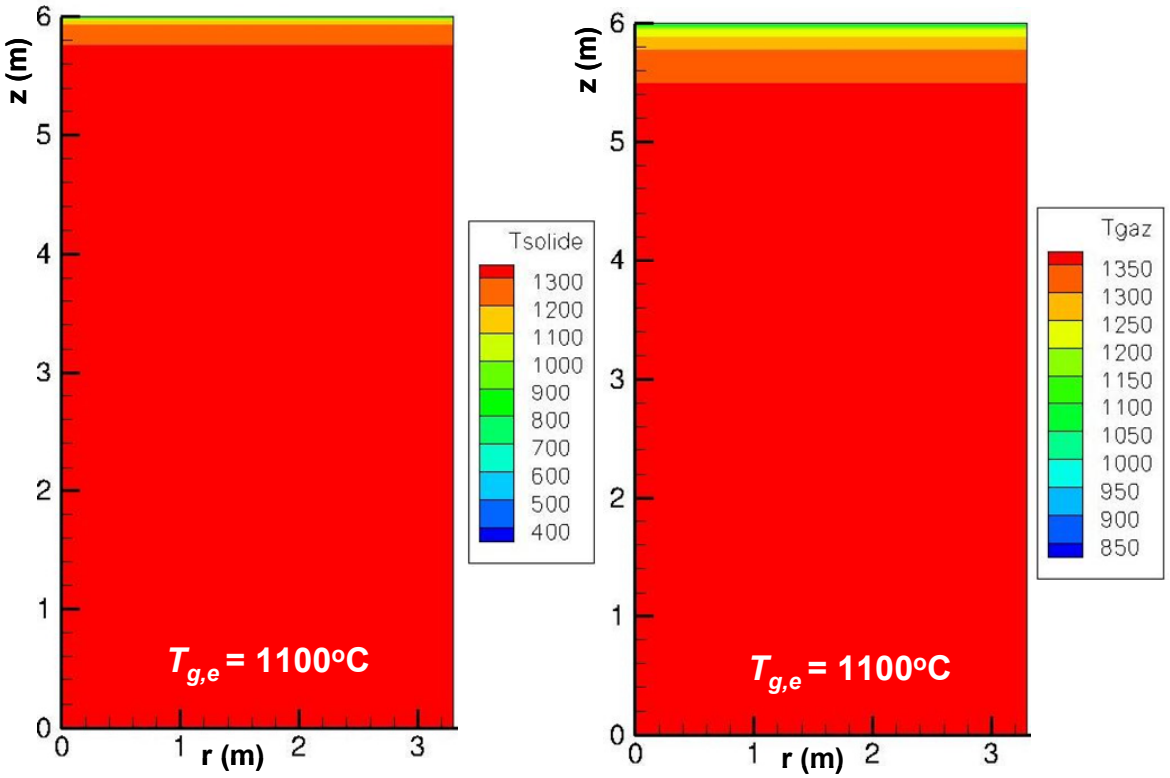


Figure V-12 : Évolution de la température du gaz et du solide (en K), à l'intérieur de la cuve pour $T_{g,E} = 900^oC$ (**en haut**) et $T_{g,E} = 1100^oC$ (**en bas**). Boulettes du type CVRD-DR ($d_p = 0{,}014\ m$, $\varepsilon_{ini,b} = 0{,}33$, $a_{sp,b} = 0{,}0604\ m^2/g$). Les autres conditions sont les mêmes du cas de référence.

La Figure V-13 montre la variation du titre massique en fer dans le solide en fonction de la position axiale *z*, au centre de la cuve ($r = 0\ m$), pour les cas d'un mélange gazeux alimenté à 900°C, 915°C et 950°C. Ces courbes signalent un ralentissement de la transformation quand $w_{Fe} \geq 0{,}6$ dans le cas du gaz alimenté à 950°C et reflètent le comportement observé dans les essais de thermogravimétrie avec les boulettes entières (chapitre II). Comme discuté précédemment, ce ralentissement est provoqué par l'apparition du Fe-γ, à la place du Fe-α, à des températures supérieures à 912°C. Le Fe-γ étant plus dense, la diffusion en phase solide des ions O^{2-} à travers le Fe-γ devient plus difficile. Pourtant, dans le cas du gaz injecté à 915°C, cet effet n'est pas observé, même si, à cette température, le Fe-γ est la forme stable du fer. La Figure V-14 montre les profils de la température du solide et du titre massique en fer dans le lit en fonction de la position axiale *z*, au centre de la cuve ($r = 0\ m$). Ces courbes correspondent aux cas d'une alimentation gazeuse alimentée à 915°C (Figure V-14 - haut) et à 950°C (Figure V-14 - bas). On note, dans les courbes de gauche ($T_{g,E} = 915°C$), que le solide atteint une température supérieure à 912°C (formation du Fe-γ), quand il est pratiquement réduit ($X = 95$ %), tandis que dans les courbes de droite ($T_{g,E} = 950°C$), les derniers 16 % de la transformation se font à des températures supérieures à 912°C, ce qui a un effet important sur la conversion globale et peut être observé quand on compare les cartes d'isovaleurs de w_{Fe} pour $T_{g,E} = 915°C$ et $T_{g,E} = 950°C$ (Figure V-11).

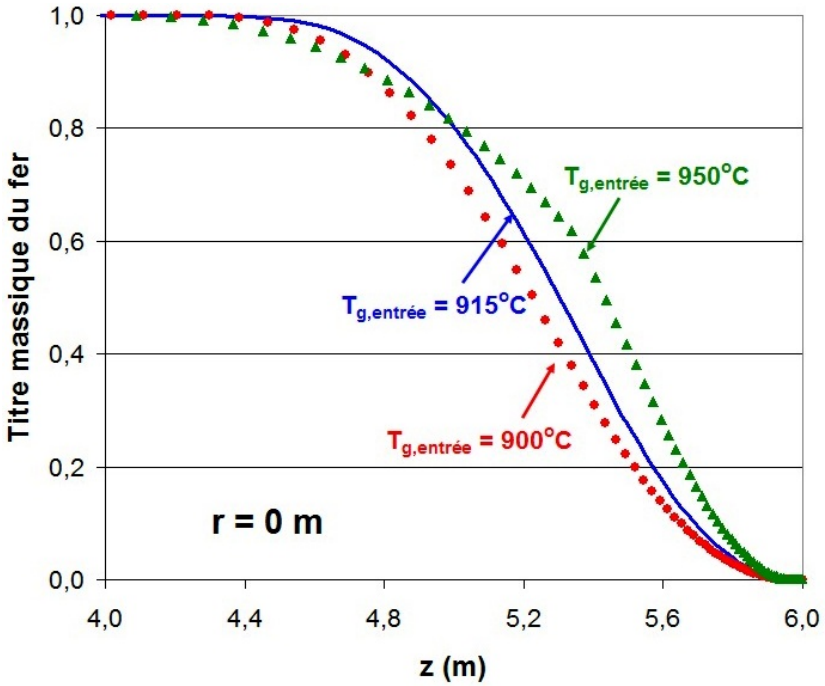


Figure V-13 : Variation du titre massique en fer dans le solide en fonction de la position axiale *z*, au centre de la cuve (*r = 0 m*), pour les cas d'un mélange gazeux alimenté à 900°C, 915°C et 950°C. Boulettes du type CVRD-DR (d_p = *0,014 m,* $\varepsilon_{ini,b}$ = *0,33,* $a_{sp,b}$ = *0,0604* m^2/g). Les autres conditions sont les mêmes que dans le cas de référence.

Globalement, on peut donc conclure, qu'hormis entre 915 et 950°C, une augmentation de la température d'injection du gaz accélère significativement la réduction. D'un point de vue uniquement cinétique, il semble donc préférable de réaliser la transformation à des températures les plus élevées possibles. Cependant, d'autres facteurs que la cinétique interviennent. Le premier est le phénomène de collage, susceptible de gêner l'écoulement du lit. D'après la bibliographie et les essais expérimentaux décrits précédemment pour mesurer la force de collage dans différentes conditions expérimentales (chapitre III), plus la température est élevée, plus forte est l'adhésion entre les boulettes. Ce phénomène a été observé lors de réductions à des températures supérieures à 900°C (travaux de Pinto, section III.3.b, chapitre III) ou à 1000°C (travaux de Snowdon, section III.3.d, chapitre III). Les avantages de travailler avec un gaz réducteur plus chaud dans le procédé MIDREX ont été signalées par Farhadi et coll. [11]. Ils ont rapporté que les hautes températures favorisent la cinétique et la thermodynamique de la réduction, contribuent à une meilleure stabilisation du procédé, augmentent le degré de métallisation du fer final et l'efficacité du reformeur. Ils ont aussi signalé le collage comme le principal inconvénient des températures élevées. Néanmoins, le revêtement des boulettes avec des oxydes comme CaO, MgO, Al_2O_3 et SiO_2, qui sont aussi présents dans la gangue des boulettes, réduit significativement le collage et permet à certains fours du procédé MIDREX de fonctionner à des températures proches de 985°C [11].

Le dernier facteur à prendre en compte est la consommation énergétique globale du procédé et son coût économique. Faire fonctionner un four à cuve à 1000 ou à 1100ºC suppose de chauffer le gaz à ces températures, soit en brûlant une partie de l'H_2 à cet effet, soit par un apport d'énergie externe, par exemple, électrique (*cf.* les travaux du SP4 « Hydrogen » d'ULCOS [6]). Le léger gain de productivité que l'on peut obtenir grâce à la cinétique quand on passe de 900 à 1000ºC par exemple, n'est sans doute pas suffisant pour compenser la dépense énergétique correspondante. Une étude économique serait nécessaire pour trancher.

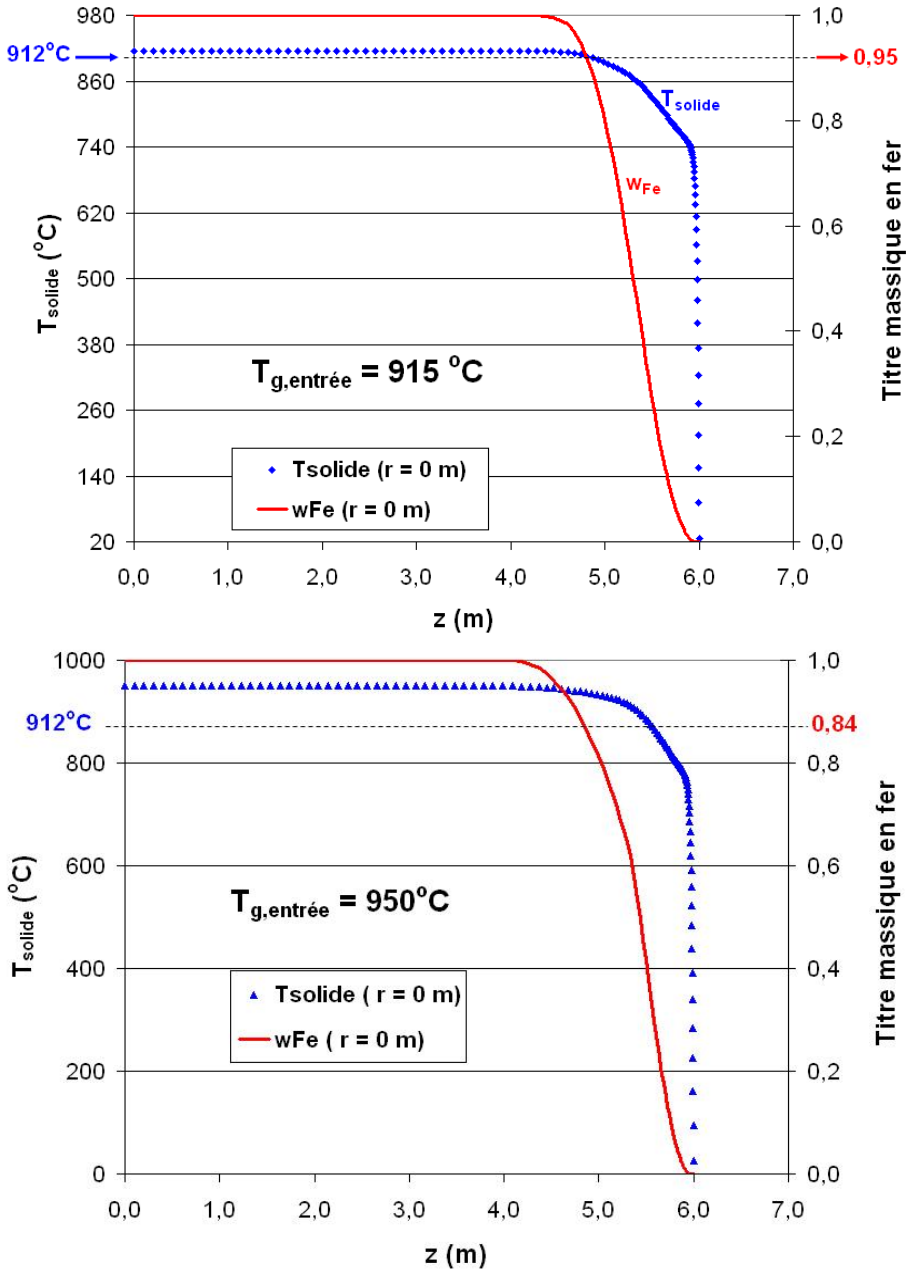


Figure V-14 : Variation du titre massique en fer et de la température du solide en fonction de la position axiale *z*, au centre de la cuve (*r = 0 m*), pour les cas d'un mélange gazeux alimenté à 915°C et 950°C. Boulettes du type CVRD-DR (d_p = *0,014 m*, $\varepsilon_{ini,b}$ = *0,33*, $a_{sp,b}$ = *0,0604* m^2/g). Les autres conditions sont les mêmes que dans le cas de référence.

Compte-tenu de ce qui précède, il semble plus recommandable de préconiser un fonctionnement d'un four de réduction directe sous H_2 pur à des températures comprises entre 800 et 900ºC. Nous avons retenu ces deux valeurs comme références pour l'étude des autres paramètres opératoires.

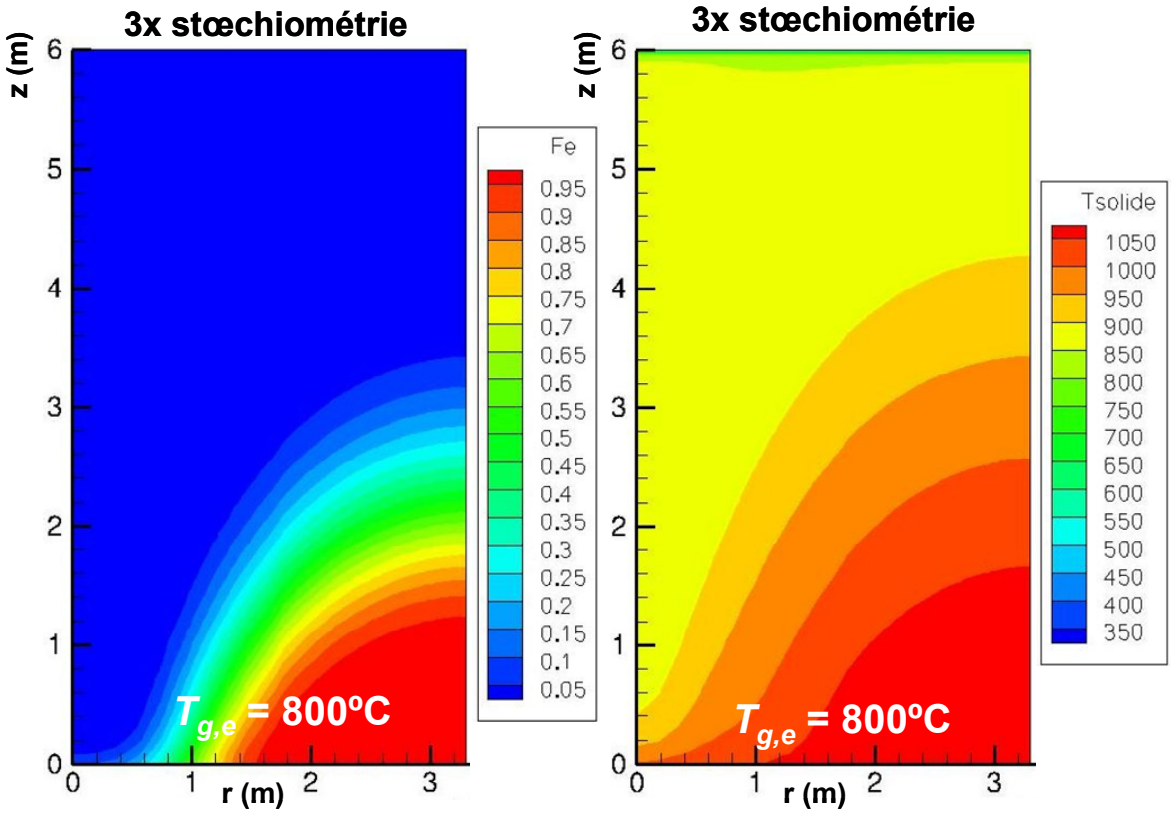
V.6.b-2 Débit de l'alimentation gazeuse

Dans la pratique industrielle, il est toujours intéressant de diminuer le débit gazeux injecté dans le four pour baisser le coût énergétique du procédé, à condition cependant que ce débit soit suffisant pour conserver une température homogène à l'intérieur du réacteur et une conversion satisfaisante en sortie. On a donc étudié l'effet du débit gazeux quand le gaz est injecté dans la cuve à 800°C et 900°C.

La Figure V-15 montre l'évolution du titre massique en fer et de la température du solide à l'intérieur du four, quand le gaz est injecté à 800°C, avec un débit égal à 3 et 4,3 fois le débit stœchiométrique (pour 3,8 fois dans le cas de référence), les autres conditions étant inchangées.

Les résultats montrent que, pour un débit de gaz 3 fois supérieur au débit stœchiométrique, le solide ne réagit pas complètement dans un réacteur de 6 m de haut ; on obtient un produit très hétérogène à la sortie inférieure du four. Le titre en fer moyen du solide final est d'environ 90 %. La conversion n'est proche de 1 que dans la région de l'alimentation latérale, où le gaz est plus chaud. La carte de température montre que ce débit de gaz n'est pas suffisant pour chauffer uniformement le four. Inversement, pour un débit 4,3 fois la stœchiométrie, la transformation s'achève dans les 4 premiers mètres du réacteur, avec des profils de concentration et de température plutôt plats, qui n'étaient pas observés quand avec le débit gazeux de référence de 3,8 fois la stœchiométrie (Figures V-6 et V-7), où la transformation avait bien lieu, mais avec des gradients radiaux notables.

L'influence du débit du gaz dans le cas où il est injecté à 900°C dans la cuve est montrée sur la Figure V-16. Un débit de 3,5 fois la stœchiométrie est suffisant pour assurer l'apport calorifique au solide. Les profils sont plats et le solide sort en bas du four avec une température homogène et complètement converti en fer métallique. On voit donc que par rapport au cas de référence, on arrive à des résultats très similaires (Figures V-11 et V-12), avec un débit de gaz plus faible. En plus, la Figure V-16 montre qu'un débit encore plus faible (3 fois la stœchiométrie) n'est pas suffisant pour chauffer le lit de façon homogène et le solide obtenu n'est pas totalement converti, surtout près de l'axe de symétrie, où les vitesses du gaz deviennent trop faibles.



