

Réduction directe

Principe de fonctionnement du procédé Midrex et perspectives pour la décarbonation de la sidérurgie

Thibault QUATRAVAUX
Equipe Procédés d'élaboration, Institut Jean Lamour
anciennement ArcelorMittal Maizières Process



Contexte

La contribution de la sidérurgie au réchauffement climatique :

Sidérurgie = **7 %** des
émissions de GES
anthropiques



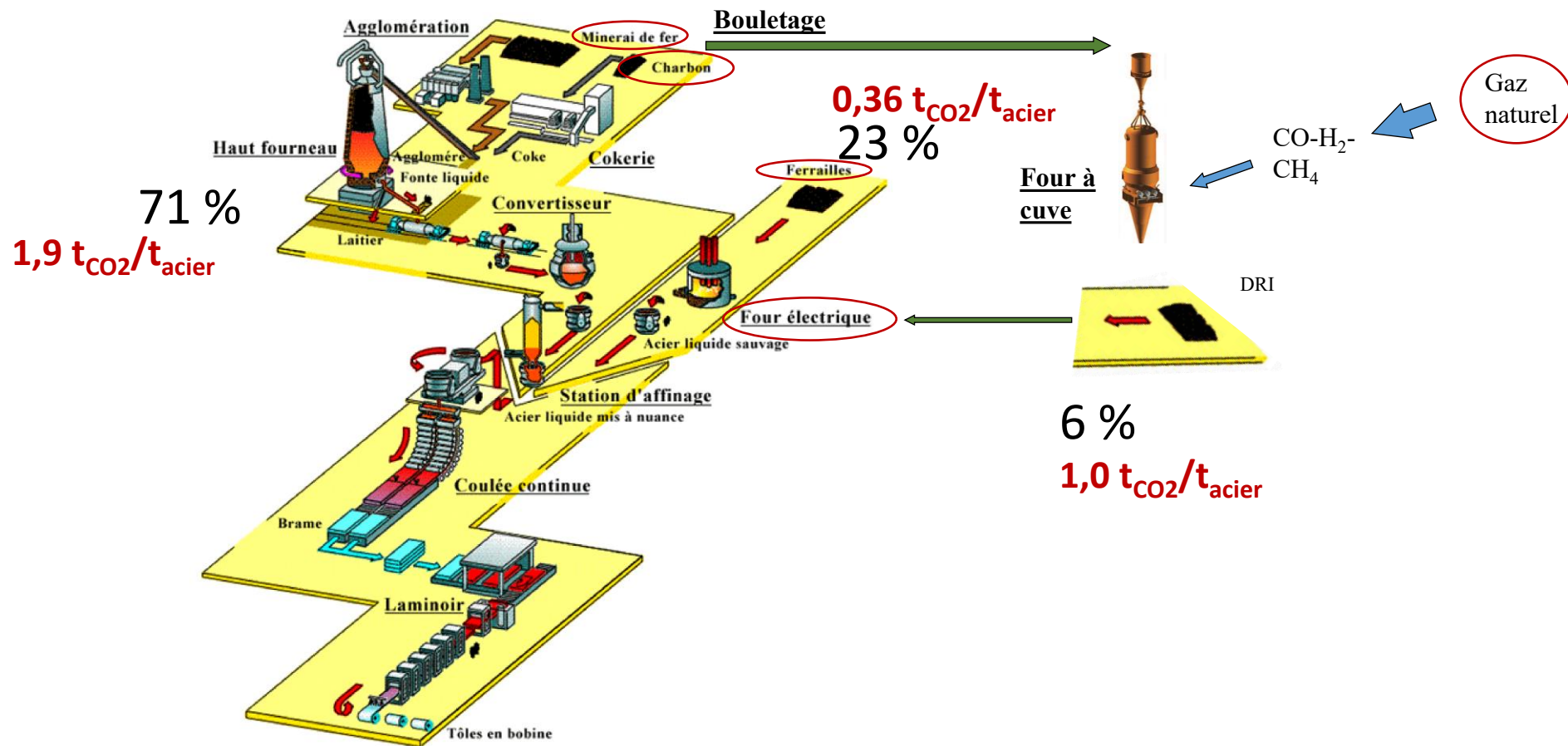
- $20 \text{ GJ/t}_{\text{acier}}$

- $1,9 \text{ t}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{acier}}$ (1^{ère} fusion)

- 1,95 Gt d'acier par an

Contexte

Répartition des émissions de CO₂ lors de la fabrication de l'acier



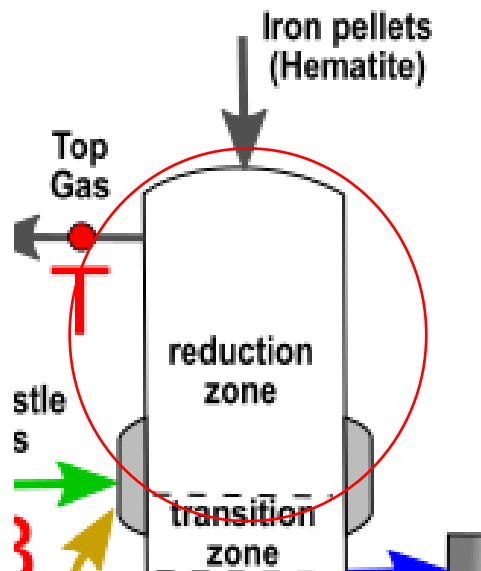
Contexte

La réduction directe :

- Principale alternative au haut fourneau pour la production de fer
- Forte croissance de la production ^{1,2}:
 - Historique de la part de production mondiale de fer :
1980 : 1,5 % 2010 : 6 % 2020 : 11 %
 - Nette accélération ces dernières années : + 60 % entre 2016 et 2021 selon Midrex
- Le four à cuve à gaz est la technologie la plus répandue pour la réduction directe³ :
 - Gaz naturel comme agent réducteur des oxydes de fer
 - Principaux procédés : Midrex NGTM et Tenova HYL
- La conversion vers une production décarbonée est technologiquement accessible :
gaz naturel → hydrogène

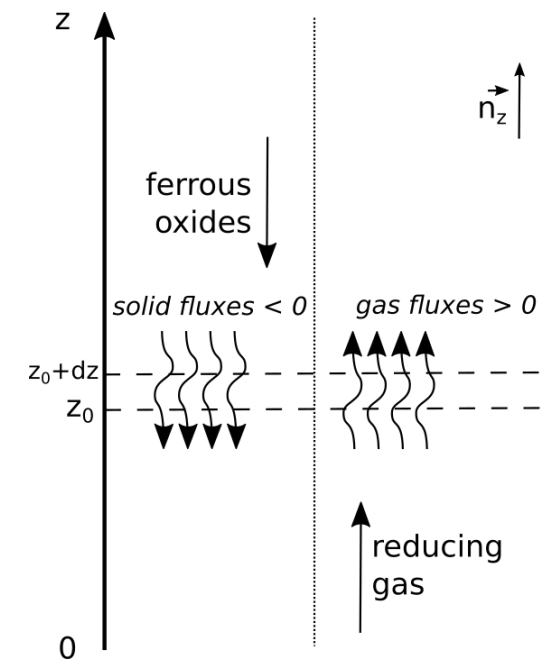
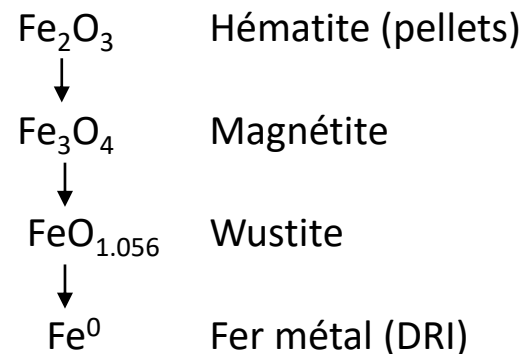
Description graphique du procédé Midrex

Présentation du procédé Midrex^{NG} :



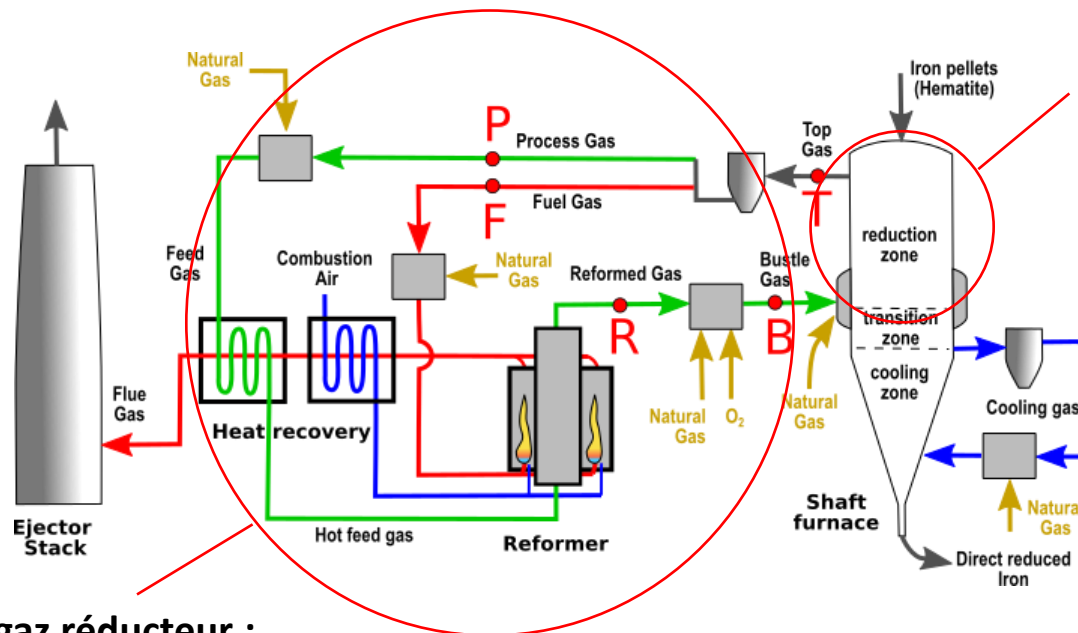
Réacteur gaz-solide à contre-courant :

- Gaz réducteur riche en CO et H₂
- Réduction à l'état solide (T < 850 °C)



Description graphique du procédé Midrex

Présentation du procédé Midrex^{NG} :



Réacteur vertical :

- Gaz réducteur riche en CO et H₂
- Réduction à l'état solide (T < 850 °C)

Préparation du gaz réducteur :

- Recyclage partiel du gaz issu de la cuve
- Enrichissement en gaz naturel
- Craquage : $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}, \text{H}_2$
- Chauffage jusqu'à environ 950 °C

Description graphique du procédé Midrex

Définition du diagramme :

Description du flux gazeux en tout point de l'installation¹ :

