

(11) Numéro du brevet d'invention: **88 630**

(12)

BREVET D'INVENTION(45) Date de délivrance du brevet d'invention: **02.10.1995**(51) Int. Cl.: **C21B13/00**(22) Date de dépôt: **15.06.1995**

(54) Procédé de fabrication d'une éponge de fer à faible teneur en soufre.

(30) Priorité: **13.07.1994 BE 09400653**(73) Titulaire: **CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES-CENTRUM VOOR RESEARCH
IN DE METALLURGIE, A.S.B.L.-V.Z. winstoogmerk
47, rue Montoyer
B-1040 Bruxelles (BE)**(72) Inventeur: **Munnix René
124, route de Maastricht
B-4651 Battice (BE)****Steyls Didier
46, rue de Merisiers
B-1170 Bruxelles (BE)****Economopoulos Marios
6/111 Quai Marcellis
B-4020 Liège (BE)**(74) Mandataire: **Meyers, Ernest
c/o Office de Brevets Meyers & Van Malderen
261, route d'Arlon
Boîte Postale 111
L-8002 Strassen (LU)**

Brevet N° **88630**
 du **15 JUIN 1995**
 Titre délivré



Monsieur le Ministre de l'Économie
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES - CENTRUM VOOR RESEARCH (2)
 IN DE METALLURGIE, Association sans but lucratif - Vereniging
 zonder winstoogmerk, 47 rue Montoyer, B-1040 BRUXELLES (Belgique)
 Représenté par : Ernest MEYERS, Office de Brevets MEYERS & (3)
 VAN MALDEREN, 261 Route d'Arlon, B.P. 111, L-8002 Strassen
 dépose(nt) ce quinze juin mil neuf cent quatre-vingt quinze (4)
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
 Procédé de fabrication d'une éponge de fer à faible (5)
 teneur en soufre

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;
 3. 1 planches de dessin, en trois exemplaires;
 4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 15.06.95;
 5. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 06.06.95;
 6. le document d'ayant cause (autorisation) du

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)

1. Monsieur MUNNIX René, Route de Maastricht, 124 à
 B-4651 Battice (Belgique)
 2. Monsieur STEYLS Didier, Rue de Merisiers, 46 à
 B-1170 Bruxelles (Belgique)
 3. Monsieur ECONOMOPOULOS Marios, Quai Marcellis, 6/111 à
 B-4020 Liège (Belgique)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)
 brevet d'invention déposée(s) en (8) Belgique

le (9) 13 juillet 1994
 sous le N° (10) 09400653

au nom ~~xxx~~ du déposant précité
 élit(élisent) domicile pour lui(eux) et, si désigné, pour son(leur) mandataire, à Luxembourg
 261, Route d'Arlon, B.P. 111, L-8002 Strassen (12)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmen-
 tionnées, avec ajournement de la délivrance et de la publication à // mois. (13)

Le(s) ~~déposant(s)~~ / mandataire(s) (14)

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie, Service de la Propriété
 Intellectuelle à Luxembourg, en date du 15 juin 1995

à 15.00 heures



Pr. le Ministre de l'Économie,

p.d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,

A 68089

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal No. ... du ... ou" "Demande d'engagement de la procédure nationale de délivrance d'un brevet luxembourgeois sur la base d'une demande internationale déposée le ... (No ...) et publiée le ... (No ...)"; (2) inscrire les noms, prénoms, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier; (3) désignation sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale; (3) inscrire les noms, prénoms, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle ou avocat, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu; "représenté par ... agissant en qualité de mandataire"; (4) date de dépôt en toutes lettres; (5) titre de l'invention; (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "voir) désignation séparée (suivre)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signe un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future; (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT); (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire; (9) date du premier dépôt; (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT; (11) nom du titulaire du premier dépôt; (12) adresse du domicile réel ou élu au Grand-Duché de Luxembourg; (13) 2, 6, 12 ou 18 mois; (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

C21B 13/00

REVENDEICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet/ du modèle d'utilité

déposée en Belgique

le 13 juillet 1994

sous le no. 09400653

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES
CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE,
Association sans but lucratif
Vereniging zonder winstoogmerk
47 rue Montoyer
B-1040 Bruxelles (Belgique)

pour : Procédé de fabrication d'une éponge de fer
à faible teneur en soufre

Procédé de fabrication d'une éponge de fer à faible teneur en soufre.

5

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une éponge de fer à faible teneur en soufre.

