

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

2 468 650

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 22157

(54) Procédé de réduction gazeuse de minerais métalliques notamment de minerai de fer, au moyen de gaz réducteur formé par gazéification de combustibles fossiles, solides ou liquides.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 21 B 13/02; C 22 B 5/12 // B 01 J 8/08.

(22) Date de dépôt..... 16 octobre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 31 octobre 1979, n° 89 902.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 8-5-1981.

(71) Déposant : Société dite : GRUPO INDUSTRIAL ALFA SA, résidant au Mexique.

(72) Invention de : Juan Federico Price-Falcon et Enrique Ramon Martinez-Vera.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Brot,
83, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

L'invention concerne généralement un procédé de réduction gazeuse de minerais en particules à l'état de métaux en particules dans un réacteur à cuve verticale à couche mobile et, plus particulièrement, un procédé de réduction du minéral et de refroidissement des particules métalliques obtenues au moyen d'un gaz réducteur amené extérieurement d'un appareil de gazéification de combustibles fossiles, solides ou liquides. L'invention convient particulièrement à la réduction du minéral de fer en éponge de fer et on la décrira particulièrement, à titre d'exemple, en se référant à cette application.

Aux fins de la description, les termes "reformage", "zone de reformage" etc.... se réfèrent spécifiquement à des réactions chimiques qui ont pour effet d'augmenter le rapport H_2/CO du gaz réducteur amené au réacteur à cuve verticale, à couche mobile.

En général, la fabrication d'éponge de fer dans un réacteur typique à couche mobile, à cuve verticale, comporte deux étapes principales, qui sont la réduction du minéral au moyen d'un gaz réducteur chaud approprié, dans une zone de réduction du réacteur, et, ensuite, le refroidissement de l'éponge de fer obtenue, au moyen d'un agent de refroidissement gazeux, dans une zone de refroidissement du réacteur. Le gaz réducteur est typiquement un gaz composé en grande partie de monoxyde de carbone et d'hydrogène et injecté dans le réacteur à des températures de 850 à 1100°C, de préférence de 900 à 1000°C. On peut introduire le gaz réducteur chaud dans le réacteur par le bas de la zone de réduction et le faire monter à travers le réacteur à contre-courant du minéral qui descend, ou, encore, on peut introduire le gaz réducteur chaud en haut de la zone de réduction et le faire passer à courant direct relativement au minéral qui descend. Il est bien connu de refroidir l'éponge de fer en injectant un gaz de refroidissement à température relativement basse dans la zone de refroidissement du réacteur et en faisant monter le gaz de refroidissement à tra-

vers le réacteur, ce qui fait que la température du gaz de refroidissement s'élève et que la température de l'éponge de fer s'abaisse.

Dans des procédés proposés antérieurement, le gaz réducteur utilisé dans la réduction directe de minerais de fer est tiré d'un certain nombre de sources, par exemple du reformage catalytique d'hydrocarbures et de vapeur d'eau. Les systèmes utilisant le gaz naturel et la vapeur d'eau pour engendrer un gaz réducteur nécessitent l'usage 5 d'appareils de reformage catalytique. Dans les procédés antérieurs où l'on utilise des combustibles solides ou liquides pour engendrer le gaz réducteur, à la différence des procédés qui utilisent le gaz naturel, il faut un équipement supplémentaire pour enrichir le gaz, de façon 10 15 qu'il puisse servir efficacement à la réduction.

En conséquence, un but de l'invention est de fournir un procédé de réduction de minerai métallique dans lequel on réduit un minerai, par exemple un minerai de fer, à l'état d'éponge de métal, par exemple d'éponge de fer, 20 au moyen d'un gaz réducteur formé par la gazéification de combustibles fossiles, solides ou liquides, que l'on reforme au sein du réacteur pour augmenter son efficacité réductrice.

Un autre but est de fournir un gaz réducteur provenant 25 d'un appareil de gazéification, qui est reformé au sein du réacteur et traité avant de servir à la réduction du minerai métallique.

