(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
17 mars 2005 (17.03.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/024398 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : G01N 21/39

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2004/050401

(22) Date de dépôt international : 31 août 2004 (31.08.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0350484 1 septembre 2003 (01.09.2003) FR
0451698 29 juillet 2004 (29.07.2004) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(72) Inventeurs; et

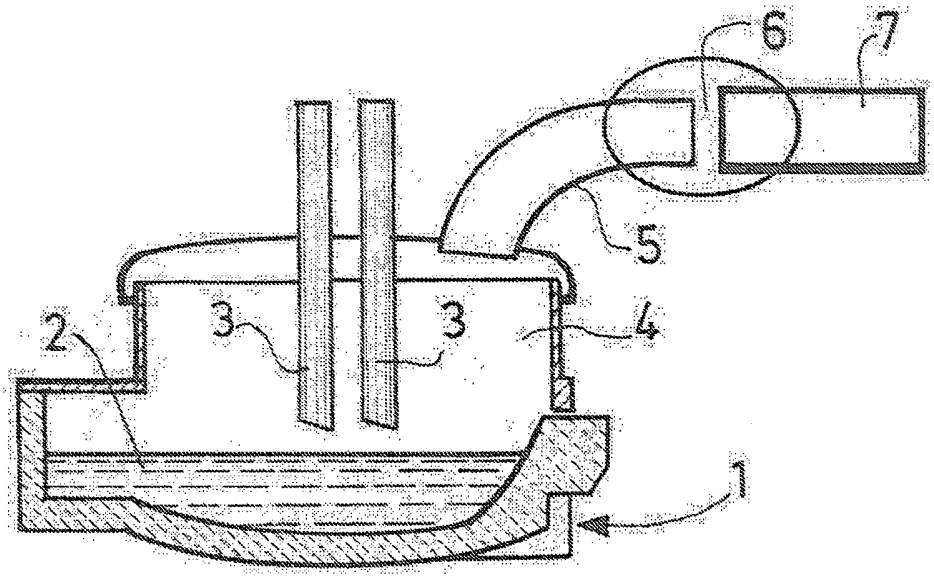
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **VUILLERMOZ, Jean-Claude** [FR/FR]; 11, rue Antoine Richard, F-78000 VERSAILLES (FR). **LAURENT, Jacky** [FR/FR]; 5, rue du Clos de la Fontaine, F-78210 SAINT-CYR L'ECOLE (FR). **BOCKEL-MACAL, Savine** [FR/FR]; 16, rue des Maraîchers, F-91140 VILLEBON-SUR-YVETTE (FR). **JANUARD, Fabien** [FR/FR]; 94, avenue de Paris, F-78000 VERSAILLES (FR). **ALLEMAND, Bruno** [FR/FR]; 260, rue Anatole France, F-59240 Dunkerque (FR).

(74) Mandataire : **VESIN, Jacques?**; L'Air Liquide S.A., Direction Propriété Intellectuelle, 75, quai d'Orsay, F-75321 PARIS CEDEX 07 (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** METHOD FOR MEASURING GASEOUS SPECIES BY DERIVATION

(54) **Titre :** PROCEDE DE MESURE D'ESPECES GAZEUSES PAR DERIVATION



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for measuring the quantity of chemical species contained in a high-temperature gas, and especially the quantity of CO and/or CO_2 contained in a gas emitted from a metal treating furnace, especially a light-arc furnace (EAF) or a converter (BOF). According to the invention, part of the gas to be analysed is extracted, the temperature of said gas is reduced to at least 300 °C, preferably to a temperature that is lower than or equal to 200 °C, in such a way as to obtain a gas at a temperature between 300 °C, preferably 200 °C, and the ambient temperature, and at least the quantity of CO and/or $C0_2$ in said gas is then measured by means of the coherent light signal which is emitted by a laser diode through the gas and is retrieved on emergence from the gas.

[Suite sur la page suivante]

WO 2005/024398 A1

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de mesure de la quantité d'espèces chimiques contenues dans un gaz à haute température et notamment de la quantité de CO et/ou de CO_2 contenu dans un gaz issu d'un four de traitement de métal, en notamment un four à arc (EAF) ou un convertisseur (BOF). On prélève une partie du gaz à analyser, on abaisse sa température jusqu'à moins de 300°C, de préférence jusqu'à une température inférieure ou égale à 200°C, de manière à obtenir un gaz à température comprise entre 300°C, de préférence entre 200°C et la température ambiante, puis on mesure au moins la quantité de CO et/ou CO_2 présente dans ce gaz à l'aide du signal de lumière cohérente émise par une diode laser à travers ledit gaz et récupéré à sa sortie dudit gaz.

Procédé de mesure d'espèces gazeuses par dérivation

La présente invention concerne un procédé et un dispositif de mesure de la quantité d'espèces chimiques contenues dans un gaz à haute température et notamment de la quantité de CO et/ou de CO_2 contenu dans un gaz issu d'un four de traitement de métal, et notamment un four électrique à arc (EAF) ou un convertisseur (BOF).

L'invention se propose plus particulièrement d'apporter une solution à l'analyse chimique en continu des fumées de four à arc électrique à haute température (de l'ordre de 1800°C) et chargées de poussière (100 à 200 g/Nm^3).

L'analyse en continu des fumées d'un four permet d'obtenir des renseignements sur le procédé : bilan de masse et d'énergie, état des réactions chimiques à l'intérieur du four, etc... Les systèmes d'analyse de la composition des fumées notamment celles issues d'un four à arc électrique doivent faire face à un environnement particulièrement hostile à cause, d'une part, de la température élevée des fumées (de l'ordre de 1800°C) et, d'autre part, de l'importante concentration de poussières (100 à 200 g/Nm^3) qui sont de plus très fines (jusqu'à 1 micron).

Un premier procédé développé par la Demanderesse et connu sous la dénomination commerciale ALARC AS (et décrit par exemple dans US-A-5 344 122) consiste à prélever des échantillons de fumées et réaliser une analyse de ces échantillons : une canne de prélèvement refroidie à l'eau est disposée dans l'espace (espace appelé par la suite « gap ») existant entre la sortie du four et la canalisation d'évacuation des gaz du four de façon à aspirer un échantillon dans une zone où la dilution par l'air ambiant est minimale. L'échantillon a ainsi une composition représentative de la composition chimique à l'intérieur du four.

L'échantillon est filtré puis acheminé par une ligne chauffante (afin d'éviter de tomber sous le point de rosée de l'eau et donc de condenser cette eau) jusqu'à un assécheur puis aux différents analyseurs utilisés : analyseurs infrarouge pour mesurer la concentration en monoxyde et dioxyde de carbone, analyseurs à conductivité thermique pour mesurer la concentration en hydrogène, et cellules électrochimiques ou paramagnétiques pour la mesure de la concentration en oxygène.

