

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 582 018**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **86 03833**
⑤1 Int Cl⁴ : C 22 B 1/245, 5/10; C 21 B 13/00; C 21 C 5/56,
1/08; C 22 C 27/06.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 18 mars 1986. ③0 Priorité : AU, 18 mars 1985, n° PG 9776. ④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 47 du 21 novembre 1986. ⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa- rentés :	⑦1 Demandeur(s) : <i>CRA SERVICES LIMITED.</i> — AU. ⑦2 Inventeur(s) : Howard Knox Worner et Alan Stuart Bu- chanan. ⑦3 Titulaire(s) : ⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.
⑤4 Procédé pour la production d'agglomérats métallurgiques, agglomérats ainsi produits et procédé d'élaboration de produits ferreux les utilisant.	

⑤7 Procédé pour la production de composites métallurgiques,
composites ainsi produits et procédé de fusion de fer ou fonte
les utilisant.

Pour produire des composites métallurgiques : *a)* on soumet
du lignite à des forces de cisaillement pour produire une
masse plastique; *b)* on mélange un minerai et/ou concentré
finement divisés avec le lignite pendant ou après le stade *a*;
c) on agglomère le mélange produit dans le stade *b* pour
produire une masse agglomérée; et *d)* on sèche la masse
agglomérée pour produire le composite métallurgique; le stade
c est de préférence effectué par extrusion; dans un procédé
de fusion on chauffe le composite à une température à laquelle
le minerai ou le concentré est réduit en métal.

FR 2 582 018 - A1

D

5 La présente invention concerne les procédés pour la production de composites métallurgiques, les composites ainsi produits et les procédés de fusion de fer ou fonte les utilisant.

10 Selon un de ses aspects, l'invention concerne des composites constitués de minerais de type oxyde métallique et de lignite amélioré et des procédés pour leur production.

15 L'invention concerne également des procédés pour le traitement des composites afin de réduire les oxydes métalliques qu'ils contiennent, y compris des procédés de fusion.

20 Le lignite amélioré utilisé dans l'invention est de préférence un produit de l'invention décrite dans les demandes de brevets australiens parallèles 24294/84 qui a été publiée le 23 août 1984 et/ou 52590/86 (PG 9283) de la demanderesse.

25 Le procédé d'amélioration/densification du lignite décrit dans les demandes de brevets précitées est un procédé qui transforme du lignite brut friable et tendre ayant une teneur native en eau d'environ 60 % en un solide noir dur résistant à l'attrition ayant une teneur en eau d'environ 10 %. Dans l'opération, le lignite, avec la teneur en eau native, est soumis à un cisaillement et une attrition dans un appareil de malaxage choisi, pendant des périodes qui peuvent varier de 30 5 minutes ou moins à 1 heure ou plus, selon la dureté requise du produit densifié final.

35 Le cisaillement joue plusieurs rôles qui sont importants dans le présent contexte. Le lignite est transformé en particules fines, une partie au moins de l'eau contenue, dispersée finement à l'origine dans la

structure poreuse du lignite, est transformée en une phase liquide globale qui humidifie le lignite et le plastifie et enfin on obtient un grand nombre de surfaces de lignite fraîchement clivées avec une valeur élevée de la surface. Ces surfaces fraîchement clivées participent à des processus de liaison par pontage interparticulaire entraînant finalement le durcissement de la masse de lignite et sa densification avec simultanément l'exclusion et la perte de la majeure partie de l'eau d'origine. Des accroissements de densité d'environ 0,8 à 1,4 ne sont pas rares. La perte d'eau s'effectue rapidement (par exemple 80 % en 24 heures dans l'air au repos à 20° C) et la dureté maximale est obtenue en 3 à 4 jours. Après l'attrition, le lignite qui est alors plastique est soumis à une agglomération sous une pression appréciable avec des dispositifs appropriés d'extrusion ou de façonnage sous pression en briquettes, par exemple une presse à cylindres annulaires. Dans un exemple particulier, l'appareil d'agglomération est sous forme d'une machine ayant un piston commandé par une vis dans un cylindre qui produit des échantillons cylindriques de 3 ou 10 mm de diamètre que l'on peut découper à la longueur désirée. L'application d'une pression pendant l'extrusion semble être importante pour rapprocher en contact intime les surfaces fraîchement clivées des particules de lignite afin de faciliter l'union par pontage et accroître ainsi fortement la vitesse à laquelle l'union se produit. L'emploi de pressions accrues pendant l'extrusion permet de réduire notablement les temps d'attrition. Des temps aussi courts que 5 minutes ou moins peuvent être employés en pratique, notamment si l'on utilise une machine d'attrition efficace.