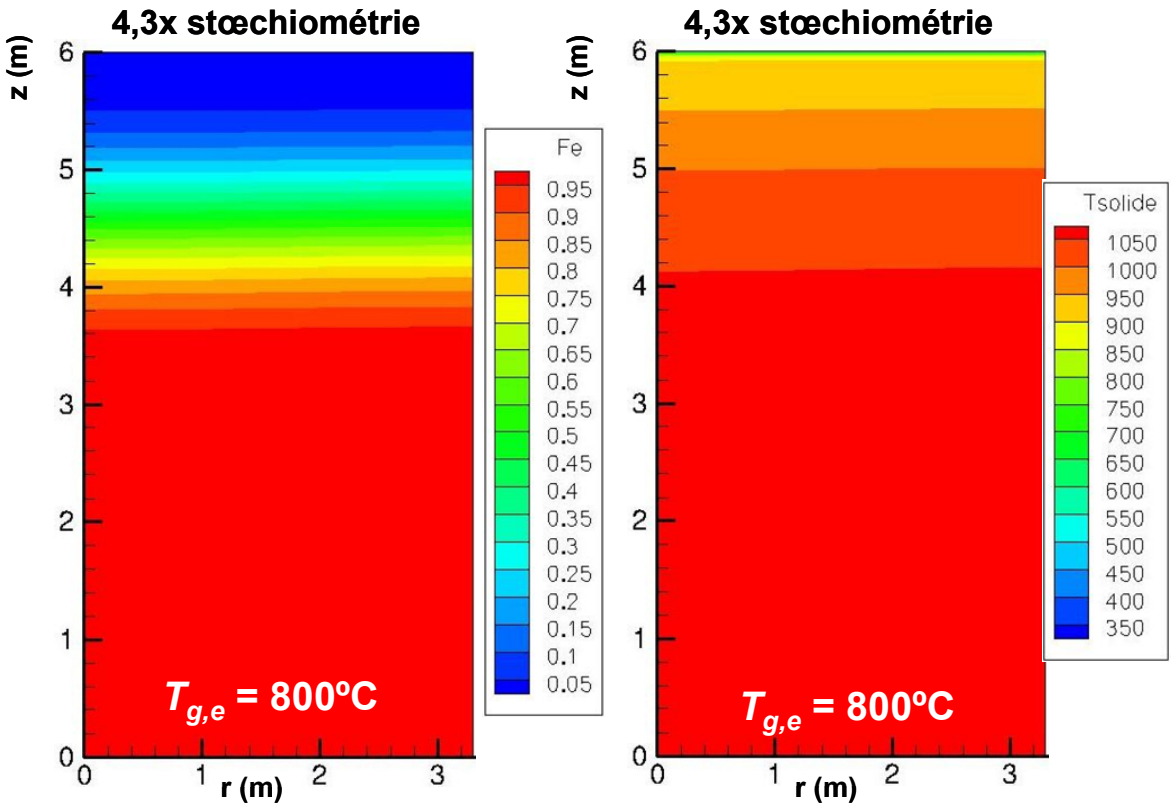
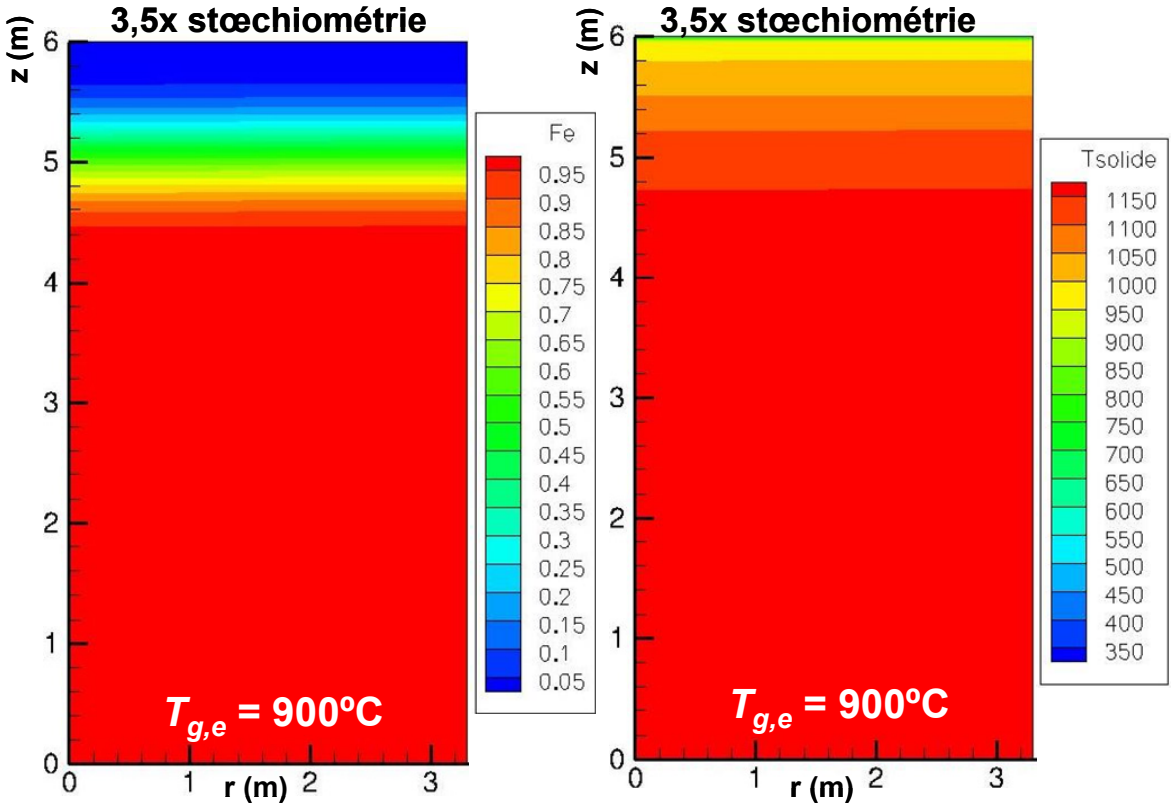


Figure V-15 : Évolution du titre massique en fer (**gauche**) et de la température du solide (en K) (**droite**), à l'intérieur de la cuve, pour un débit total d'alimentation gazeuse égal à 3x et 4,3x la stœchiométrie, injecté à 800°C. Boulettes du type CVRD-DR (d_p = *0,014 m*, $\varepsilon_{ini,b}$ = *0,33*, $a_{sp,b}$ = *0,0604* m^2/g). Les autres conditions sont les mêmes que dans le cas de référence.



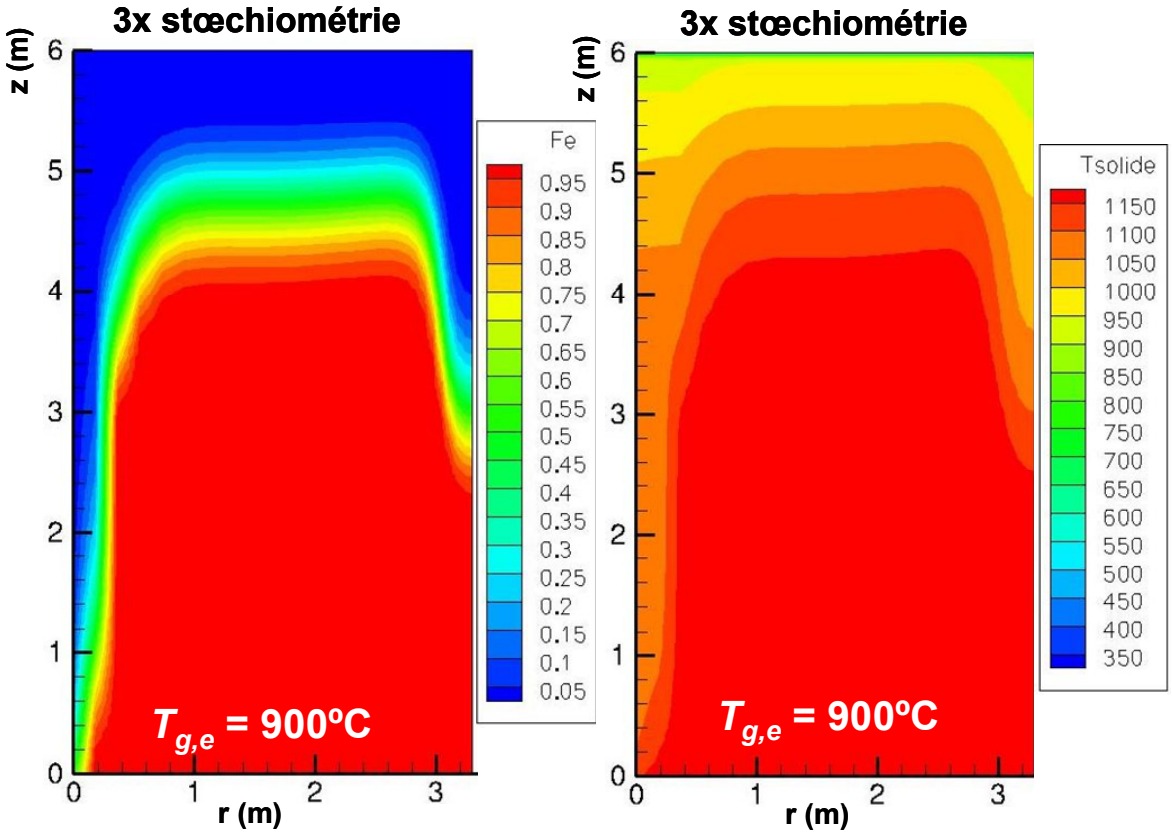


Figure V-16 : Évolution du titre massique en fer (**gauche**) et de la température du solide (en K) (**droite**), à l'intérieur de la cuve, pour un débit total d'alimentation gazeuse égal à 3,5x et 3x la stœchiométrie, injecté à 900°C. Boulettes du type CVRD-DR (d_p = *0,014 m*, $\varepsilon_{ini,b}$ = *0,33*, $a_{sp,b}$ = *0,0604* m^2/g). Les autres conditions sont les mêmes que dans le cas de référence.

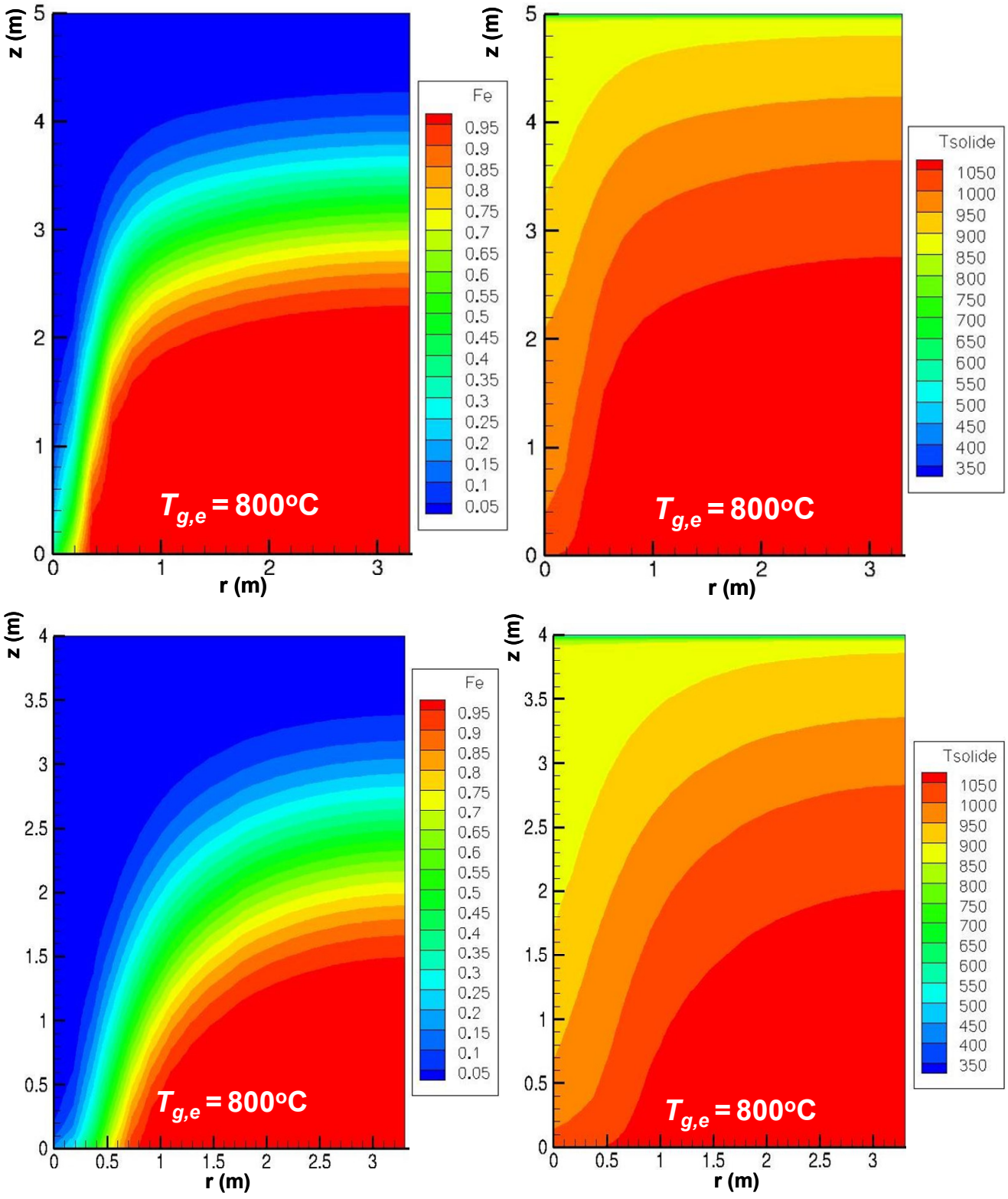
V.6.b-3 Taille du réacteur

Puisque la réduction du minerai de fer par H_2 est plus rapide que par le mélange H_2/CO utilisé actuellement dans les procédés de réduction directe, on pourrait envisager de construire des réacteurs plus compacts, ce qui signifierait une économie sur l'investissement initial pour la construction de l'équipement. Les fours à cuve industriels des procédés MIDREX actuels ont une taille d'environ 9 m d'hauteur pour 3,3 m de rayon. Dans les Figures 11 à 18, on a vu que, dans le cas où le gaz est alimenté à des températures supérieures à 800°C et en gardant les autres conditions de référence déterminées par Wagner [1], un réacteur de 6 m de haut et 3,3 m de rayon s'avère suffisant pour une conversion complète du solide chargé. On a fait varier la taille du four, dans le cas d'une alimentation gazeuse injectée à 800 et à 900°C, pour tester la faisabilité d'utiliser des réacteurs encore plus compacts.

Dans le cas du gaz entrant à 800°C, on a simulé la réduction de la charge solide dans des cuves de 5 et de 4 m de haut (toujours avec un rayon de 3,3 m), ainsi qu'une autre de 5 m de haut, ayant 2 m de rayon. Les résultats sont montrés Figure 17. On note que dans tous ces cas, le volume du réacteur n'est pas suffisant pour assurer la conversion du solide. La transformation n'est complète que proche de l'alimentation gazeuse et, au-delà, les conversions sont très faibles. C'est le cas de la zone près de l'axe de symétrie, où les conversions sont inférieures à 65 %.

Pour le gaz alimenté à 900°C, on arrive à convertir complètement une charge solide de boulettes de minerai dans un réacteur d'hauteur 4 m et rayon 3,3 m (Figure 18). En revanche, les résultats des simulations montrent qu'un four encore plus petit et compact présentent des

forts gradients radiaux et produit un solide partiellement convertit et très hétérogène au niveau de la température et composition à la sortie du réacteur. C'est le cas d'une cuve plus petite, d'hauteur 3 m et rayon 3,3 m, ou plus compacte, ayant 4 m de haut et 2 m de rayon (Figure 18).



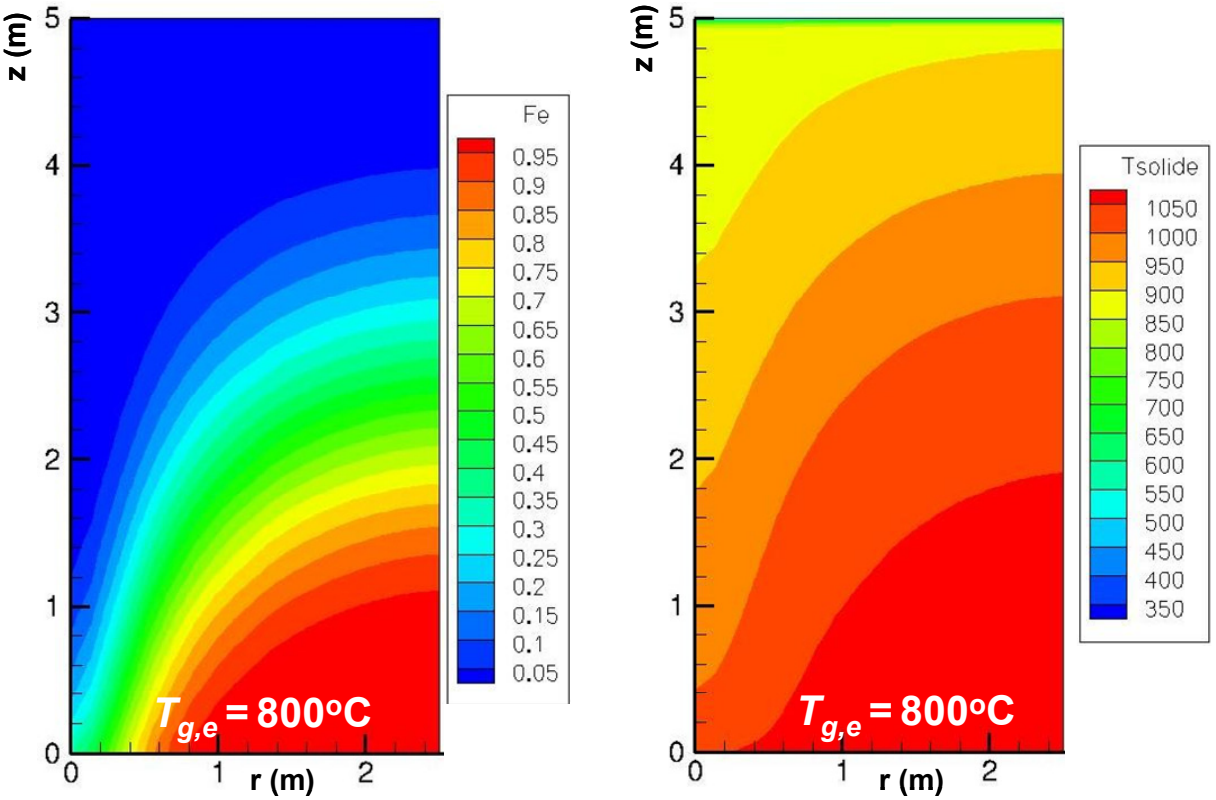
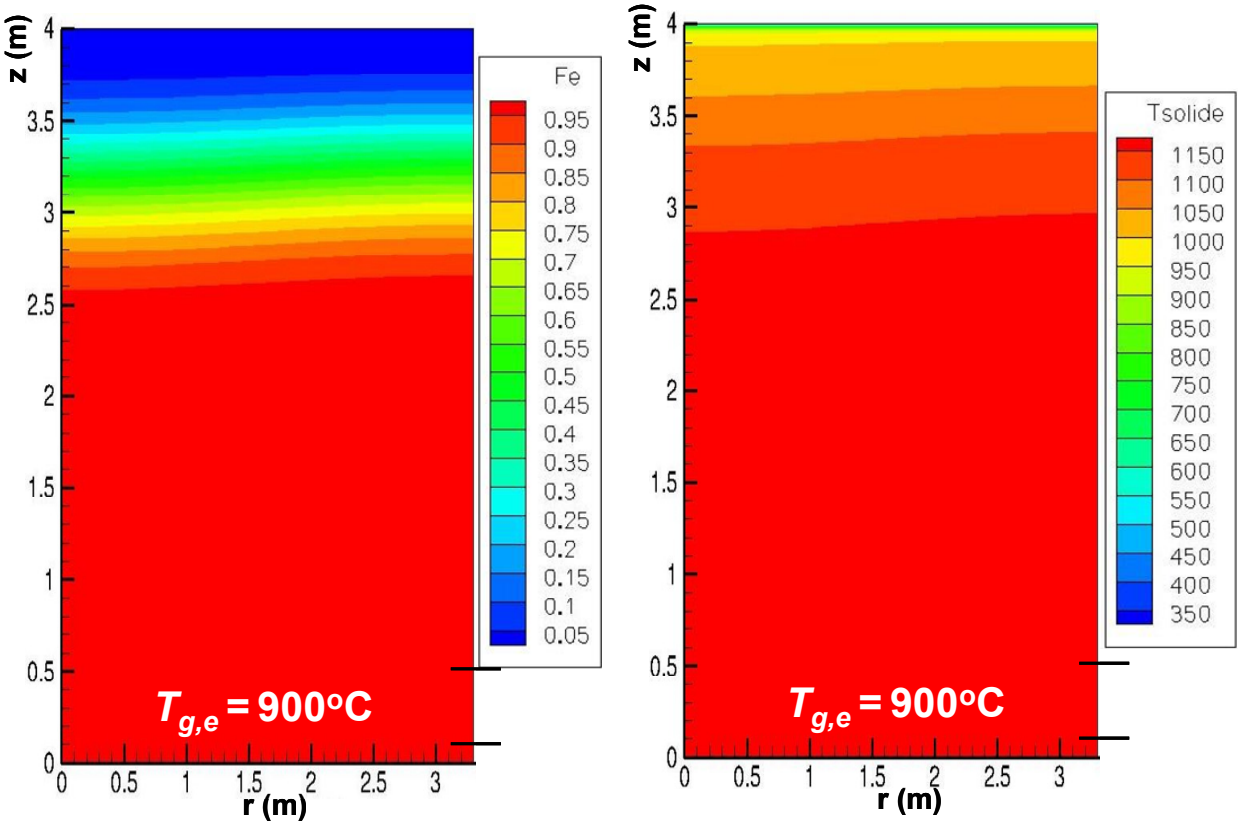


Figure V-17 **:** Évolution du titre massique en fer (gauche) et de la température du solide (en K) (droite), à l'intérieur de la cuve, pour des réacteurs de différentes tailles, dans le cas d'une alimentation gazeuse injectée à 800°C dans le four. Boulettes du type CVRD-DR (d_p = *0,014 m,* $\varepsilon_{ini,b}$ = *0,33,* $a_{sp,b}$ = *0,0604* m^2/g). Les autres conditions sont les mêmes du cas de référence.