Un tel système comporte cependant un certain nombre d'inconvénients :

- le temps de réponse : afin d'éviter de boucher les filtres et assécheurs trop rapidement, le débit d'aspiration est faible. Comme les analyseurs doivent être situés dans des conditions de température stable (caisson ou salle climatisée), l'analyseur est souvent situé relativement loin du point de prélèvement, occasionnant un important volume mort. Associé à un faible débit, le temps de réponse de la chaîne d'analyse est important de l'ordre de 30 secondes à 3 minutes. ;
- la maintenance : avec l'importante quantité de poussière dans les fumées, les filtres sont rapidement saturés. De même, à l'intérieur de la canne de prélèvement, le mélange de l'eau, localement condensée, et des poussières aspirées forment rapidement un bouchon hermétique. Des cycles de décolmatage de cet orifice par air comprimé ou azote sont prévus mais le fonctionnement long terme nécessite des opérations de maintenance fréquentes (changement de filtre, nettoyage ou remplacement des cannes de prélèvement...) plus ou moins contraignantes suivant le type d'installation.

Un autre procédé connu consiste à utiliser un rayon de lumière cohérente émise par une source laser et notamment une diode laser dont la longueur d'onde

peut varier dans une certaine plage de longueurs d'ondes (diodes du type TDL, en anglais « tunable diode laser »).

La mesure de composition d'un gaz par spectroscopie notamment à l'aide d'un rayonnement laser est basée sur la propriété des molécules du gaz à absorber le rayonnement dans des longueurs d'onde caractéristiques (définies par le spectre d'absorption propre à chaque molécule du gaz).

Il est connu de US-A-5 984 998 ou de WO-A-99/26058 ainsi que de CA-A-2 158 516 un système de mesure à l'aide d'un rayonnement laser du spectre d'absorption des fumées dans l'espace ci-avant dénommé « gap » pour mesurer les concentrations en CO et O_2 de ces fumées. Certains systèmes utilisent cependant une plage de longueurs d'ondes située dans le milieu de la bande de longueurs d'ondes correspondant à l'infrarouge (encore appelé le « moyen infrarouge ») ce qui a pour inconvénient de nécessiter des lasers à refroidissement cryogéniques : outre leur coût élevé, ces appareils manquent de flexibilité et ne sont pas aisément transportables.

Il est connu de WO-A-01/33200 un système d'analyse des fumées à l'aide d'une diode laser du type TDL fonctionnant dans la plage des longueurs d'ondes correspondant à l'infrarouge proche du visible (appelé « proche infra-rouge ») permettant des mesures par spectroscopie d'absorption laser des différents constituants CO, CO_2, O_2, H_2O, etc... L'un des intérêts de ce type d'appareils et procédés est d'utiliser des diodes laser de faible puissance, émettant un rayonnement dans des longueurs d'onde voisines de celles destinées en général aux télécommunications, et véhiculés dans des fibres optiques, lesdites fibres, adaptées auxdites longueurs d'ondes, étant disponibles pour amener, sans perte notable, le rayonnement issu de la diode jusqu'au conduit de fumées ou du

« gap ». Le rayonnement traverse ensuite le conduit des fumées ou le « gap », est absorbé en partie par les molécules que l'on cherche à analyser et est reçu par un récepteur.

Ce système particulièrement performant s'avère cependant dans certains circonstances difficiles à utiliser lorsque les fumées à analyser contiennent une grande densité de poussières : on constate très rapidement, par exemple, lors du fonctionnement d'un four électrique à arc qu'après quelques minutes, le signal lumineux reçu par le récepteur situé au « gap » est trop faible pour être interprété. Ainsi il a été proposé dans la demande WO-A-01/033200 de prévoir un écran sur une partie au moins de la largeur du conduit de fumée, agissant comme un déflecteur évitant au courant de fumées chargées de poussières d'atténuer le rayonnement lumineux de façon trop importante. L'inconvénient d'un tel système est l'introduction d'une pièce rapportée présente en permanence dans le conduit de fumées où la température est de l'ordre de 1500°C. WO-A-02/090943 décrit une solution similaire ayant les mêmes inconvénients.

Les problèmes inhérents à une mesure à l'aide d'un rayon lumineux émis par une diode laser traversant le conduit de fumées au niveau du « gap » d'un four électrique peuvent se résumer ainsi:

- La perte de signal : lorsque la concentration de poussières devient trop importante, leur diffusion (particules approximativement sphériques et d'un diamètre de l'ordre de la longueur d'onde du laser) atténue l'intensité transmise du laser et le signal récupéré a une amplitude telle que le rapport signal / bruit est trop faible pour que ce signal soit exploitable.
- Les espèces mesurées : dans le proche infrarouge et à des températures de l'ordre de 1500°C, toutes les raies des espèces chimiques que l'on

cherche à mesurer ne sont pas exploitables. En effet, pour que l'on puisse déterminer une espèce avec précision, sans interférence avec une autre espèce, il faut que la raie d'absorption qui caractérise cette espèce soit suffisamment distincte des raies caractéristiques des autres espèces chimiques susceptibles d'être présentes dans les fumées. La variation de température affecte la répartition et l'intensité des pics d'absorption : Les longueurs d'ondes exploitées à température ambiante pour mesurer un gaz donné ne sont généralement plus utilisables à d'autres températures. Pour des longueurs d'ondes dans le proche infrarouge par exemple, les raies d'absorption caractéristiques du CO_2 ne sont plus mesurables avec précision au-delà de 200 °C environ. La concentration en CO_2 n'est donc pas mesurable directement au « gap » là où les températures atteignent 1400 à 2000°C avec un rayonnement laser dans le proche infra-rouge. Pour la mesure de la concentration en oxygène par exemple, ce problème est aggravé par la faible puissance d'émission des diodes (actuellement disponibles sur le marché) dans la plage de longueurs d'ondes concernées : avec une forte densité de poussière, la puissance transmise est trop faible pour avoir un signal fiable.

- La précision de la mesure : deux phénomènes viennent troubler la précision d'une mesure directe au « gap ». D'une part la présence d'air de dilution qui est entraîné par le gaz chaud par cette ouverture et qui refroidit ledit gaz tout en réalisant une combustion du monoxyde de carbone qui sort du four. Sachant que la mesure de concentration donnée par la diode est l'absorption moyenne sur le chemin parcouru par le rayonnement, la composition de l'air de dilution et ses effets interviennent dans ce calcul. La

mesure est donc moins représentative de l'atmosphère du four. D'autre part, les conditions de température perturbent également la précision de la mesure : à haute température, les raies d'absorption de l'eau sont omniprésentes et viennent fortement parasiter la mesure et augmenter l'incertitude.