10 Au sens de la présente invention, une éponge de fer est une matière ferreuse obtenue par une opération de réduction, dite directe, à partir d'oxydes de fer. Traditionnellement, les oxydes de fer proviennent des minerais, où ils sont accompagnés par diverses substances indésirables formant la gangue. Actuellement, une source intéressante d'oxydes de fer
15 est également constituée par les oxydes superficiels recueillis à divers stades des processus de fabrication sidérurgiques, tels que les pailles de laminoirs et les boues de décapage. Cette catégorie d'oxydes ne comporte pas de gangue, mais elle est fréquemment chargée d'impuretés telles que des résidus d'huiles ou de graisses.

20

La description qui suit fera référence au terme général d'oxydes de fer; ce terme englobe ici aussi bien les minerais de fer habituels que les oxydes provenant des processus sidérurgiques, soit séparément soit sous forme de mélanges en proportions quelconques.

25

L'éponge de fer suscite actuellement un intérêt croissant, en particulier en vue de son utilisation dans les convertisseurs et surtout dans les fours électriques d'aciérie. Jusqu'à présent, la charge métallique de ces engins est principalement constituée de ferrailles, qui complètent la
30 charge de fonte liquide habituelle. On constate cependant que la qualité de ces ferrailles a tendance à se dégrader, notamment en raison de leur teneur en éléments d'alliages qui peuvent être indésirables pour les aciers envisagés. Par ailleurs, le prix des ferrailles varie dans des proportions parfois considérables, en fonction non seulement de leur
35 qualité mais aussi de leur disponibilité, ce qui peut compromettre l'approvisionnement des aciéries électriques en particulier.

On connaît dans la technique de nombreux procédés de fabrication d'éponge de fer. Ces procédés sont basés sur l'utilisation d'un agent réducteur qui est en général soit gazeux soit solide. Le procédé de l'invention appartient à la catégorie des procédés basés sur l'utilisation d'un agent
5 réducteur solide, qui est essentiellement un agent carboné et tout particulièrement du charbon finement divisé.

Les procédés connus dans ce domaine sont mis en oeuvre dans des fours de types divers tels que des fours à cuve, des fours à lit fluidisé ou des
10 fours tournants, qui peuvent nécessiter des investissements importants et entraîner des frais de fonctionnement élevés. De plus, les procédés actuellement connus souffrent d'au moins un inconvénient sérieux; certains de ces procédés requièrent une consommation de charbon très élevée, de l'ordre de 700 kg de charbon par tonne d'éponge de fer, tandis que
15 d'autres procédés conduisent à des teneurs en soufre très élevées dans l'éponge de fer, inacceptables pour les aciéries électriques.

Par le brevet US-A-4.701.214 notamment, on connaît déjà un procédé de fabrication d'éponge de fer, dans lequel des pellets composés d'oxydes de
20 fer finement divisés et d'un combustible carboné granulaire sont chauffés dans un four annulaire à sole tournante où ils sont réduits par une partie du CO dégagé par le charbon et cuits ensuite par la chaleur résultant de la combustion du CO excédentaire. L'éponge de fer produite par ce procédé présente cependant une teneur en soufre élevée qui ne permet pas l'utili-
25 sation économique de cette éponge de fer dans un four électrique.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'une éponge de fer, qui est basé sur l'utilisation économiquement acceptable d'un agent réducteur carboné solide et qui permet en même temps de limiter la
30 teneur en soufre à un niveau compatible avec la marche du four à arc électrique d'aciérie. En outre, ce procédé ne requiert pas d'investissements importants et il permet une production continue d'éponge de fer.

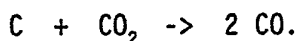
Conformément à la présente invention, un procédé de fabrication d'une
35 éponge de fer à faible teneur en soufre, dans lequel on utilise un agent réducteur carboné solide, est caractérisé en ce que l'on forme des pellets à partir d'une matière finement divisée contenant essentiellement des

oxydes de fer, en ce que l'on prépare un mélange granulaire constitué dudit agent réducteur carboné solide et d'un agent désulfurant, en ce que l'on dépose sur une sole mobile une couche dudit mélange granulaire d'agent réducteur carboné solide et d'agent désulfurant et contenant en
 5 outre des pellets desdits oxydes de fer, en ce que l'on chauffe ladite couche pour provoquer la gazéification d'au moins une partie dudit agent réducteur carboné solide, ce qui provoque le dégagement de composés gazeux du carbone et du soufre, en ce que l'on effectue la réduction desdits pellets d'oxydes de fer au moyen d'au moins une partie du monoxyde de
 10 carbone (CO) contenu dans lesdits composés gazeux du carbone, en ce que l'on fixe, au moyen dudit agent désulfurant, au moins une partie du soufre desdits composants gazeux du soufre, et en ce que l'on sépare lesdits pellets réduits et la couche granulaire contenant les résidus dudit agent réducteur carboné solide et dudit agent désulfurant.