Le temps minimal nécessaire pour le cisaillement et l'attrition du lignite brut dans l'opération de densification est celui qui suffit pour conférer une humidité perceptible et un caractère plastique à la masse de

lignite. En pratique, la condition requise est confirmée par l'examen à l'oeil nu reposant sur l'expérience. Le temps est fonction de la vitesse de fonctionnement de la machine d'attrition, de l'intensité du cisaillement réalisé par la machine et de l'efficacité avec laquelle la machine force constamment le lignite dans la zone de cisaillement.

Pour des durée de cisaillement très brèves, la teneur en eau du lignite peut être critique ; si elle est trop faible, le rendement de la machine diminue considérablement. L'expérience indique que des lignites ayant des teneurs en eau d'environ 60 % en poids présentent des caractéristiques optimales de cisaillement-attrition, tandis que des teneurs en eau voisines de 54 % (ou moins) ne sont pas satisfaisantes.

Avec une machine de malaxage à pales en Z fonctionnant avec des vitesses de l'arbre de malaxage de 40 et 20 tr/min et un jeu entre le rotor et la paroi de 0,3 mm, divers lignites de l'état de Victoria et d'Allemagne ont été transformés avec succès sous une forme plastique extrudable en des périodes de cisaillement et d'attrition de 30 secondes. Cependant, 30 secondes doivent être considérées comme le temps minimal couvert par la présente invention, car le temps dépend dans un degré notable de l'efficacité de la machine dont on dispose. Toute période suffisante pour transformer le lignite brut en une forme plastique extrudable est appropriée.

Il convient de noter qu'en pratique des temps brefs de cisaillement et d'attrition entraînant une diminution limitée de la taille des particules de lignite peuvent être compensés dans une certaine mesure par l'emploi ultérieur de pressions élevées d'extrusion. En fait une masse plastique relativement sèche provoque la formation de pressions élevées dans la région de la buse de l'extrudeuse.

Un autre mode de réalisation préféré de la présente invention fournit un procédé continu de cisaillement-extrusion. Les temps d'attrition très brefs permettent une opération continue dans laquelle on introduit
5 du lignite en petits blocs (5 mm ou moins) en continu, dans une machine de cisaillement-attrition à pales en Z fonctionnant à faible vitesse (20-40 révolutions par minute). La configuration de cette machine est conçue pour assurer un temps de séjour de l'ordre requis (comme
10 défini ci-dessus) du lignite dans la zone de cisaillement avant qu'il soit extrait par une vis d'évacuation convenablement située. La vis d'évacuation introduit le lignite humide ayant subi l'attrition dans une tête d'extrusion conçue pour assurer la pression d'extrusion
15 requise et former des granulés suffisamment fermes pour résister à des charges raisonnables immédiatement après la formation.

Une machine qui remplit les rôles décrits ci-dessus et à une vis d'évacuation et une extrudeuse intégrées est la Sigma Knetmaschine HKS 50 fabriquée par
20 Janke & Kunkel GmbH & Co. KH IKA-Werk Beingen.

Sans souhaiter être limitée par un mécanisme théorique ou hypothétique des effets bénéfiques observés, il semble à la demanderesse que la densification
25 commence à s'effectuer à une vitesse appréciable dès que l'on dispose de surfaces de lignite suffisamment clivées et cisailées. Cela assure une amélioration complémentaire fournissant un procédé continu dans lequel le lignite a un temps de séjour dans la zone d'attrition (cisaillement) juste suffisant pour produire une matière
30 pouvant être efficacement extrudée dans un dispositif d'extrusion ou de pressage sous pression élevée.