Un autre but est encore de fournir un gaz réducteur présentant un rapport hydrogène/monoxyde de carbone désirable, qui augmente notablement la vitesse de la réaction 30 de réduction du minerai métallique et qui diminue ainsi le temps de séjour du minerai dans le réacteur.

Certains autres buts de l'invention sont évidents et d'autres, encore, seront indiqués ci-après.

On peut, de façon générale, atteindre les buts et 35 obtenir les avantages de l'invention en prévoyant au sein du réacteur une zone de reformage pour reformer un gaz réducteur fabriqué dans un appareil de gazéification

-3-

approprié. Etant donné que la vitesse de diffusion du gaz dans les particules de minerai est pratiquement indépendante de la température et dépend principalement de la concentration d'hydrogène dans le gaz réducteur,

5 il est désirable que le gaz réducteur ait une teneur en hydrogène relativement élevée. Selon l'invention, on mélange à de la vapeur d'eau un gaz réducteur qui peut être préparé par gazéification du charbon au moyen d'oxygène et de vapeur d'eau et on chauffe le mélange. On

10 injecte le mélange gazeux chauffé dans le réacteur et on le reforme dans une zone de reformage située dans la partie supérieure du réacteur, pour obtenir un rapport H_2/CO plus grand et plus désirable. Dans la zone de reformage, le rapport H_2/CO , qui est typiquement compris entre 0,5:1 et 1:1 environ, est porté à une valeur appropriée à la réduction du minerai de fer, c'est-à-dire entre 2,5:1 et 5:1 environ, grâce à la réaction du gaz à l'eau :

15



20 La matière contenant le fer contenu dans le réacteur joue le rôle d'un catalyseur particulièrement efficace pour cette réaction. La composition d'un effluent gazeux typique d'appareil de gazéification de combustible fossile liquide, telle qu'elle est indiquée par S.C. Singer Jr. et L.W. Ternhaar, dans "Reducing Gases by Partial Oxidation of Hydrocarbons", Chemical Engineering Progress, volume 57, n° 7 (juillet 1961), pages 68 à 74, est la suivante :

25

% en volume, base sèche

30	H_2	46,1
	CO	46,9
	CO_2	4,3
	N_2	1,4
	CH_4	0,4
35	H_2O	0,9
		—
		100,0

La composition d'un effluent gazeux typique d'appareil

de gazéification de combustible solide, telle qu'elle est indiquée dans "Institute of Gas Technology Hydrogen Production From Coal Interim Report Project 8963"; présenté au Centre de Vol Spatial de la N.A.S.A. à Marshall, Alabama, le 24 avril 1975, et distribué par N.T.I.S. N75-24113, est la suivante :

	<u>% en volume, base sèche</u>
H ₂	30,4
CO	58,3
CO ₂	10,0
N ₂	1,0
CH ₄	0,0
H ₂ O	0,3
	—
15	100,0

20 Ce plus grand rapport H_2/CO est désirable, parce que la vitesse de réduction est plus grande lorsqu'on utilise l'hydrogène que lorsqu'on utilise le monoxyde de carbone, ce qui diminue le temps de séjour du minéral dans le réacteur. En outre étant donné qu'une plus grande quantité de CO tend à déposer du carbone élémentaire sur le minéral, la proportion accrue d'hydrogène ramène ce dépôt au minimum. La modification de la teneur en CO permet aussi de mieux maîtriser la carburation.

Le gaz reformé obtenu dans la partie supérieure du réacteur est retiré de la zone de reformage du réacteur et amené à une boucle extérieure, où il est refroidi, comprimé et amené à traverser une tour d'absorption pour l'élimination du dioxyde de carbone. Le gaz reformé et traité est alors transféré à un appareil de chauffage, où il est chauffé à une température élevée d'environ 750 à 1000°C, après quoi il est injecté dans la zone de réduction comme gaz réducteur. Le gaz réducteur traverse la zone de réduction du réacteur, en contact avec le minerai métallique, effectuant ainsi la réduction du minerai, après quoi on le retire de la zone de réduction et on le refroidit pour en éliminer l'eau. On réunit alors le

gaz réducteur refroidi au courant de gaz reformé et traité, qui est recyclé à la zone de réduction du réacteur.