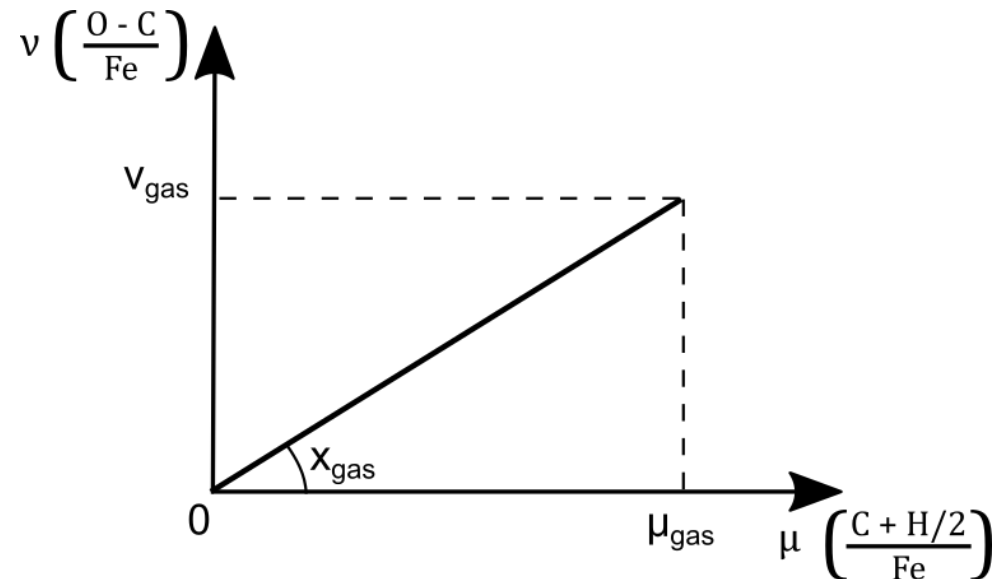
- S'appuie sur le diagramme opératoire proposé par A. Rist pour les hauts fourneaux²
- Basé sur le rapport stœchiométrique des flux gaz/solide :

- En abscisse, on reporte **la consommation spécifique** :

$$\mu = \frac{\dot{n}_C^{gas} + 0,5 \dot{n}_H^{gas}}{\dot{n}_{Fe}^s}$$

- En ordonnée, on reporte **l'oxydation spécifique** :

$$\nu = \frac{\dot{n}_O^{gas} - \dot{n}_C^{gas}}{\dot{n}_{Fe}^s}$$



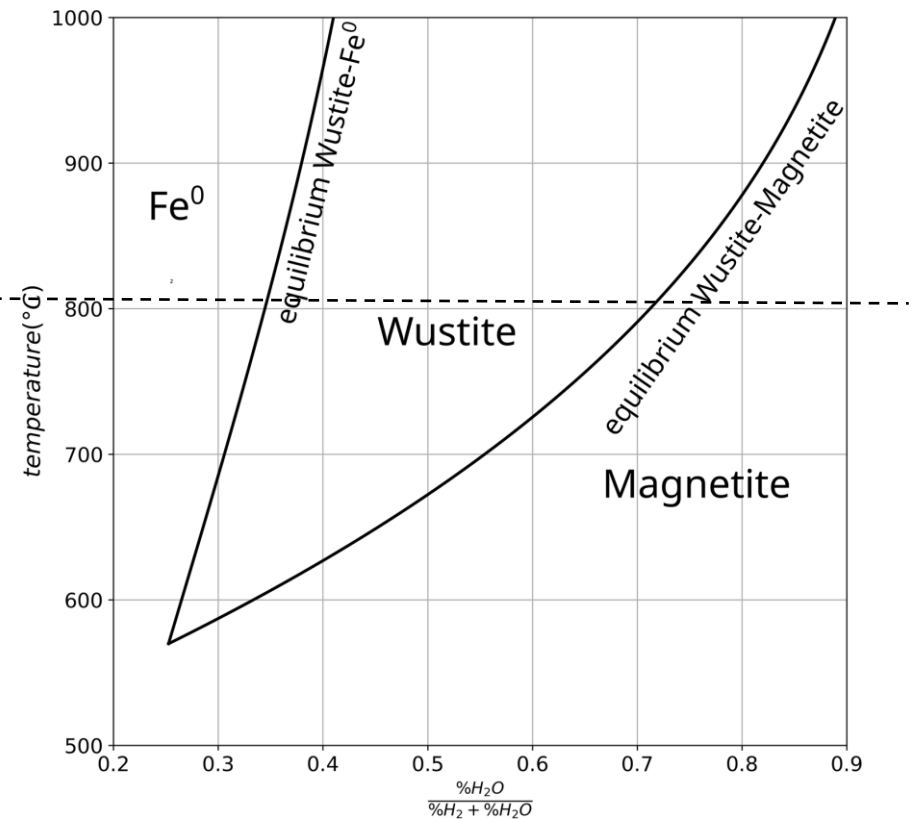
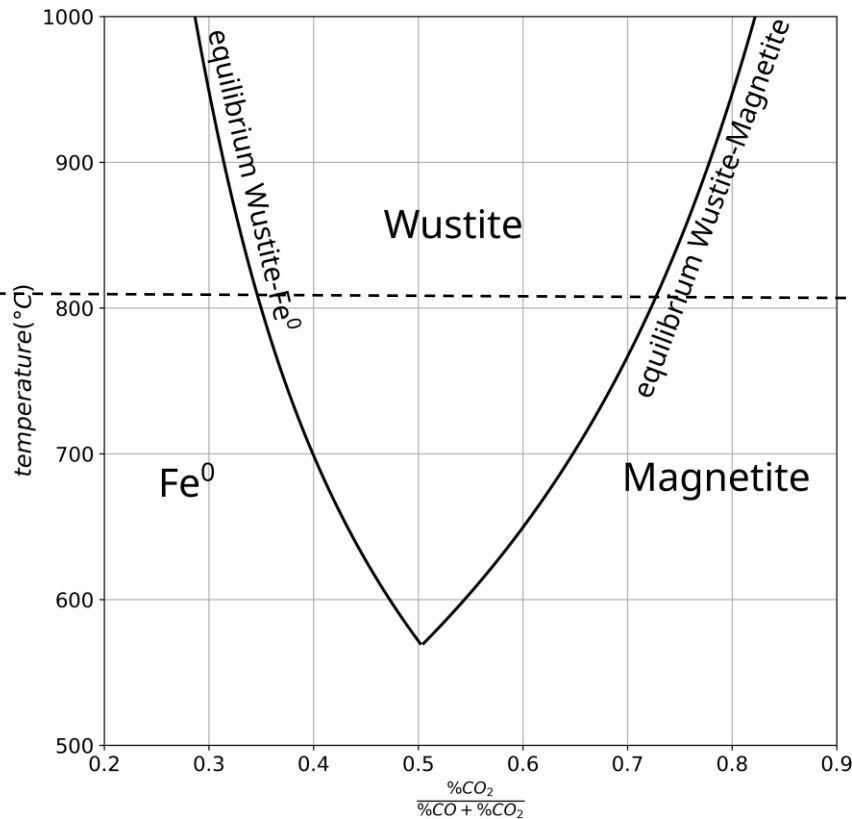
→ Le ratio $x_{gas} = \frac{\nu}{\mu} = \frac{\dot{n}_O^{gas} - \dot{n}_C^{gas}}{\dot{n}_C^{gas} + 0,5 \dot{n}_H^{gas}}$ correspond au degré d'oxydation du gaz.

Description graphique du procédé Midrex

Contraintes thermodynamiques :

Diagramme de Chaudron

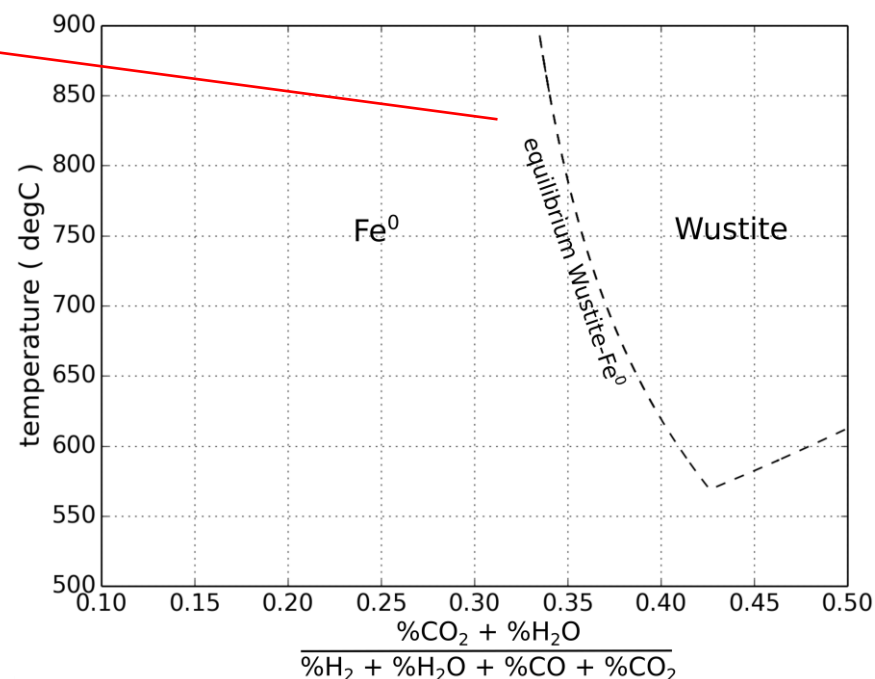
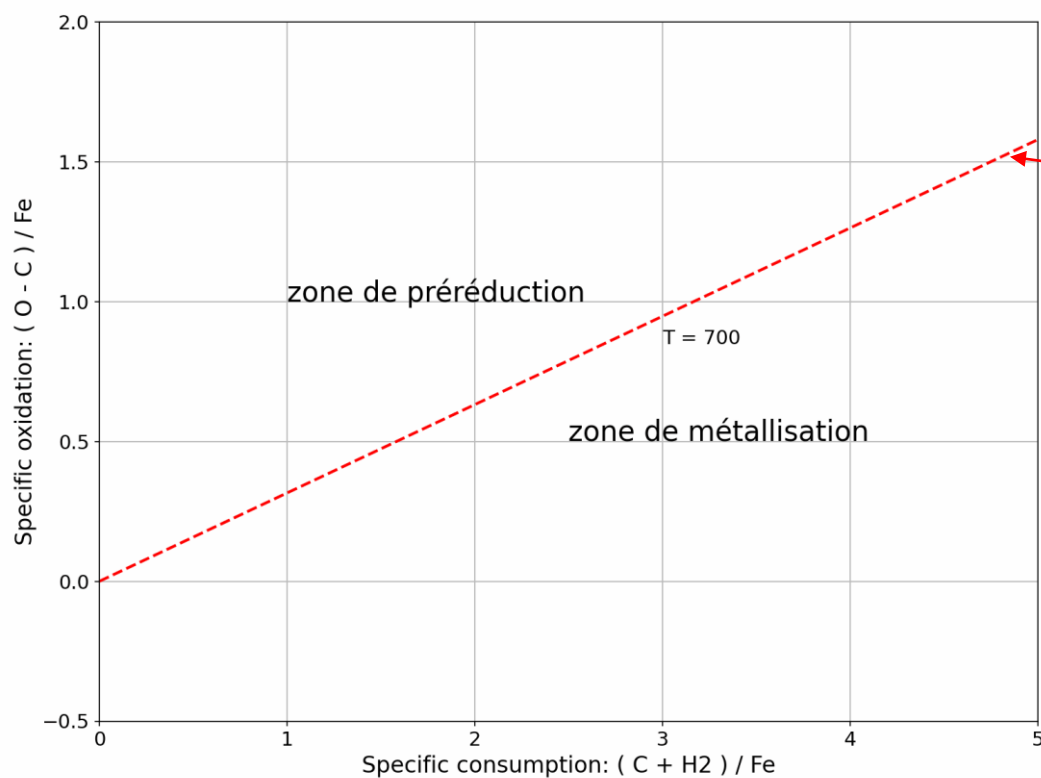
Équilibre du fer et de ses oxydes avec des mélanges gazeux CO, CO₂ – H₂, H₂O



Description graphique du procédé Midrex

Contraintes thermodynamiques :

A partir du diagramme de Chaudron et d'après la température de réduction, on peut définir une ligne séparant la préréduction (formation d'oxydes) et la métallisation¹.