Selon un premier aspect, l'invention se propose de mesurer, notamment et de préférence, les concentrations en CO et CO_2, éventuellement en O_2 et en H_2O dans les fumées issues d'un four avec un temps de réponse inférieur à 10 secondes, usuellement de l'ordre de 5 secondes, pour permettre notamment un contrôle du four en temps réel en s'affranchissant des inconvénients décrits ci-dessus.

Un autre aspect de l'invention est relatif au bouchage des canalisations de prélèvement d'échantillons gazeux, dû aux poussières présentes dans les fumées, comme expliqué ci-avant.

Il est connu de EP-A-0 462 898 un procédé de prélèvement d'échantillon et analyse de ceux-ci à l'aide d'une canne de prélèvement refroidie à l'eau, disposée dans le conduit d'évacuation des gaz du four de façon à aspirer un échantillon dans une zone où la dilution par l'air ne pollue pas la mesure. L'échantillon a ainsi une composition représentative de la composition chimique à l'intérieur du four. L'échantillon est filtré puis acheminé par une ligne chauffante (afin d'éviter de tomber sous le point de rosée de l'eau) jusqu'à des moyens pour retirer cette vapeur d'eau, puis aux analyseurs. Sont couramment utilisés les analyseurs infrarouges pour les oxydes de carbone, les analyseurs à conductivité thermique pour l'hydrogène, et les cellules électrochimiques ou paramagnétiques pour l'oxygène.

Les problèmes inhérents à un système de prélèvement suivi d'analyseurs classiques sont les suivants :

- Le temps de réponse : afin d'éviter de boucher les filtres et assécheurs trop rapidement, le débit d'aspiration est faible. Comme les analyseurs doivent être situés dans des conditions de température stable (caisson ou salle climatisée), la baie d'analyse est souvent située relativement loin du point de prélèvement, occasionnant un important volume mort. Avec le faible débit, le temps de réponse de la chaîne d'analyse est significatif (entre 30 secondes et 3 minutes).
- La maintenance : avec l'importante quantité de poussière dans les fumées, les filtres sont saturés relativement rapidement. De même, à l'intérieur de la canne de prélèvement, le mélange de l'eau, localement condensée, et des poussières aspirées forment rapidement un bouchon qui bloque le passage des gaz. Des cycles de décolmatage par air comprimé ou azote sont prévus mais le fonctionnement à long terme nécessite des opérations de maintenance fréquentes (changement de filtre, nettoyage ou remplacement des cannes de prélèvement...) plus ou moins contraignantes suivant le type d'installation.

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'on prélève une partie du gaz à analyser, on abaisse sa température jusqu'à moins de 300°C, de préférence jusqu'à une température inférieure ou égale à 200°C, de manière à obtenir un gaz à température comprise entre 300°C, de préférence entre 200°C et la température ambiante, puis on mesure au moins la quantité de CO et/ou CO_2 présente dans ce gaz à l'aide du signal de lumière cohérente émise par une diode laser à travers ledit gaz et récupéré à sa sortie dudit gaz.

De manière connue, le rayon de lumière cohérente peut être réfléchi à l'aide d'un miroir et renvoyé à travers le gaz à analyser ou bien récupéré directement à sa sortie du gaz. Il est véhiculé par une fibre optique et/ou directement transformé en un signal électrique, de manière connue en soi.

On peut selon l'invention mesurer ainsi une seule espèce, quelle que soit cette espèce, mais également plusieurs espèces et notamment un espèce choisie parmi CO et/ou CO_2 et/ou O_2 et/ou H_2O. On peut également mesurer la température du gaz au niveau du « gap » directement avec une diode laser en mesurant l'adsorption de deux raies d'une même espèce dans le domaine des longueurs d'ondes balayées continûment dans la plage des longueurs d'ondes de la diode TDL, ou bien en utilisant une sonde de température, de manière connue en soi, de préférence à l'aide d'une diode émettant dans le proche infrarouge, incluant de préférence la longueur d'ondes de 1581 nanomètres.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci se propose de fournir un système de décolmatage automatique et efficace des cannes de prélèvement d'échantillon de gaz en atmosphère poussiéreuse et notamment applicable au système décrit dans la demande de brevet susmentionnée. Associée à un décolmatage pneumatique, une pièce en mouvement vient, au cours de chaque opération de décolmatage, décoller la poussière accumulée dans la canne. Ce type de décolmatage permet de s'affranchir d'une agglomération de poussière et d'eau qui se fixe sur les parois de la canne et qui n'est pas éliminée par une impulsion d'air comprimé. Les opérations de maintenance sur la canne sont donc très réduites et le prélèvement est disponible durant toute la coulée.

La pièce essentielle de ces moyens de décolmatage est composée d'une tige avec au moins deux ailettes qui peuvent être mises en rotation, par exemple

grâce à un vérin pneumatique, de façon à balayer substantiellement toute la paroi intérieure de la canne dans laquelle ces ailettes se déplacent. La rotation est accompagnée d'une impulsion d'air comprimé (simultanément ou séquentiellement) qui chasse les agglomérations de poussières en paroi.

De préférence, associé à ce système de décolmatage (afin d'aspirer la quantité minimum de poussière tout en prélevant un échantillon dans une zone représentative de l'atmosphère du four), l'extrémité de la canne de prélèvement sera biseautée et la canne sera disposée de manière à aspirer de préférence à contre-courant le flux des fumées. L'orifice par lequel est acheminé le gaz est ainsi protégé des projections directes, de laitier par exemple, ce qui évite le bouchage de cette extrémité.

Plus particulièrement, cet autre aspect de l'invention concerne un système de décolmatage d'une canne à symétrie axiale de prélèvement d'échantillons dans une veine gazeuse comportant des impuretés.

Le système selon cet aspect de l'invention est caractérisé en ce qu'il comporte une pièce mobile autour de l'axe de symétrie de la canne qui vient décoller les impuretés accumulées sur la paroi interne de ladite canne par rotation relative de la pièce et/ou de la canne autour de l'axe.

Selon un mode préférentiel, ce système est caractérisé en ce qu'il comporte des moyens additionnels de décolmatage pneumatiques utilisant de l'air comprimé.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de réalisation suivants, données à titre d'exemple non limitatif, conjointement avec les figures qui représentent :

- la figure 1, une vue schématique d'un four électrique de type EAF,

- la figure 2, une vue schématique du procédé et dispositif de mise en oeuvre de l'invention,
- la figure 3, une vue détaillée du système de mesure dans les fumées dont la température a été abaissée,
- la figure 4, une vue schématique du système de nettoyage des optiques,
- la figure 5, un détail de la figure 1,
- la figure 6, un schéma de principe selon l'invention du décolmatage de la canne de prélèvement, et
- la figure 7, une vue de la canne de prélèvement selon l'invention.