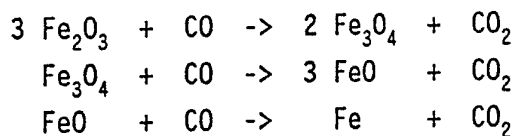
15

Au sens de la présente demande, le terme "pellets" utilisé ici désigne non seulement des pellets proprement dits, c.à.d. des corps sensiblement sphériques obtenus par bouletage, mais également tout corps de forme
 20 quelconque réalisé à partir d'une matière finement divisée et obtenu par briquetage, par compactage, par granulation ou par toute autre opération analogue. Ces pellets sont avantageusement déposés en une monocouche avec la couche de matière granulaire sur ladite sole mobile.

De façon connue en soi, la gazéification de l'agent réducteur carboné
 25 solide requiert un chauffage à haute température, de l'ordre d'au moins 900°C. Ce chauffage est conduit de telle façon que les composés gazeux du carbone contiennent essentiellement du monoxyde de carbone (CO), qui est un gaz très réducteur. Le chauffage nécessaire à cette gazéification est avantageusement assuré par des brûleurs, de préférence installés dans
 30 la voûte du four contenant la sole mobile, qui produisent notamment le CO₂ nécessaire au démarrage de la réaction de Boudouard :



35 Dans la proposition qui fait l'objet de la présente invention, le CO résultant de ladite gazéification pénètre par diffusion à l'intérieur des pellets où il assure la réduction desdits oxydes de fer par les réactions:



5 Le CO₂ ainsi produit diffuse à son tour vers l'extérieur des pellets et revient dans la couche de charbon, où chaque mole de CO₂ donne à nouveau naissance à deux moles de CO par la réaction de Boudouard rappelée plus haut. Une de ces deux moles de CO revient par diffusion dans les pellets
 10 de la couche contenant l'agent réducteur carboné solide pour venir brûler au-dessus de cette couche, contribuant ainsi au chauffage nécessaire à la gazéification de l'agent réducteur carboné solide.

Pour que les deux fonctions précitées de réduction et de chauffage
 15 puissent être assurées de manière satisfaisante, il convient que l'agent réducteur carboné solide soit présent en quantité suffisante dans la couche précitée; dans le cas du charbon fin, cette quantité est de préférence comprise entre 250 et 500 kg de carbone par tonne d'éponge de fer produite, selon la teneur en fer des oxydes constituant les pellets.

20 A cet égard, il va de soi que l'agent réducteur carboné solide utilisable dans le cadre du présent procédé n'est pas limité au charbon fin, mais qu'il comprend également d'autres substances carbonées telles que le coke, le poussier de coke, le charbon de bois, le brai ou d'autres substances
 25 analogues.

Le soufre présent dans lesdits composés gazeux du soufre peut être fixé au moyen de tout agent désulfurant capable d'agir dans les conditions de l'opération.

30 Selon une mise en oeuvre particulière, on fixe au moins une partie du soufre desdits composés gazeux du soufre au moyen d'un agent désulfurant solide. Parmi les agents désulfurants utilisables, certains composés du calcium et notamment la chaux (CaO) et la castine (CaCO₃) sont particu-
 35 lièrement indiquées en raison d'une part de leur efficacité à réagir avec les composés gazeux pour former des composés solides et d'autre part de leur caractère économique.

Dans ces conditions, la couche présente sur la sole mobile comprend finalement des pellets réduits, constituant une éponge de fer pratiquement pur, répartis, de préférence en une monocouche, dans la matière granulaire composée par les cendres de l'agent réducteur carboné solide et les
5 composés solides du soufre, en particulier des sulfures et des sulfates de calcium.

D'une manière connue en soi, ce mélange est ensuite criblé, puis le résidu granulaire est éventuellement soumis à une séparation magnétique pour
10 récupérer les particules de fer qui pourraient avoir été entraînées.

L'éponge de fer, éventuellement refroidie, qui présente une faible teneur en soufre est utilisable sans difficultés dans les fours à arc électrique d'aciérie.

15

Suivant une caractéristique supplémentaire, lesdits oxydes de fer peuvent être additionnés d'un liant, par exemple la bentonite, avant d'être pelletisés, puis les pellets peuvent être séchés avant d'être déposés sur la sole avec ladite couche. Celle-ci est ainsi constituée de pellets
20 d'oxydes de fer et de liant, noyés dans la matière granulaire comprenant l'agent réducteur carboné solide et l'agent désulfurant. Le reste du procédé est identique à celui qui a été décrit plus haut.

Le procédé de l'invention sera expliqué de manière plus détaillée dans la description qui suit, où il est fait référence aux dessins annexés, dans
25 lesquels la

Fig. 1 illustre schématiquement les opérations constituant une variante particulière du procédé de l'invention; et la
30 Fig. 2 représente une coupe transversale à travers la couche de matières déposée sur une sole tournante.