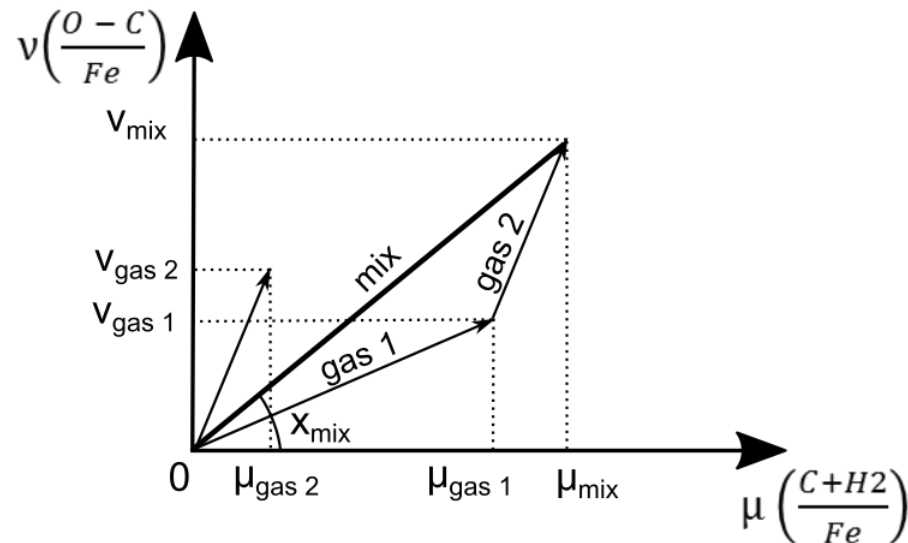


Description graphique du procédé Midrex

Propriétés du diagramme :

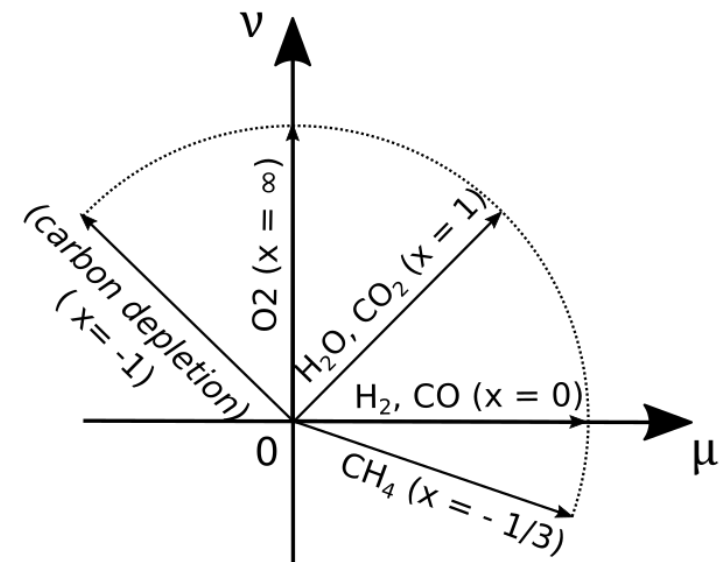
- Additivité :**

Un mélange gazeux est décrit graphiquement par une addition vectorielle.



- Orientation et chimie du gaz :**

La direction du vecteur associé au gaz est fonction uniquement de sa composition chimique.



Description graphique du procédé Midrex

Définition du point de fonctionnement :

- Marche de référence :
 - Point de fonctionnement théorique proposé par Sarkar¹
 - Quelques informations manquantes ont été ajoutées afin de proposer un jeu de données complet pour le tracé du diagramme

Débit volumique des gaz

gaz	débit (kNm ³ .h ⁻¹)
Fuel Gas	38.3
Process Gas	78.5
Process Natural Gas	18.2
Suroxygenation	2.84
Enrichment natural gas	0.0
Transition zone natural gas	1.3
Cooling zone natural gas	1.3

Paramètres de production de DRI

	production (t.h ⁻¹)	métallisation (%)	dépôt de carbone (%)	gangue (%)
DRI	100	92.7	2.2	5.8

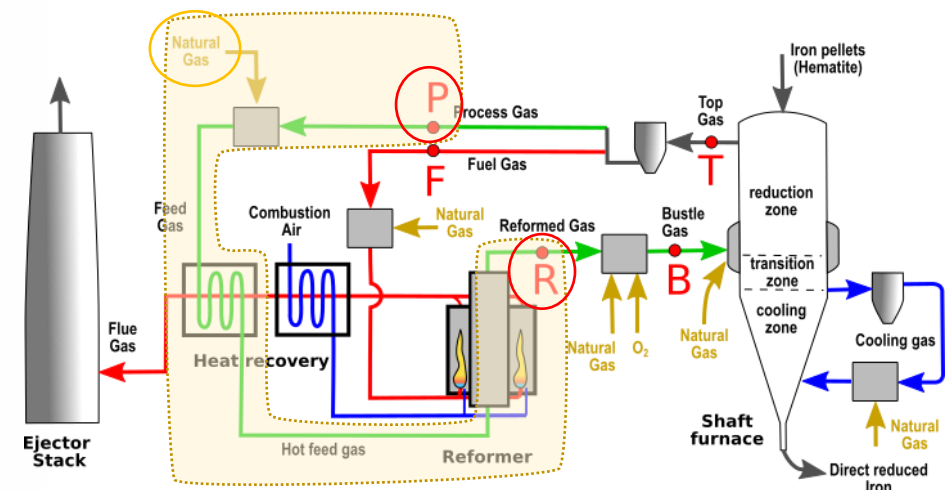
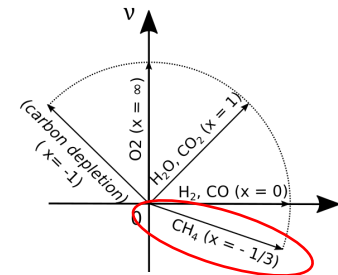
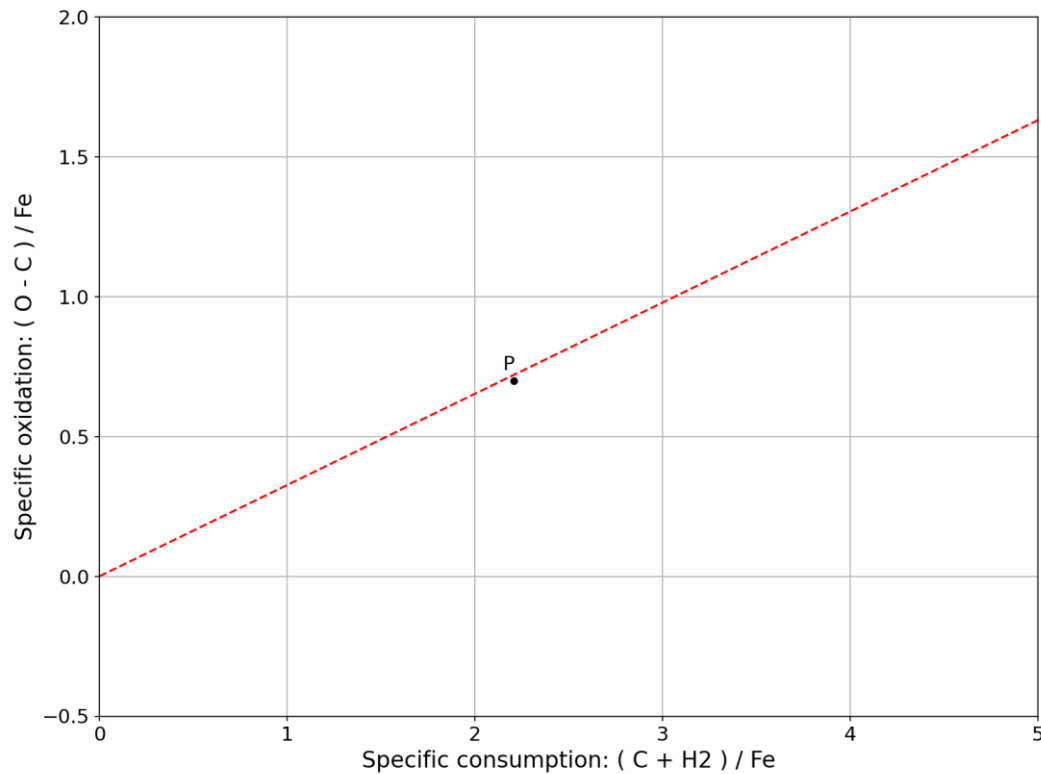
Composition chimique des gaz

Gaz	CO (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	H ₂ O (%)	CH ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	C ₃ H ₈ (%)	C ₄ H ₁₀ (%)	N ₂ (%)	x
Bustle gas	35.0	2.0	55.0	6.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.069
Dry top gas	21.4	26.3	49.4	0.0	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.242
Natural Gas[FMB03]	0.0	0.0	0.0	0.0	87.6	8.2	3.1	1.1	0.0	-0.342

Description graphique du procédé Midrex

Tracé du point de fonctionnement :