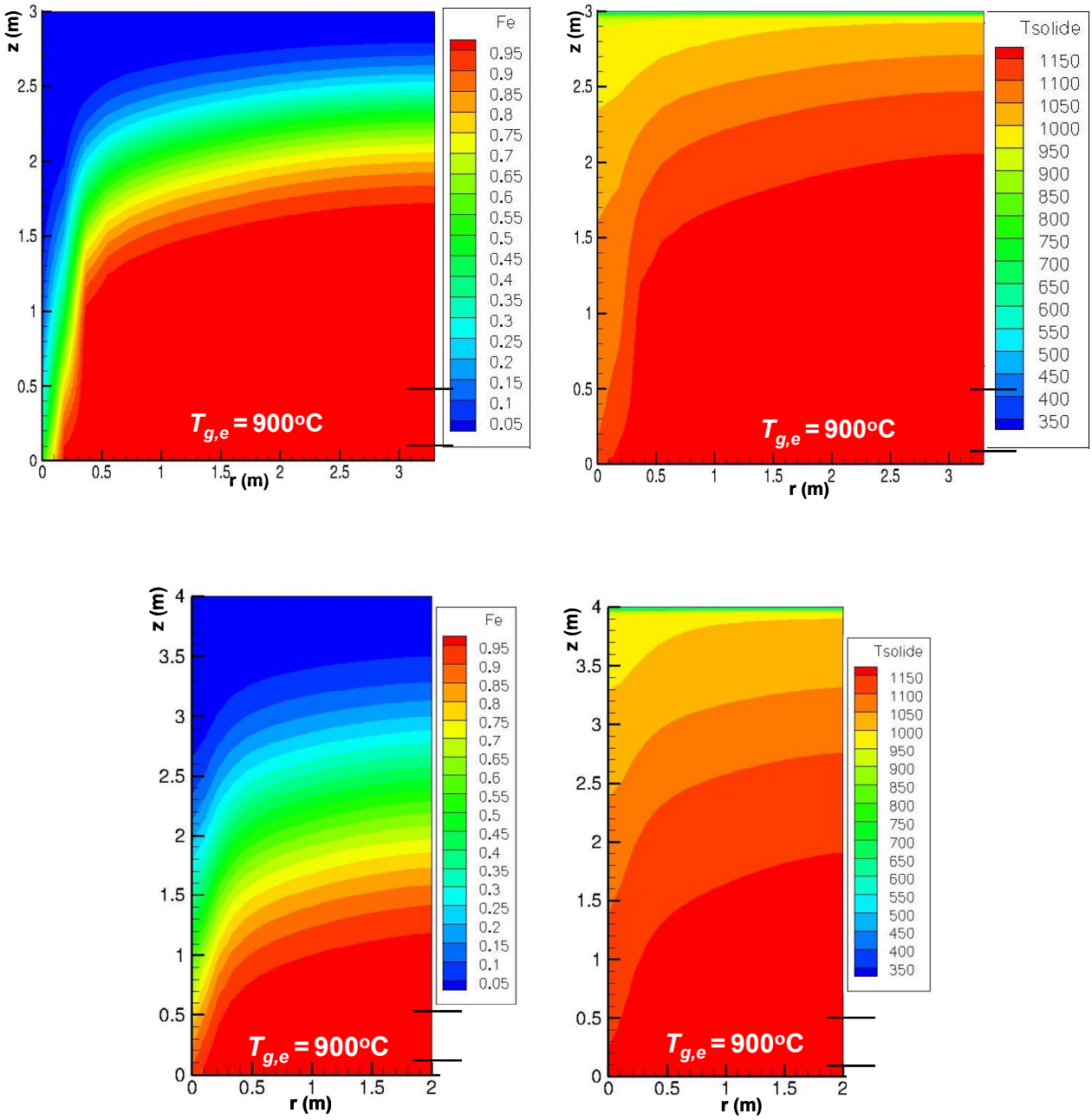


Figure V-18 **:** Évolution du titre massique en fer (**gauche**) et de la température du solide (en K) (**droite**), à l'intérieur de la cuve, pour des réacteurs de différentes tailles, dans le cas d'une alimentation gazeuse injectée à 900°C dans le four. Boulettes du type CVRD-DR (d_p = *0,014 m*, $\varepsilon_{ini,b}$ = *0,33*, $a_{sp,b}$ = *0,0604* m^2/g). Les autres conditions sont les mêmes du cas de référence.

V.6.b-4 Résultats des bilans globaux

Avec les modifications réalisées dans le modèle REDUCTOR, les bilans globaux massiques du solide et du gaz (totaux et par espèces) bouclent à 10^{-4} % et les valeurs calculées théoriquement (Annexe A.VIII) sont confirmées. Le processus de convergence a été rendu plus efficace et, par conséquent, le temps de calcul a diminué d'environ 48 heures à environ 14 heures. Tous les calculs ont été menés sur un cluster de PC (16 processeurs AMD Opteron Dual Core) sous Linux. En pratique, le code n'étant pas parallélisé, un seul processeur est en charge d'un seul calcul à la fois.

Malgré tout, les bilans thermiques ne bouclent encore qu'imparfaitement. Les températures de sortie du gaz calculées par le nouveau modèle REDUCTOR sont cependant beaucoup plus proches de la valeur théorique (Annexe A.VIII) qu'elles ne l'étaient avec la version antérieure du code. Le Tableau V-5 indique les températures du gaz à la sortie du four ($T_{gaz,S}$), attendues théoriquement et calculées par le modèle, ainsi que la différence entre ces valeurs. L'erreur varie entre 4 et 20 % et est plus élevée dans les cas des températures $T_{gaz,E}$ plus faibles. Il est possible que le raffinement du maillage en haut du four ne soit pas encore suffisant pour décrire avec précision les forts gradients thermiques observés dans cette région. Entre les premières et les deuxièmes cellules en haut de la cuve ($i = 1$ et $i = 2$), la température du solide varie significativement, de 25°C en $i = 1$ ($z = H$) à environ 90°C en $i = 2$, dans le cas de $T_{gaz,E}$ = 800°C, sur une hauteur très petite (environ 1,7 mm avec le maillage utilisé : 120 x 30). Des maillages plus fins augmenteraient significativement le temps de calcul. Une autre source d'erreur possible pourrait être les interpolations de certains paramètres thermiques (c_p, H_f), pour obtenir les valeurs aux surfaces des volumes de contrôle.

Tableau V-5 **:** Températures de sortie du gaz ($T_{gaz,S}$), en haut de la cuve, pour différentes températures d'entrée du gaz ($T_{gaz,E}$): calcul théorique et calcul fait par le modèle REDUCTOR

	Théorique	**REDUCTOR**	
$T_{gaz,E}$ (°C)	**$T_{gaz,S}$ (°C)**	**$T_{gaz,S}$ (°C)**	**$\Delta T_{gaz,S}$ (°C)**
800	310	376	66
900	384	442	58
950	424	472	48
1000	464	503	39
1100	544	566	22

V.7 Conclusions

Le modèle REDUCTOR, initialement conçu par Wagner [1] et que nous avons cherché à améliorer dans le cadre du présent travail, est destiné à prédire la performance d'un four à cuve fonctionnant sous H_2 pur, réacteur qui n'existe pas à l'heure actuelle. Il s'agit d'un modèle en régime permanent et coordonnées cylindriques, qui calcule en tous points les principales variables du procédé (températures, compositions et vitesses du solide et du gaz, vitesses des réactions, degré de réduction, etc.). Il décrit donc l'écoulement du solide et du gaz à l'intérieur du four à cuve, les transferts thermiques et de matière, et la cinétique des trois réactions de réduction ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0,95}O \rightarrow Fe$). Les bilans locaux de matière, énergie et quantité de mouvement sont résolus par la méthode des volumes finis. Le code est écrit en Fortran 90.

Par rapport au modèle de Wagner, nous avons fait un certain nombre de modifications. En premier lieu, nous avons incorporé au code le nouveau modèle cinétique présenté au Chapitre IV. Nous avons aussi raffiné le maillage, pour mieux décrire les forts gradients en haut de la cuve, et reformulé l'équation de la continuité pour déterminer les pressions et les vitesses à l'intérieur du four. Ces modifications ont amélioré la précision des bilans globaux, la convergence et ont diminué significativement les temps de calculs (de 48 à environ 6 heures).

Plusieurs simulations ont été réalisées afin d'étudier l'effet de certains paramètres sur la performance du réacteur et ont confirmé les principales observations de Wagner. Comme lui, on a observé que les deux premières réactions sont nettement plus rapides que la réduction de la wüstite en fer. De plus, la réduction par H_2 étant rapide, il est possible d'envisager des réacteurs plus compacts que ceux utilisés actuellement dans les fours à cuve industriels.

Cependant, avec le nouveau modèle cinétique, des effets bidimensionnels (essentiellement des gradients radiaux au centre) ont été observés à des températures d'alimentation du gaz inférieures ou égales à 800 °C. On a vu aussi qu'une augmentation de la température d'injection du gaz accélère significativement la réduction et permet de diminuer la hauteur requise pour achever la réduction, sauf entre 900 et 950 °C, où la transformation Fe-α à Fe-γ ralentit la fin de la réduction, ce qui décale vers le bas la fin de la conversion à 950 °C par rapport à son niveau à 900 °C.

Compte tenu du possible phénomène de collage au-dessus de 900 °C et du coût énergétique associé au chauffage du gaz pour faire fonctionner le four à très haute température, nous préconisons une température opératoire autour de 900 °C.

VI. Conclusions générales et perspectives

Mis sur pieds pour améliorer le caractère durable de la production d'acier, le programme européen ULCOS (« Ultra low CO_2 steelmaking ») a, dans sa première phase (2004 – 2010), conçu et évalué des procédés sidérurgiques tout à fait innovants fondés sur des technologies de rupture, avec l'objectif d'une réduction d'au moins 50% des émissions de CO_2 des usines sidérurgiques par rapport au niveau actuel standard d'émission (1850 kg de CO_2/t d'acier produite). Parmi les procédés étudiés, la filière de fabrication d'acier fondée sur une réduction directe par l'hydrogène suivie d'une fusion au four électrique montre des performances prometteuses en termes d'émission de CO_2 si l'hydrogène est produit par l'électrolyse de l'eau avec de l'électricité d'origine nucléaire ou hydraulique. Quoique le prix actuel de l'hydrogène ne soit pas suffisamment compétitif pour assurer le développement immédiat de cette filière, l'intérêt industriel de ce procédé deviendrait réel si ce gaz voyait son prix diminuer au cours des prochaines décennies, ce qui pourrait, selon certaines études, être le cas avec le développement à moyen-terme d'une économie basée sur l'hydrogène. Cette perspective a motivé ULCOS, en partenariat avec notre groupe de recherche, à anticiper des études de faisabilité de l'utilisation d'H_2 comme agent réducteur à la place de CO dans un four à cuve de réduction directe.

Dans le cadre du projet ULCOS, la réduction des minerais de fer par hydrogène pur a déjà été le sujet de deux travaux de recherche dans notre laboratoire (Devisme, en 2005 [3], et Wagner, en 2008 [1]). Dans une étude préliminaire, Devisme [3] a étudié la réduction d'échantillons synthétiques d'oxyde de fer en poudre par H_2 par thermogravimétrie et a suivi l'évolution chimique et les changements morphologiques au cours de la réduction en utilisant la spectroscopie Mössbauer et la microscopie électronique à balayage. Par la suite, Wagner, dans son travail de thèse, a développé un modèle mathématique bidimensionnel, appelé REDUCTOR, pour simuler un four à cuve du type MIDREX fonctionnant sous H_2 pur. Le but était d'évaluer la faisabilité de ce procédé et de déterminer ses conditions opératoires optimales grâce à une approche de modélisation mathématique. Les lois cinétiques introduites dans le modèle ont été obtenues expérimentalement à partir d'essais de thermogravimétrie réalisés en employant des petits cubes d'hématite, taillés dans de boulettes industrielles. Wagner a donc supposé que les cubes et les boulettes d'hématite avaient le même comportement cinétique et, en prenant seulement en compte les différences de taille et de forme, il a extrapolé la cinétique obtenue expérimentalement pour décrire la réduction de boulettes industrielles d'hématite.

Puisque dans un four à cuve industriel le minerai de fer est généralement alimenté en haut du réacteur sous forme des boulettes, nous nous sommes donc intéressés, dans ce présent travail, à la validation de l'extrapolation de la cinétique qui a été faite dans le modèle REDUCTOR et à l'étude détaillée des mécanismes limitants du régime cinétique dans le cas de la réduction de boulettes industrielles par H_2 pur. Nous avons aussi examiné dans notre étude, le phénomène de collage des particules, qui gêne l'écoulement de la charge solide et doit impérativement être pris en compte lors du choix des conditions opératoires d'un four à cuve.

En première partie de ce travail, nous avons analysé la bibliographie consacrée à la réduction des oxydes de fer par H_2 à l'état solide, et en particulier aux mécanismes de la cinétique de la réaction, ainsi qu'à la microstructure du produit final. La morphologie du fer formé est ainsi fortement liée aux conditions expérimentales (composition du gaz, température de réduction et composition, taille, morphologie, porosité et surface spécifique du

minerai de départ). St. John et coll. [34-36] ont proposé plusieurs mécanismes de formation de ces différentes morphologies du fer (fer dense, poreux ou fibreux) qui apparaissent selon l'étape limitante de la transformation (réaction chimique, diffusion gazeuse, diffusion surfacique et volumique d'ions). Turkdogan et coll. [23], [30] et [31]), dans leur travail sur la cinétique de réduction des oxydes de fer par H_2 pur, ont définit trois régimes cinétiques de base (chimique, diffusionnel et mixte) pour la réduction des oxydes de fer, l'apparition de l'un ou l'autre type des régimes étant liée à la température de réduction et à la taille de la particule. La température de réduction a une forte influence sur la forme de recristallisation du fer et donc sur la cinétique de la transformation globale. Le fait que l'augmentation de la température entraîne une densification du fer final et un grossissement des pores intergranulaires semble faire l'unanimité. En général, la réaction accélère quand la température augmente. Néanmoins, des cas de ralentissements ont été signalés par plusieurs auteurs en fin de réaction, à des températures comprises entre 600 - 700ºC et 800 - 950 °C. L'occurrence de ces ralentissements varie beaucoup selon la taille et le minerai de l'échantillon de départ, et selon les auteurs.

Sur le plan expérimental, notre démarche a été similaire à celle de Wagner. Nous avons réalisé des essais de thermogravimétrie et des caractérisations d'échantillons partiellement et complètement réduits pour mieux comprendre la cinétique de réduction, pour en préciser les étapes, les paramètres cinétiques et l'évolution morphologique des solides. Néanmoins, notre éventail de conditions expérimentales a été beaucoup plus large (différentes types et tailles de boulettes, plus hautes températures) et nous avons utilisé des boulettes industrielles entières au lieu de cubes.

Parmi les résultats nouveaux, on a constaté que les boulettes CVRD-DR et LKAB-KRPS présentaient pratiquement la même cinétique de réduction, les boulettes CVRD-BF étant quant à elles réduites moins vite et de manière moins reproductible. La réduction de ces boulettes par H_2 pur ou par un mélange H_2/CO riche en H_2 (ULCORED) se déroule à peu près à la même vitesse et est toujours plus rapide qu'avec CO pur. Nous avons aussi mis en évidence les interactions entre effets de la température et de la taille des particules et des grains, qui conduisent à des changements de régimes cinétiques. Parmi les résultats qui diffèrent de ceux de Wagner, on retiendra l'effet de la température. Avec les boulettes, une augmentation de la température accélère en général la réduction, sauf à 700 °C, en toute fin de réaction et, surtout, entre 900 et 950 °C, où la réaction ralentit en fin de réaction et est finalement globalement plus lente qu'aux températures inférieures et supérieures. Pour les cubes et les boulettes, la réaction ré-accélère significativement à des températures supérieures à 1000 °C, ce qui n'est pas en accord avec l'hypothèse de frittage de la phase fer à des températures supérieures à 850 °C proposé par Wagner. De plus, les images MEB ont montré que la couche de fer qui se forme autour des cristallites, lors de la réduction de la wüstite, était toujours dense et que le ralentissement observé par Wagner avec les cubes et confirmé par nos essais avec différents échantillons était plutôt provoqué par la transformation Fe-α à Fe-γ.

Ces résultats nous ont conduit à modifier le modèle cinétique de réduction d'une boulette unique initial, qui était basé sur les résultats expérimentaux correspondant aux cubes et qui, pour une boulette, surestimait la vitesse globale de la transformation.

Grâce aux nombreuses caractérisations expérimentales, nous avons pu estimer de manière plus précise certains paramètres physiques des boulettes déterminants pour la cinétique de transformation. En particulier, les essais de porosimétrie au mercure nous ont permis de calculer la diffusivité effective d'H_2 dans la boulette en fonction de la température, en tenant compte de l'évolution de la distribution de taille des pores intergranulaires. Le modèle cinétique demeure fondé sur l'approche des temps caractéristiques additifs, mais les

expressions cinétiques ont été revues pour correspondre à la nouvelle description. Citons notamment le calcul de la diffusion en phase solide à travers la couche de fer. Finalement, les paramètres cinétiques inconnus ont été déterminés en ajustant les courbes obtenues avec le modèle sur les courbes expérimentales. Nous avons montré que globalement, le nouveau modèle cinétique simule bien les expériences dans les cas des températures de réduction inférieures à 950 °C pour les deux types de boulettes, CVRD-DR et LKAB-KRPS, employées classiquement dans les procédés de réduction directe industriels. Il permet en outre d'évaluer les contributions respectives des différents processus qui contrôlent la cinétique globale. Ainsi, les réactions hématite → magnétite et magnétite → wüstite se déroulent, à toutes températures entre 800 et 1100 °C, en régime mixte, passant d'un contrôle par la réaction chimique à un contrôle par la diffusion intergranulaire quand la conversion progresse. Pour la réduction wüstite → fer, la réaction chimique n'est limitante qu'au début, le contrôle étant ensuite par la diffusion gazeuse intercristallites, sauf aux températures autour de 950 °C où intervient aussi de manière prépondérante la diffusion intracristallite. Aux hautes températures, on note cependant que les simulations sont moins satisfaisantes. L'allure des courbes expérimentales est plus linéaire que celle des courbes calculées, qui ralentissent trop en fin de réaction. Nous avons attribué cet effet, pour partie, à la formation systématique de grosses fissures (de l'ordre du millimètre) dans les boulettes de fer réduites à haute température, qui pourraient diminuer significativement les résistances diffusionnelles et qui n'ont pas été prises en compte dans le modèle.

Le nouveau modèle cinétique, plus précis et représentatif de la réduction de boulettes industrielles par H_2 pur, a été ensuite introduit dans le modèle REDUCTOR initial pour calculer localement la vitesse globale de réduction en tous points à l'intérieur d'un four à cuve de réduction directe. Ce modèle de réacteur décrit l'écoulement du solide et du gaz, les transferts thermiques et de matière, et la cinétique des trois réactions de réduction (Fe_2O_3 → Fe_3O_4 → $Fe_{0,95}O$ → Fe). Il s'agit d'un modèle en régime permanent, bidimensionnel, en géométrie cylindrique. Les équations sont résolues numériquement par la méthode des volumes finis. Le code est écrit en FORTRAN 90.

Outre l'introduction du nouveau modèle cinétique, d'autres modifications ont été réalisées dans le code REDUCTOR, notamment au niveau du maillage et de la formulation de l'équation de la continuité pour déterminer les champs de pressions et de vitesse dans le four. Ces modifications ont amélioré la précision des bilans globaux, la convergence et ont diminué significativement les temps de calculs (de 48 à environ 6 heures).