Il est connu d'utiliser, dans la réduction directe de minerais métalliques, un gaz réducteur fabriqué dans un système de gazéification du charbon, mais il n'a pas été proposé antérieurement de reformer le gaz au sein du réacteur, pour augmenter le rapport H₂/CO. De même, il n'était pas connu antérieurement de reformer au sein du réacteur le gaz réducteur fourni par un appareil de gazéification de combustible fossile solide ou liquide et, ensuite, de traiter un tel gaz avant de l'injecter dans la zone de réduction du réacteur. L'invention fournit un procédé par lequel on peut utiliser plus efficacement et plus économiquement, pour la réduction de minerais métalliques, un gaz réducteur fabriqué dans un système de gazéification de combustible. En outre, grâce à l'invention, on reforme le gaz réducteur au sein du réacteur, ce qui élimine la nécessité d'un appareil ou réacteur séparé de reformage et entraîne une économie d'énergie et d'investissements.

On comprendra mieux les nombreux buts et avantages de l'invention en se référant au dessin annexé, qui représente un système de production d'éponge de fer comportant plusieurs modifications selon l'invention et comprenant un réacteur à couche mobile à cuve verticale, dans la partie supérieure duquel est située une zone de reformage. Dans l'exemple décrit, le gaz réducteur est fabriqué dans un appareil de gazéification de charbon.

Sur le dessin, la référence 10 désigne généralement un réacteur à couche mobile à cuve verticale présentant une zone de reformage 12 en sa partie supérieure, une zone de refroidissement 16 en sa partie inférieure et une zone de réduction 14 entre les zones de reformage et de refroidissement. De façon connue, le réacteur 10 est convenablement calorifugé et garni intérieurement d'une matière réfractaire.

Le minerai en particules qu'il s'agit de traiter est introduit dans le réacteur 10 par un tuyau d'introduction 18. Le minerai introduit dans le réacteur peut être sous forme de morceaux, de boulettes préformées ou de mélanges

de ceux-ci. Près du bas de la zone de reformage 12, le réacteur est muni d'une chambre de tranquillisation annulaire 38, faisant le tour du réacteur, de manière à constituer un moyen d'amenée d'un mélange gazeux de gaz réducteur et de vapeur. Le déflecteur vertical 40, avec la paroi du réacteur, définit l'espacement annulaire 38. Le minerai se meut de haut en bas à travers la zone de reformage, où il est chauffé et partiellement réduit par le gaz reformé, qui s'écoule de bas en haut.

Le minerai de fer qui quitte la zone de reformage et entre dans la zone de réduction 14 est essentiellement formé d'oxyde ferrique. Près du bas de la zone de réduction 14 se trouve une deuxième chambre de tranquillisation annulaire 46, similaire à la chambre 38, à travers laquelle du gaz réducteur reformé et traité peut être amené au réacteur. Un déflecteur tronconique 48 est aussi prévu et définit, avec la paroi du réacteur, l'espacement annulaire 46.

Le minerai de fer qui descend à travers la zone de réduction 14 est réduit par le gaz réducteur qui traverse cette zone. Le gaz réducteur quitte le réacteur en passant par la chambre de tranquillisation annulaire 42. La chambre 42 et le déflecteur tronconique 44 sont similaires à la chambre 46 et au déflecteur 48.