Dans la variante illustrée dans la Fig. 1, des oxydes de fer finement divisés 1 et un liant 2 sont introduits dans un premier mélangeur 3; les
35 oxydes ainsi préparés sont pelletisés en 4, puis les pellets P sont séchés en 5. Parallèlement, un mélange M constitué de charbon fin 6 et de castine 7 est formé dans un second mélangeur 8. Les pellets P d'une part et le

mélange M, à l'état granulaire, d'autre part sont déposés en une couche mixte 9 sur une sole tournante 10 disposée dans un four annulaire 11. La couche 9 est ainsi constituée du mélange M de charbon fin et de castine, dans laquelle sont noyés des pellets P d'oxydes de fer, de préférence en une monocouche. La structure de la couche 9 est montrée schématiquement dans la coupe transversale A-A représentée dans la Fig. 2, où l'on peut voir les pellets P répartis en une monocouche dans le mélange M. Dans le four 11, la couche mixte 9 est chauffée au moyen de brûleurs, non représentés, jusqu'à une température suffisante pour opérer la gazéification au moins partielle du charbon fin. Il se produit alors au sein de la couche mixte 9 un dégagement de CO qui d'une part assure la réduction des oxydes de fer par les mécanismes rappelés plus haut et d'autre part contribue au chauffage de la couche mixte 9 par la combustion ultérieure du CO excédentaire. Simultanément, le chauffage de la couche mixte 9 donne lieu à un dégagement de composés gazeux du soufre, provenant du charbon. Ces composés gazeux sont immédiatement mis en contact avec l'agent désulfurant 7, à savoir la castine, dispersé au sein de la couche mixte 9, et le soufre est aussitôt fixé par l'agent désulfurant sous la forme de composés solides granulaires, par exemple CaS. La présence de castine permet de fixer d'autant mieux le soufre des composés gazeux du soufre que la castine est plus finement répartie dans la couche mixte 9. Une étape de criblage 12 est prévue à la sortie du four 11 pour séparer les pellets d'éponge de fer P et les résidus granulaires R comprenant notamment les cendres de l'agent réducteur carboné solide et les composés solides du soufre, tels que le sulfure CaS. Les pellets P sont ensuite envoyés à un refroidisseur 13, d'où l'on soutire, en continu, une éponge de fer Fe à faible teneur en soufre.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de fabrication d'une éponge de fer à faible teneur en soufre, dans lequel on utilise un agent réducteur carboné solide, caractérisé en ce que l'on forme des pellets (P) à partir d'une matière finement divisée contenant essentiellement des oxydes de fer (1), en ce que l'on prépare un mélange (M) constitué dudit agent réducteur carboné solide (6) et d'un agent désulfurant (7), en ce que l'on dépose sur une sole mobile (10) une couche granulaire (9) dudit mélange (M) d'agent réducteur carboné solide (6) et d'agent désulfurant (7) et contenant en outre des pellets (P) desdits oxydes de fer (1), en ce que l'on chauffe ladite couche (9) pour provoquer la gazéification d'au moins une partie dudit agent réducteur carboné solide (6), ce qui provoque le dégagement de composés gazeux du carbone et du soufre, en ce que l'on effectue la réduction desdits pellets (P) d'oxydes de fer au moyen d'au moins une partie du monoxyde de carbone (CO) contenu dans lesdits composés gazeux du carbone, en ce que l'on fixe, au moyen dudit agent désulfurant (7), au moins une partie du soufre desdits composés gazeux du soufre, et en ce que l'on sépare lesdits pellets (P) réduits et la couche granulaire contenant les résidus dudit agent réducteur carboné solide (6) et dudit agent désulfurant (7).
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la matière finement divisée (1) contenant essentiellement des oxydes de fer est additionnée d'un liant (2) avant l'étape de pelletisation.
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le liant (2) est la bentonite.
4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit agent désulfurant (7) est un dérivé du calcium.
5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que ledit dérivé du calcium est la castine (CaCO_3).

6. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que ledit dérivé du calcium est la chaux (CaO).
- 5 7. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdits pellets (P) sont séchés (5) avant d'être déposés avec ladite couche (9) sur ladite sole (10).
- 10 8. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit agent réducteur carboné solide (6) est un charbon fin ou un mélange de charbons fins (6).
- 15 9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que ledit charbon fin, respectivement ledit mélange de charbons fins, (6) est incorporé audit mélange (M) en une quantité comprise entre 250 et 500 kg de carbone par tonne d'éponge de fer produite.
- 20 10. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on dépose lesdits pellets (P) en une monocouche avec ladite couche (9) sur ladite sole (10).