Sur la figure 1 est schématisé un four électrique à arc EAF 1 dans la partie inférieure duquel se trouve le métal fondu 2, à proximité des électrodes 3 entourées par une atmosphère 4 de fumées évacuées par le conduit 5. Pour permettre les différentes manœuvre de la voûte du four, le conduit 5 est séparé du conduit 7 qui le prolonge, par un espace ou « gap » 6 entre les deux. C'est au voisinage de ce « gap » qu'est placé le système de prélèvement de la figure 2.

Sur la figure 2, un échantillon de gaz est prélevé dans la canalisation 10 en sortie de four, dans une veine gazeuse représentative de l'atmosphère du four non polluée par l'air de dilution, à l'aide d'une canne de prélèvement 11 refroidie à l'eau 12 ayant un débit d'aspiration plus important que les cannes d'aspiration de l'art antérieur La canne 11 possède un diamètre plus important et peut éventuellement contenir un système de décolmatage mécanique. Le gaz prélevé par la canne 11 à une température de 1500°C environ est refroidi par le passage dans la canne 11 refroidie, dans la canalisation 13 et dans la chambre 14 de part et d'autre de laquelle ont été fixées les têtes optiques de la diode. L'ensemble du système canne 11, canalisation 13 et chambre 14 a une géométrie (diamètre

longueur) fonction du matériau utilisé et de sa capacité d'échange thermique avec le refroidissement (eau), telle que la température des fumées lorsqu'elles entrent dans la chambre 14 est inférieure ou égale à 300°C, de préférence 200°C. La distance entre les optiques émettrice 22 et réceptrice 23 est réduite à quelques dizaines de centimètres (de 1 à 100 cm , préférentiellement de 5 à 50 cm , idéalement de 10 à 15 cm, ce qui représente le diamètre de la chambre 14). L'aspiration des fumées est effectuée par exemple par un système Venturi 18 alimenté par un fluide, préférentiellement de l'air comprimé 19 déshuilé préalablement pour éviter une agglomération de poussières en aval du soufflage. L'échantillon de gaz analysé est rejeté via la conduite 20 et le tuyau 21 dans la canalisation 10.

Le système de prélèvement et d'analyse décrit dans le cas d'un four électrique à arc peut être appliqué à tout système d'évacuation de fumées d'un four (sans être limité au four électrique).

Sur la figure 3, est représenté un détail de la chambre 14 de la figure 2 et des optiques du système diode laser utilisé. La diode émettrice du rayonnement cohérent laser n'est pas représentée sur la figure 3 : le rayonnement arrive par la fibre optique 30, son extrémité 31 qui envoie le rayonnement sur la lentille 27, à l'intérieur du manchon 28 puis à l'intérieur 16 de la chambre 14 puis à l'intérieur du manchon 28 ; le faisceau 32 parallèle est concentré par la lentille 27 sur le récepteur 26 et le signal envoyé sur la fibre 25.

La figure 4 est une vue éclatée d'un système de nettoyage des optiques et des conduits placés au niveau des optiques afin d'assurer leur propreté. Une canalisation d'amenée de gaz inerte par exemple azote, argon, hélium ou toute espèce dont la présence est contrôlée et donc ne viendra pas perturber la mesure

à réaliser, comporte un bras d'injection 44 pour injecter le gaz inerte (ou autre) sur l'optique portée par le support 45 et traversée par le rayon laser 41, tandis qu'un autre bras 43 permet d'éviter le bouchage du tube cylindrique placé autour du rayon 41 pour le protéger des poussières. Ce système de nettoyage peut être appliqué dans la chambre 14, si nécessaire, mais également directement au niveau du gap 6 (figure 1) ou dans la canalisation 10 (figure 2) au cas où l'on ferait directement la mesure au « gap » selon les systèmes de l'art antérieur, avec une distance entre les extrémités des deux tubes 45 de part et d'autre de la canalisation 10 (définissant un « libre » parcours du faisceau laser dans l'atmosphère empoussiérée de la canalisation 10) qui ne doit en aucun cas être supérieur à 30 cm pour assurer un fonctionnement durable du système. Le débit de gaz de nettoyage est en général constant pendant une coulée et augmenté entre les coulées pour chasser les poussières éventuelles.

Le signal laser peut être soit acheminé à proximité du four à l'aide d'une fibre optique tandis que le signal optique reçu par le capteur optique 23 après traversée des fumées est transformé en signal électrique par ce capteur et transmis par câble coaxial vers l'unité centrale ou est reconverti en signal optique et transmis ensuite par fibre optique vers l'unité centrale. Les têtes optiques 22,23, qui sont placées de part et d'autres de la chambre d'analyse, supportent aisément les différences de température, ainsi que l'accumulation de poussières et les projections. Toute l'électronique d'émission (diode laser...) et de traitement du signal est placé à une distance importante (usuellement une trentaine de mètres) du four sans que cela n'ait d'influence sur le temps de réponse.

Si on le souhaite, il est également possible de produire le signal laser à proximité de la chambre d'analyse. Dans ce cas une protection est nécessaire,

(voire un boîtier refroidi pour s'affranchir des variations de température). Le bruit, qui vient se superposer au signal de la diode et qui peut être engendré par le transport du signal, est supprimé ce qui est avantageux si l'on souhaite mesurer des compositions ayant de faibles concentrations en espèces gazeuses.

Un autre avantage du système de mesure selon l'invention est qu'il n'est pas nécessaire de supprimer l'humidité dans l'échantillon de gaz avant d'effectuer la mesure : il n'est donc pas nécessaire, comme dans les systèmes de l'art antérieur, d'utiliser un système d'assèchement. La réduction du chemin optique à quelques dizaines de centimètres (de 1 à 100 cm , préférentiellement de 5 à 50 cm , idéalement de 10 à 15 cm) permet d'obtenir une transmission de signal satisfaisante malgré une concentration importante de poussières. Des filtres ne sont donc pas nécessaires sur le chemin du gaz échantillonné et le volume mort est donc réduit.

Un autre avantage de l'invention est qu'il est possible de faire varier le débit d'aspiration du gaz dans le conduit de fumées Dans les systèmes classiques, une aspiration trop importante sature les filtres et assécheurs. L'utilisation d'un système de Venturi et la suppression des filtres permettent un débit d'aspiration plus important et réduisent donc le temps de réponse de l'analyse.

Un avantage essentiel de l'invention est de permettre de mesurer notamment la concentration en CO_2 des fumées issues d'un four électrique: selon l'invention, on prévoit des moyens (canne refroidie, longueur de canalisation, chambre, etc...) qui permettent d'abaisser la température des gaz jusqu'à moins de 300°C, de préférence jusqu 'à 200°C ou moins, ce qui permet la mesure du CO_2 en plus de celle du CO. Bien entendu on peut également à cette température mesurer la concentration d'autres espèces telles que CO, H_2O, O_2 (et

éventuellement la température des gaz, ce qui présente peu d'intérêt ici, compte tenu du fait qu'elle a été modifiée auparavant).