Par suite de la réduction réalisée dans la zone de réduction, le minerai quittant cette zone et entrant dans la zone de refroidissement 16 est en grande partie transformé en métal et pauvre en carbone. Près du bas de la zone de refroidissement 16 se trouve une autre chambre de tranquillisation annulaire 54, à travers laquelle on peut amener au réacteur, si on le désire, du gaz de refroidissement pratiquement inerte. Un déflecteur tronconique 56 similaire aux déflecteurs 44 et 48 est aussi prévu. A mesure que l'éponge de fer se déplace de haut en bas à travers la zone de refroidissement 16, elle est refroidie par le gaz de refroidissement qui traverse celle-ci et elle sort par la sortie 58 du réacteur.

On va décrire maintenant l'écoulement du gaz dans

le système selon l'invention. Le gaz réducteur est fabriqué dans un appareil de gazéification du charbon 20 et passe par le tuyau 22 à un débit réglé par le régulateur de débit 21 pour arriver au tuyau 24. De la vapeur d'eau passant par le tuyau 28 et contrôlée par le régulateur de débit 26 se mélange au gaz provenant de l'appareil de gazéification de charbon 20 et arrive au tuyau 30. Le mélange gazeux afflue par le tuyau 30 à un serpentin chauffant 34 d'un appareil de chauffage 32, où il est chauffé à une température d'environ 300 à 600°C. Le mélange chauffé quitte l'appareil de chauffage 32 par le tuyau 36 et afflue à la chambre de tranquillisation 38. Le gaz qui traverse la chambre 38 arrive au réacteur près du bas de la zone de reformage 12. A l'entrée de la zone de reformage 12, le mélange chauffé est reformé, pour obtenir un rapport hydrogène/monoxyde de carbone plus grand et plus désirable. Le gaz reformé monte à travers la zone de reformage et est retiré près du sommet du réacteur par un raccordement de sortie 60 et un tuyau 62.

Dans une variante de l'invention, une partie du gaz réducteur fabriqué dans l'appareil de gazéification du charbon 20 est injectée à basse température dans la zone de refroidissement du réacteur pour faciliter le refroidissement de l'éponge de fer. Toutefois, si l'on désire une faible teneur en carbone de l'éponge de fer, on peut utiliser, comme gaz de refroidissement, un gaz pratiquement inerte venant d'une source appropriée. Si la totalité ou une partie du gaz de refroidissement amené à la zone de refroidissement du réacteur provient du système de gazéification de charbon, une partie du gaz de refroidissement sortant de la zone de refroidissement du réacteur peut aussi être transférée à la boucle de réduction.

Le gaz reformé qui quitte le réacteur par le tuyau 62 entre dans un refroidisseur 64, dans lequel de l'eau est introduite par le tuyau 66, pour refroidir ce gaz et en éliminer l'eau. Le gaz quitte le refroidisseur 64 par le tuyau 68 et arrive au tuyau 74 relié à l'aspiration de la pompe 76. Une partie du courant de gaz qui passe

par le tuyau 68 peut arriver, par le tuyau 72, à un point d'utilisation approprié (non représenté). Le tuyau 72 est muni d'un régulateur de contre-pression 70, à point de consigne réglable, de sorte que l'on peut l'ajuster pour maintenir une pression positive et constante désirée dans le système et améliorer ainsi l'efficacité du réacteur 10.

Le mélange gazeux qui arrive à la pompe 76 est refoulé par le tuyau 78 et arrive à un absorbeur de dioxyde de carbone 80. Le dioxyde de carbone du courant qui entre dans l'absorbeur 80 est éliminé, selon un procédé connu, par un milieu d'absorption approprié, qui entre dans l'absorbeur 80 par le tuyau 82. Le gaz quittant l'absorbeur par le tuyau 84 contient seulement de petites quantités de dioxyde de carbone. Le gaz qui passe par le tuyau 84 arrive au tuyau 86 et afflue, par le tuyau 88, au serpentin chauffant 92 de l'appareil de chauffage 90. Le gaz est chauffé, dans l'appareil 90, à une température d'environ 650 à 1000°C et de préférence de 850 à 900°C. Le gaz chauffé quitte l'appareil de chauffage 90 et arrive par le tuyau 94 à la chambre de tranquillisation 46, par laquelle il entre dans le réacteur près du bas de la zone de réduction 14.