L'étude des propriétés des granulés de lignite densifiés et séchés produits ainsi a montré qu'il con-
35 servaient leur forme et souvent devenaient plus durs par chauffage progressif à des températures plus élevées.

Entre 300 et 400°C des matières volatiles sous forme de vapeur d'eau et de substances organiques de bas poids moléculaire (principalement des phénols) sont libérées. Au-dessus d'environ 500°C, uniquement des gaz permanents
5 (principalement l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le bioxyde de carbone et le méthane) sont produits. Les recherches de la demanderesse sur le lignite densifié ont indiqué son utilité potentielle dans certaines applications métallurgiques, par exemple dans des granulés
10 composites.

Sans souhaiter se limiter à un mécanisme hypothétique ou théorique des effets bénéfiques observés de l'invention, il semble à la demanderesse que les considérations suivantes sont importantes :

- 15 (a) l'attrition du lignite brut pour produire la masse plastique moite ou humide précitée fournit un véhicule approprié à incorporation efficace de matières divisées en particules fines, telles qu'un minerai métallifère ou des concentrés finement broyés,
- 20 (b) la fragmentation en particules fines du lignite ayant subi l'attrition provoque une association physique très étroite des particules du minerai métallifère avec les particules du lignite plastifié, ce dernier agissant comme un réducteur puissant,
- 25 (c) les granulés présentent une perte d'eau spontanée par évaporation pendant la réaction de densification, si bien que l'on obtient des granulés secs durcis qui conviennent particulièrement bien à un chauffage relativement rapide à des fins métallurgiques,
- 30 (d) le chauffage au-dessus d'environ 500°C du lignite densifié libère des quantités notables d'un mélange gazeux qui a un caractère fortement réducteur,
- (e) après pyrolyse ou carbonisation à basse température, les granulés fournissent un charbon résiduel qui
35 est sous une forme très réactive étroitement associée aux phases à réduire. Dans ce contexte, il convient de

noter que les produits de carbonisation du lignite sont connus comme des réducteurs métallurgiques efficaces et rapides. En plus du charbon réactif dans le lignite densifié, l'hydrogène et particulièrement la forme naissante de l'hydrogène présent, accroissent considérablement les réactions de réduction.

La demanderesse a établi par des recherches expérimentales poussées que les minerais et concentrés finement divisés, en particulier les minerais de fer de type oxyde se mélangent rapidement avec le lignite plastique humide et que lorsqu'on les ajoute pendant l'attrition de ce dernier, on obtient un mélange homogène uniforme. Ce mélange est facile à extruder ou à façonner en briquettes et les granulés ou les briquettes ainsi produits sèchent et durcissent dans une mesure étonnante. Dans certains cas, le produit durci présente une résistance assez réduite après séchage à l'air mais la pyrolyse la rétablit souvent. D'autre part, il y a une réaction apparente entre la phase minérale et les constituants du charbon provoquant un accroissement notable de la résistance du produit séché.

Le comportement métallurgique de divers composites va être décrit ci-après dans les exemples.

Lors du travail de la demanderesse, il est apparu que des vitesses de réduction très élevées peuvent être obtenues dans les granulés composites de lignite. Comme indiqué, il semble qu'une contribution notable aux pouvoirs réducteurs du système soit apportée par l'hydrogène atomique fraîchement libéré ou naissant produit lors du chauffage préliminaire des composites. Les phénolpolyhydroxylés semblent également être des substances majeures contribuant à l'hydrogène pyrolytique mais d'autres espèces réactives peuvent également intervenir. Le dégagement d'hydrogène atomique à proximité étroite de la phase à réduire a le pouvoir de provoquer une réduction extrêmement rapide et efficace des particules

solides du minerai.