De préférence, dans la chambre d'analyse, la température du gaz n'est plus que de l'ordre de la centaine de degrés (de l'ordre de 20°C à 200°C environ selon le débit d'aspiration). La réduction du chemin optique permet aussi d'autoriser une puissance émettrice plus faible pour les diodes.

La température des gaz est mesurée simplement grâce à un thermocouple. Mais il est possible comme mentionné ci-dessus d'utiliser les mesures faites sur au moins deux raies de H_2O et d'en déduire par calcul (en utilisant un algorithme connu en soi) la température. Celle-ci peut être ainsi mesurée en temps réel ce qui permet d'affiner la mesure de la composition des gaz.

La mesure simultanée des espèces CO_2, CO, H_2O, O_2 est possible avec le système de l'invention : la concentration en CO_2 est mesurée à une température inférieure à 300°C, de préférence comprise entre 20°C et 200°C , en utilisant une raie d'absorption à une longueur d'onde différente de celle utilisée pour la mesure du CO. Toutefois, ces deux longueurs d'ondes peuvent être atteintes par la même source laser dont la longueur d'onde est modulée (diode laser de type TDL dont la longueur d'onde réglable peut varier sensiblement sur une plage de longueurs d'ondes qui est régulièrement balayée sur toute la plage grâce par exemple à un signal de commande en dents de scie). Les deux longueurs d'onde utilisées sont situées préférentiellement aux environs de 1581 nm. Ces deux pics d'absorption possèdent la propriété d'être relativement distincts et d'amplitudes suffisantes. Une mesure de la composition du CO et du CO_2 simultanée et avec le même équipement est donc possible. La mesure de l'oxygène et de l'eau devra se faire avec un équipement différent car les longueurs d'onde sont trop éloignées de

celles du CO et CO_2 utilisables (la plage de longueurs d'ondes balayées est limitée).

Les longueurs d'onde explicitées précédemment, ont été choisies afin de limiter les interférences entre espèces en fonction de la composition classique de la fumée sur four à arc électrique (présence de CO (15-20% en moyenne, pics à plus de 40%), CO_2 (20-25% en moyenne), H_2 (10% en moyenne), H_2O (20% en moyenne), N_2 et O_2 (variable suivant les entrées d'air).

La description suivante des figures 5, 6 et 7 est plus spécialement relative à l'aspect de l'invention concernant le débouchage de la canne de prélèvement 101.

La canne 101 prélève un échantillon de gaz 112 dans une zone où la décomposition est représentative de l'atmosphère du four. Par exemple, dans un four à arc électrique, la zone optimale pour le prélèvement est située dans la zone appelée « gap » 113, proche du centre de la veine gazeuse 112 non diluée par l'air entrant 114, 115 avant le coude 111 et avant la gaine refroidie 110. Les gaz combustibles contenus dans les fumées ne sont pas encore, à ce niveau, brûlés par l'air de dilution 114, 115.

Pour résister à la température élevée (de l'ordre de 1600°C au moins) la canne 101 est refroidie à l'eau, par passage dans la cavité 102, disposée concentriquement à la zone 106 de passage des gaz 112 dans la canne 101. En 103 sont représentées des agglomérations de poussières sur la paroi interne de la canne, et qui doivent être retirées.

La pièce mécanique en mouvement est composée d'une tige 105 sur laquelle est fixée une ou plusieurs ailettes 104. Cette pièce 104, 105 est mise en rotation par un vérin pneumatique 124 de façon à ce que la totalité de la paroi de la canne soit nettoyée par le passage des ailettes (qui dans le cas de la figure 6,

réalisent une rotation de 180° autour de l'axe 105). Les ailettes ne sont pas nécessairement continues sur toute la longueur de la tige.

De l'air comprimé est injecté en 125 et 126 par le haut de la canne après la rotation ou pendant la rotation des ailettes de façon à chasser les agglomérations de poussières telles que 103 qui pourraient adhérer aux ailettes 104. Le cycle de décolmatage peut être est répété plusieurs fois (demi-tour, ou quart de tour d'un côté plus de l'autre dans le présent exemple).

Le prélèvement des gaz issus de la canne se font par l'orifice 123. On peut également réaliser une purge d'air comprimé ou d'azote par cet orifice. L'eau de refroidissement circule dans la canne via les orifices 121 et 122.

Le prélèvement de gaz 126 se fait à la base de la canne (sur la figure 7) via l'ouverture biseauté 120, orientée à contre-courant du gaz 112, préférentiellement.

REVENDICATIONS

1. Procédé de mesure de la quantité d'espèces chimiques contenues dans un gaz à haute température et notamment de la quantité de CO et/ou de CO_2 contenu dans un gaz issu d'un four de traitement de métal, et notamment un four électrique à arc (EAF) ou un convertisseur (BOF), caractérisé en ce que l'on prélève une partie du gaz à analyser, on abaisse sa température jusqu'à moins de 300°C, de préférence jusqu'à une température inférieure ou égale à 200°C, de manière à obtenir un gaz à température comprise entre 300°C, de préférence entre 200°C et la température ambiante, puis on mesure au moins la quantité de CO et/ou de CO_2 présente dans ce gaz à l'aide du signal de lumière cohérente émise par une diode laser à travers ledit gaz et récupéré à sa sortie dudit gaz.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on mesure également la concentration d'autres espèces dans le gaz à température élevée à l'aide d'une diode laser et notamment la concentration en au moins une des espèces choisies parmi CO et/ou O_2 et/ou H_2O et/ou de CO_2.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on mesure également la température du gaz à température élevée à l'aide d'une diode laser.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise une diode laser de type TDL dont la longueur d'onde est ajustable continûment sur une plage de longueur d'ondes.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la source de lumière cohérente de la diode laser émet dans une plage de longueurs d'ondes du proche infra-rouge.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la plage de longueurs d'ondes inclut la longueur d'onde de 1581 nanomètres.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le prélèvement du gaz à analyser est effectué à l'aide d'une canne à symétrie axiale, caractérisé en ce que la canne comporte une pièce mobile autour de son axe de symétrie, qui vient décoller les impuretés accumulées sur la paroi interne de ladite canne par rotation relative de la pièce et/ou de la canne autour de l'axe.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel il est prévu des moyens additionnels de décolmatage pneumatiques utilisant de l'air comprimé.