Après toutes ces modifications, nous avons réalisé une série de simulations pour évaluer l'influence de quelques paramètres sur la performance du procédé.

Comme Wagner, on a observé une conversion très rapide de l'hématite en magnétite, suivie d'une transformation un peu plus lente de la magnétite en wüstite et d'une conversion nettement plus étalée de la wüstite en fer. Le nouveau modèle cinétique, cependant, par rapport au modèle de Wagner, ralentit la conversion des boulettes. Par conséquent, des effets bidimensionnels (apparition de gradients radiaux, conversion plus faible au centre du réacteur) ont été observés à des températures d'alimentation du gaz inférieures ou égales à 800 °C, température considérée par Wagner comme étant l'optimale pour le procédé. A des températures supérieures à 800 °C, les profils radiaux des températures et des compositions du gaz et du solide deviennent plats, ce qui assure une conversion uniforme du solide en sortie. Celle-ci est totale après une hauteur de descente de 3 à 4 m dans un réacteur de 3,3 m de rayon. Une augmentation de la température d'injection du gaz accélère significativement la réduction, ce qui permet d'envisager un réacteur plus compact. L'exception est le cas d'une

alimentation gazeuse entre 900 et 950 °C, puisque dans cet intervalle, la transformation Fe-α à Fe-γ (vers 912 °C) ralentit la cinétique.

D'un point de vue uniquement cinétique, il est donc préférable de réaliser la transformation à des températures les plus élevées possibles. Cependant, deux autres facteurs doivent aussi être pris en compte : l'apparition du collage et le coût énergétique.

Le phénomène de collage des boulettes entre elles, susceptible de gêner l'écoulement du lit, a fait l'objet d'une étude expérimentale spécifique dans ce travail. Cette étude a consisté à mesurer les forces d'adhésion entre boulettes qui avaient collé lors de la réduction dans certaines conditions expérimentales, ainsi qu'à caractériser les surfaces « collées ». Malgré une grande dispersion des valeurs de la force de collage, on a pu vérifier expérimentalement que la température de réduction jouait un rôle beaucoup plus important que la durée de réduction. On peut considérer que le collage devient significatif à des températures supérieures à 900 °C. Du point de vue des mécanismes, on a montré que ni la présence de *whiskers*, ni l'apparition d'une phase liquide composée de gangue, ni le frittage ne semblaient être la cause du collage. Nous pensons que le collage a pour origine la jonction de cristallites de boulettes voisines en contact lors du développement de la couche de fer. Cette forme de recristallisation de la phase fer semble être activée par les hautes températures.

Le dernier facteur à prendre en compte pour le choix de la température de fonctionnement du four est la consommation énergétique globale du procédé et son coût économique. Il est assez probable que le coût représenté par un chauffage du gaz à plus haute température ne soit pas compensé par le gain de productivité associé à l'augmentation de la vitesse de réaction. Une étude économique serait nécessaire pour trancher. Compte-tenu de ce qui précède, nous préconiserions plutôt une température de 900 °C pour faire fonctionner un four de réduction directe sous hydrogène pur.

Perspectives

Les perspectives que je souhaiterais dégager à l'issue de ce travail sont de différentes natures.

Sur le plan du procédé, il semble clair que la réduction directe par l'hydrogène dans un four à cuve est un procédé viable. Outre l'absence d'émissions de CO_2 par un tel réacteur, un autre avantage est le design simplifié du procédé global par rapport aux MIDREX, HyL ou ULCORED. L'absence de CO et de CO_2, surtout lorsqu'on cherche à capturer ce dernier, rend les circuits gazeux bien plus simples. Au-delà du four à cuve, d'autres procédés mériteraient d'être étudiés, comme le four à chute envisagé par l'Université d'Utah [5]. Les tonnages peuvent être moindres, mais la possibilité d'utiliser directement des fines est tout à fait intéressante. Signalons aussi qu'un four à cuve sous H_2 pourrait vraisemblablement traiter du minerai calibré, sans boulettes.

Sur le plan de la compréhension des procédés physico-chimiques, nous espérons avoir contribué à clarifier certains aspects de la réduction des minerais de fer par l'hydrogène et du collage. Nous prévoyons de soumettre quelques publications sur le sujet à des revues. Mais cependant tout est loin d'être encore expliqué et, parmi les aspects à approfondir, je retiendrais la cinétique à haute température (1100 – 1200 °C) qu'il faudrait mieux expliquer et décrire, et le déroulement des débuts de la réaction wüstite→fer, dont une meilleure

connaissance éclairerait à la fois pour la cinétique et pour le collage. L'observation directe des processus au MEB environnemental sous H_2 à haute température apporterait beaucoup.

Enfin, concernant le modèle REDUCTOR, il faudrait naturellement pouvoir le valider. Ce modèle a été conçu pour être un puissant outil numérique pour déterminer, à partir de simulations, la faisabilité, les conditions opératoires optimales ainsi que les dimensions d'un four à cuve opéré avec H_2 pur. Puisque des réacteurs de réduction directe industriels fonctionnant sous H_2 pur n'existent pas à l'heure actuelle, il faut valider le modèle avec des données des fours à cuve industriels conventionnels, où le gaz introduit est un mélange composé de H_2/CO. Pour cette raison, il faudrait sélectionner dans la littérature ou déterminer à partir de nouveaux essais expérimentaux, des lois cinétiques de la réduction des boulettes de minerai par du CO ou par des mélanges CO/H_2. Une fois ces lois cinétiques précisées dans le modèle du four (l'introduction formelle ayant été réalisée), on pourrait comparer les résultats de REDUCTOR avec les données d'une usine de réduction directe réelle.

VII. Bibliographie

1. Wagner, D., *Etude expérimentale et modélisation de la réduction du minerai de fer par l'hydrogène.* PhD thesis INPL, Nancy, France, 2008. http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00280689/fr/.
2. GIEC, *Changements climatiques 2001.* Rapport de synthèse du GIEC (IPCC) - Genève, 2001.
3. Devisme, O., *Contribution à l'étude de la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène: mécanisme et cinétique de la réaction. Mémoire présenté en vue d'obtenir le diplôme d'ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers.* 2005.
4. Ranzani da Costa, A., Wagner, D., Patisson, F., Ablitzer, D., *Modelling a DR Shaft Operated with Pure Hydrogen using a Physical-chemical and CFD Approach.* Révue de Métallurgie, 2009. 10: p. 434-439.
5. Sohn, H.Y., *Suspension Hydrogen Reduction of Iron Oxide Concentrate.* US DoE report, DE-FC36-97ID13554, 2008. http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/929441-7IDUA4/.
6. Patisson, F., *Main conclusions of SP4 Hydrogen at the end of phase 1.* ULCOS internal report, February 2006.
7. Bleeker, M.F., Kersten, S.R.A., Veringa, H.J., *Pure hydrogen from pyrolisis oil using the steam-iron process.* Catalysis Today, 2007. 127: p. 278-290.
8. Burteaux, M., *Haut fourneau.* Techniques de l'ingénieur, 1991. M7 400: p. 1-29.
9. Astier, J., *Réduction directe.* Techniques de l'ingénieur, 2005. M7 580v2: p. 1-22.
10. Davis, C., G., McFarlin, J. F.,Pratt, H. R., *Direct-reduction technology and economics.* Ironmaking and Steelmaking, 1982. 9(3): p. 93 -129.
11. Farhadi, A., Tsvik, G., Hernandez, I., Braun, U., *DRI technology and process development at Mittal Steel Co.* 2007. www.aist.org.
12. *HyL-Energiron.* www.tenovagroup.com/technical_articles.php.
13. Feinman, J., *Kinetics of hydrogen reduction of iron ore in a batch-fluidized bed.* I&C Process Design and development, 1964. 3(3): p. 241-247.
14. Nuber, D., Eichberger, H., Rollinger, B., *Circored fine ore direct reduction – the future of modern electric steelmaking.* Stahl und Eisen, 2006. 126(3): p. 47-51.
15. Valipour, M.S., Saboohi, Y., *Numerical investigation of nonisothermal reduction of hematite with syngas: the pellet scale study.* Advanced Powder Technol., 2006. 17(3): p. 277-295.
16. Gaballah, I., Bert, P., Dufour, L.C., Gleitzer, C., *Kinetics of the reduction of wustite by hydrogen and carbon monoxide+hydrogen mixture. Observation of trichites.* Mém. Sci. Rev. Mét., 1972. 69(7-8): p. 523-530.
17. Mondal, K., Lorethova, H., Hippo, E., Wiltowski, T., Lalvani, S.B., *Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere - reaction controlled kinetics.* Fuel Processing Technology, 2004. 86: p. 33-47.
18. Bonalde, A., Henriquez, A., Manrique, M., *Kinetic analysis of the iron oxide reduction using hydrogen-carbon monoxide mixtures as reducing agent.* ISIJ International, 2005. 45(9): p. 155-1260.
19. Towhidi, N., Szekely, J., *Reduction kinetics of commercial low-silica hematite pellets with CO-H2 mixtures over temperatures range 600 – 1234°C.* Ironmaking and steelmaking, 1981. 6: p. 237-249.
20. Galant-Francois, M., *Étude cinétique de la réaction exothermique d'oxydation du sulfure de zinc.* PhD Thesis - INPL, Nancy, France, 1995.

21. Patisson, F., *Contribution à la modélisation des réactions et des réacteurs gaz-solide.* HDR - Nancy Université, France, 2005. http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00281476/fr/: p. 1-113.
22. Turkdogan, E.T., Vinters, J. V., *Gaseous Reduction of Iron Oxides – Part 1. Reduction of Hematite in Hydrogen.* Metallurgical Transactions B, 1971. 2(11): p. 3175-3188.
23. McKewan, W.M., *Steelmaking, The Chipman Conference.* Trans.TMS-AIME, 1960. 218: p. 2-6.
24. Quets, J.M., Wadsworth, M.E., Lewis, J.R., Trans.TMS-AIME, 1960. 218: p. 545-550.
25. Themelis, N.J., Gauvin, W.H., AICHE J, 1962. 8: p. 437-444.
26. Spitzer, R.H., Manning, F.S., Philbrook, W.O., *Mixed-control reaction kinetics in the gaseous reduction of hematite.* AIME Trans., 1966. 236(M): p. 726-742.
27. Olsson, R.G., McKewan, W.M., Trans.TMS-AIME, 1966. 236: p. 1518-1522.
28. Olsson, R.G., McKewan, W.M., Met. Trans., 1970. 1: p. 1507-1512.
29. Turkdogan, E.T., Olsson, R. G., Vinters, J. V., *Gaseous Reduction of Iron Oxides Part 2 - Pore Characteristics of Iron Reduced from Hematite in Hydrogen.* Metallurgical Transactions, 1971. 2(11): p. 3189-3196.
30. Turkdogan, E.T., Vinters, J. V., *Gaseous Reduction of Iron Oxides – Part 3 - Reduction-Oxidation of Porous and Dense Iron Oxides and Iron.* Metallurgical Transactions, 1972. 3(6): p. 1561-1574.
31. Moon, I.J., Rhee, C.H., *The reduction behavior of hematite compacts by H2 and H2-CO gas mixtures.* Proc of the 1997 TMS Annual Meeting, Orlando, FL, Minerals Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, 9-13 Feb 1997: p. 649-660.
32. Moukassi, M., Steinmetz, P., Dupre, B., Gleitzer, C., (1): p., *A Study of the Mechanism of Reduction With Hydrogen of Pure Wustite Single Crystals.* Metallurgical Transactions B, 1983. 1: p. 125-132.
33. St John, D.H., Hayes, P.C., *Microstructural features produced by the reduction of wüstite in H2/H2O gas mixtures.* Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 1982. 13B(1): p. 117-124.
34. St John, D.H., Matthew, S.P., Hayes, P.C., *Establishment of product morphology during the initial stages of wüstite reduction.* Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 1984. 15(4): p. 709-717.
35. St. John, D.H., Matthew, S.P., Hayes, P.C., *The breakdown of dense iron layers on wüstite in CO/CO2 and H2/H2O systems.* Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 1984. 15(4): p. 701-708.
36. Nicolle, R., Rist, A., *The mechanism of whisker growth in the reduction of wüstite.* Metallurgical Transactions B, 1979. 10B: p. 429-438.
37. Rao, Y.K., *Mechanism and the intrinsic rates of reduction of metallic oxides.* Metallurgical Transactions B, 1979. 10(2): p. 243-255.
38. Sasaki, Y., Bahgat, M., Iguchi, M., ISHII, K., *The preferable growth direction of iron nuclei on wüstite surface during reduction.* ISIJ International, 2005. 45(8): p. 1077-1083.
39. Bahgat, M., *Magnetite surface morphology during hematite reduction with CO/CO2 at 1073 K.* Materials Letters, 2007. 61: p. 339-342.
40. Feilmayr, C., Thurnhofer, A., Winter, F., Mali, H., Schenk, J., *Reduction behavior of hematite to magnetite under fluidized bed conditions.* ISIJ International, 2004. 44(7): p. 1125-1133.
41. Wagner, C., *Mechanism of the reduction of oxides and sulfides to metals.* Journal of Metals.Trans., 1952. 4: p. 214-216.

42. El Moujahid, S., Rist, A., *The nucleation of iron on dense wustite: a morphological Study.* Metallurgical Transactions B, 1988. 19B: p. 787-802.
43. Gudenau, H.W., Hirsch, M., Denecke, H., Degel, R., *Process technology problems during the direct reduction of fine iron ore in a fluidized-bed with hydrogen-rich gas.* Stahl und Eisen, 1997. 117(4): p. 91-99.
44. German, R., M., *Sintering.* Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001: p. 8640-8643.
45. Blendell, J.E., *Solid-state sintering.* Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001: p. 8745-8750.
46. Elmquist, S.A., Weber, P., Eichberger, H., *Résultats d'exploitation de l'usine Circored de pré-réduction de minerai fin à Trinidad.* Stahl und Eisen, 2002. 122: p. 59-64.
47. Nicolle, R., Rist, A., *The mechanism of whisker growth in the reduction of wüstite.* Metallurgical Transactions B, 1979. 10B(3): p. 429-438.
48. Wenzel, W., Gudenau, H.W., Ponthenkandath, M., Aufbereitungs. Technik, 1970. 8: p. 492-494.
49. Gudenau, H.W., Fang, J., Hirata, T., Gebel, U., *Fluidized bed reduction as the prestep of smelting reduction.* Process Metallurgy, 1989. 60(3, 4): p. 138-144.
50. Feinman, J., Smith, N.D., Muskat, D.A., *Effect of gas flow rate on the kinetics of reduction of iron oxide pellets with hydrogen.* I&EC Process Design and Development, 1965. 4(3): p. 270-274.
51. Pescott, E.R., *Kinetics of the gaseous direct reduction of iron ores in multi-component gas mixtures.* British Steel Internal Report, 1976.
52. Murry, G., *Transformations dans les aciers.* Techniques de l'ingénieur, 1998. M1 115: p. 1-49.
53. Perrot, P., Foct, J., *Gaz autres que l'hydrogène dans le fer et les aciers.* Techniques de l'ingénieur, 2003. MB3(M4275): p. 1-23.
54. Dussoubs, B., Jourde, J., Patisson, F., Houzelot, J. L., Ablitzer, D., *Modeling of a moving bed furnace for the production of uranium tetrafluoride. Part 1: formulation of the model.* Chemical Engineering Science, 2003. 58(12): p. 2617-2627.
55. Gransden, J.F., Sheasby, J. S., Bergougnou, M. A., *Defluidization of iron ore during reduction by hydrogen in a fluidized bed.* Chemical Engineering Progress, Symposium Series, 1970. 66(105): p. 208-14.
56. Basdag, A., Arol, A. I., *Coating of iron oxide pellets for direct reduction.* Scandinavian Journal of Metallurgy, 2002. 31: p. 229-233.
57. Hayashi, S., Iguchi Y., *Factors affecting the sticking of fine iron ores during fluidized bed reduction.* ISIJ International, 1992. 32(9): p. 962-971.
58. Langston, B., G., Stephens, F., M., Jr, J.Met., 1960. 12: p. 312.
59. Hayashi, S., Sawai, S., Iguchi Y., *Influence of coating oxide and sulfur pressure on sticking during fluidized bed reduction of iron ores.* ISIJ International, 1993. 33(10): p. 1078-1087.
60. www.lkab.com.
61. Fauvarque, J.F., *Les piles combustibles et leurs applications.* Ann. Chim. Sci. Mat, 2001. 26(4): p. 1-8.
62. Wong, P.L., M., Kim, M. J., Kim, H. S., Choi, C. H., *Sticking behaviour in direct reduction of iron ore.* Ironmaking and Steelmaking, 1999. 26(1): p. 53-57.
63. Gransden, J.F., Sheasby, J. S., *The sticking of iron ore during reduction by hydrogen in a fluidized bed.* Canadian Metallurgical Quarterly, 1974. 13(4): p. 649-657.
64. Mayer, F.X., *Process for reduction of iron ore in staged beds without bogging.* United States Patent, 1971. Appl. No 723.874: p. 1-8.

65. Bustnes, J.A., *Kinetic studies of the reduction of FeO and Fe3O4 by hydrogen.* Metallurgical and Materials Transactions B, 1997. 28B: p. 613-618.
66. Guillet, L., Eudier, M., Poupeau, P., *Réduction d'oxyde de fer par l'hydrogène pur.* Mémoires scientifiques revue de métallurgie, 1967. 7-8: p. 653-661.
67. Landler, P.F., Komarek, K.L., *Reduction of wüstite within the wüstite phase in H2/H20 mixture.* AIME Met. Soc. Trans., 1966. 236 (2): p. 138-149.
68. Sohn, H.Y., *The law of additive reaction times in fluid-solid reactions.* Metallurgical Transactions, 1978. 9B: p. 89-96.
69. Patisson, F., Dussoubs, B., Ablitzer, D., *Using Sohn's law of additive reaction times for modeling a multiparticle reactor. The case of the moving bed furnace converting uranium trioxide into tetrafluoride.* Advanced Processing of Metals and Materials, Sohn International Symposium, Proceedings, San Diego, CA, United States, 27-31 Aug. 06. http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00265646/fr/. p. 141-153.
70. El-Geassy, A.A., Nasr, M.I., *Influence of the original structure on the kinetics of hydrogen reduction of hematite compacts.* Trans. ISIJ, 1988. 28: p. 650-658.
71. Jonhson, M.F.L., Stewart, W.E., *Pore structure and gaseous diffusion in solid catalysis.* J. Catal., 1965. 4: p. 248-254.
72. Comiti, J., Renaud, M., *A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drop measurements: application to beds packed with parallelepipedal particles.* Chemical Engineering Science, 1989. 44(7): p. 1539-1545.
73. Swisher, J.H., Turkdogan, E. T., *Solubility, permeability and diffusivity of oxygen in solid iron.* AIME Met Soc Trans, 1967. 239(4): p. 426-431.
74. Culham, J.R., Yovanovich, M. M., Teerlstra, P., Wang, C. S., Refai-Ahmed, G., Tain, R.-M., *Simplified analytical models for forced convection heat transfer from cuboids of arbitrary shape.* Journal of Electronic Packaging, 2001. 123(3): p. 182-188.
75. Ranz, W.E., Marshall, W. R., *Evaporation from drops.* Chem. Eng. Prog, 1952. 48: p. 141-180.
76. Pluschkell, W., Yoshihoshi, H., *Growth of the iron phase on wüstite during reduction in hydrogen-water vapor mixtures.* Arch Eisenhuttenwesen, 1970. 41 (8): p. 715-721.
77. El Rahaiby, S.K., Rao, Y.K., *The kinetics of reduction of iron oxides at moderate temperature.* Metallurgical Transactions B, 1979. 10B: p. 257-269.
78. Hayes, P.C., *The kinetics of formation of H2O and CO2 during iron oxide reduction.* Metallurgical Transactions B, 1979. 10B: p. 211-217.
79. Tokuda, M., Yoshikoshi, Ohtani, M., *Kinetics of the reduction of Fe ore.* Transactions ISIJ, 1973. 13(5): p. 350-363.
80. El Geassy, A.A., Nasr, M.I., Hessien, M.M., *Effect of reducing gas on the volume change during reduction of iron oxide compact.* Transactions ISIJ, 1996. 36(6): p. 640-649.
81. Le Corre, C., *Application de la spectrométrie Mössbauer à l'étude de la structure de l'aggloméré lorrain et des mécanismes de sa réduction.* Thèse Nancy Université I, Décembre 1973.
82. Bahgat, M., Khedr, M.H., *Reduction kinetics, magnetic behavior and morphological changes during reduction of magnetite single crystal.* Materials Science and Engineering B, 2007. 138: p. 251-258.
83. Smith, N.D., McKewan, W.M., *Reduction kinetics for porous hematite pellets with mixtures of carbon monoxide and hydrogen.* Blast F., Coke O. and Raw M. Proc., 1962. 21: p. 3-13.
84. Tsay, Q.T., Ray, W.H., Szekely, J., *The modeling of hematite reduction with hydrogen plus carbon monoxide mixtures.* J. AICHE Journal, 1976. 22(6): p. 1064-1071.
85. MIDREX Technologies, I. www.midrex.com.