Le gaz réducteur monte à travers la zone de réduction et arrive à la chambre de tranquillisation 42, par laquelle il quitte le réacteur. Le courant de gaz réducteur quitte le réacteur par le tuyau 96 et entre dans le refroidisseur 100, dans lequel de l'eau est introduite par le tuyau 98, pour refroidir le gaz reformé et en éliminer l'eau. Le gaz quitte le refroidisseur 100 par le tuyau 102 et une partie arrive par le tuyau 108 à l'aspiration de la pompe 110. Une partie du gaz passant par le tuyau 102 arrive par le tuyau 106 à un point d'utilisation approprié. Le tuyau 106 est muni d'un régulateur de contre-pression 104 à point de consigne réglable, de sorte que l'on peut l'ajuster pour maintenir une pression positive et constante désirée dans le système et améliorer ainsi l'efficacité du réacteur 10.

Le gaz arrive par la pompe 110 au tuyau de refoulement

-9-

112 et se mélange au gaz reformé qui quitte l'absorbeur de dioxyde de carbone 80 par le tuyau 84. Le courant gazeux global passe alors par les tuyaux 86 et 88, l'appareil de chauffage 90 et le tuyau 94, puis retourne au 5 bas de la zone de réduction 14.

Le gaz inerte de complément, de préférence de l'azote, peut être amené d'une source appropriée (non représentée) par le tuyau 120, à un débit réglé par le régulateur de débit 122. Le gaz inerte qui passe par le tuyau 120 arrive 10 alors par le tuyau 124 à la chambre de tranquillisation 54 et au réacteur, près du bas de la zone de refroidissement 16. Un déflecteur tronconique 56 définit, avec la paroi du réacteur, la chambre annulaire 54. Le gaz inerte de complément monte à travers la zone de refroidissement 16 15 du réacteur et est retiré à travers la chambre annulaire 50. Le gaz de refroidissement sortant arrive par le tuyau 126 au refroidisseur 130, dans lequel de l'eau est introduite par le tuyau 128, pour refroidir le gaz sortant et en éliminer l'eau. Le gaz quitte le refroidisseur 20 130 par le tuyau 132 et arrive au tuyau 138 relié à l'aspiration de la pompe 140. Une partie du courant de gaz qui passe par le tuyau 132 peut arriver par le tuyau 134 à un point d'utilisation approprié, non représenté. Le tuyau 134 est aussi muni d'un régulateur de contre-pression 25 136 à point de consigne réglable, de sorte que l'on peut l'ajuster pour maintenir une pression positive et constante désirée dans le système et améliorer ainsi l'efficacité du réacteur 10.

Le gaz est alors refoulé par la pompe 140 à travers 30 le tuyau 142 où il peut être mélangé à du gaz inerte de complément passant par le tuyau 120 pour arriver au tuyau 123. Ce courant gazeux est alors recyclé, par le tuyau 124 et la chambre de tranquillisation 54, à la zone de refroidissement 16 du réacteur. Ou encore, une partie du gaz qui passe par le tuyau 142 est dirigée vers la boucle 35 de réduction par le tuyau 150, à un débit réglé par le régulateur de débit 152, et mélangé au gaz reformé et traité passant par le tuyau 86.