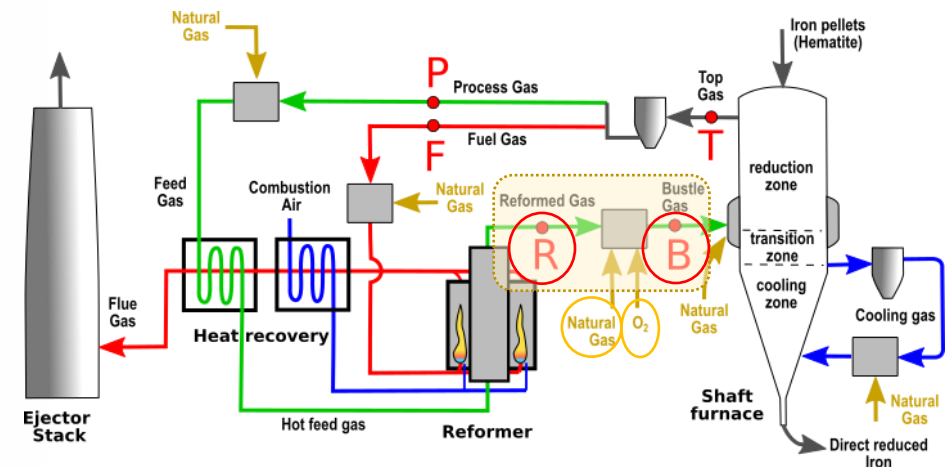
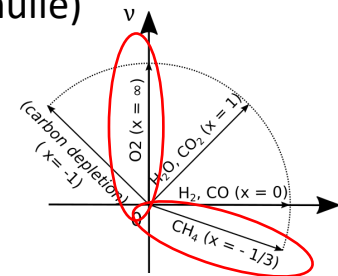
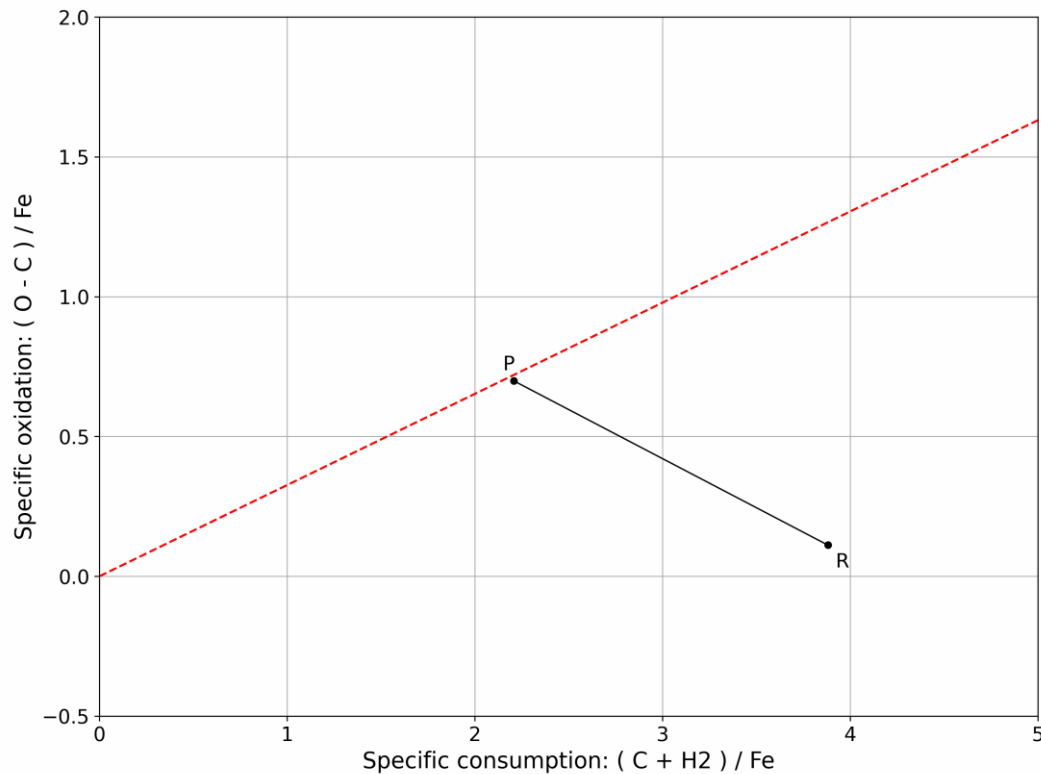
- Process Gas (P) → Reformed Gas (R)
 - Addition de gaz naturel : *Feed Gas*
 - Craquage du *Feed Gas* dans le reformeur



Description graphique du procédé Midrex

Tracé du point de fonctionnement :

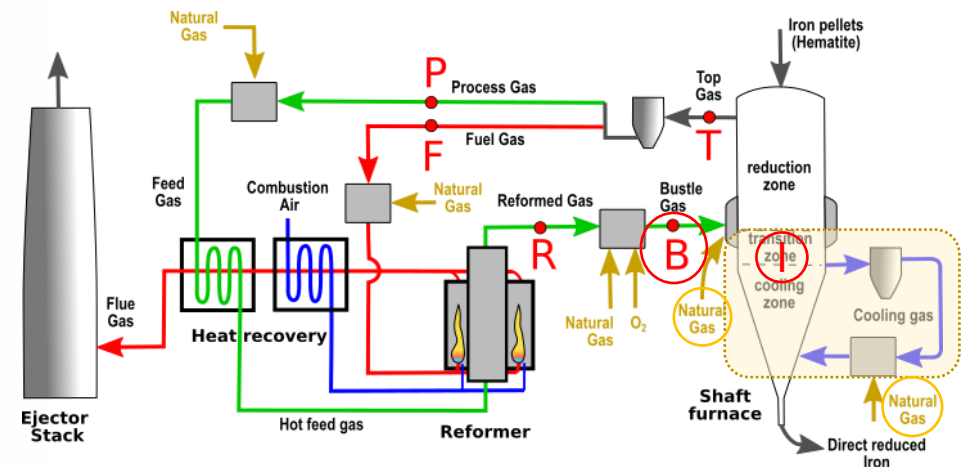
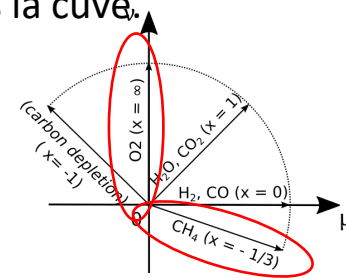
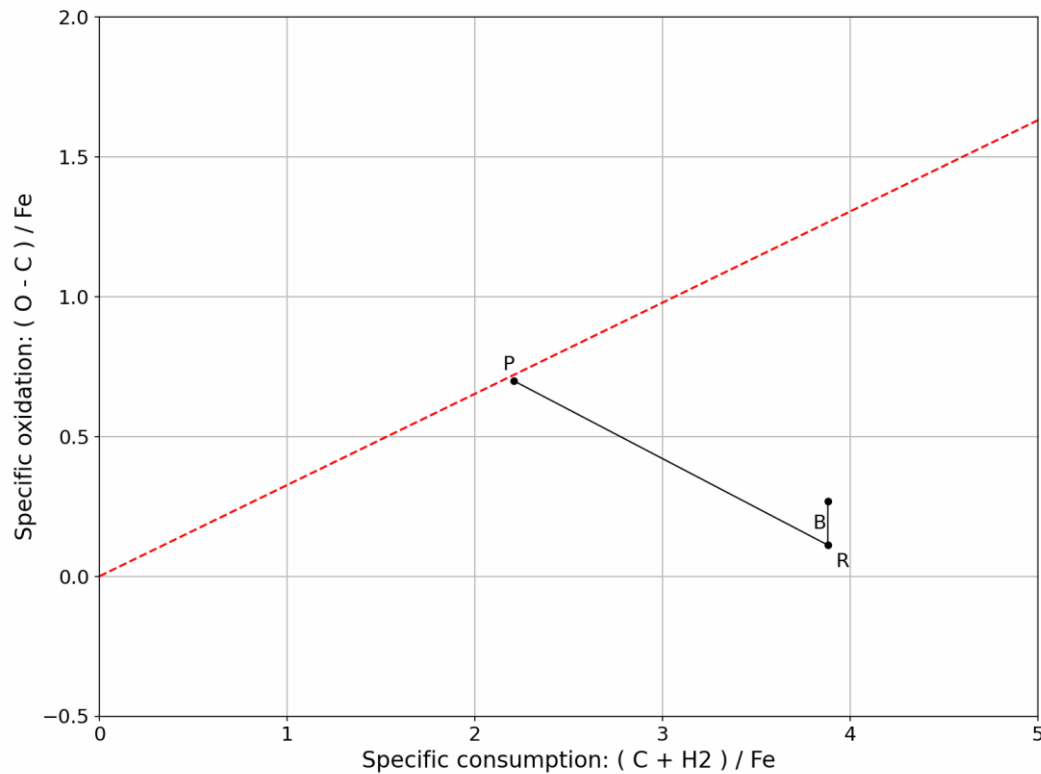
- Reformed Gas (R) → Bustle Gas (B) :
 - Addition d'oxygène pour la correction thermique
 - Addition de gaz naturel pour la correction de composition (ici nulle)



Description graphique du procédé Midrex

Tracé du point de fonctionnement :

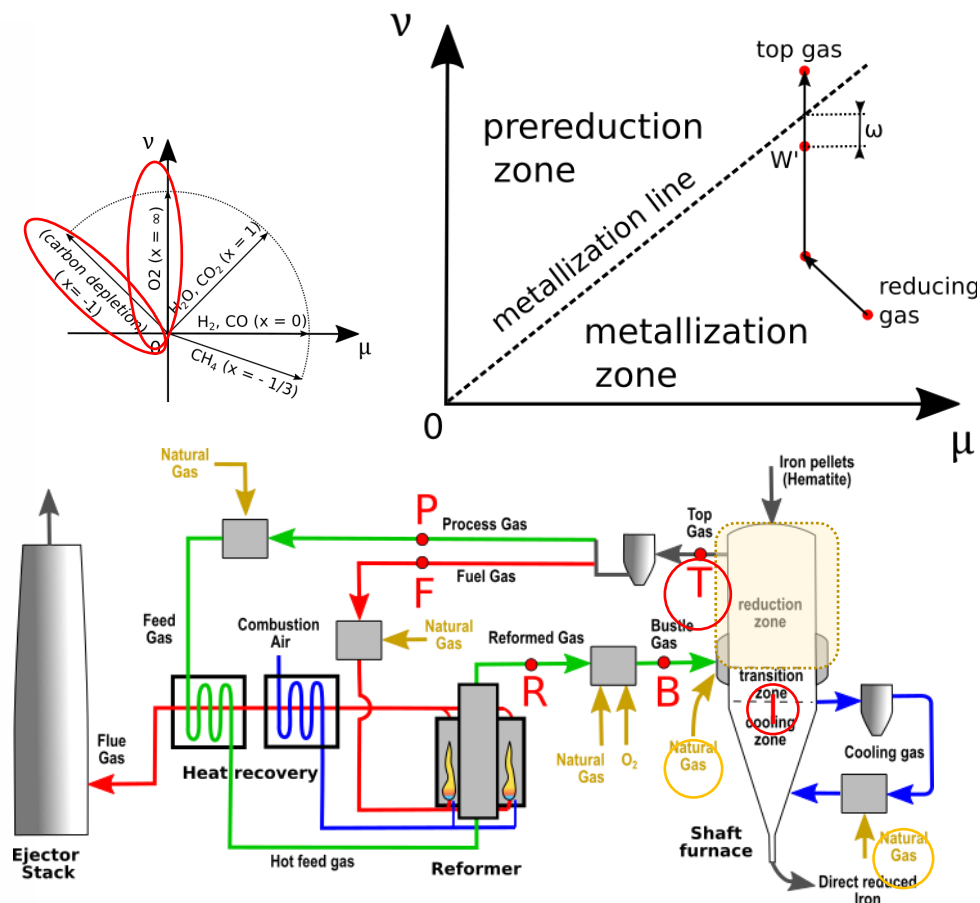
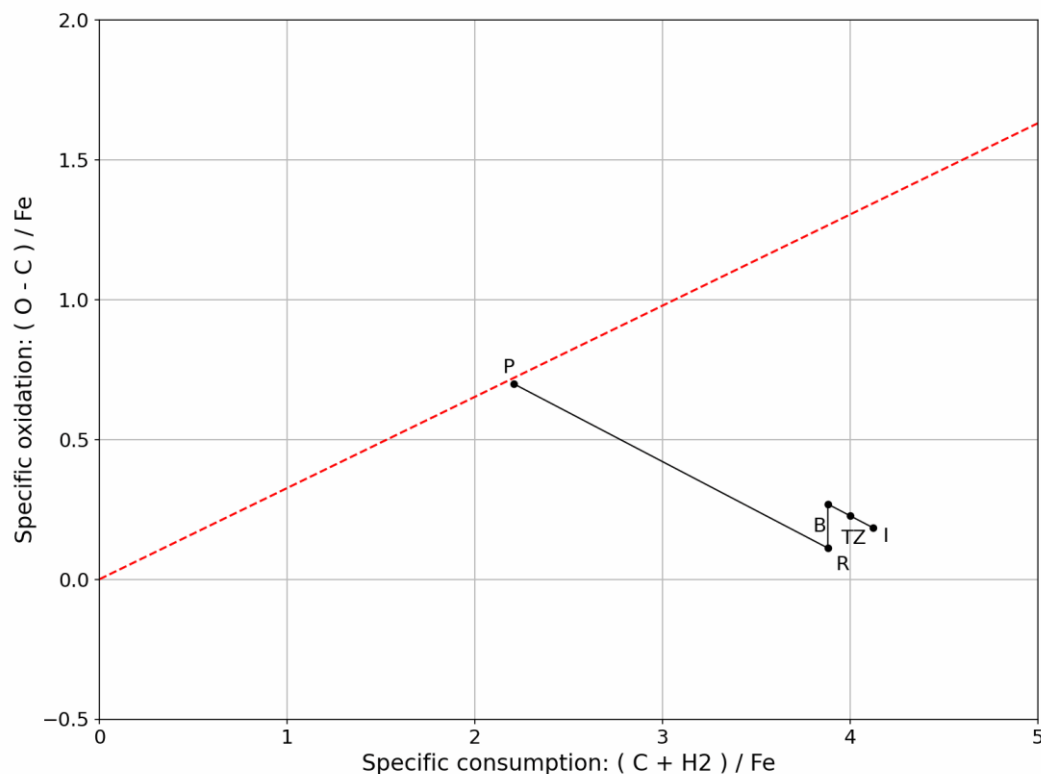
- Bustle gas (B) → Reducing gas (I) :
 - Le gaz réducteur est théorique : caractéristique du gaz en amont de la zone réactive.
 - Prise en compte des injections secondaires de gaz naturel dans la cuve,