ANNEXE A.I – Transformation en phase solide avec variation de porosité

En général, la transformation d'un solide B en un solide Q ($b\mathrm{B_{(s)}} \rightarrow q\mathrm{Q_{(s)}}$) entraîne une variation de volume de la matière dense ($V_{sol,B}$) due à la différence entre les volumes molaires de B ($v_{m,B}$) et de Q ($v_{m,Q}$). Selon le rapport entre ces volumes molaires, on observe des variations dans la porosité ou dans la taille d'une particule de solide B de départ.

Les volumes de pores ($V_{pores,i}$) et de matière solide ($V_{sol,i}$) des particules B et Q sont définis dans le Tableau A1-1.:

Tableau A1-1 : Définition des volumes de pores et de matière solide dans les particules B ($V_{pores,B}$, $V_{sol,B}$) et Q ($V_{pores,Q}$, $V_{sol,Q}$) lors de la transformation $\mathrm{bB_{(s)}} \rightarrow \mathrm{qQ_{(s)}}$:

$\mathbf{bB_{(s)} \rightarrow qQ_{(s)}}$	
Solide B	**Solide Q**
$V_{pores,B} = \varepsilon_B.V_p$	$V_{pores,Q} = \varepsilon_B.V_p + (1-\varepsilon_B).V_p.\varepsilon_Q$
$V_{sol,B} = (1-\varepsilon_B).V_p$	$V_{sol,Q} = (1-\varepsilon_Q).V_p$

On peut exprimer la variation de volume molaire par un coefficient Z, défini par :

$$Z = \frac{q}{b}.\frac{v_{m,Q}}{v_{m,B}} = \frac{V_{sol,Q}}{V_{sol,B}} \tag{A1-1}$$

En considérant que le volume de la particule solide de départ reste contant lors de la transformation, la variation totale de son volume des pores (ΔV_{pores}) peut donc être liée au coefficient Z par l'expression:

$$\Delta V_{pores} = V_{pores,Q} - V_{pores,B} = V_{sol,B} - V_{sol,Q} = V_{sol,B}\,(1-Z) \tag{A1-2}$$

Si l'on définit le coefficient α par : $\alpha = \dfrac{V_{pores,Q} - V_{pores,B}}{V_{pores,B}} = \dfrac{V_{pores,Q}}{V_{pores,B}} - 1$ (A1-3)

on a, à partir de la combinaison des équations (A1-2) et (A1-3) :

$$\alpha = \frac{V_{sol,B}.(1-Z)}{V_{pores,B}} \tag{A1-4}$$

Si l'on connaît la porosité du solide de départ (ε_B) et le rapport entre les volumes molaires de B et Q on a, aux coefficients stœchiométriques près que :

$$\alpha = \frac{(1-\varepsilon_B).(1-Z)}{\varepsilon_B} \qquad \text{et} \qquad V_{pores,Q} = (1+\alpha).\varepsilon_B.V_p \tag{A1-5}$$

On peut alors calculer la porosité totale du solide produit Q à partir de l'expression :

$$\varepsilon_Q = \frac{V_{pores,Q}}{V_p} = (1+\alpha).\varepsilon_B \qquad \text{(A1- 6)}$$

Les oxydes de fer ont des volumes molaires ($v_{m,i}$) différents et, selon le rapport entre eux, on observe des variations dans la porosité ou dans la taille de la boulette d'oxyde de départ. La porosité totale moyenne de la boulette varie donc au cours de la réaction et dépend des espèces présentes (Fe_2O_3, Fe_3O_4, Fe_xO ou Fe). On peut exprimer la variation du volume dense (V_{sol}) et du volume total des pores (V_{pores}) dans la boulette lors de la réduction, par les coefficients Z et α, respectivement (A-1-1 et A-1-4).

Dans le cas de la réduction des boulettes d'hématite en fer, trois réactions interviennent : hématite → magnétite, magnétite → wüstite et wüstite → fer. Le coefficient α de chaque réaction, ainsi que la porosité moyenne théorique des différentes phases (Fe_2O_3, Fe_3O_4, Fe_xO ou Fe) présentes dans la boulette pendant la réduction, dépendent de la porosité moyenne initial ($\varepsilon_{ini,b}$) de la boulette d'hématite. Le Tableau AI-2 montre les expressions du coefficient α, ainsi que les valeurs numériques de Z pour chacune des réactions et, dans le Tableau AI-3, on voit les équations qui permettent de remonter aux valeurs des porosités moyennes théoriques de chaque phase, en connaissant α et $\varepsilon_{ini,b}$. Ces expressions ont été dérivées de combinaisons des équations A-1-1 à A-1-6.

Tableau A1-2 : Expressions du coefficient α, ainsi que les valeurs numériques de Z pour chacune des réactions

$bB_{(s)} \rightarrow qQ_{(s)}$	Z	α
$3\,Fe_2O_{3(s)} \rightarrow 2\,Fe_3O_{4(s)}$	$Z_1 = 0{,}981$	$\alpha_1 = \frac{(1-\varepsilon_{ini,b})}{\varepsilon_{ini,b}}.(1-Z_1)$
$1\,Fe_3O_{4(s)} \rightarrow \frac{60}{19}\,Fe_{0,95}O_{(s)}$	$Z_2 = 0{,}835$	$\alpha_2 = \left(\frac{1}{\varepsilon_{ini,b}.(1+\alpha_1)} - 1\right).(1-Z_2)$
$1\,Fe_{0,95}O_{(s)} \rightarrow 0{,}95\,Fe_{(s)}$	$Z_3 = 0{,}572$	$\alpha_3 = \left(\frac{1}{\varepsilon_{ini,b}.(1+\alpha_1).(1+\alpha_2)} - 1\right).(1-Z_3)$

Tableau A1-3 : Calcul des porosités moyennes théoriques de chaque phase à partir de α et $\varepsilon_{ini,b}$

Oxyde	Porosité moyenne dans la boulette
Hématite	$\varepsilon_{Fe_2O_3,b} = \varepsilon_{ini,b}$
Magnétite	$\varepsilon_{Fe_3O_4,b} = (1+\alpha_1).\varepsilon_{Fe_2O_3,b}$
Wüstite ($Fe_{0,95}O$)	$\varepsilon_{Fe_xO,b} = (1+\alpha_1)(1+\alpha_2).\varepsilon_{Fe_2O_3,b}$
Fer	$\varepsilon_{Fe,b} = (1+\alpha_1)(1+\alpha_2)(1+\alpha_3).\varepsilon_{Fe_2O_3,b}$

On a calculé les valeurs de α et des porosités de chaque oxyde pour une boulette d'hématite du type CVRB-BF ($\varepsilon_{ini,b} = 0{,}10$) et du type CVRD-DR ($\varepsilon_{ini,b} = 0{,}33$). Les résultats sont montrés dans le Tableau AI-4.

Les résultats du Tableau AI-4 montrent que, à partir d'une boulette composée d'hématite pure, de porosité initiale moyenne égale à 33%, on va former une phase de magnétite de porosité moyenne de 34,3%, qui donnera de la wüstite avec environ 45,2% de porosité pour, enfin, obtenir une boulette composée par du fer pur avec une porosité moyenne de 68,6%. On peut faire le même raisonnement pour une boulette CVRD-BF dont la porosité initiale de la phase hématite est de 10%. On formera de la magnétite poreuse à 11,7%, qui

résulte en wüstite de porosité égale à 26,3% et qui, ensuite, se transforme en phase fer 57,8% poreuse. Tout cela en considérant que le volume de la boulette reste constant pendant la transformation.

Tableau A1-4 : Calcul des coefficients α et des porosités de chaque oxyde pour une boulette d'hématite du type CVRB-BF ($\varepsilon_{ini,b} = 0{,}10$) et pour la CVRD-DR ($\varepsilon_{ini,b} = 0{,}33$).

	$\varepsilon_{ini,b} = 0{,}33$			$\varepsilon_{ini,b} = 0{,}10$		
$bB_{(s)} \rightarrow qQ_{(s)}$	α	ε_B	ε_Q	α	ε_B	ε_Q
$3\,Fe_2O_{3(s)} \rightarrow 2\,Fe_3O_{4(s)}$	**0,0392**	**0,33**	**0,343**	**0,171**	**0,10**	**0,117**
$1\,Fe_3O_{4(s)} \rightarrow \frac{60}{19}\,Fe_{0,95}O_{(s)}$	**0,317**	**0,343**	**0,452**	**1,244**	**0,117**	**0,263**
$1\,Fe_{0,95}O_{(s)} \rightarrow 0{,}95\,Fe_{(s)}$	**0,519**	**0,452**	**0,686**	**1,199**	**0,263**	**0,578**

Compte tenu de ces chiffres, il faut considérer que la porosité de la boulette dépend des titres massiques de chaque espèce solide et que, plus la réduction avance, plus la porosité moyenne augmente.

ANNEXE A.II –Variation de l'aire spécifique du fer final avec la température de réduction

On a vu dans les chapitres II et III que l'aire spécifique du fer final ($a_{sp,Fe}$) varie significativement avec la température de réduction et aussi au long de la réaction. On a aussi déterminé, à partir des points expérimentaux obtenus par les analyses BET des boulettes complètement réduites à différentes températures, l'expression de $a_{sp,Fe}$ en fonction de la température de formation du solide (Tableau 9, chapitre II). On réécrit cette expression ci-dessous ($a_{sp,Fe}$ en m^2/g et T en K) :

$$a_{sp,Fe} = 456.22.\exp(-6{,}08.10^{-3}.T) \qquad \text{(AII. 1)}$$

Si l'on considère que les boulettes complètement réduites à différentes températures analysées au BET étaient constituées essentiellement de cristallites denses de fer, les aires spécifiques ($a_{sp,Fe}$) déterminées correspondent donc à la surface externe de ces cristallites. Si l'on considère que les cristallites finales sont sphériques, de taille identique et constituées de 100% de fer, on peut calculer leur diamètre final ($d_{crist,f}$) à partir de l'équation suivante :

$$d_{crist,f} = d_{crist,Fe} = \frac{6}{\rho_{Fe}.a_{sp,Fe}} \qquad \text{avec} \qquad a_{sp,Fe} = f(T) \qquad \text{(AII. 2)}$$

Le Tableau AII-1 montre les valeurs de $d_{crist,Fe}$ calculées à partir des surfaces spécifiques $a_{sp,Fe}$ mesurées au BET.

La Figure AII-1 montre comment le diamètre final de ces cristallites varie avec la température de réduction. Cette évolution obéit aussi à une loi exponentielle puisque $d_{crist,Fe}$ n'est fonction que de l'aire spécifique de la boulette réduite ($a_{sp,Fe}$). L'équation empirique qui

décrit $d_{crist,Fe}$ en fonction de la température de réduction T est donc la suivante ($d_{crist,Fe}$ en µm et T en K):

$$d_{crist,Fe}(T) = 1.67.10^{-3}.\exp(6{,}08.10^{-3}.T) \qquad \text{(AII. 3)}$$

Tableau AII-1 : Valeurs des diamètres des cristallites dans le fer final ($d_{crist,Fe}$) calculés à partir des valeurs de $a_{sp,Fe}$ mesurées par BET

T (°C)	$a_{sp,Fe}$ (m^2/g)	$d_{crist,Fe}$ m)□(
600	2,414	0,316
700	1,2495	0,610
800	0,7443	1,024
800	0,7567	1,007
850	0,5474	1,392
850	0,4115	1,852
900	0,3109	2,451
950	0,2349	3,244
1000	0,2013	3,785
1000	0,1899	4,013
1100	0,0967	7,880
1100	0,0947	8,046
1200	0,0833	9,148
1200	0,0622	12,251
1200	0,0548	13,905

Quand l'aire spécifique de la boulette diminue (températures de réduction élevées), les diamètres des cristallites augmentent, comme on peut l'observer sur la Figure AII-1.

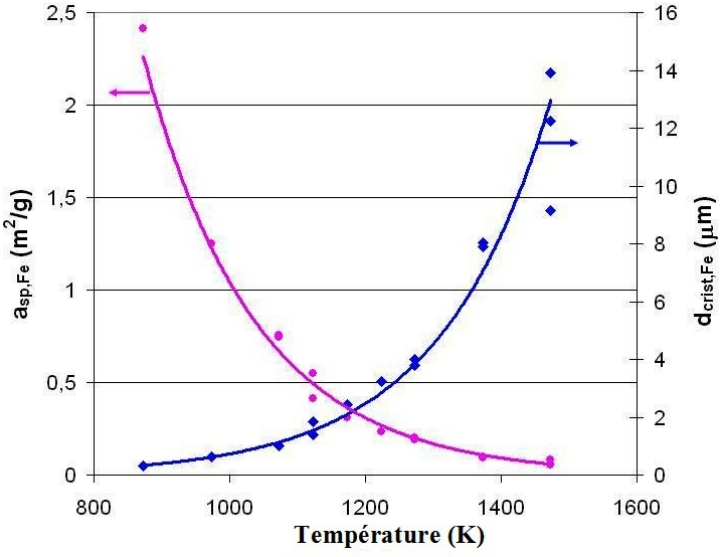
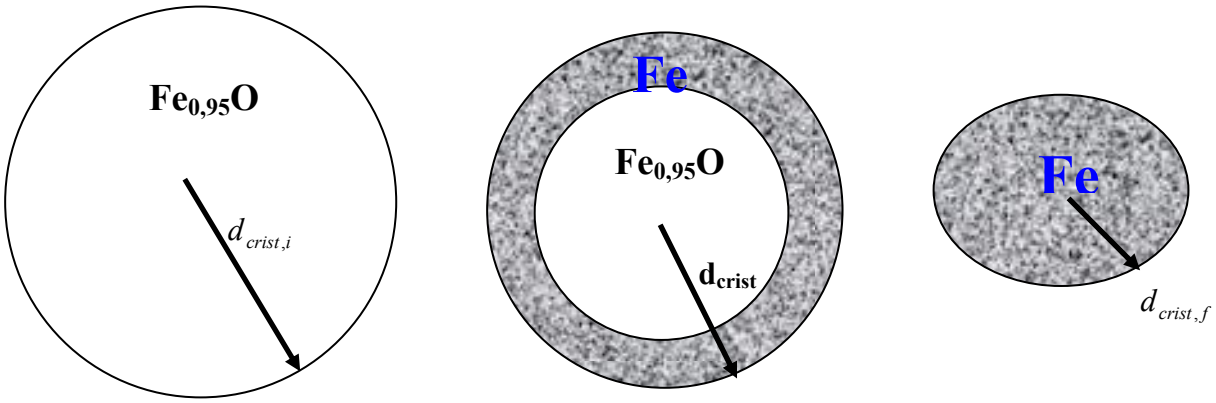


Figure AII-1 : Variation des diamètres ($d_{crist,Fe}$) et des surfaces spécifiques ($a_{sp,Fe}$) des cristallites dans le fer final avec la température

L'expression (AII.3) nous permet d'estimer, à partir de données expérimentales, la taille finale des cristallites de fer à différentes températures. Il s'agit d'une donnée importante puisque l'on considère que la réduction de la wüstite a lieu à l'échelle de ces cristallites.

ANNEXE A.III – Variation du diamètre des cristallites lors de la transformation wüstite → fer

La réaction wüstite → fer se déroule à l'échelle des cristallites, considérées denses et sphériques. Leur diamètre d_{crist} diminue au fur et à mesure que la réaction avance (car $Z_{Fe} < Z_{FeO}$ et les cristallites ont été supposées toujours denses) et dépend aussi de la température de réduction. Ces cristallites réagissent selon le modèle du cœur rétrécissant. La Figure AIII-1 schématise cette réaction.



(a) $X_3 = 0$ (b) $0 < X_3 < 1$ (c) $X_3 = 1$

Figure AIII-1: Schéma de la réaction wüstite → fer : variation de la taille des cristallites (d_{crist}) au cours de la transformation (X_3 = conversion de la réaction 3).

Le diamètre final des cristallites ($d_{crist,f}$) a été déterminé à partir des surfaces spécifiques obtenues par des analyses BET sur des boulettes complètement réduites à différentes températures (Tableau 9, chapitre II). Pour déduire le diamètre d_{crist} en fonction de la conversion de la réaction (X_3), à une température de réduction donnée, on calcule le volume d'une cristallite partiellement convertie (Figure AIII-1 (b)), constitué de $Fe_{0,95}O$ et Fe. Ce volume est la somme du volume correspondant à la wüstite (V_{FeO}) et le volume correspondant au fer (V_{Fe}) :

$$V_{crist} = V_{FeO} + V_{Fe} = \left(n_{FeO}\ v_{m,FeO}\right) + \left(n_{Fe}\ v_{m,Fe}\right) \qquad \text{(AIII. 1)}$$

Le nombre de moles de fer produits (n_{Fe}) à une conversion X_3 est égal à la consommation de moles de wüstite ($n_{FeO,i} - n_{FeO}$), au coefficient stœchiométrique près :

$$n_{Fe} = 0{,}95\ (n_{FeO,i} - n_{FeO}) \qquad \text{(AIII. 2)}$$

où $n_{FeO,i}$ est le nombre de moles de wüstite dans la cristallite à $X_3 = 0$ et n_{Fe} et n_{FeO} sont, respectivement, les nombres de moles de fer et de wüstite dans les cristallites, à une conversion X_3 donnée. De plus, si l'on définit l'avancement de la réaction wüstite → fer par :

$$X_3 = 1 - \frac{n_{FeO}}{n_{FeO,i}} \qquad \text{(AIII. 3)}$$

on peut écrire que : $n_{Fe} = 0{,}95\ X_3\ n_{FeO,i}$ et $n_{FeO} = n_{FeO,i}\ (1 - X_3)$ (AIII. 4)

Ainsi, avec les équations (AIII.1) à (AIII.4), on peut calculer le volume total des cristallites (V_{crist}), après une conversion X_3, à une température de réduction donnée, à partir de l'expression suivante :

$$V_{crist} = 0{,}95\ n_{FeO,i}\ v_{m,Fe}\ X_3 + n_{FeO,i}\ v_{m,FeO}\ (1 - X_3) \quad \text{(AIII. 5)}$$

avec :

$$V_{crist,i} = n_{FeO,i}\ v_{m,FeO} \qquad \text{quand } X_3 = 0 \quad \text{(AIII. 6)}$$

$$V_{crist,f} = 0{,}95\ n_{FeO,i}\ v_{m,Fe} \qquad \text{quand } X_3 = 1 \quad \text{(AIII. 7)}$$

Les équations (AIII.6) et (AIII.7) donnent :

$$V_{crist} = V_{crist,i} \left[0{,}95\ X_3\ \frac{v_{m,Fe}}{v_{m,FeO}} + (1 - X_3) \right] \quad \text{(AIII. 8)}$$

$$d_{crist} = d_{crist,i} \left[0{,}95\ X_3\ \frac{v_{m,Fe}}{v_{m,FeO}} + (1 - X_3) \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{(AIII. 9)}$$

avec : $$d_{crist,i} = \frac{d_{crist,f}}{\left(\frac{0{,}95\ v_{m,Fe}}{v_{m,FeO}} \right)^{\frac{1}{3}}} \qquad \text{quand } X_3 = 1 \quad \text{(AIII. 10)}$$

La combinaison des équations (AIII.9) et (AIII.10) fournit l'expression finale pour le calcul de d_{crist} en fonction de $d_{crist,f}$ (obtenu par la surface spécifique mesurée lors des analyses BET) et de X_3, à une température de réduction T :

$$d_{crist}(X_3, T) = d_{crist,i} \left[0{,}95\ X_3\ \frac{v_{m,Fe}}{v_{m,FeO}} + (1 - X_3) \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{(AIII. 11)}$$

ANNEXE A.IV - Temps caractéristique en régime de diffusion en phase solide

Ce type de régime n'est présent que dans le cas de la réaction 3 ($Fe_{0,95}O \rightarrow Fe$), pour laquelle intervient la diffusion en phase solide des ions O^{2-} à travers la couche de fer dense qui se forme autour des cristallites pendant que la réduction de la wüstite progresse. En régime contrôlé par cette diffusion en phase solide, le temps de réaction complète est $\tau_{diff,intrac3}$. La couche de fer reste dense pendant la réaction et la taille des cristallites diminue avec l'avancement de la réaction. On considère que les cristallites, de rayon initial $r_{crist,i}$, réagissent selon le modèle du cœur rétrécissant et qu'elles ont, à la fin, un rayon final $r_{crist,f}$. La force motrice responsable de la migration des ions oxygène à travers la couche de fer est la

différence entre la concentration – en toute rigueur il s'agirait d'une différence d'activité – de ces ions à la surface externe des cristallites ($c_{Ox,\infty}$) et celle à l'interface $Fe_{0,95}O/Fe$ ($c_{Ox,eq}$), considérée comme étant à l'équilibre (Figure AIV-1).