En résumé, les composites selon l'invention présentent des avantages notables en ce qu'ils sont capables de fournir :

- 5 (a) une liaison efficace -à froid- des particules fines de minerais ou de concentré,
- (b) une résistance suffisante des granulés ou des briquettes composites crus pour permettre une manutention satisfaisante pour le séchage et l'introduction
10 ultérieure dans les fours de préchauffage ou de "pyrolyse",
- (c) une réduction rapide et efficace des minerais de type oxyde, en particulier des minerais d'oxyde de fer, mais également d'autres, tels que par exemple les mine-
15 rais de chromite,
- (d) un moyen idéal pour conduire simultanément des granulés ou des briquettes partiellement ou fortement métallisés avec du carbone dans des fours de fusion, en particulier ceux utilisant les nouvelles technologies
20 récentes de fusion en bain,
- (e) des briquettes ou granulés réduits/métallisés que l'on peut facilement manutentionner, transporter et stocker sans risque de réoxydation ou de comportement pyrophore comme c'est le cas des divers types de compo-
25 sites de minerais de fer préréduits dont on dispose actuellement.

Des composites utiles contenant certains minerais et concentrés de métaux vils, par exemple des concentrés de zinc, peuvent également être produits.

- 30 L'objet de l'invention est plus précisément explicité aux dix revendications ci-annexées, auxquelles il est fait expressément référence ici.

Exemple 1

- 35 Dans cette expérience préliminaire, on prépare des granulés composites densifiés de lignite et de minerai de fer, comme décrit ci-dessous, puis on les chauffe

pour déterminer la nature et les quantités de gaz dégagés.

On prépare des granulés composites densifiés séchés de lignite et de minerai de fer contenant 75 % d'oxyde de fer selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 2. On utilise du lignite ou charbon Loy Yang des gisements de Latrobe Valley de l'état de Victoria, Australie. Après pyrolyse préliminaire dans une atmosphère d'azote à 400°C pour chasser l'eau et les matières volatiles organiques de bas poids moléculaire, on place les granulés dans un tube de silice raccordé à un système de vide.

Après pompage préliminaire pour éliminer la totalité de l'air, on élève progressivement la température des granulés à 900°C. On prélève des échantillons des gaz libérés à trois températures différentes pour les analyser avec un spectromètre de masse. Les gaz principaux observés sont l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le bioxyde de carbone, le méthane et une petite quantité de vapeur d'eau. Les pressions partielles relatives approximatives des quatre premiers produits aux trois températures sont illustrées par la figure 1.

A 600°C, l'hydrogène est le constituant le plus abondant et il est suivi du monoxyde de carbone et du bioxyde de carbone (approximativement égaux), le méthane étant le moins abondant. Lorsqu'on porte la température à 900°C, le dégagement d'hydrogène devient encore plus prédominant, tandis que celui du monoxyde de carbone augmente également. Le bioxyde de carbone diminue nettement et le méthane diminue dans une mesure moindre.

Il ressort de cette expérience que les granulés densifiés produisent une atmosphère très réductrice par chauffage à des températures élevées. Cette atmosphère exerce un effet réducteur puissant qui vient s'ajouter à toute réduction directe par le charbon réactif solide ou l'hydrogène naissant dans les granulés ou briquettes

composites.

Exemple 2

On prépare des granulés composites avec diverses proportions d'oxyde de fer fin et de lignite de Morwell, Victoria, Australie (forage N3372).

Dans chaque cas, on malaxe 200 g de lignite brut (60 % d'eau) pendant 4 heures dans un malaxeur à pales en Z comme décrit dans la demande de brevet australien 24294/84. Quinze minutes avant l'arrêt du malaxage, on ajoute des poids déterminés d'oxyde de fer fin (de qualité réactif pour laboratoire) à la masse plastique, puis on poursuit le malaxage pendant un temps suffisant pour obtenir une masse plastique uniforme mélangée intimement. On extrude ensuite avec une extrudeuse à vis manuelle pour obtenir des granulés cylindriques ayant initialement un diamètre de 10 mm (environ 8 mm après séchage) et longs de 10 à 20 mm. On laisse les granulés sécher et durcir à l'air du laboratoire au repos à 20°C pendant 7 jours. On soumet ensuite les granulés séchés à une pyrolyse dans un courant d'azote gazeux en les maintenant initialement pendant une heure à une température comprise dans la gamme de 300 à 400°C pour éliminer l'eau résiduelle et les matières organiques volatiles de bas poids moléculaire, puis on chauffe pendant une heure à 700°C. Cette dernière période de chauffage vise à déterminer si une réduction détectable a débuté dans la gamme des températures concernées. Dans un cas (voir ci-dessous) on chauffe les granulés à 1070°C dans une atmosphère réductrice produite par la pyrolyse du lignite.