Description graphique du procédé Midrex

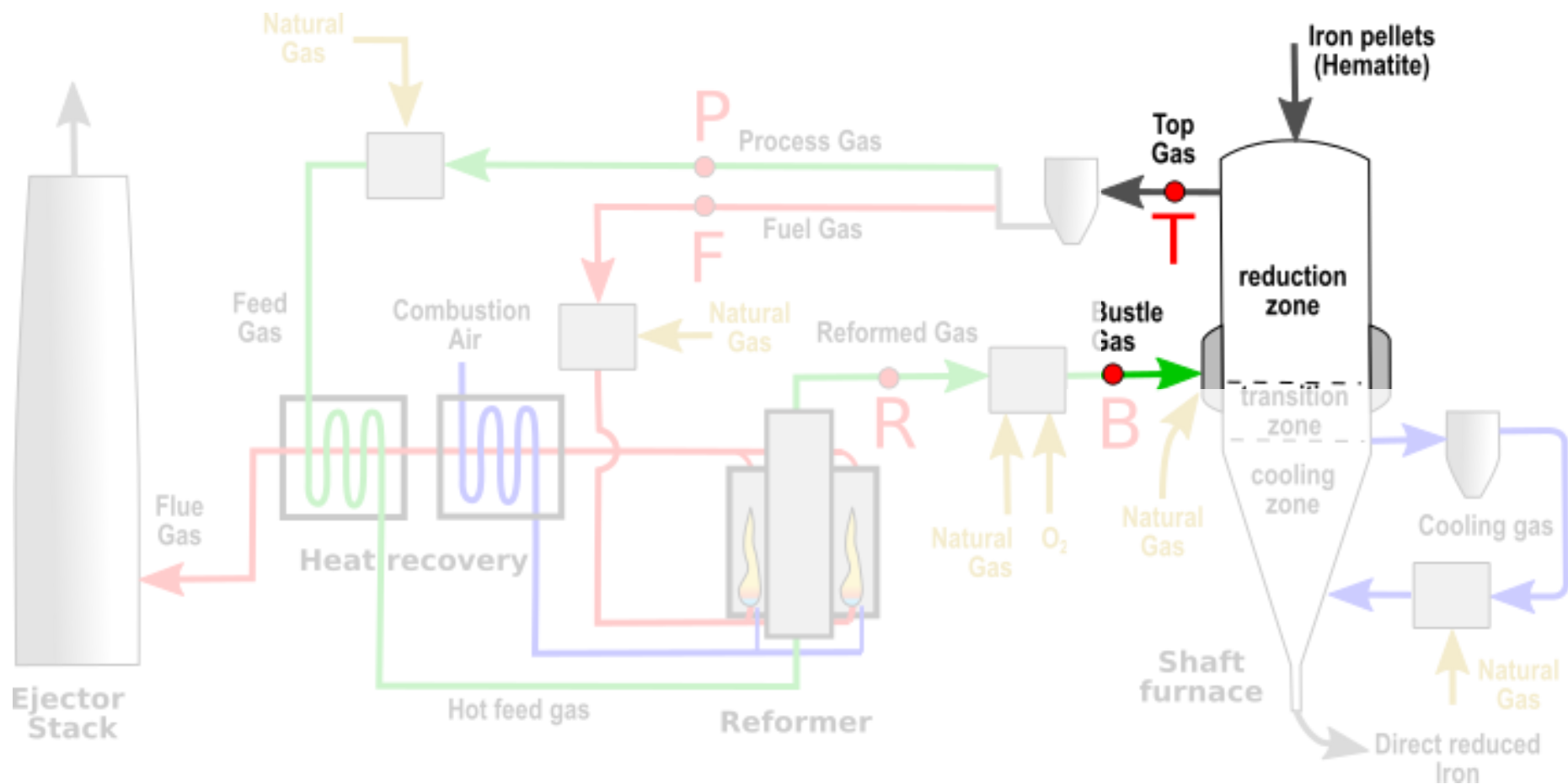
Tracé du point de fonctionnement :

- Reducing gas (I) → top Gas (T) :
 - Prise en compte de la carburation du DRI
 - Prise en compte de la réduction des pellets.



Réduction des oxydes de fer en cuve DR

Essais laboratoire ArcelorMittal Maizières (2012-14)



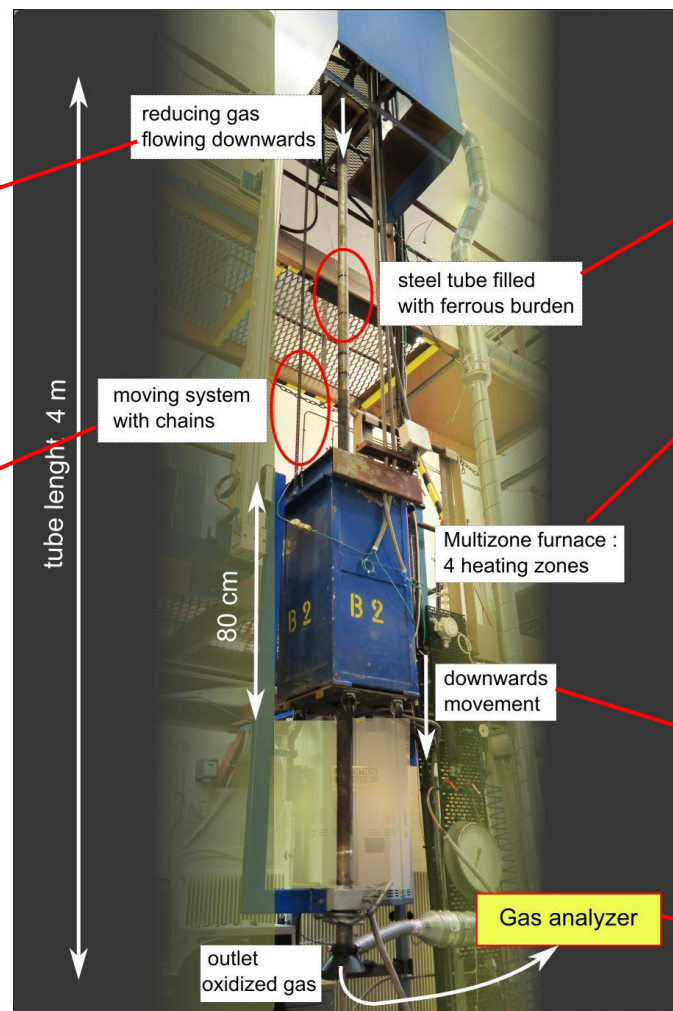
Réduction des oxydes de fer en cuve DR

Pilote de laboratoire : présentation du four Boris (ArcelorMittal Maizières)

Platine de préparation de gaz :

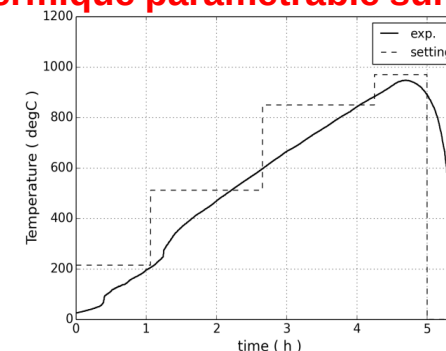
Injection d'un gaz réducteur « simplifié » : CO , CO_2 , H_2 and N_2