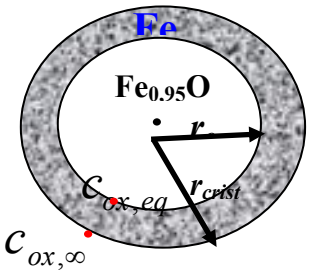


Figure AIV-1**:** Réduction de la wüstite en fer par H_2, à l'échelle des cristallites : cas de la réaction contrôlée par la diffusion en phase solide des ions O^{2-} à travers la couche de fer dense autour des cristallites

On peut dire que le flux des ions oxygène reste constant à travers la couche de fer dense. D'où, pour tout rayon r compris entre celui du cœur, r_c, et le rayon initial $r_{crist,i}$:

$$4\pi\, r^2\left(-D_{sol}\,\frac{dc_{Ox}}{dr}\right)=A \qquad \text{(AIV. 1)}$$

où D_{sol} est le coefficient de diffusion en phase solide des ions O^{2-} à travers la couche de fer dense, c_{Ox} est la concentration en ions O^{2-} (en mols/m^3) et A est une constante.

En intégrant (AIV.1) sur toute l'épaisseur de la couche (entre r_c et $r_{crist,i}$) :

$$\int_{r_{crist,i}}^{r_c}\frac{dr}{r^2}=\left(\frac{-4\pi\,D_{sol}}{A}\right)\int_{c_{Ox,eq}}^{c_{Ox,\infty}}dc_{Ox} \qquad \text{(AIV. 2)}$$

on obtient que :

$$A=\frac{4\pi\,D_{sol}\left(c_{Ox,eq}-c_{Ox,\infty}\right)}{\dfrac{1}{r_{crist,i}}-\dfrac{1}{r_c}} \qquad \text{(AIV. 3)}$$

On peut aussi dire que le nombre de moles des ions O^{2-} qui traverse la couche de fer de l'interface $Fe_{0,95}O/Fe$ (rayon $r = r_c$) vers la surface externe du cristallite (rayon $r = r_{crist}$) au cours de l'avancement de la réaction est égal au nombre de moles de solide qui réagissent, au coefficient stœchiométrique près :

$$\frac{dn_{Fe_xO}}{dt}=A \qquad \text{(AIV. 4)}$$

et il peut, donc, être relié à la variation du volume du cœur au cours du temps par :

$$\frac{dn_{Fe_xO}}{dt} = \widetilde{\rho}_{Fe_xO,ini}.4\pi.r_c^2.\frac{dr_c}{dt} = A \qquad \text{(AIV. 5)}$$

On obtient, ainsi, l'expression suivante :

$$\widetilde{\rho}_{Fe_xO,ini}\ r_c^2\ \frac{dr_c}{dt} = \frac{D_{sol}\ \left(c_{Ox,eq} - c_{Ox,\infty}\right)}{\frac{1}{r_{crist,i}} - \frac{1}{r_c}} \qquad \text{(AIV. 6)}$$

qui peut être intégrée entre le temps initial $t = 0$ ($r_c = r_{crist,i}$) et le temps final $t = \tau_{diff,intrac3}$ ($r_c = 0$) :

$$\int_{r_{crist,i}}^{0}\left(\frac{r_c^2}{r_{crist,i}} - r_c\right)dr_c = \left(\frac{D_{sol}\left(c_{Ox,eq} - c_{Ox,\infty}\right)}{\widetilde{\rho}_{Fe_xO,ini}}\right)\int_0^{\tau_{diff,\text{int}rac3}} dt \qquad \text{(AIV. 7)}$$

et qui donne l'expression finale pour $\tau_{diff,intrac3}$:

$$\tau_{diff,\text{int}rac3} = \frac{\widetilde{\rho}_{Fe_xO,ini}\ d_{crist,ini}^2}{24\ D_{sol}\ \left(c_{Ox,eq} - c_{Ox,\infty}\right)} \qquad \text{(AIV. 8)}$$

En n'intégrant (AIV.8) qu'entre le temps initial $t = 0$ ($r_c = r_{crist,i}$) et le temps t_X ($r_c = r_c$), où on a une conversion X qui peut être exprimée par :

$$X = 1 - \left(\frac{r_c}{r_{crist,i}}\right)^3 \qquad \text{(AIV. 9)}$$

on obtient l'expression pour déterminer t_X :

$$t_X = \tau_{diff,intrac3}.\left[1 - 3.(1-X)^{\frac{2}{3}} + 2.(1-X)\right] \qquad \text{(AIV. 10)}$$

À partir de l'inverse de la dérivée de (AIV.10), on obtient la vitesse instantanée de la réaction de réduction de la wüstite $\left(r_X = dX/dt\right)$ contrôlée par la diffusion en phase solide des ions O^{2-} à travers la couche de fer dense :

$$r_X = \frac{dX}{dt_X} = \left\{2.\tau_{diff,intrac3}.\left[(1-X)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]\right\}^{-1} \qquad \text{(AIV. 11)}$$

Dans ces conditions, $\tau_{diff,intrac3}$, donnée par (AIV.8), représente le temps total pour achever la réaction.

ANNEXE A.V - Calcul de la force résultante exercée sur une boulette placée à l'intérieur du four d'une thermobalance

La Figure AV-1 montre l'évolution des forces de traînée, de poussée d'Archimède et la force résultante sur une boulette à l'intérieur du four de la thermobalance SETARAM TG 96, en fonction de la température. Ces forces ont été calculées à partir des équations suivantes :

$$F_P = \rho_g \frac{4\pi}{3}\left(\frac{d_p}{2}\right)^3 g \qquad F_T = -\frac{C_x}{2}\frac{\pi . d_P^2}{4}\rho_g \, v_{\max}^2 \qquad \text{(AV. 1)}$$

avec : $\mathrm{Re}_P = \dfrac{\rho_g \, v \, d_P}{\mu}$ $\qquad v_{\max} = 2\,\bar{v} = 2\dfrac{Q}{S}\dfrac{T}{T_o}$

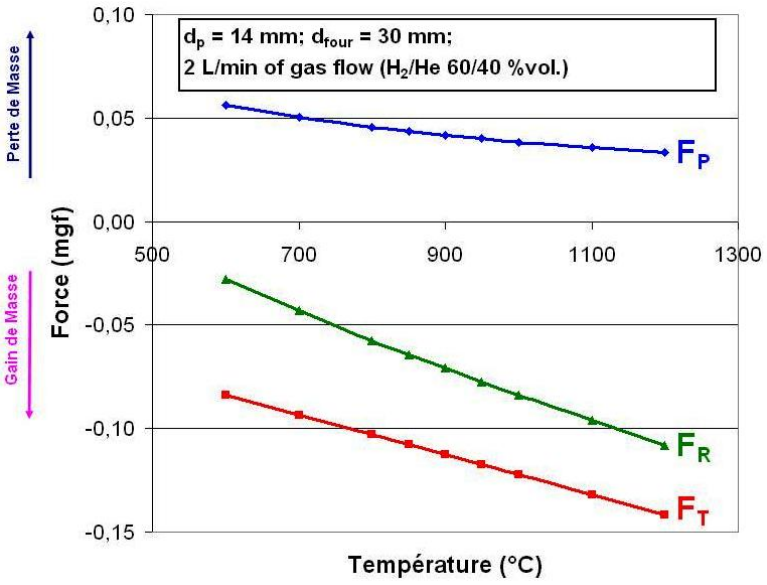


Figure AV-1 : Force résultante sur la boulette, à l'intérieure de la thermobalance TG96 : 2 L/min de débit gazeux H_2/He 60/40 % vol., d_p = 14 mm, d_{four} = 30 mm. F_P (force de poussée), F_T (force de traînée), F_R (force résultante)

Les valeurs négatives représentent les forces dans la direction de l'écoulement du gaz, c'est-à-dire celles qui provoquent un gain de masse apparent. Les courbes ont été calculées pour une boulette de diamètre 14 mm, un mélange gazeux H_2/He (60/40 % vol) et un débit total de 2 L/min, à l'intérieur du four de la thermobalance TG96, dont le diamètre interne est de 30 mm. Ces paramètres expérimentaux ont été utilisés dans la plupart des expériences. A partir de la Figure AV.1, on constate que, dans ces conditions expérimentales, le module de la force résultante sur la boulette à l'intérieur du four augmente avec la température et que la contribution de la force de traînée est plus importante que celle de la poussée. Cependant, cette force est négligeable et ne sous-estime la vraie perte de masse que d'environ 0,15 mg au maximum. On a donc décidé de négliger l'effet de ces forces dans les essais de thermogravimétrie menés dans la TG96.

ANNEXE A.VI – Valeurs des coefficients de diffusion binaires et effectifs

Dans le cas où un inerte est présent (mélange gazeux H_2/H_2O/He), il faut utiliser le pseudo-coefficient de l'H_2 dans le mélange (D_{H_2m}) à la place de la diffusivité ordinaire (D_{H_2/H_2O}), pour le calcul de $D_{H_2,eff}$. En présence de 100% H_2 ou d'un mélange H_2/H_2O, le gaz à l'intérieur des pores de la boulette sera toujours composé d'H_2/H_2O et il suffit alors d'utiliser le coefficient D_{H_2/H_2O}.

La Figure AVI-1(gauche) montre les valeurs des coefficients de diffusion bianire (D_{ij}) obtenues pour les mélanges binaires H_2/H_2O, H_2/He, H_2O/He, CO/CO_2 à partir de la théorie cinétique des gaz, à plusieurs températures. On a tenu compte du fait que la molécule H_2O était polaire. Ces points peuvent être bien décrits par des lois puissance du type $D_{ij} = m.T^n$ (Tableau 7). La Figure AVI-1(droite) montre les valeurs des pseudo-coefficients binaires d'H_2 dans un mélange ternaire H_2/H_2O/He (D_{H_2m}), calculées selon les équations montrées en Annexe A.X, ainsi que les courbes correspondantes aux coefficients de diffusion binaire des mélanges H_2/H_2O, H_2/He. Pour les courbes pointillées, le titre molaire en eau est dans tous les cas égal à 0,10, tandis que ceux de l'inerte et de l'hydrogène varient entre 0,10 et 0,80 de façon à ce que $x_{H_2} + x_{H_2O} + x_{He} = 1$.

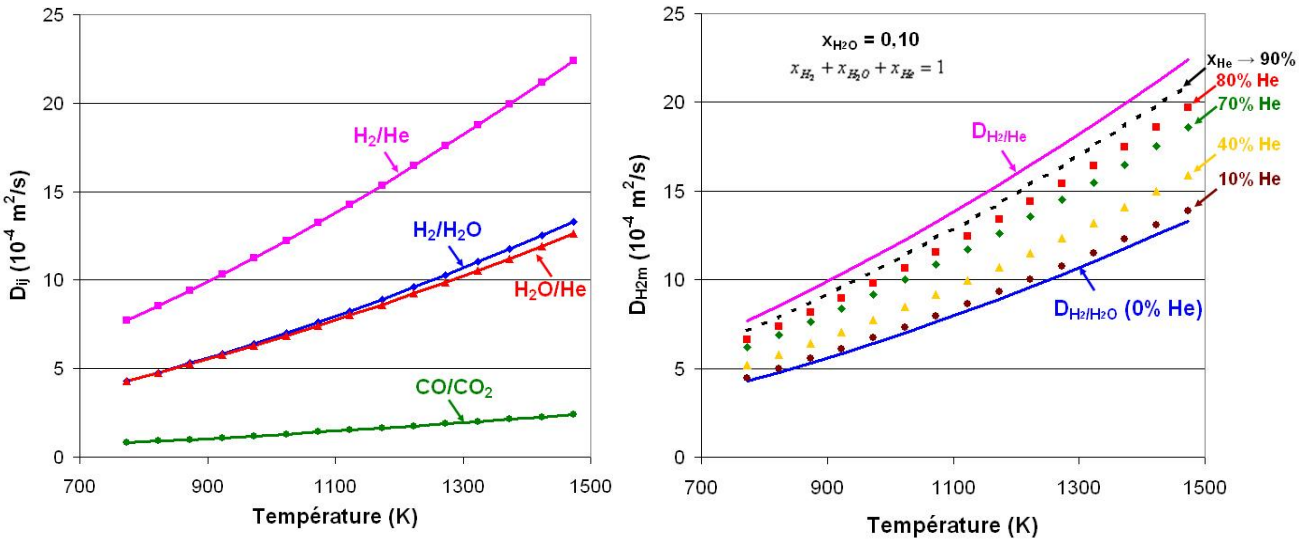


Figure AVI-1 : Valeurs des coefficients de diffusion binaires D_{ij}, estimés en fonction de la température du gaz par la théorie cinétique des gaz, avec la formule de Chapman-Enskog, pour les mélanges binaires H_2/H_2O, H_2/He, H_2O/He, CO/CO_2 (gauche). Pseudo-coefficient de diffusion d'H_2 dans un mélange gazeux ternaire H_2/H_2O/He pour différents teneurs en He (avec $x_{H_2O} = 0{,}10$) (droite).

Tableau AVI-1 : Expressions empiriques du type $D_{ij} = m.T^n$ obtenues à partir de la théorie cinétique des gaz, avec la formule de Chapman-Enskog.

Mélange binaire	D_{ij} (m^2/s)	R^2
H_2/H_2O	$D_{H_2/H_2O} = 3{,}4828.10^{-9}.(T)^{1{,}762}$	$R^2 = 0{,}99994$
H_2/He	$D_{H_2/He} = 1{,}2684.10^{-8}.(T)^{1{,}6561}$	$R^2 = 1$
H_2O/He	$D_{H_2O/He} = 6{,}266.10^{-9}.(T)^{1{,}674}$	$R^2 = 0{,}99999$
CO/CO_2	$D_{CO/CO_2} = 1{,}0152.10^{-9}.(T)^{1{,}6967}$	$R^2 = 0{,}99999$

A partir de la Figure AVI-1-gauche, on voit que le mélange composé par les molécules des tailles les plus petites (H_2/He) présente un coefficient de diffusion plus élevé, ce qui est logique puisque les molécules petites sont plus mobiles et donc diffusent plus rapidement. Le même raisonnement est valable pour les mélanges composés par des molécules plus grosses (CO/CO_2), qui ont plus de mal à diffuser. Les coefficients D_{H_2/H_2O} et $D_{H_2O/He}$ sont proches puisque les molécules des gaz H_2 et He ont des tailles très proches.

La Figure AVI-1-droite, montre l'influence de l'inerte dans la diffusion de H_2. Plus le titre molaire en He est élevé, plus ce mélange ternaire s'approche du comportement du binaire H_2/He, sans pourtant dépasser la courbe asymptote $x_{He} \rightarrow 0{,}90$, dû à la présence de 10% d'eau dans le mélange. De façon analogue, plus faible est la quantité d'He, plus le coefficient de diffusion d'H_2 dans le mélange s'approche de D_{H_2/H_2O} et, logiquement, pour $x_{He} = 0$, $D_{H_2m} = D_{H_2Om} = D_{H_2/H_2O}$. On pourrait raisonner de la même façon pour D_{H_2Om}. $D_{H_2Om} \rightarrow D_{H_2O/He}$ dans le cas où $x_{He} \rightarrow 0{,}90$.

La Figure AVI-2 montre la variation des coefficients de diffusion du type D_{H_2m}, D_{Kn,H_2} et $\frac{\overline{\Gamma}}{\overline{\varepsilon}} D_{H_2,eff}$ avec la température, pour le mélange gazeux de référence utilisé dans les essais de thermogravimétrie (H_2/He 60/40 %vol.) à travers les pores intergranulaires et intragranulaires des boulettes CVRD-DR ($\overline{d}_{pores,interg}$ = 6 µm, $\overline{d}_{pores,intrag}$ = 1 µm).

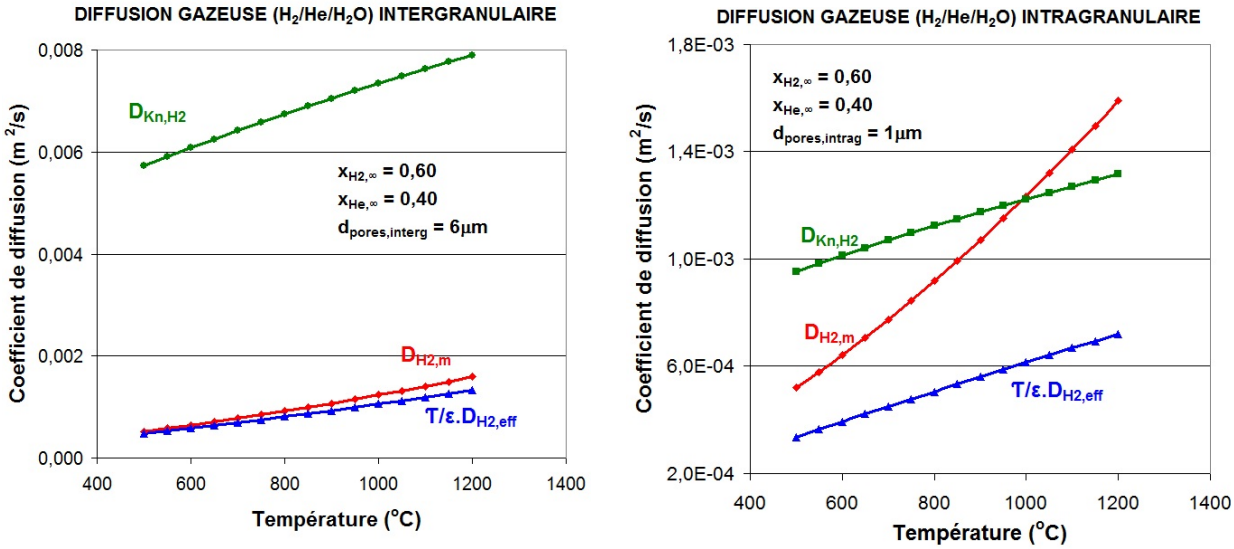


Tableau AVI- 2 : Valeurs des pseudo-coefficients de diffusion binaires d'H_2 dans le mélange H_2/H_2O/He ($x_{H_2} + x_{H_2O} = 0{,}60$ et x_{He} = 0,40) (D_{H_2m}), des coefficients de Knudsen (D_{Kn,H_2}) et les coefficients de diffusion effectifs divisés par le facteur $\frac{\overline{\Gamma}}{\overline{\varepsilon}}$ ($D_{H_2,eff}$), à travers les pores intergranulaires (**gauche**) et intragranulaires (**droite**) des boulettes du type CVRD-DR ($\overline{d}_{pores,interg}$ = 6 µm, $\overline{d}_{pores,intrag}$ = 1 µm)

À partir de ces courbes, on voit que les valeurs de $D_{H_2,eff}$ sont fortement influencées par le coefficient de diffusion le plus faible (entre D_{H_2m} et D_{Kn,H_2}). Dans les pores intragranulaires, plus fins, la diffusion de Knudsen est beaucoup plus limitante que dans les pores intergranulaires, plus gros.

ANNEXE A.VII - Calcul des énergies de Gibbs et des constantes d'équilibre des réactions

La Figure AVII-1 montre les valeurs des énergies de Gibbs et des constantes d'équilibre (ΔG_i^o , à gauche et $K_{eq(i)}$, à droite) des réactions hématite → magnétite (réaction 1), magnétite → wüstite (réaction 2) et wüstite → fer (réaction 3), en fonction de la température. En dessous de 570°C, c'est la réaction magnétite → fer qu'il faut considérer à la place des réactions 2 et 3.