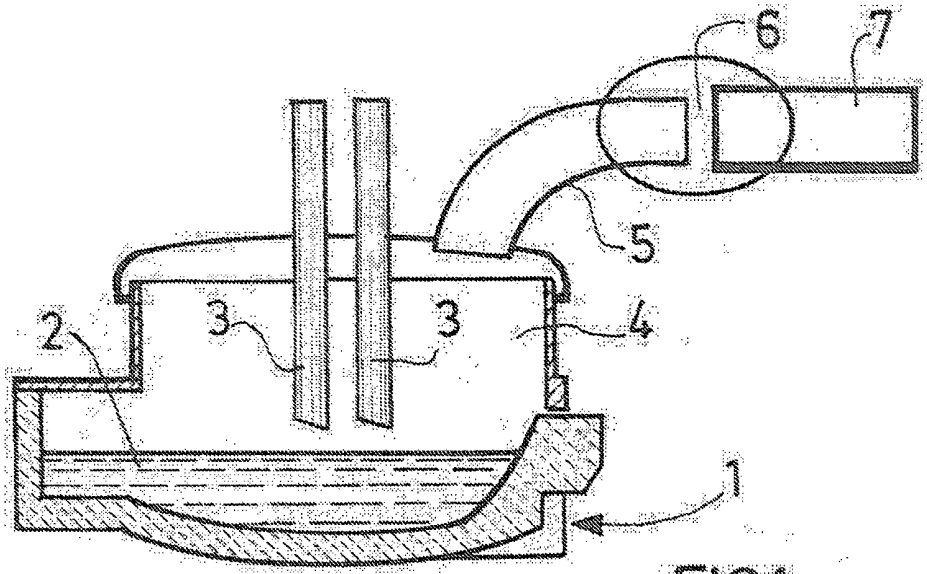

6
7
5
2
3
3
4
1

FIG.1

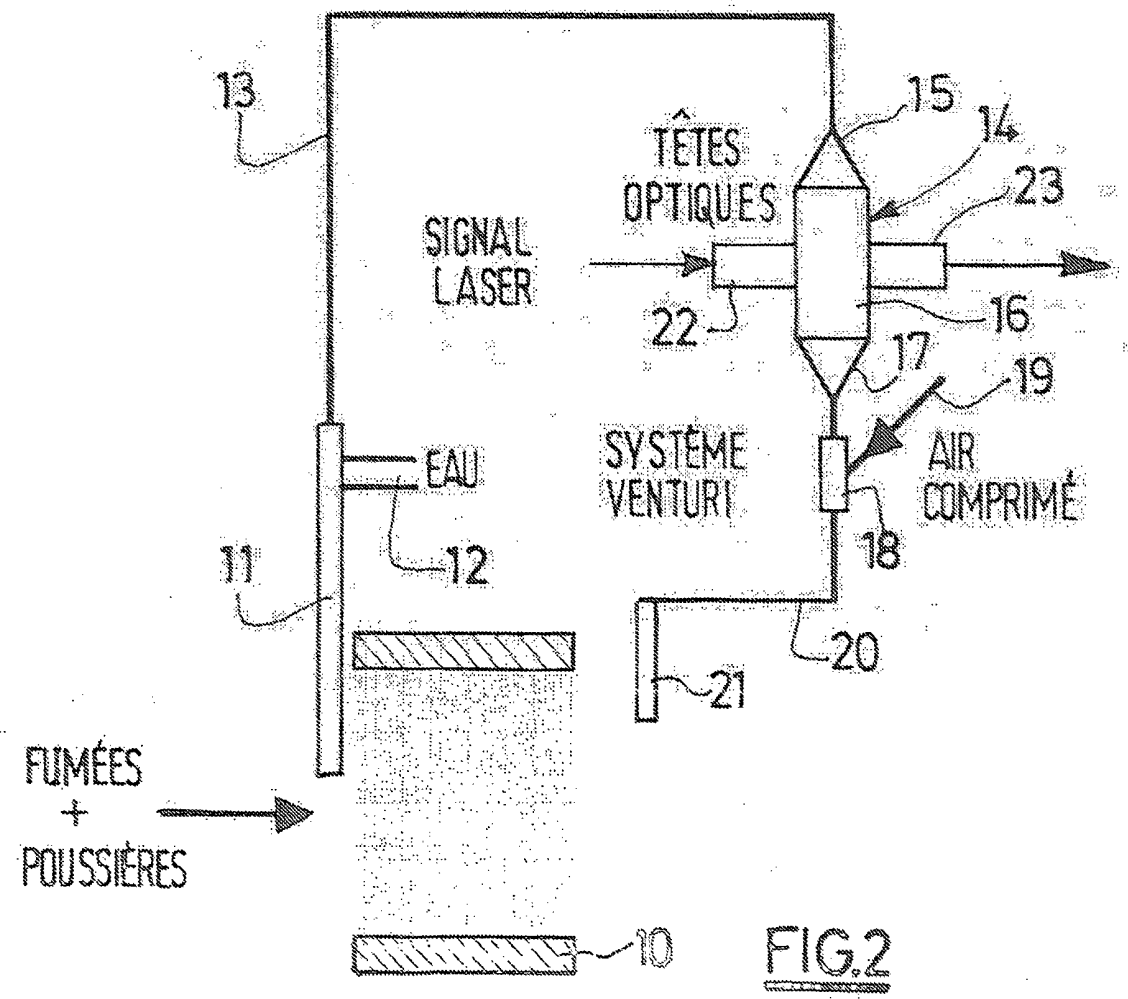

13
15
14
TÊTES
OPTIQUES
23
SIGNAL
LASER
22
16
17
19
EAU
SYSTÈME
VENTURI
AIR
COMPRIMÉ
18
11
12
20
21
FUMÉES
+
POUSSIÈRES
10