Four mobile descendant le long du tube



Charge ferrifère :
Pellets insérée dans le tube

Profil thermique paramétrable sur 4 zones



Simulation du temps de séjour dans le réacteur

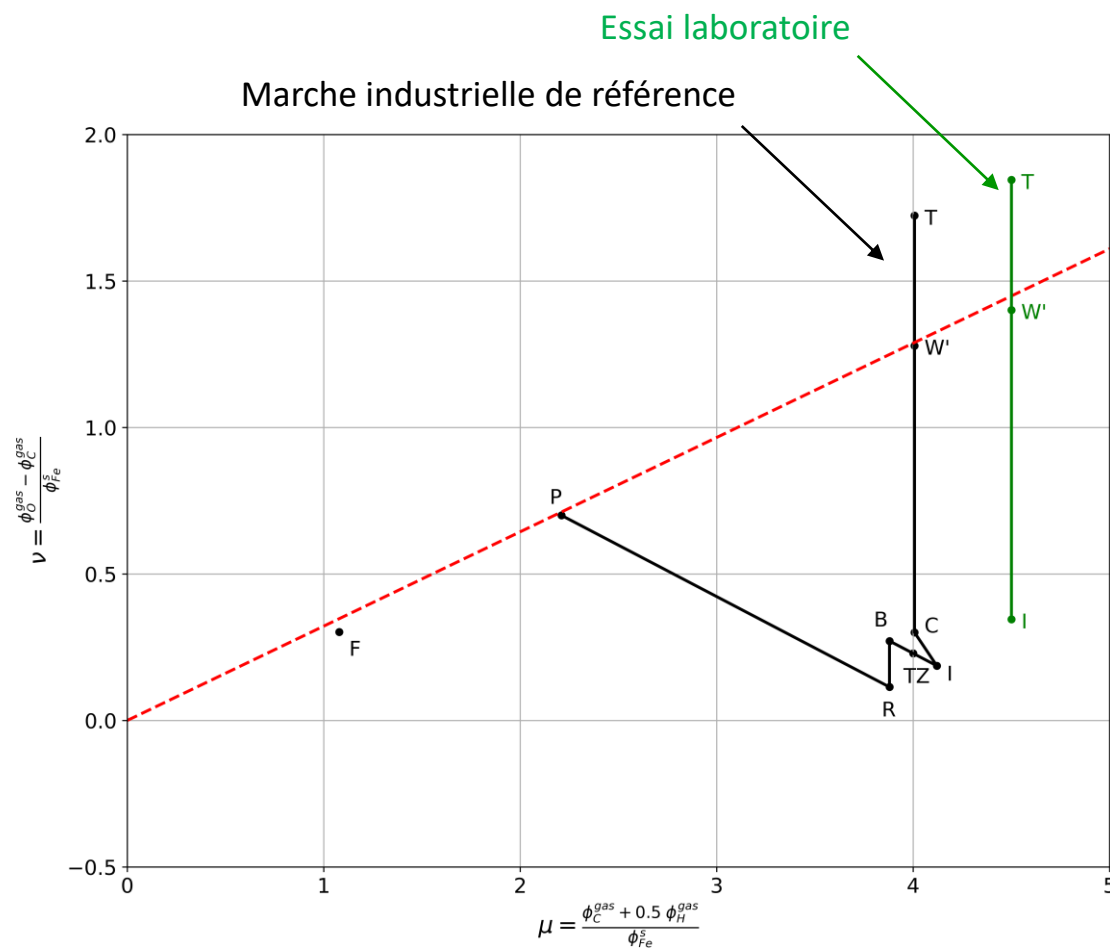
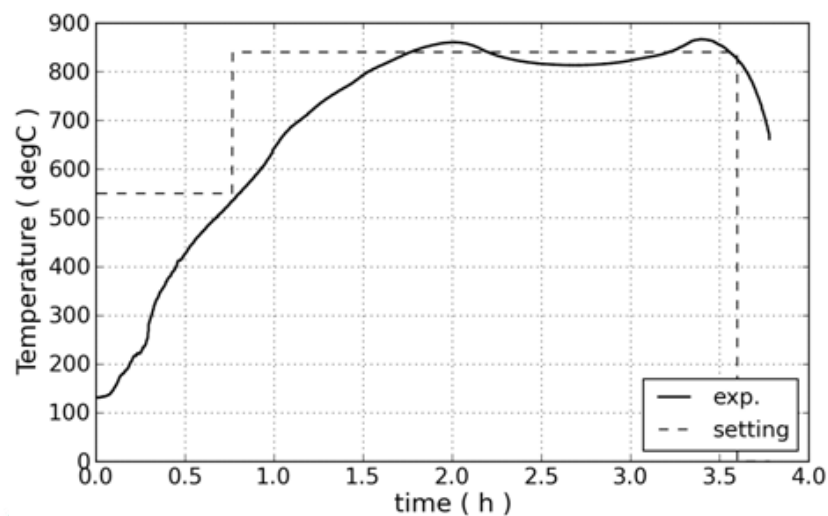
Composition du gaz en sortie :
 $\%\text{CO}$, $\%\text{CO}_2$, $\%\text{H}_2$ et $\%\text{N}_2$

Réduction des oxydes de fer en cuve DR

Conditions opératoires de l'essai:

Temps de séjour	3h 30 min
Consommation spécifique (C + H/2) / Fe	4.5
Degré d'oxydation x_{gaz} en sortie (CO ₂ + H ₂ O) / (CO + CO ₂ + H ₂ + H ₂ O)	0.41
Ratio H / C (H ₂ + H ₂ O) / (CO + CO ₂)	1.85

Profil de température :



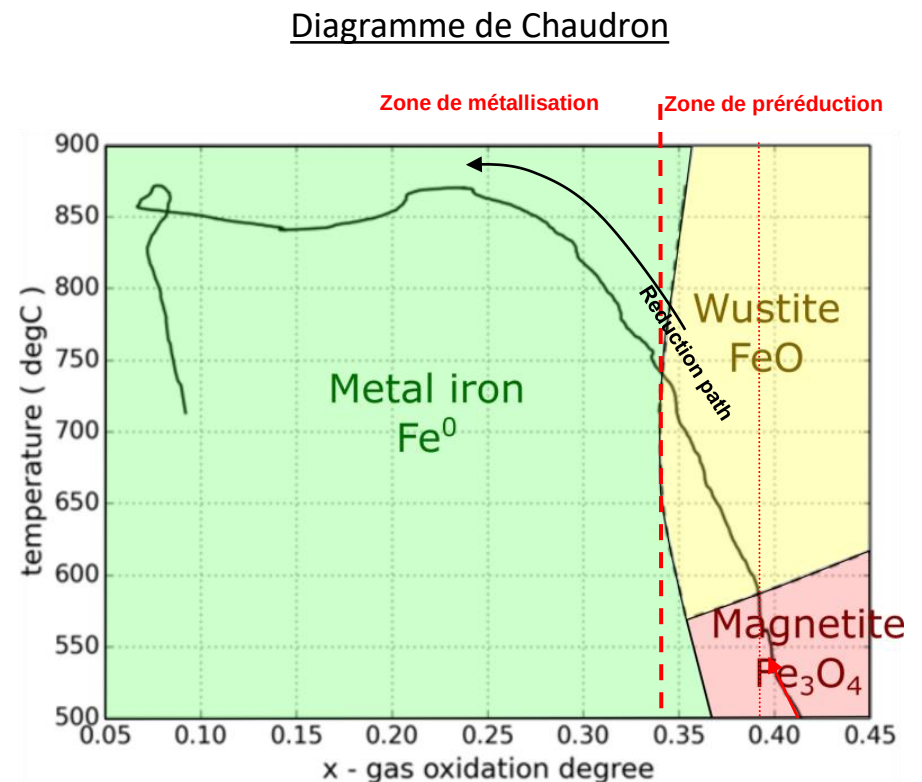
Réduction des oxydes de fer

Analyse de l'essai : approche thermodynamique

- Diagramme de Chaudron :
 - Équilibre du fer et de ses oxydes avec des mélanges gazeux CO, CO₂, H₂, H₂O
 - Abscisse : degré d'oxydation du gaz

$$(x = \frac{\nu}{\mu} = \frac{\%CO_2 + \%H_2O}{\%CO + \%CO_2 + \%H_2 + \%H_2O})$$

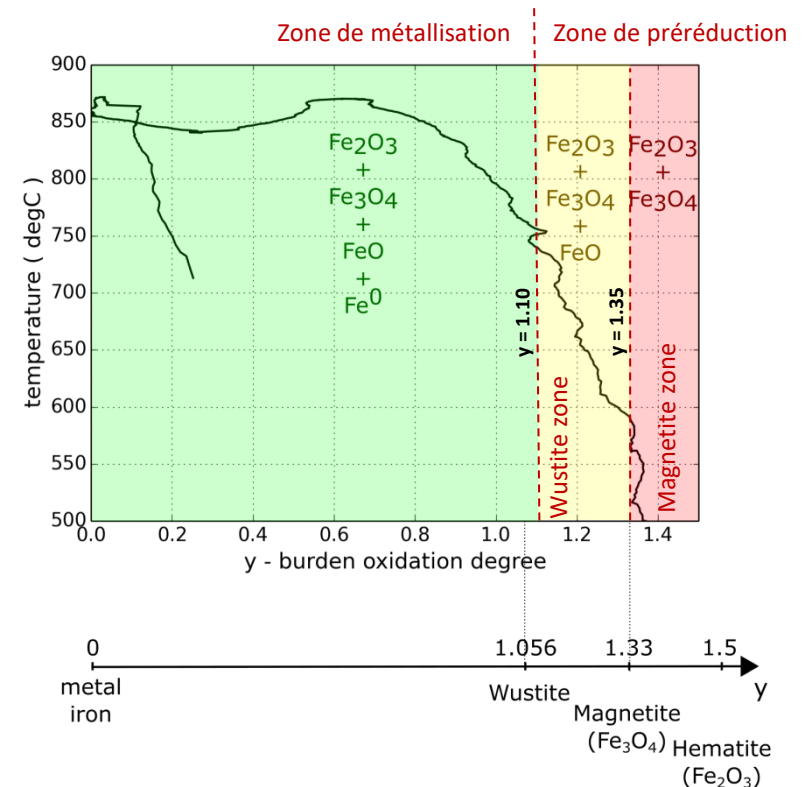
- Deux zones distinctes :
 - $x > 0.34$: pas de formation de fer métal
→ Zone de préréduction
 - For $x < 0.34$: les oxydes de fer peuvent être réduits en fer métal
→ Zone de métallisation



Réduction des oxydes de fer

Analyse de l'essai : approche thermodynamique

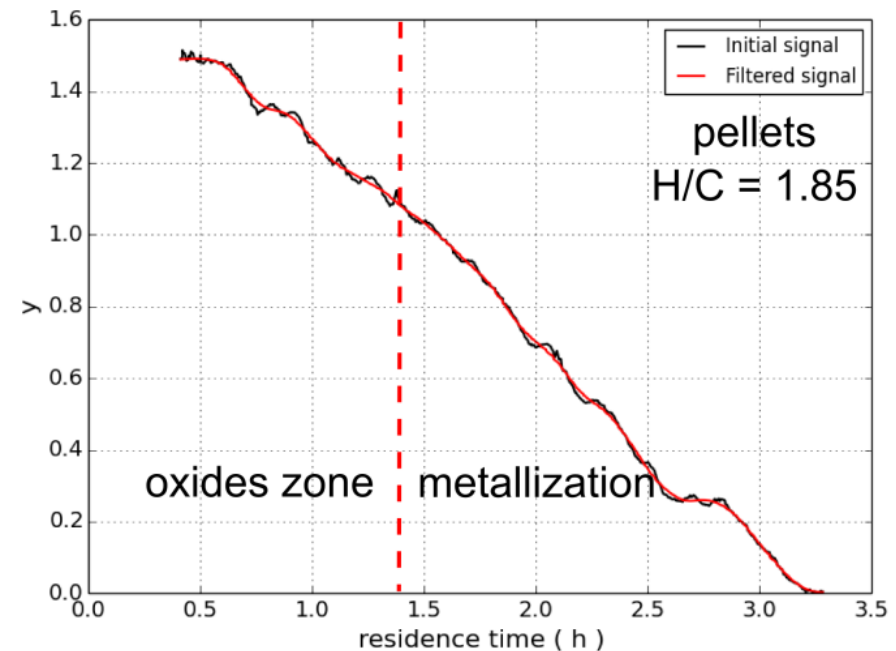
- Diagramme (y,T) :
 - abscisse : degré d'oxidation du fer
 $\text{FeO}_y \rightarrow y = \frac{n_o}{n_{Fe}}$
 - Calculée à partir de la composition du gaz
- Analyse des résultats :
 - Interface Magnetite/Wustite (T = 600 °C):
 - Presence of Hematite + Magnetite
 - $y = 1.35$
 - ➔ 100 % Hematite ➔ 100 % Magnetite
 - Interface Wustite/Fe⁰ (T = 750 °C):
 - Mix Magnetite/Wustite
 - $y = 1.10$
 - ➔ La métallisation est initiée pour un mélange de 85 % Wustite - 15 % Magnetite