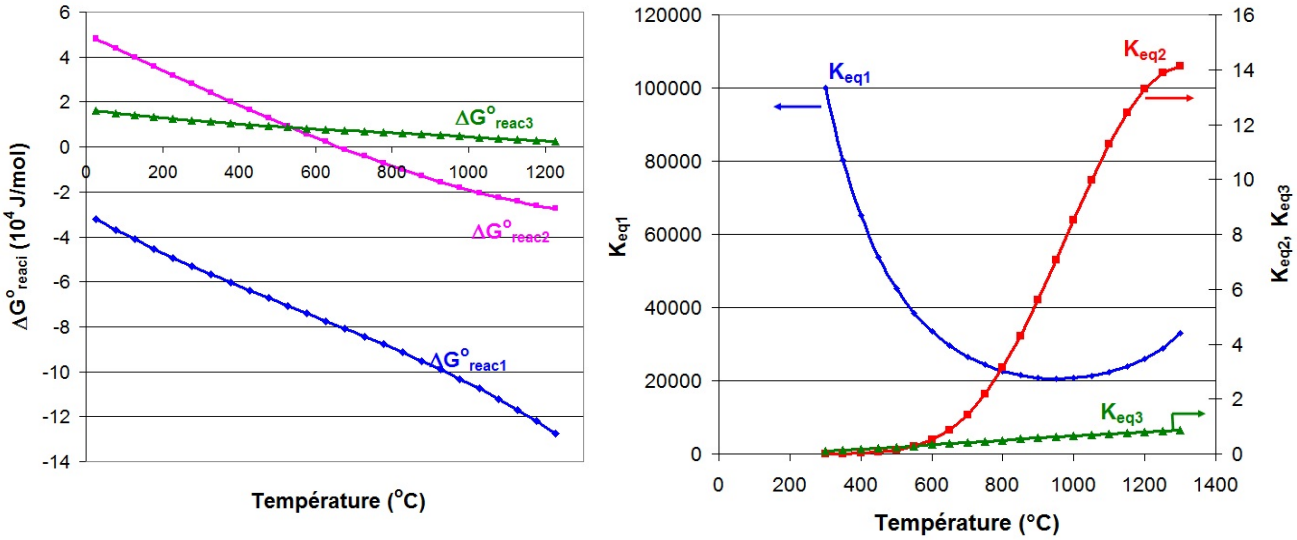


Figure AVII-1 : Variations des énergies de Gibbs (ΔG_i^o) (**gauche**) et les constantes d'équilibre $K_{eq(i)}$ (**droite**) de chacune des trois réactions.

On observe, à partir de la Figure AVII-1, que les énergies de Gibbs des réactions 1 et 2 varient beaucoup avec la température, ce qui est moins remarquable pour la réaction 3. Les valeurs de ΔG_1^o sont toujours négatives, tandis que ΔG_2^o devient négatif quand la réaction a lieu à des températures supérieures à 650°C. En revanche, ΔG_3^o est toujours positif, au moins dans le domaine de températures étudiées (25°C < T < 1300°C). Ces observations se reflètent dans les valeurs de $K_{eq(i)}$, qui varie de façon exponentielle avec $-\Delta G_i^o$. On voit une forte dépendance de $K_{eq(1)}$, $K_{eq(2)}$, avec la température, les valeurs de $K_{eq(1)}$ étant beaucoup plus grandes que pour les deux autres réactions. $K_{eq(1)}$ diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur minimum à environ 900°C. Quand la réaction 1 se passe au-delà de 900°C, $K_{eq(1)}$ augmente avec la température. $K_{eq(3)}$ augmente légèrement avec la température mais ses valeurs restent faibles par rapport à $K_{eq(1)}$, $K_{eq(2)}$ dans le domaine de températures étudiées.

ANNEXE A.VIII - Bilans globaux théoriques d'un four à cuve fonctionnant sous H_2 pur

Si l'on considère le cas de référence où une charge solide de 52 kg.s^{-1} de boulettes constituées de 100% d'hématite est alimentée en haut du four et que cette charge est

complètement réduite en fer à l'intérieur du réacteur par un débit d'H_2 égal à 3,8 fois le débit stœchiométrique, on arrive à calculer sans difficulté les débits massiques et molaires totaux et par espèces du gaz et du solide aux entrées et sorties de la cuve. Les résultats sont montrés dans le Tableau AVIII-1 et concernent une alimentation gazeuse composée de 98% d'H_2 et 2% d'eau.

Tableau AVIII-1 : Bilans massiques globaux du solide et du gaz

	ENTRÉE	**SORTIE**	**SORTIE - ENTRÉE**	
Masse de Solide	52,0	36,37	-15,6	($kg.s^{-1}$)
Moles de Solide	325,6	651,27	325,6	($mol.s^{-1}$)
Masse de Gaz	8,7	24,35	15,6	($kg.s^{-1}$)
Moles de Gaz	3734,0	3734,00	0,0	($mol.s^{-1}$)
Masse de Fe_2O_3	52,0	0,0	-52,0	($kg.s^{-1}$)
Moles de Fe_2O_3	325,6	0,0	-325,6	($mol.s^{-1}$)
Masse de Fe_3O_4	0,0	0,0	0,0	($kg.s^{-1}$)
Moles de Fe_3O_4	0,0	0,0	0,0	($mol.s^{-1}$)
Masse de FeO	0,0	0,0	0,0	($kg.s^{-1}$)
Moles de FeO	0,0	0,0	0,0	($mol.s^{-1}$)
Masse de Fe	0,0	36,37	36,4	($kg.s^{-1}$)
Moles de Fe	0,0	651,27	651,3	($mol.s^{-1}$)
Masse de H_2	7,4	5,41	-2,0	($kg.s^{-1}$)
Moles de H_2	3659,3	2682,41	-976,9	($mol.s^{-1}$)
Masse de H_2O	1,3	18,94	17,6	($kg.s^{-1}$)
Moles de H_2O	74,7	1051,59	976,9	($mol.s^{-1}$)
x_{H_2}	0,98	0,718	-0,3	
x_{H_2O}	0,02	0,282	0,3	
w_{H_2}	0,846	0,222	-0,6	
w_{H_2O}	0,154	0,778	0,6	
Masse Total	60,7	60,72	0,0	($kg.s^{-1}$)
Moles Totales	4059,6	4385,27	325,6	($mol.s^{-1}$)

Si l'on considère un four à cuve adiabatique, où les pertes thermiques sont négligeables, on peut dire que la variation du flux enthalpique global du gaz à l'intérieur du réacteur (entrée – sortie) est égale à celle du solide :

$$\dot{H}_{gaz,E} - \dot{H}_{gaz,S} = \dot{H}_{sol,S} - \dot{H}_{sol,E} \qquad \text{(en W)} \qquad \text{(AVIII. 1)}$$

On peut exprimer les flux $\dot{H}$ en fonction de chaleurs sensibles et de réactions $(\dot{Q})$:

$$\dot{Q}_{gaz,E} - \dot{Q}_{gaz,S} = \dot{Q}_{sol,S} - \dot{Q}_{sol,E} + \dot{Q}_{reac} \qquad \text{(AVIII. 2)}$$

avec :

$$\dot{Q}_{gaz,E} = \dot{m}_{gaz,E} \cdot \int_{T_{ref}}^{T_{g,E}} c_{p,gaz} . dT_g \qquad \dot{Q}_{gaz,S} = \dot{m}_{gaz,S} \cdot \int_{T_{ref}}^{T_{g,S}} c_{p,gaz} . dT_g$$

$$\dot{Q}_{sol,E} = \dot{m}_{sol,E} \cdot \int_{T_{ref}}^{T_{s,E}} c_{p,sol} . dT_s \qquad \dot{Q}_{sol,S} = \dot{m}_{sol,S} \cdot \int_{T_{ref}}^{T_{s,S}} c_{psol} . dT_s \qquad \text{(AVIII. 3)}$$

$$\dot{Q}^*_{réac} = \sum_n \left[n_{réac,n} . \Delta_r H_n (T_{réf}) \right]$$

où $n_{réac,n}$ est le flux molaire échangé lors de la réaction n (mol.s^{-1}). Tous ces termes sont à évaluer par rapport à une même température de référence (prise égale à 25°C).

Le Tableau AVIII-2 donne les chaleurs des réactions à 25°C et les flux molaires échangés pendant les 3 réactions de réduction, ainsi que dans la réaction globale, dans le cas où le four est alimenté par un débit massique de 52 kg.s^{-1} de boulettes composées par 100% d'hématite (325,6 mol de Fe_2O_3.s^{-1}).

Tableau AVIII-2 **:** Chaleurs des réactions à 25°C ($T_{réf}$) et flux molaires échangés pendant les 3 réactions de réduction et dans la réaction globale. Four alimenté par 52 kg.s^{-1} de boulettes composées par 100% d'hématite (325,6 mol de Fe_2O_3.s^{-1}).

52 kg.s^{-1} de solide (100% Fe_2O_3) alimenté en haut de la cuve			
	$n_{réac,n}$ (mol.s^{-1})	$\Delta_r \tilde{H}_n(T_{réf})$ (MJ.mol^{-1})	$\Delta_r H_n(T_{réf})$ (MJ.s^{-1})
$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$	108,5	-2,51.10^{-3}	-0,273
$Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0,95}O$	468,5	7,25.10^{-2}	33,97
$Fe_{0,95}O \rightarrow Fe$	34,3	2,45.10^{-2}	0,840
$Fe_2O_3 \rightarrow Fe$	325,6	1,06.10^{-1}	34,52

Le Tableau AVIII-3 montre les bilans thermiques (chaleurs sensibles des espèces gazeuses et solides aux entrées et sorties du réacteur) attendus quand le four est alimenté, en haut, par une charge solide de 52 kg.s^{-1} (100% d'hématite), à 25°C, et par le côté et le bas, par un mélange gazeux composé de 98% d'H_2 et 2% d'H_2O qui entre à 800°C, 900°C et 1000°C. Comme dans le cas de référence, on considère une alimentation gazeuse 3,8 x la stœchiométrie. On note qu'à n'importe quelle température d'entrée du gaz, la différence entre les chaleurs sensibles totales à l'entrée et à la sortie correspond à la chaleur de la réaction globale (34,5 MW). Le Tableau AVIII-4 montre les températures de sortie du gaz, en haut de la cuve (supposée adiabatique), calculées à partir des bilans thermiques montrés dans le Tableau AVIII-3, pour différentes températures d'entrée du gaz.

Tableau AVIII-3 : Chaleurs sensibles attendues pour les espèces gazeuses et solides aux entrées et sorties du réacteur. Four alimenté par une charge solide de 52 kg.s^{-1} (100% d'hématite), à 25°C, et par un mélange gazeux (3,8 la stœchiométrie ; 98% H_2 et 2% H_2O) qui entre à 800°C, 900°C et 1000°C.

(MJ . s^{-1})	ENTRÉE			SORTIE			DIFFÉRENCE		
	$T_{gaz,E}$			$T_{gaz,E}$			$T_{gaz,E}$		
	800°C	900°C	1000°C	800°C	900°C	1000°C	800°C	900°C	1000°C
$\dot{Q}_{sol}$	0	0	0	18,78	21,59	23,86	18,78	21,59	23,86
$\dot{Q}_{gaz}$	85,93	97,49	109,18	32,63	41,38	50,80	-53,30	-56,11	-58,38
$\dot{Q}_{Fe_2O_3}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\dot{Q}_{Fe_3O_4}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\dot{Q}_{Fe_{0,95}O}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\dot{Q}_{Fe}$	0	0	0	18,78	21,59	23,86	18,78	21,59	23,86
$\dot{Q}_{H_2}$	83,76	95,00	106,37	22,25	28,13	34,42	-61,51	-66,87	-71,95
$\dot{Q}_{H_2O}$	2,17	2,49	2,81	10,38	13,25	16,38	8,21	10,76	13,57
$\dot{Q}_{sol} + \dot{Q}_{gaz}$	85,93	97,49	109,18	51,41	62,97	74,66	-34,52	-34,52	-34,52

Tableau AVIII-4 **:** Températures de sortie du gaz ($T_{gaz,S}$), en haut de la cuve (adiabatique) calculées pour différentes températures d'entrée du gaz ($T_{gaz,E}$).

$T_{gaz,E}$ (°C)	$T_{gaz,S}$ (°C)	ΔT (°C)
700	245	455
800	310	490
900	384	516
950	424	526
1000	464	536
1100	544	556

ANNEXE A.IX - Modification du maillage

Le maillage de référence utilisé par Wagner lors de ses simulations avec le modèle REDUCTOR était de **201 x 21** (i_n x j_n), c'est à dire qu'il comportait 201 points verticaux (direction z) et 21 horizontaux (direction r). Dans le sens radial, le maillage crée par le programme se divise en deux zones :

Zone 1 : située entre l'axe de symétrie ($r = 0$) et la moitié du rayon du four ($r = R/2$), cette zone comporte un tiers des points horizontaux totaux ($j_n/3$) qui sont répartis à égale distance les uns des autres.

Zone 2 : située entre la moitié du rayon de la cuve et la paroi externe ($R/2 < r < R$). Les deux tiers des points horizontaux restants ($2j_n/3$) y sont placés de façon à ce que toutes les cellules de cette zone aient le même volume, ce qui a pour effet de resserrer le maillage prêt de la paroi.

Le but était d'avoir un maillage plus fin dans la région d'alimentation gazeuse latérale (r = R), afin de décrire avec plus de précision les phénomènes à deux dimensions liés à cette entrée latérale, tout en gardant des largeurs raisonnables dans les mailles proches du centre de la cuve. Cependant, dans le sens axial, les points avaient été placés à égale distance les uns des autres et aucun raffinement du maillage n'avait été prévu près de l'alimentation de la charge solide, en haut du réacteur ($z = H$). Ainsi, avec ce maillage de référence ($i_n = 201$), la hauteur des volumes de contrôle était de l'ordre de 30 mm, dans le cas d'un réacteur de 6 m de haut. Cette hauteur de maille paraît grande compte tenu des forts gradients de température et de composition en haut du four.

Nous avons donc décidé de changer la structure de distribution des points verticaux pour concevoir un maillage plus fin dans les zones de forts gradients. Les points verticaux du maillage ont été donc divisés en deux zones :

Zone 1 : située dans la partie inférieure et centrale du four, cette zone comporte un tiers des points verticaux totaux $\left(\frac{2}{3}i_n < i \le i_n\right)$ qui sont répartis à égale distance les uns des autres.

Zone 2 : située dans la partie supérieure du four, cette zone comporte deux tiers des points verticaux restants $\left(1 \le i \le \frac{2}{3}i_n\right)$, qui sont placés de façon à ce que, plus on s'approche de l'alimentation en solide ($i = 1$), plus les distances verticales entre les points deviennent

faibles, jusqu'à ce que l'on arrive à une hauteur de l'ordre du millimètre pour les cellules supérieures (1,j).

Dans la première zone, d'hauteur H_{sup}, située dans la partie supérieure du four ($1 \leq i < i_h$), la distance entre le point P (i,j) et le point S (i+1,j) au sud de P diminue d'un facteur α (avec $0 < \alpha < 1$) au fur et à mesure que l'on s'approche de l'alimentation du solide, en haut du réacteur (i = 1). Le but est de créer un maillage plus fin dans cette région, où les gradients sont plus importants et où les forces motrices des réactions sont les plus élevées.

La Figure AIX-1 montre un schéma de ce nouveau maillage de la cuve dans le sens vertical (direction Z).

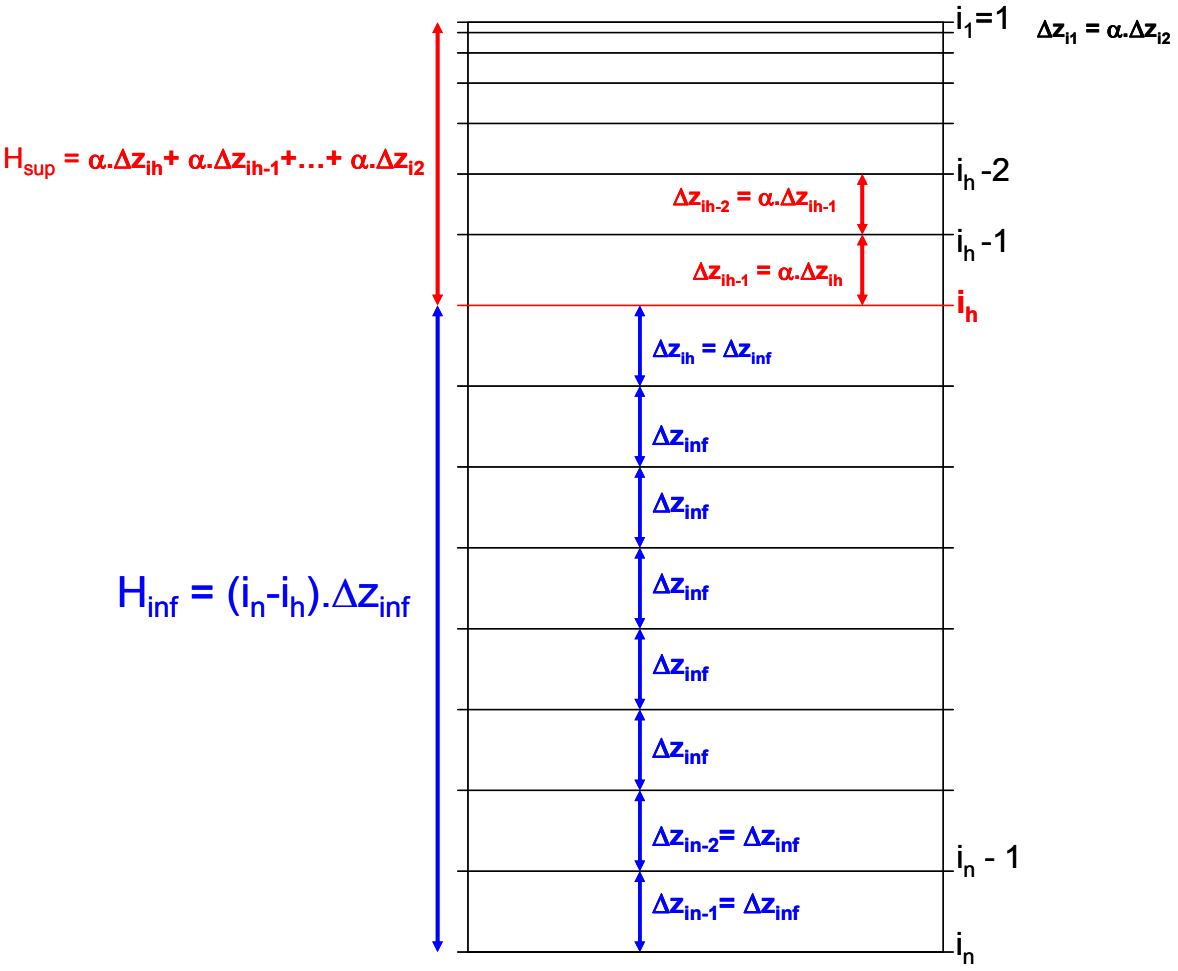


Figure AIX- 1: Représentation schématique du maillage vertical (direction Z) du four

Le réacteur est divisé en deux zones : H_{inf} et H_{sup}, avec :

$$H = H_{inf} + H_{sup} \qquad \text{(AIX. 1)}$$

Cette zone supérieure du four ($1 \leq i < i_h$) contient deux tiers des points verticaux totaux $\left(i_h = \frac{2}{3} i_n \right)$ et les distances Δz_i entre les points P(i,j) et S(i+1,j), situés dans cette région sont déterminées à partir de la suite :

$$
\begin{aligned}
&\Delta z_{i_h} = \Delta z_{\inf} \\
&\Delta z_{i_h-1} = \alpha.\Delta z_{i_h} = \alpha.\Delta z_{\inf} \\
&\Delta z_{i_h-2} = \alpha.\Delta z_{i_h-1} = \alpha.\alpha.\Delta z_{\inf} = \alpha^2 \Delta z_{\inf} \\
&\quad\vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \\
&\Delta z_{i_2} = \alpha.\Delta z_{i_3} = \alpha^{i_h-2} \Delta z_{\inf} \\
&\Delta z_{i_1} = \alpha.\Delta z_{i_2} = \alpha.\alpha^{i_h-2} \Delta z_{\inf} = \alpha^{i_h-1} \Delta z_{\inf}
\end{aligned}
\qquad \text{(AIX. 2)}
$$

Dans la deuxième zone, de hauteur H_{inf}, située dans la partie centrale et inférieure du four ($i_h \leq i < i_n$), les distances entre les points P (i,j) et les points S (i+1,j) sont constantes et égales à Δz_{inf}. Cette zone comporte un tiers des points verticaux totaux $\left(\frac{2}{3} i_n < i \leq i_n\right)$ et, les valeurs de α, i_n et i_h étant connues et discriminées dans le fichier de données, la valeur de Δz_{inf} peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$
\Delta z_{\inf} = \frac{H}{\left[\left(i_n - i_h\right) + \left(\frac{\alpha - \alpha^{i_h}}{1-\alpha}\right)\right]} \qquad \text{(AIX. 3)}
$$

À partir des équations (AIX.1) à (AIX.3), on obtient que :

$$
H_{\inf} = \left(i_n - i_h\right).\Delta z_{\inf} \qquad \text{et} \qquad H_{\sup} = \Delta z_{\inf}.\left(\frac{\alpha - \alpha^{i_h}}{1-\alpha}\right) \qquad \text{(AIX. 4)}
$$

Une fois la distance Δz_{inf} déterminée à partir des valeurs connues de H, α, i_n et i_h (AIX.3), il est possible de calculer les distances Δz entre tous les points du maillage situés au dessus de i_h.