FIG.2

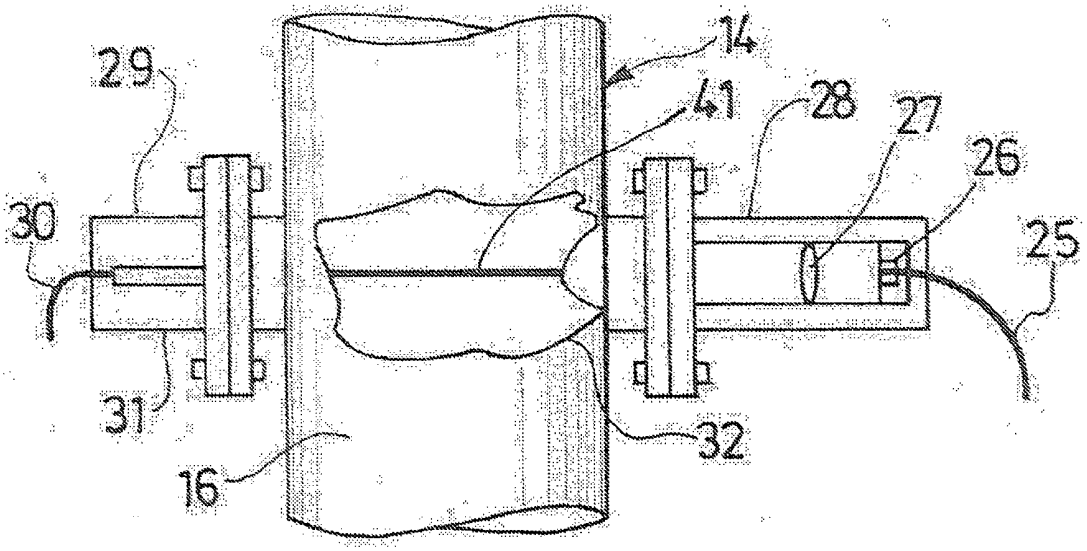


FIG.3

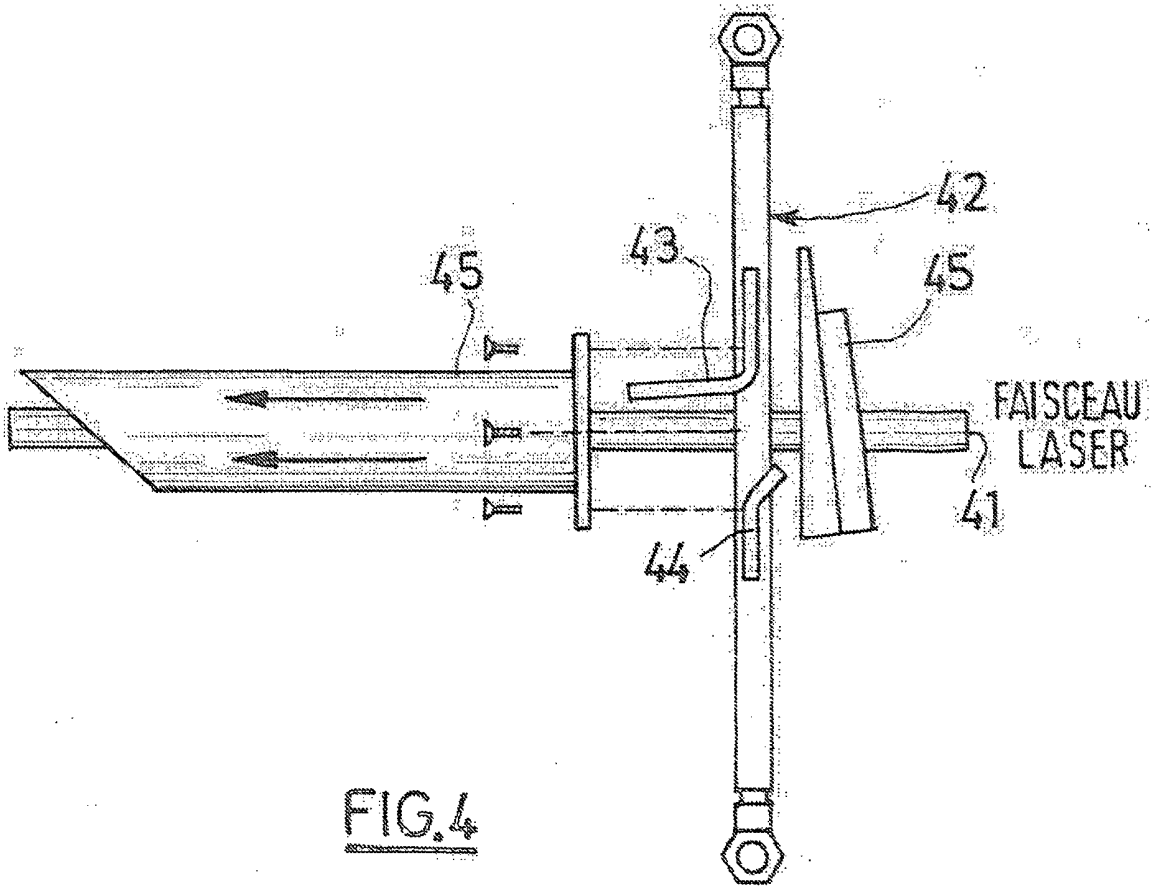


FIG.4

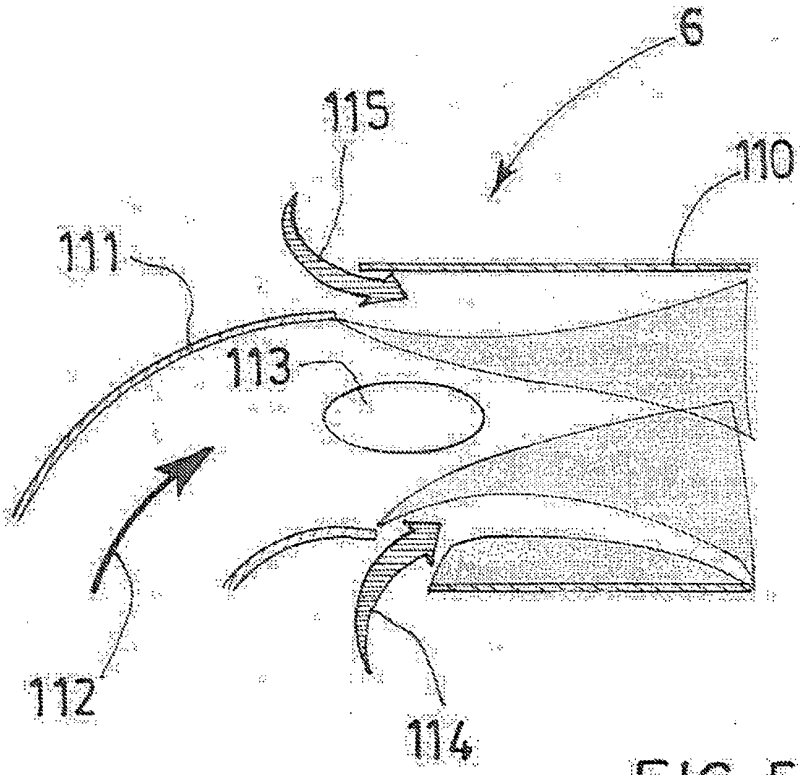


FIG.5

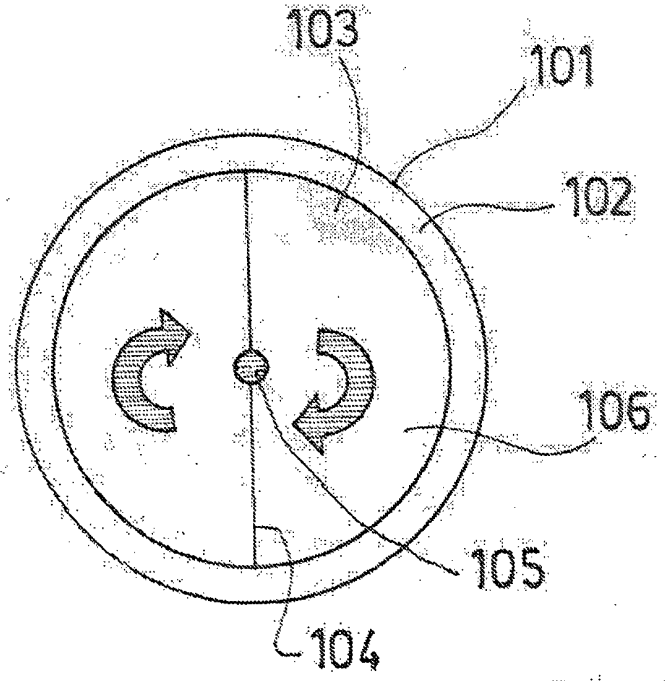


FIG.6

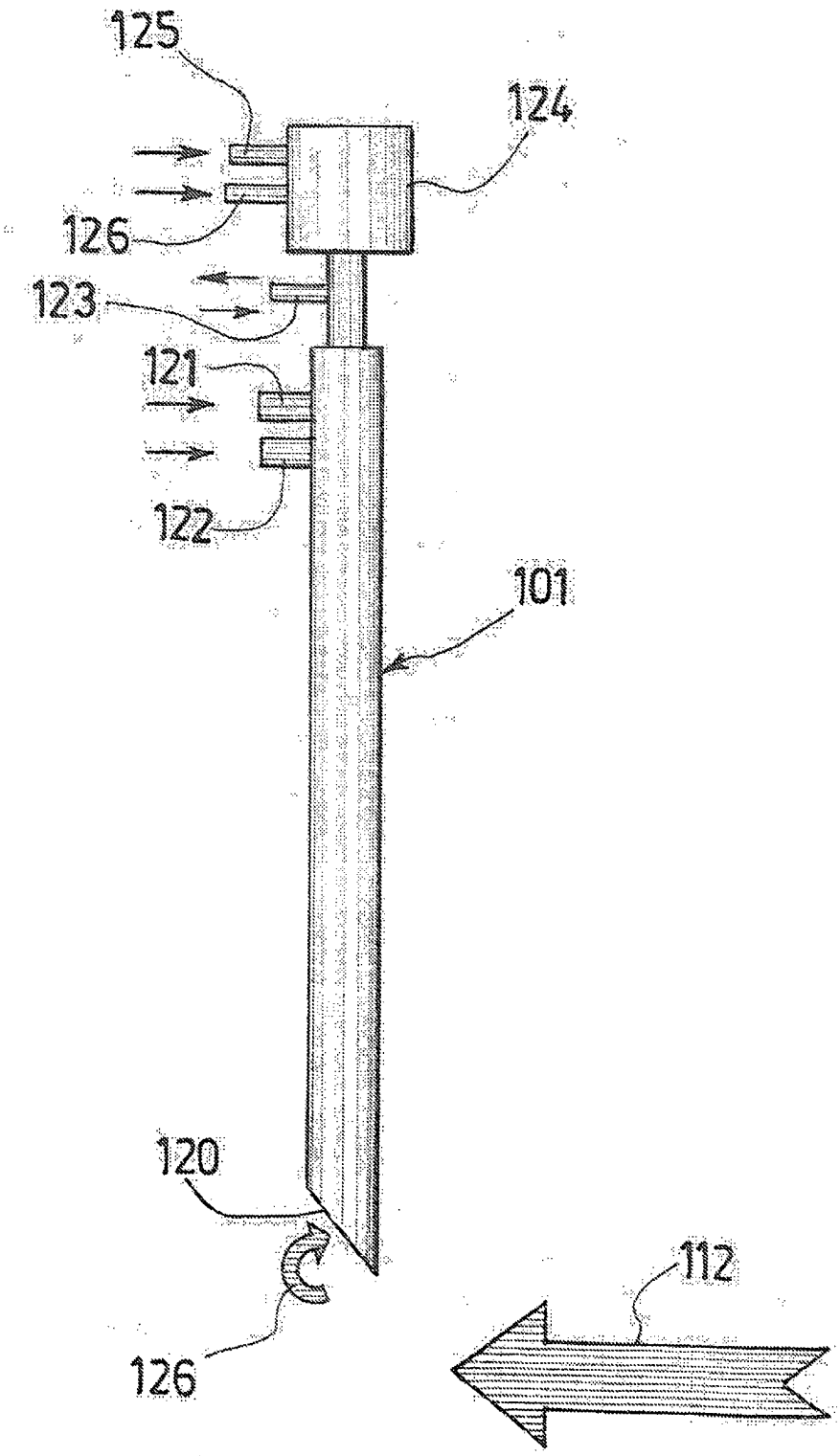


FIG.7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/050401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N21/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 03/060480 A (AIR LIQUIDE) 24 July 2003 (2003-07-24) page 12, line 21 - page 12, line 29; figure 1	1,2,4 3,5,6
Y	WO 01/33200 A (AIR LIQUIDE ;MULHALL PHILLIP A (US); WETJEN ERIC (US); ALLEN MARK) 10 May 2001 (2001-05-10) cited in the application claim 24	3,5,6
A	US 3 564 237 A (TAKEUCHI FUSANORI ET AL) 16 February 1971 (1971-02-16) column 4, line 9 - column 4, line 28	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 December 2004	15/12/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Croucher, J

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/050401

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03060480 A	24-07-2003	US 2003160174 A1	28-08-2003
		EP 1468267 A1	20-10-2004
		WO 03060480 A1	24-07-2003
WO 0133200 A	10-05-2001	AU 1751701 A	14-05-2001
		EP 1230535 A1	14-08-2002
		JP 2003513272 T	08-04-2003
		WO 0133200 A1	10-05-2001
		US 2002031737 A1	14-03-2002