Réduction des oxydes de fer

Analyse de l'essai : approche cinétique

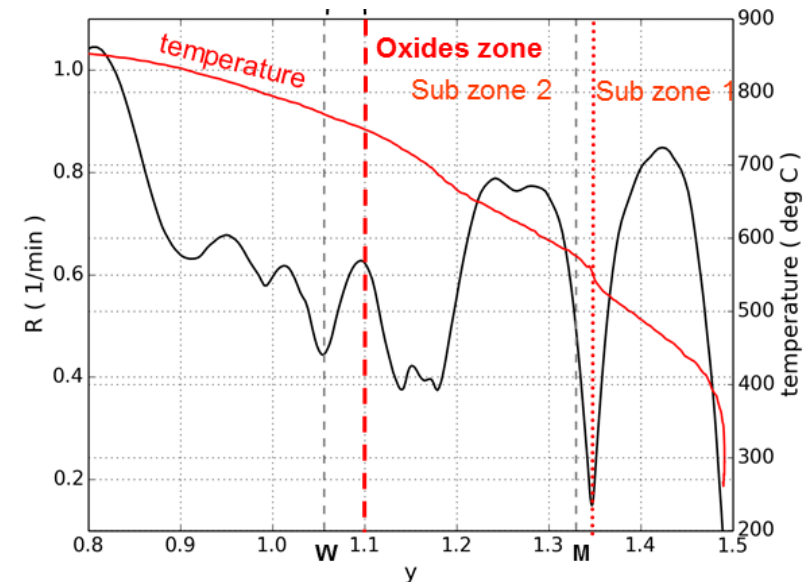
- Diagrammes (t,y) :
 - Profil de reduction linéaire
 - Démarrage de la réduction (chauffage des matières : 10 minutes)
 - Répartition du temps de séjour :
 - Préréduction : 1 heure
 - Métallisation : 1 heure 45 min



Réduction des oxydes de fer

Analyse de l'essai : approche cinétique

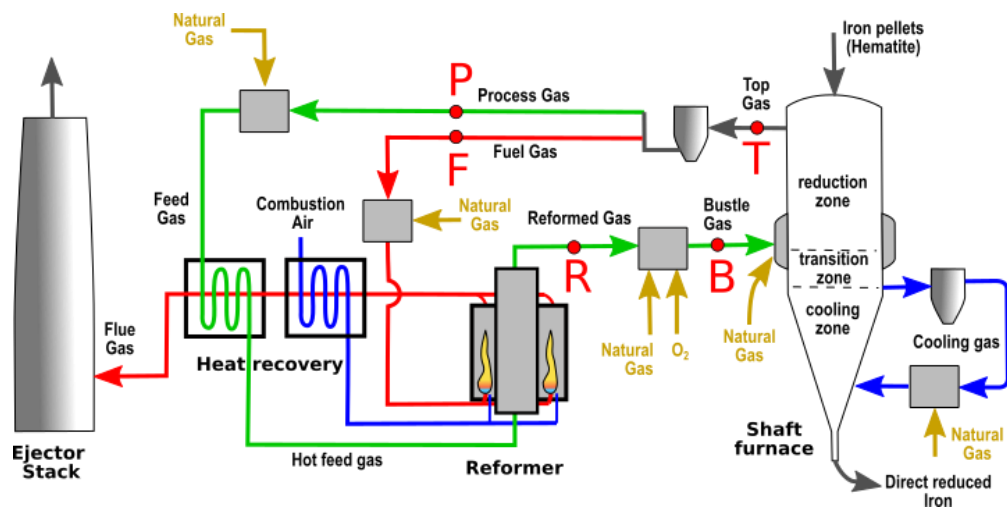
- Diagrammes (y,R) :
 - R représente la cinétique de réduction
 - $R = \frac{100}{1.5} \frac{dy}{dt}$
- Analyse des résultats :
 - Préréduction, sous-zone 1 :
 - Point d'arrêt de la réduction :
→ fin du mécanisme réduction de l'hématite
 - La cinétique est suffisamment élevée pour une préréduction complète Hématite → Magnétite.
 - Préréduction, sous-zone 2 :
 - Seule réaction possible : réduction de la magnétite en wustite (frein thermodynamique au mécanisme de réduction)
 - Pas de point d'arrêt associée à la fin de la prereduction car presence de magnétite résiduelle



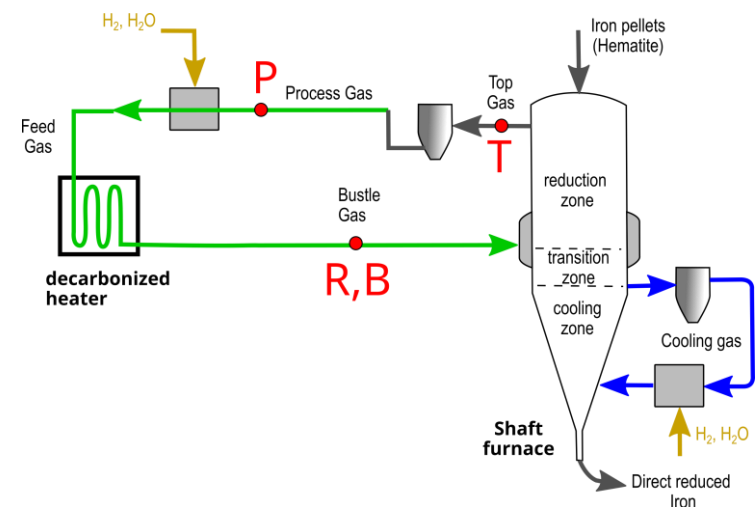
Cuve de réduction directe 100 % H₂

Principe de fonctionnement :

Procédé Midrex NG



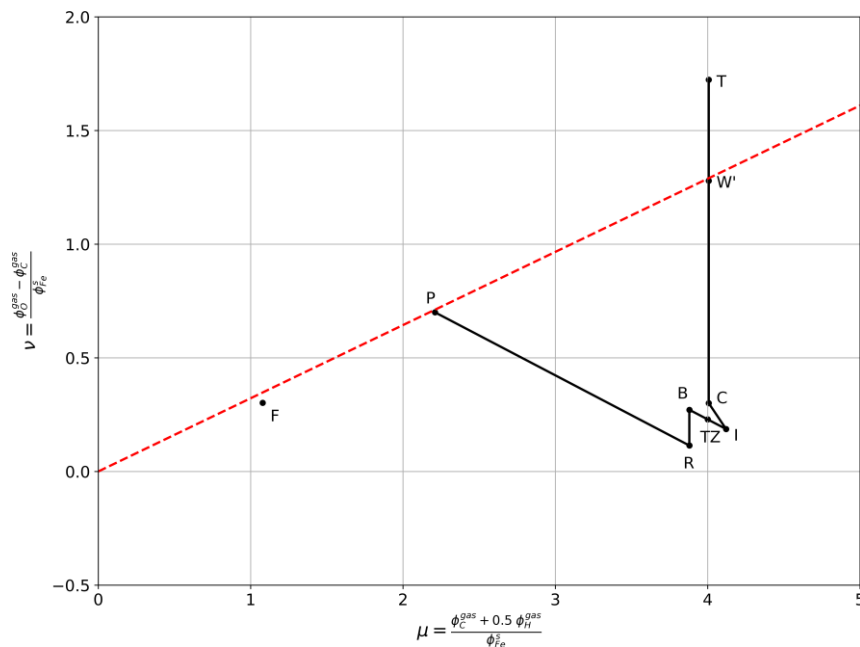
Scénario réduction directe sous H₂



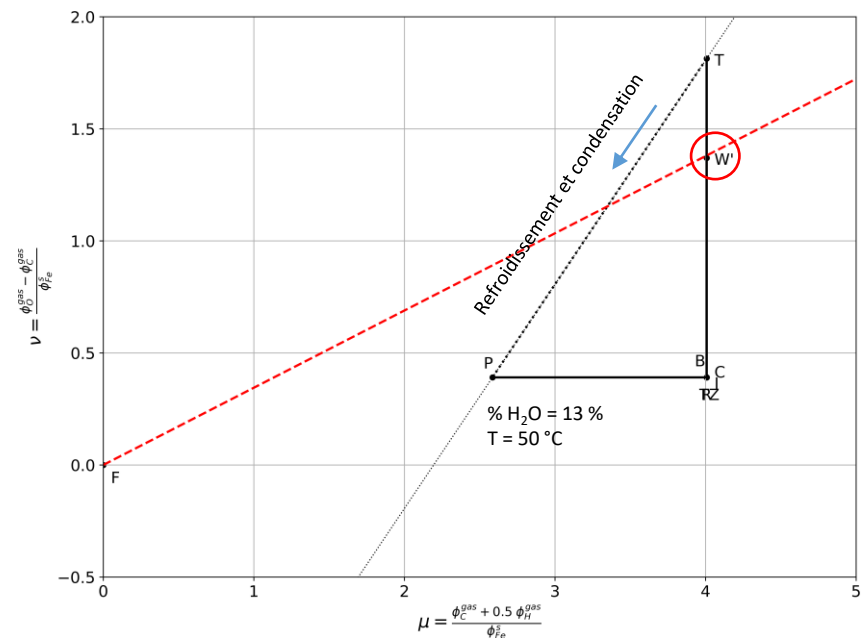
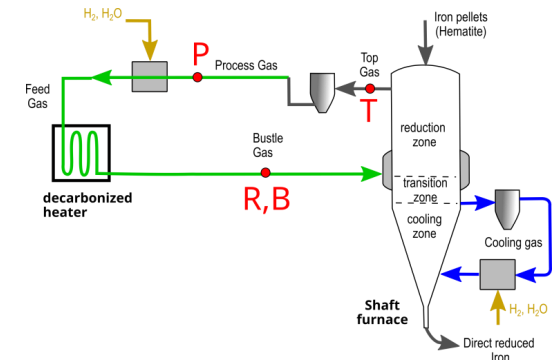
Cuve de réduction directe 100 % H₂

Quantification de l'humidité des gaz :

- Méthodologie :
 - L'analyseur de gaz informe sur la composition sèche.
 - Construction graphique pour déterminer l'humidité.



Point de fonctionnement de référence



Scénario fonctionnement 100 % H₂

Cuve de réduction directe 100 % H₂

Problématique des enthalpies de réaction :

- Enthalpies de réaction CO vs H₂ :
 - Hématite → Magnétite :
$$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2, \Delta H^\circ_{298\text{K}} = -8.0 \text{ kJ/molFe}$$
$$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}, \Delta H^\circ_{298\text{K}} = -1.2 \text{ kJ/molFe}$$
 - Magnétite → Wustite :
$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.832 \text{ CO} \rightarrow 3\text{FeO}_{1.056} + 0.832 \text{ CO}_2, \Delta H^\circ_{298\text{K}} = +13.9 \text{ kJ/molFe}$$
$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.832 \text{ H}_2 \rightarrow 3\text{FeO}_{1.056} + 0.832 \text{ H}_2\text{O}, \Delta H^\circ_{298\text{K}} = +25.3 \text{ kJ/molFe}$$
 - Wustite → Fe⁰
$$\text{FeO}_{1.056} + 1.056 \text{ CO} \rightarrow \text{Fe} + 1.056 \text{ CO}_2, \Delta H^\circ_{298\text{K}} = -17.7 \text{ kJ molFe}$$
$$\text{FeO}_{1.056} + 1.056 \text{ H}_2 \rightarrow \text{Fe} + 1.056 \text{ H}_2\text{O}, \Delta H^\circ_{298\text{K}} = +25.8 \text{ kJ molFe}$$