ANNEXE A.X – Cinétique des réactions gaz-solide

Comme indiqué au chapitre I, les réactions hétérogènes gaz-solide font intervenir, en plus de la réaction proprement dite, différentes étapes de transport qui sont détaillées dans cette annexe. Ainsi, une réaction entre un gaz A et un solide poreux B, pour produire un gaz P et un solide Q, fera typiquement intervenir les étapes suivantes :

a. Le transfert de matière externe du gaz réactif A vers la surface du solide à travers la couche limite entourant le solide.
b. La diffusion du gaz réactif A à travers les pores intergranulaires du solide vers le lieu de réaction.
c. L'adsorption du gaz réactif A sur les sites de réaction, à la surface des pores du solide.
d. La réaction chimique proprement dite sur le site de réaction.
e. La désorption du gaz produit.
f. La diffusion du gaz produit P à travers la couche du solide produit Q, qui peut être dense ou poreuse.
g. Le transfert de matière externe du gaz produit P au sein du gaz externe à travers la couche limite entourant le solide.

A.X.a Transfert de matière par des processus de diffusion gazeuse

Le phénomène de diffusion en phase gazeuse intervient dans les réactions gaz-solide lors du transfert de matière externe à travers la couche limite entourant la particule (étape *(a)* et *(g)*), et à travers les pores du solide poreux (étapes *(b)* et *(f)*, avec cette dernière présente seulement dans le cas de la formation d'une couche poreuse du produit Q).

A.X.a-1 Transfert de matière externe à travers la couche limite

Le transfert des gaz réactif (A) ou produit (P) (réaction (I.3), étapes *(a)* et *(g)*, respectivement) à travers la couche limite entourant une particule solide plongée dans un courant gazeux a lieu par diffusion moléculaire et par convection. On définit généralement un coefficient de transfert de matière k_g, par l'expression suivante :

$$k_g = \frac{\widetilde{N}_{As}}{c_{A,s} - c_{A,\infty}} \qquad \text{(AX. 1)}$$

où $\widetilde{N}_{As}$ est la densité de flux molaire de l'espèce gazeuse A à la surface externe du solide (en mol s^{-1} m^{-2}).

On peut trouver des nombreuses corrélations empiriques dans la littérature pour calculer ce coefficient de transfert de matière k_g, notamment dans le cas de particules sphériques, isolées ou disposées en lit.

Dans son modèle mathématique de four à cuve, Wagner [1] a considéré que l'influence sur la cinétique de réduction de ce transfert de matière à travers la couche limite entourant les boulettes était négligeable compte-tenu de la vitesse élevée du gaz dans le lit .

A.X.a-2 Transfert de matière à travers les pores d'une particule poreuse

La diffusion d'espèces gazeuses à travers les pores d'un solide résulte de la combinaison de deux types de phénomènes diffusionnels : la diffusion moléculaire ordinaire et la diffusion de Knudsen.

Dans le cas d'un mélange gazeux binaire *i-j*, le coefficient de diffusion moléculaire ordinaire dans le gaz des pores (D_{ij}), qui représente les collisions molécule/molécule, est définit par la loi de Fick. Il peut être estimé en fonction de la température du gaz, de façon satisfaisante, par la théorie cinétique des gaz, avec la formule de Chapman-Enskog.

Un cas plus complexe à décrire est celui d'un mélange gazeux à *n* constituants, siège d'interdiffusion, où on peut cependant définir un coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse *i* dans le mélange, le pseudo-coefficient binaire de l'espèce *i* (D_{im}). En présence d'une réaction, le calcul de D_{im} est néanmoins facilité par l'existence d'une relation entre les flux imposée par la stœchiométrie (en régime quasi-stationnaire : $p.\tilde{N}_A = -a.\tilde{N}_P$, pour la réaction (I.3)). Dans le cas d'un mélange gazeux ternaire (A, P et inerte I, où $\tilde{N}_I = 0$), on obtient, à partir des équations de Stefan-Maxwell ci-dessous :

$$-c_t.grad\vec{x}_i = \sum_{j=1}^{n} \frac{\vec{\tilde{N}}_i.x_j - \vec{\tilde{N}}_j.x_i}{D_{ij}} \qquad \text{(AX. 2)}$$

les expressions de pseudo-diffusivités suivantes [21] :

$$D_{Am} = \frac{1-\left(1-\frac{p}{a}\right)x_A}{\frac{p}{a}x_A + x_P \over D_{AP} + \frac{x_I}{D_{AI}}} \qquad D_{Pm} = \frac{1-\left(1-\frac{a}{p}\right)x_P}{x_A + \frac{a}{p}x_P \over D_{AP} + \frac{x_I}{D_{PI}}} \qquad \text{(AX. 3)}$$

Dans le cas de la diffusion d'espèces gazeuses à travers les pores d'un solide, le processus est naturellement ralenti en raison de la présence du solide. De plus, quand la taille des pores du solide est inférieure ou de même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des gaz, les collisions molécule/paroi des pores deviennent plus probables que les collisions entre les molécules et la diffusion (ou écoulement) de Knudsen intervient. Dans ce type de régime, les différentes espèces se déplacent indépendamment les unes des autres. Le coefficient de diffusion de Knudsen de l'espèce gazeuse *i* (D_{Kni}) est fonction d'une dimension caractéristique du milieu poreux et il est défini par :

$$D_{Kni} = \frac{d_{pores}}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\, M_i}} \qquad \text{(AX. 4)}$$

où d_{pores} est le diamètre des pores (supposés ici cylindriques et tous de même diamètre) du solide.

Les coefficients de diffusion dits «effectifs» prennent en compte les caractéristiques du milieu poreux (porosité, ε et tortuosité, Γ) :

$$D_{eim} = \frac{\varepsilon}{\Gamma} D_{im} \qquad D_{eKni} = \frac{\varepsilon}{\Gamma} D_{Kni} \qquad \text{(AX. 5)}$$

où D_{eim} désigne le coefficient de diffusion effectif du pseudo-binaire *i-m* et D_{eKni} le coefficient de diffusion effectif de Knudsen pour l'espèce *i*. L'introduction du rapport $\frac{\varepsilon}{\Gamma}$ traduit la diminution de surface offerte et l'augmentation de la longueur de diffusion qu'entraîne la présence de solide. Ce rapport est rigoureux quand les pores du solide sont sous forme de capillaires de diamètre d_{pores}, coudés et placés en parallèle [21]. Dans le cas général, l'équation (AX.5) est une façon de définir la tortuosité.

Selon la taille des pores, il est possible que ces deux régimes de diffusion, moléculaire et de Knudsen, interviennent simultanément. Pour estimer une valeur pour le coefficient de diffusion résultant de l'espèce gazeuse *i* dans le gaz présent dans les pores d'un solide, on

peut utiliser la relation de Bosanquet, qui traduit les deux mécanismes de diffusion par deux résistances en parallèle. On a alors :

$$D_{ei} = \frac{\varepsilon}{\Gamma}\left(\frac{1}{D_{im}} + \frac{1}{D_{Kni}}\right)^{-1} \qquad \text{(AX. 6)}$$

A.X.b Transfert de matière par des processus de diffusion en phase solide

La diffusion d'espèces (ions, défauts de types lacunes ou trous d'électrons) en phase solide intervient comme l'une des étapes de la réaction gaz-solide. Le flux de diffusion peut être calculé d'une façon simple à partir de la loi de Fick, où le coefficient de diffusion (D_{sol}) varie selon la loi d'Arrhenius, avec une énergie d'activation élevée (supérieure à 150 kJ/mol), ce qui rend ce processus très lent par rapport aux autres étapes des transformations gaz-solide, sauf éventuellement aux températures très élevées.

En pratique, les réactions gaz-solide contrôlées entièrement par une diffusion en phase solide sont peu nombreuses, un exemple étant l'oxydation d'un métal dans le cas où la couche d'oxyde est dense. Comme la durée d'une transformation sous contrôle diffusionnel est proportionnelle au carré de la longueur caractéristique de diffusion (le diamètre des particules sphériques, par exemple), dès que l'on traite de grains de petite taille, la limitation par diffusion à l'état solide tend à disparaître. De plus, si la couche de produit solide Q formée est poreuse, le gaz passera à travers les pores et la diffusion sera une diffusion en phase gazeuse.

A.X.c Processus réactionnels

Après le transport à travers la couche limite et à travers les pores de la particule, le gaz réactif A arrive à la surface du solide B, où l'étape de réaction intervient. Celle-ci peut à son tour être décomposée en adsorption (du gaz A), réaction chimique proprement dite et désorption (du gaz P).

A.X.c-1 Adsorption et désorption

L'**adsorption** est un phénomène de surface, de très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques, et notamment en catalyse, par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. L'adsorption et la désorption sont des étapes élémentaires de la réaction chimique proprement dite.

Les molécules du gaz peuvent s'adsorber sur les sites de réaction (surface des pores) par deux voies différentes [20] :

- **adsorption physique**, qui se produit surtout à basse ou moyenne température et où interviennent des liaisons faibles de Van der Waals, dont l'enthalpie varie de 1 à 50 kJ/mol. C'est le phénomène exploité pour déterminer la surface spécifique des échantillons poreux par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller).

- **adsorption chimique ou chimisorption**, où les forces d'interaction entre les molécules du gaz et les atomes du solide sont du même ordre de grandeur que celui des liaisons chimiques covalentes. Dans ce processus, en général favorisé à haute température, il y a des échanges d'électrons et l'enthalpie varie de 50 à 600 kJ/mol.

La **désorption** est le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression.

A.X.c-2 Réaction chimique

Dans la réaction gaz-solide (I.3), les molécules du gaz réactif *A* vont s'adsorber à la surface externe d'un grain ou d'une particule dense du solide *B*. Les configurations possibles qui peuvent avoir lieu pendant les étapes de germination et croissance de la phase solide *Q* sur le solide B sont montrées sur la Figure AX-1.

La réaction en surface entre *A* et *B* va former les premiers germes de la phase *Q* (Figure AX-1-(a)), qui vont ensuite croître, et au gaz *P*, qui sera désorbé. La vitesse de germination de *Q* dépend des étapes élémentaires mises en jeu. Ces étapes sont influencées par la structure du solide au voisinage de la surface (répartition des sites actifs, des défauts, etc.). Si la fréquence de germination est très élevée ou si la croissance des germes est anisotrope (très grande tangentiellement), on observe que le grain de *B* est instantanément recouvert d'une très fine couche de *Q* (Figure AX-1-(b)). Aux vitesses de germination plus faibles et pour une croissance isotrope, on obtiendra la situation schématisée sur la Figure AX-1-(c). L'influence cinétique éventuelle de l'étape de germination est souvent détectable sur les courbes expérimentales du degré d'avancement en fonction du temps, qui présentent alors une allure sigmoïdale. Une telle allure de ces courbes peut cependant avoir d'autres origines.

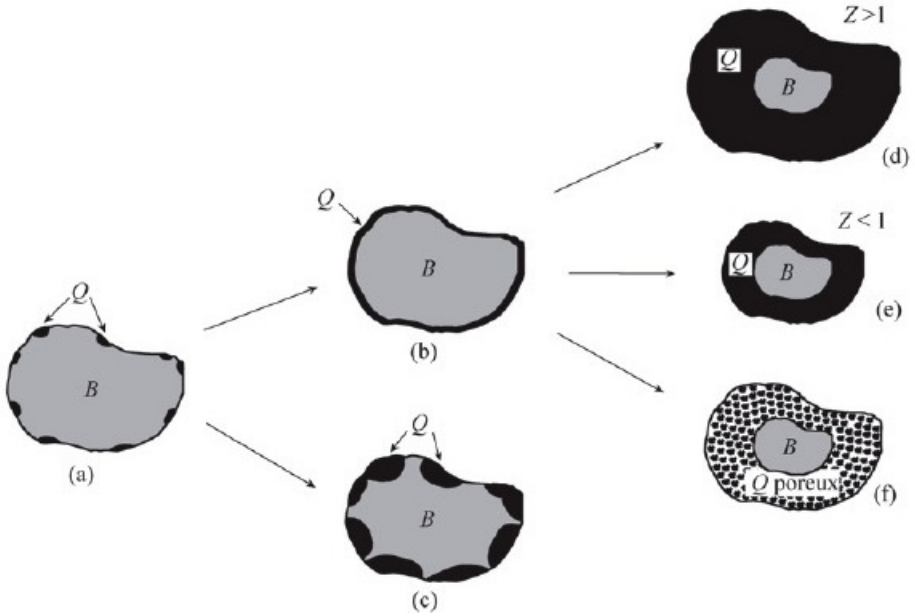


Figure AX-1: Germination et croissance de la nouvelle phase solide Q aux dépends du solide B lors d'une réaction gaz-solide : $aA_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow pP_{(g)} + qQ_{(s)}$ [21].

Si l'on considère que l'étape de germination est instantanée (Figure AX-1-(b)), on voit que deux interfaces sont présentes dans le grain : l'interface interne *B*/*Q*, qui progresse vers l'intérieur du grain, et l'interface externe *Q*/gaz. La morphologie de la phase solide *Q* joue donc un rôle très important sur l'avancement de la réaction, puisqu'elle sépare les réactifs, gaz *A* et solide *B* et détermine la nature des interfaces réactionnelles *B*/*Q* et *Q*/gaz. La nature du solide Q dépend fortement du rapport stœchiométrique Z entre les volumes molaires (v_m) des solides réactif et produit :

$$Z = \frac{q\, v_{m,Q}}{b\, v_{m,B}} \qquad \text{(AX. 7)}$$

Le plus souvent, la phase Q est poreuse quand $Z < 1$ et le volume du grain reste constant, puisque Q n'occupe pas tout le volume laissé par B (Figure AX-1-(f)). Dans ce cas, le gaz A peut diffuser dans le gaz des pores de Q et la surface réactionnelle est l'interface interne.

Si la phase formée Q est dense (Figure AX-1-(d) et (e)), la transformation doit se poursuivre par le transport par diffusion d'espèces à travers la phase solide Q entre les deux interfaces B/Q et Q/gaz. Au moins de cinq étapes élémentaires interviennent pour l'ensemble de la réaction (adsorption, réaction à l'interface externe, désorption, diffusion en phase solide, réaction à l'interface interne) et toutes sont susceptibles d'être limitantes.

Dans le domaine des transformations gaz-solide, on observe, donc, que les étapes élémentaires (adsorption, réarrangement cristallin, germination, croissance, désorption, diffusion) mises en jeu dépendent de la nature des solides B et Q. Cella se traduit par une diversité des lois cinétiques utilisées dans les modèles de la littérature. Dans tous les cas, pour calculer la vitesse de réaction chimique, il faut connaître les processus limitants, afin de déterminer l'expression la mieux adaptée pour exprimer la vitesse de la transformation, ainsi que l'évolution de la surface réactionnelle au cours de la transformation. La loi de vitesse découle donc de la nature des processus limitants.

Dans une réaction gaz-solide, la quantité de matière transformée pendant un intervalle de temps élémentaire est proportionnelle à l'aire spécifique de la surface réactionnelle a_v (interface gaz-solide). On définit donc une vitesse surfacique r_s (nombre de masse ou moles réagissant par unité de temps et par unité de surface réactionnelle). Il existe plusieurs expressions de lois cinétiques usuelles pour calculer r_s, ainsi que des expressions d'évolution d'a_v en fonction de la conversion [20, 21]. Pour une réaction réversible d'ordre quelconque, on écrit le plus souvent :

$$r_s = k_r \left(c_A^n - \frac{c_P^l}{K_{eq}} \right) \quad \text{avec} \quad k_r = k_o \exp\left(-\frac{E_a}{R\,T} \right) \quad \text{et} \quad \frac{l}{p} = \frac{n}{a} \qquad \text{(AX. 8)}$$

Dans ces équations, k_r est la constante de vitesse de la réaction et on considère qu'elle varie avec la température selon une loi d'Arrhenius (équation AX.8). Les exposants n et l sont liés entre eux par les coefficients stœchiométriques a et p et correspondent à l'ordre de la réaction par rapport aux espèces gazeuses A et P. L'évolution de a_v au cours de la réaction est souvent déterminée à partir des modèles de grains [21].

Nancy-Université
INPL

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Frédéric MARIAS, Maître de Conférences, Ecole Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles, Pau

Monsieur Jacques POIRIER, Professeur, Université d'Orléans

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame RANZANI DA COSTA Andrea

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"La réduction du minerai de fer par l'hydrogène : étude cinétique, phénomène de collage et modélisation. "

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Sciences des Matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 20 juin 2011
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY

Institut National Polytechnique de Lorraine
inpl@inpl-nancy.fr | www.inpl-nancy.fr

2 av. de la Forêt de Haye | BP 3
54501 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex
FRANCE
Tél. : +33(0)3 83 59 59 59
Fax : +33(0)3 83 59 59 55

Resumé

Dans le contexte d'une réduction des émissions de CO_2 de la sidérurgie, nous avons étudié la réduction directe du minerai de fer par H_2 pur, dont l'intérêt environnemental est de libérer H_2O à la place de CO_2. La cinétique de réduction de différents types de boulettes industrielles a été mesurée par thermogravimétrie. Les effets de la température, du diamètre des particules et de la composition du gaz ont été analysés. On a mis en évidence une réduction dont les trois étapes (Fe_2O_3>Fe_3O_4>FeO>Fe) se déroulent en régime mixte, débutant sous contrôle chimique pour évoluer vers un contrôle par la diffusion gazeuse intergranulaire, ainsi que par la diffusion en phase solide dans la couche de fer dense produite. Au stade de la wüstite, les grains se fractionnent en cristallites et la réduction de celles-ci en fer est topochimique. De 900 à 950 °C, la réaction ralentit du fait de la formation de Fe-γ à la place de Fe-α. Au-dessus de 900 °C, les boulettes peuvent coller entre elles lors de la réduction, nous avons proposé une explication à ce phénomène. Sur la base de ces résultats, on a ensuite construit un modèle cinétique particulaire destiné à décrire la réduction d'une boulette unique. La comparaison des résultats calculés et expérimentaux est satisfaisante, sauf aux plus hautes températures. Enfin, ce modèle cinétique a été intégré à un modèle de réacteur multiparticulaire, REDUCTOR, qui simule la réduction des boulettes dans un four à cuve industriel. Les simulations réalisées, en testant l'influence des principaux paramètres opératoires, ont débouché sur des recommandations pour une future mise en œuvre industrielle d'un tel procédé.

Mots clés : minerai de fer, réduction directe, hydrogène, cinétique, four à cuve, collage, modélisation, CO_2.

Abstract

In context of a reduction in CO_2 emissions of the steel industry, we studied the direct reduction of iron ore by pure H_2, whose environmental merit is to release H_2O instead of CO_2. The reduction kinetics of different types of industrial pellets was measured by thermogravimetry. The effects of temperature, particle diameter and gas composition were analyzed. It was shown that the three reduction stages (Fe_2O_3> Fe_3O_4> FeO> Fe) take place in mixed kinetic regimes, firstly controlled by the chemical reactions, then by intergranular gas diffusion, as well as by solid-phase diffusion through the dense iron layer produced. At the stage of wustite, the grains break up into crystallites which are reduced to iron in a topochemical way. From 900 to 950 °C, the reaction slows down due to the formation of Fe-γ instead of Fe-α. Above 900 °C, pellets may stick together during the reduction; we proposed an explanation for this phenomenon. Based on these results, we then developed a kinetic model to describe the reduction of a single pellet. The comparison between the model and experimental results is satisfactory except at higher temperatures. Finally, this kinetic model was integrated in a multiparticle reactor model, called REDUCTOR, which simulates the reduction of pellets in an industrial shaft furnace. Simulations were carried out by testing the influence of key operating parameters to determine the best operating conditions and make recommendations for a future industrial implementation of this process.

Key words: iron ore, direct reduction, hydrogen, kinetics, shaft furnace, sticking, modelling, CO_2.