On incorpore aux granulés 10, 30, 50 et 75 % en poids (par rapport au poids sec du lignite) d'oxyde de fer. Les composites à 10 % ont une résistance moyenne à l'écrasement de 17 MPa alors que la valeur est de 30 MPa pour des granulés comparables ne contenant pas d'oxyde de fer ; par pyrolyse, les granulés contenant 10 % d'oxyde ferrique présentent un accroissement de la

résistance moyenne à l'écrasement de 20 MPa ce qui indique la formation d'une liaison complémentaire lors de la pyrolyse.

On détermine les résistances à la compression/
5 écrasement des granulés de charbon densifiés séchés par mesure de la hauteur (H) et du diamètre (D) des granulés étudiés avec un micromètre.

On place ensuite les granulés sur l'enclume
d'une machine d'essai universelle (Tirius Olsen Testing
10 Machine Co., Willor Grove, Pa.) et on applique une charge axiale entre les extrémités planes jusqu'à rupture.

On calcule la force de compression σ_c à partir
de la force F (déterminée à partir de la charge maximale
à laquelle le granulé résiste) selon la formule suivante :
15

$$\sigma_c = (4F/\pi D^2)(H/D)^{0,5}$$

Tous les composites sont fortement magnétiques
(en particulier le mélange 75/25 minéral/lignite densifié)
après pyrolyse à 700°C ce qui indique la production
20 de fer réduit.

Dans une expérience on place des granulés de lignite
ou charbon de Loy Yang contenant 75 % de Fe_2O_3 en poids
dans un tube de silice raccordé à un système de vide. On élimine
tous les gaz du tube par pompage en chauffant à 450 ou 500°C. On isole
25 ensuite le tube des pompes et on observe la variation de pression
lorsqu'on continue à élever la température à une vitesse
approximativement régulière jusqu'à 1 070°C. Les résultats de
ces mesures sont illustrés par la figure 2. A environ
30 900°C une élévation de pression très rapide commence et il
devient nécessaire de pomper à nouveau le gaz pour maintenir
la pression totale en dessous d'un bar. Un dégagement important
de gaz se poursuit jusqu'à l'arrêt de l'expérience. Les phénomènes
décrits dans cette expérience sont caractéristiques des granulés
35 contenant de l'oxyde de fer et indiquent des réactions chimiques

entre l'oxyde et les espèces dérivant du charbon.

A 800°C la réaction principale semble être une réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène dégagé avec production d'eau. Il semble qu'à environ 900°C des réactions de réduction faisant intervenir le monoxyde de carbone et le carbone viennent s'ajouter avec un accroissement notable de la pression totale des gaz. A la fin de cette expérience, les granulés sont fortement ferromagnétiques et ne présentent pas de fer métallique visible. Lorsqu'on élève encore la température en utilisant les granulés comme électrodes dans un arc en courant continu dans une atmosphère inerte, des globules de fer malléable sont produits très rapidement.

On soumet des granulés composites contenant 75 % de Fe_2O_3 après pyrolyse préliminaire à 700°C comme décrit ci-dessus à des essais complémentaires par immersion dans un bain de fer liquide maintenu à 1 500°C. Un dégagement de gaz commence immédiatement lors de l'immersion et se poursuit pendant la période d'immersion de 30 secondes. Les granulés ne se désintègrent pas mais continuent à libérer du gaz tout en se dissolvant rapidement dans le fer liquide. La vitesse de dissolution est supérieure du côté des granulés qui ont été soumis à la température maximale par contact avec la paroi du four pendant la pyrolyse préliminaire ; il est vraisemblable qu'une quantité plus importante de fer réduit soit présente dans cette zone du granulé, ce qui accroît la vitesse d'attaque par le fer liquide. Cette expérience démontre que les granulés composites à base de fer sous une forme préréduite peuvent être utilisés comme matière première pour fournir à la fois du fer et du charbon dans des fours d'aciérie selon une nouvelle technologie de fusion en bain.