US 3564237 A	16-02-1971	GB 1177535 A	14-01-1970

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/050401

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G01N21/39

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X Y	WO 03/060480 A (AIR LIQUIDE) 24 juillet 2003 (2003-07-24) page 12, ligne 21 - page 12, ligne 29; figure 1	1,2,4 3,5,6
Y	WO 01/33200 A (AIR LIQUIDE ;MULHALL PHILLIP A (US); WETJEN ERIC (US); ALLEN MARK) 10 mai 2001 (2001-05-10) cité dans la demande revendication 24	3,5,6
A	US 3 564 237 A (TAKEUCHI FUSANORI ET AL) 16 février 1971 (1971-02-16) colonne 4, ligne 9 - colonne 4, ligne 28	1-9

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
3 décembre 2004	15/12/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Croucher, J

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements re[redacted] aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
[redacted]CT/FR2004/050401

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 03060480	A	24-07-2003	US	2003160174 A1	28-08-2003
			EP	1468267 A1	20-10-2004
			WO	03060480 A1	24-07-2003
WO 0133200	A	10-05-2001	AU	1751701 A	14-05-2001
			EP	1230535 A1	14-08-2002
			JP	2003513272 T	08-04-2003
			WO	0133200 A1	10-05-2001
			US	2002031737 A1	14-03-2002
US 3564237	A	16-02-1971	GB	1177535 A	14-01-1970