-10-

- Il est entendu que la description ci-dessus sert seulement d'illustration et que l'on peut modifier de diverses façons les modes d'exécution décrits, dans le cadre de l'invention. Par exemple, une partie du gaz venant de l'appareil de gazéification du charbon 20 peut être envoyée par le tuyau 144, à un débit réglé par le régulateur de débit 146. Le gaz arrive alors par le tuyau 124 à la chambre de tranquillisation et au bas de la zone de refroidissement 16.
- Les termes et expressions employés dans la description ne sont pas limitatifs et il est entendu qu'ils n'excluent aucunement les équivalents des particularités représentées et décrites, diverses modifications étant possibles dans le cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de réduction d'un minerai de fer en particules à l'état d'éponge de fer dans un réacteur à cuve verticale (10), à couche mobile, comportant dans sa partie supérieure (12) une zone de reformage à laquelle on amène le minerai de fer, dans sa partie inférieure (16) une zone de refroidissement de l'éponge de fer et, entre les zones de reformage et de refroidissement, une zone de réduction (14) du minerai de fer en éponge de fer, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on prépare un gaz réducteur en gazéifiant des combustibles fossiles solides ou liquides avec de l'oxygène et de la vapeur d'eau, que l'on mélange le gaz réducteur à de la vapeur d'eau, que l'on chauffe le mélange obtenu à une température de 300 à 600°C, que l'on fait passer le mélange chauffé à travers la zone de reformage (12) en contact avec de la matière contenant du fer qui se trouve dans cette zone pour reformer le mélange gazeux et accroître son rapport hydrogène/monoxyde de carbone, que l'on retire de la zone de reformage (12) le gaz reformé, que l'on élimine une partie de sa teneur en dioxyde de carbone et que l'on utilise le gaz reformé pour réduire du minerai de fer dans la zone de réduction (14) du réacteur.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour refroidir le minerai réduit dans la zone de refroidissement (16), on fait circuler à travers celle-ci un gaz inerte, que l'on amène à la zone de refroidissement et que l'on fait monter à travers celle-ci.

3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le gaz inerte est essentiellement formé d'azote

4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on amène une partie du gaz réducteur à basse température à la zone de refroidissement (16) du réacteur et qu'on la fait monter à travers celle-ci pour refroidir le minerai réduit.

5.- Procédé de réduction d'un minerai de fer en particules à l'état d'éponge de fer dans un réacteur à cuve verticale (10), à couche mobile, comportant dans sa partie supérieure (12) une zone de reformage, dans sa partie

inférieure une zone de refroidissement (16) de l'éponge de fer et, entre les zones de reformage (12) et de refroidissement (16), une zone de réduction (14) du minerai de fer en éponge de fer, ce procédé étant caractérisé

5 en ce que l'on prépare un premier courant (24) de gaz réducteur en gazéifiant (en 20) des combustibles fossiles solides ou liquides avec de l'oxygène et de la vapeur d'eau, que l'on mélange (en 28) le gaz réducteur à de la vapeur d'eau, que l'on chauffe (en 34) le mélange obtenu à une température de 300 à 600°C, que l'on fait arriver le mélange chauffé, en tant que deuxième courant (36), à la zone de reformage, en un point (38), proche d'une extrémité de celle-ci, que l'on fait passer le mélange gazeux à travers la zone de reformage (12) en

10 15 contact avec de la matière contenant du fer qui se trouve dans cette zone pour reformer le mélange gazeux et accroître son rapport hydrogène/monoxyde de carbone, que l'on retire le gaz reformé, en tant que troisième courant (62), d'un point (60) proche de l'autre extrémité de la zone de

20 25 reformage (12) que l'on refroidit (en 64) le troisième courant pour en éliminer de l'eau et former un quatrième courant (68), comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone, que l'on élimine (en 80) au moins une part de sa teneur en dioxyde de carbone du quatrième courant refroidi pour former un gaz réducteur reconditionné en tant que cinquième courant (84), que l'on chauffe (en 90) le cinquième courant et que l'on utilise le gaz reformé et reconditionné pour réduire du minerai de fer dans la zone de réduction (14)

30 du réacteur.

6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que, pour refroidir le minerai réduit dans la zone de refroidissement (16), on fait circuler à travers celle-ci un gaz inerte, que l'on amène à la zone de refroidissement et que l'on fait monter à travers celle-ci.

7.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le gaz inerte est essentiellement formé d'azote.

8.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en

-13-

ce que l'on amène une partie du premier courant (22) à la zone de refroidissement (16) du réacteur et qu'on la fait monter à travers celle-ci pour refroidir le minerai réduit.