Bien entendu l'invention dans ses aspects généraux, n'est pas limitée aux détails particuliers mentionnés ci-dessus.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la production de composites métallurgiques caractérisé en ce qu'il comprend les stades suivants consistant à :

- 5 (a) soumettre du lignite à des forces de cisaillement pour produire une masse plastique ;
(b) mélanger un minerai et/ou un concentré finement divisé avec le lignite, soit pendant, soit après le stade (a) ;
10 (c) agglomérer le mélange produit dans le stade (b) pour produire une masse agglomérée ; et
(d) sécher la masse agglomérée pour produire le composite métallurgique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le stade (c) d'agglomération est effectué par
15 extrusion dudit mélange.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le stade de séchage (d) est effectué à la température ambiante ou à son voisinage.

20 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le minerai et du minerai de fer ou du minerai de chromite.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le minerai ou le concentré est un minerai ou
25 concentré de zinc.

6. Procédé pour la production de composites métallurgiques contenant du minerai de fer et du lignite amélioré, caractérisé en ce qu'il comprend les stades suivants consistant à :

- 30 (a) soumettre du lignit à des forces de cisaillement pour produire une masse plastique ;
(b) mélanger du minerai de fer finement divisé avec le lignite soit pendant, soit après le stade (a) ;
(c) extruder le mélange produit dans le stade (b)
35 pour produire un extrudat aggloméré sous forme de granulés ; et

(d) sécher les granulés à la température ambiante.

7. Composites métallurgiques caractérisés en ce qu'il sont produits selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 6.

5 8. Procédé de fusion de fer ou fonte, caractérisé par le chauffage de composites produits selon le procédé de la revendication 7 à une température à laquelle le minerai de fer est réduit en fer métallique.

10 9. Procédé de fusion de fer ou fonte, caractérisé par le chauffage de composites produits selon le procédé de la revendication 7 dans un bain de fer ou fonte liquide.

15 10. Procédé de fusion de fer ou fonte, caractérisé en ce qu'on soumet des composites produits selon le procédé de la revendication 7 à une pyrolyse préliminaire jusqu'à une température d'environ 700°C puis en ce qu'on les plonge dans un bain de fer ou fonte liquide à une température d'environ 1 500°C.

20

25

30

35

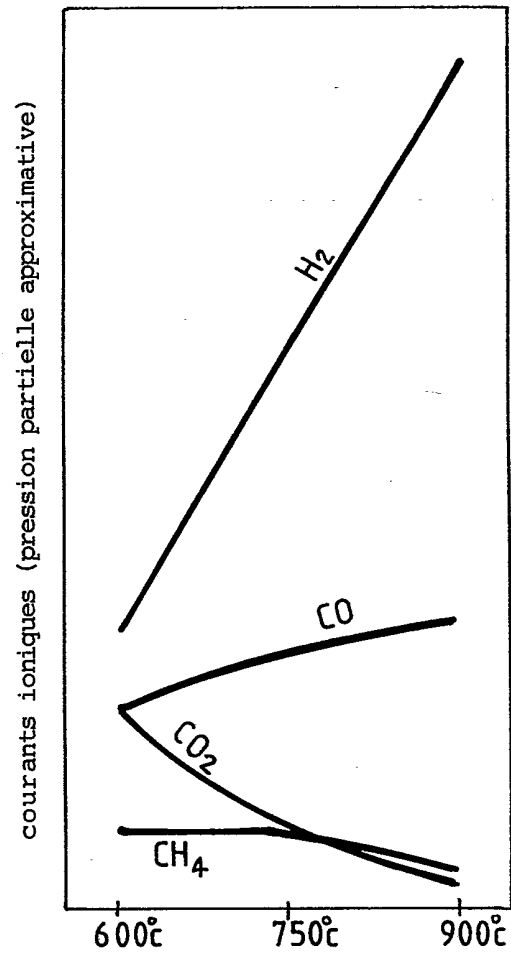


FIG. 1