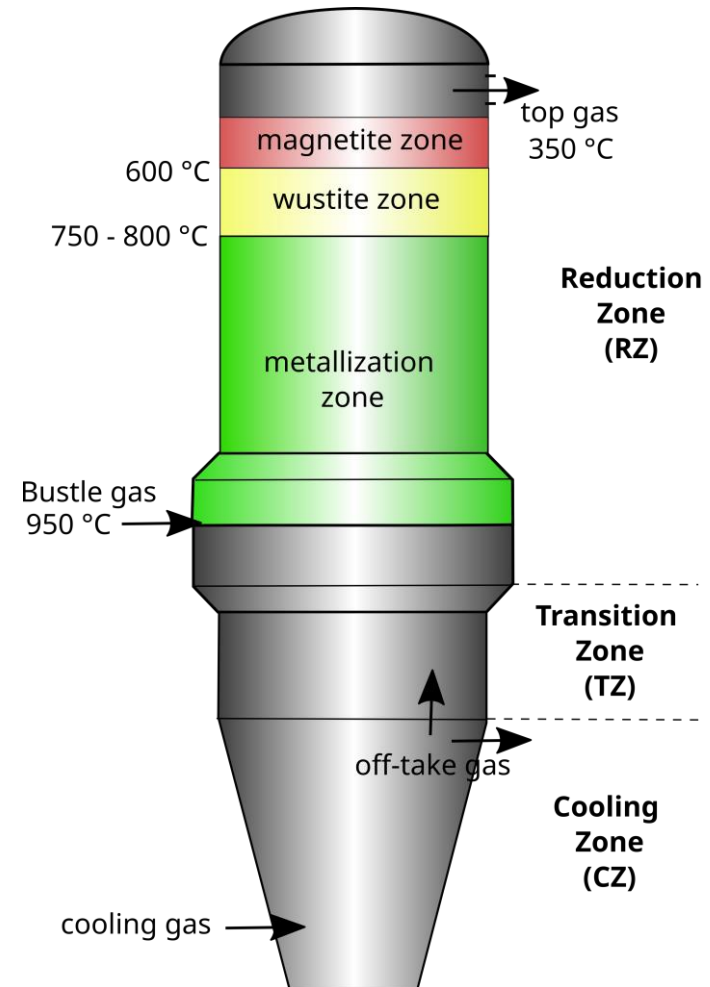
Cuve de réduction directe 100 % H₂

Problématique des enthalpies de réaction :

	ΔH°_{298K} (kJ/molFe)	
	Mélange H ₂ – CO H ₂ /CO = 2	100 % H ₂
H → M	- 3.5	- 1.2
M → W	+ 21.5	+ 25.3
W → Fe ⁰	+ 11.3	+ 25.8

- Nécessité de compenser avec un apport de chaleur supplémentaire
- Augmentation de la température du gaz en entrée limitée : risque de collage et de prise en masse lorsque T > 950 – 1000 °C

➔ Solution possible : addition d'un gaz caloporteur



Cuve de réduction directe 100 % H₂

Point de fonctionnement avec addition de gaz caloporteur :

- Scénario 1 : Utilisation d'azote comme gaz caloporteur

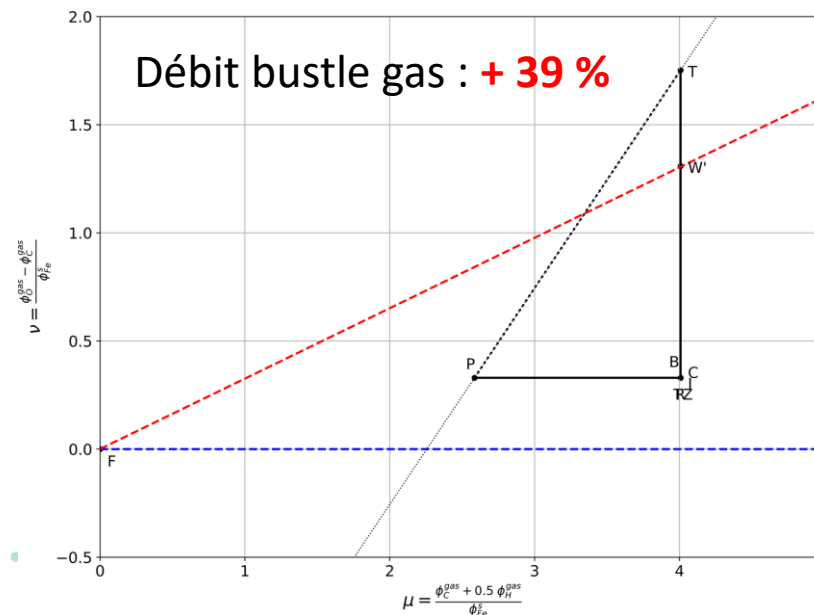
$$\rightarrow \frac{\dot{n}_{N_2}^g}{\dot{n}_{Fe}^s} = 1,59$$

- Composition du *bustle* gas : 64 % H₂, 6 % H₂O, 30 % N₂

- Scénario 1 : Utilisation d'azote comme gaz caloporteur

$$\rightarrow \frac{\dot{n}_{N_2}^g}{\dot{n}_{Fe}^s} = 1,59$$

- Composition du *bustle* gas : 64 % H₂, 6 % H₂O, 30 % N₂

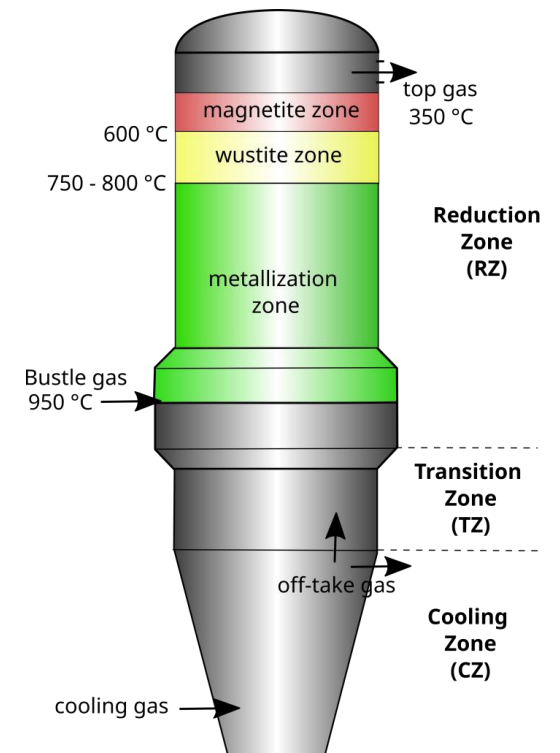
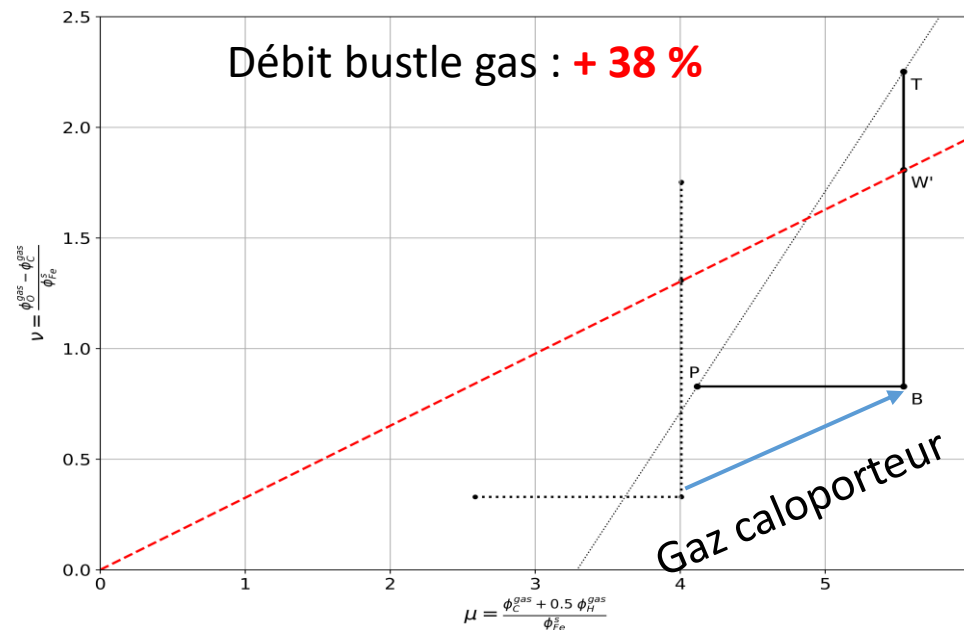


+ N₂

Cuve de réduction directe 100 % H₂

Point de fonctionnement avec addition de gaz caloporteur :

- Scénario 2 : Utilisation du gaz réducteur comme gaz caloporteur
 - Conservation de l'écart à l'idéalité
 - Addition de mélange H₂, H₂O à l'équilibre Wustite-Fer à la température de métallisation



Réduction des oxydes de fer sous H_2

Rétrospectives sur les recherches à l'IJL sur la réduction par H_2 (F. Patisson, O. Mirgaux)

- Projet européen 'ULCOS' (FP6, 2004-10) (2 thèses)
 - cinétique de la réduction du minerai de fer par H_2
 - modèle mathématique d'un four à cuve fonctionnant sous H_2 pur
- Projet national 'VALORCO' (PIA, 2014-18) (1 thèse, 1 post-doc)
 - modèle mathématique des four à cuve classique (MIDREX, HYL)
 - simulation de procédé de réduction directe complet avec Aspen Plus
- Projet européen 'MaxH2DR' (2022-26) (1 thèse en cours)

Réduction des oxydes de fer sous H_2

Etudes expérimentales

- Campagnes de mesure par thermogravimétrie sur de la poudre, des cubes et des pellets industriels
- Essais de réduction complets et interrompus
- Caractérisation post-mortem (MEB, DRX, spectromètre Mössbauer, porosimétrie Hg)

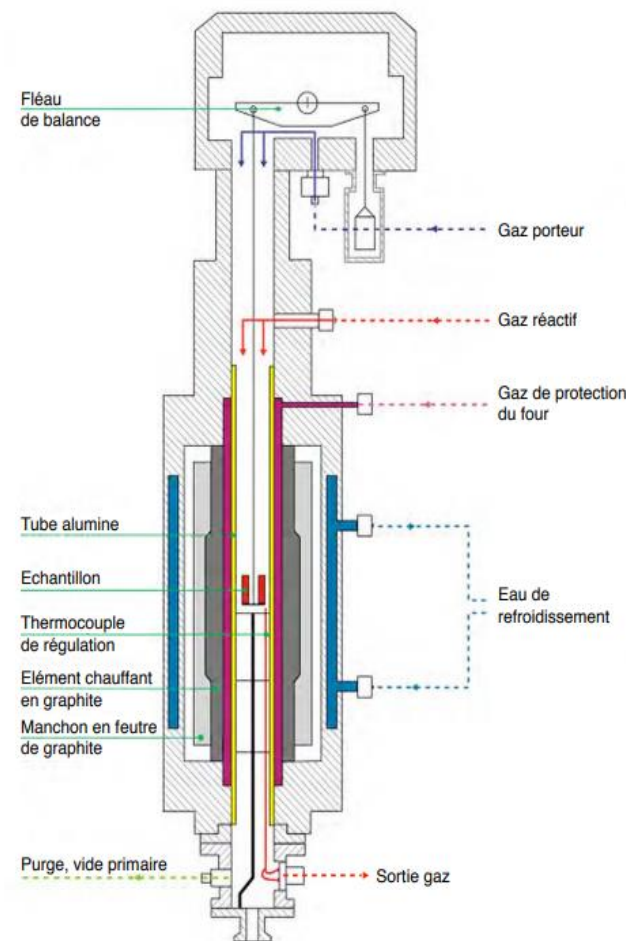


Pellets CVRD



Creuset Pt

Thermobalance TG96
(Setaram)

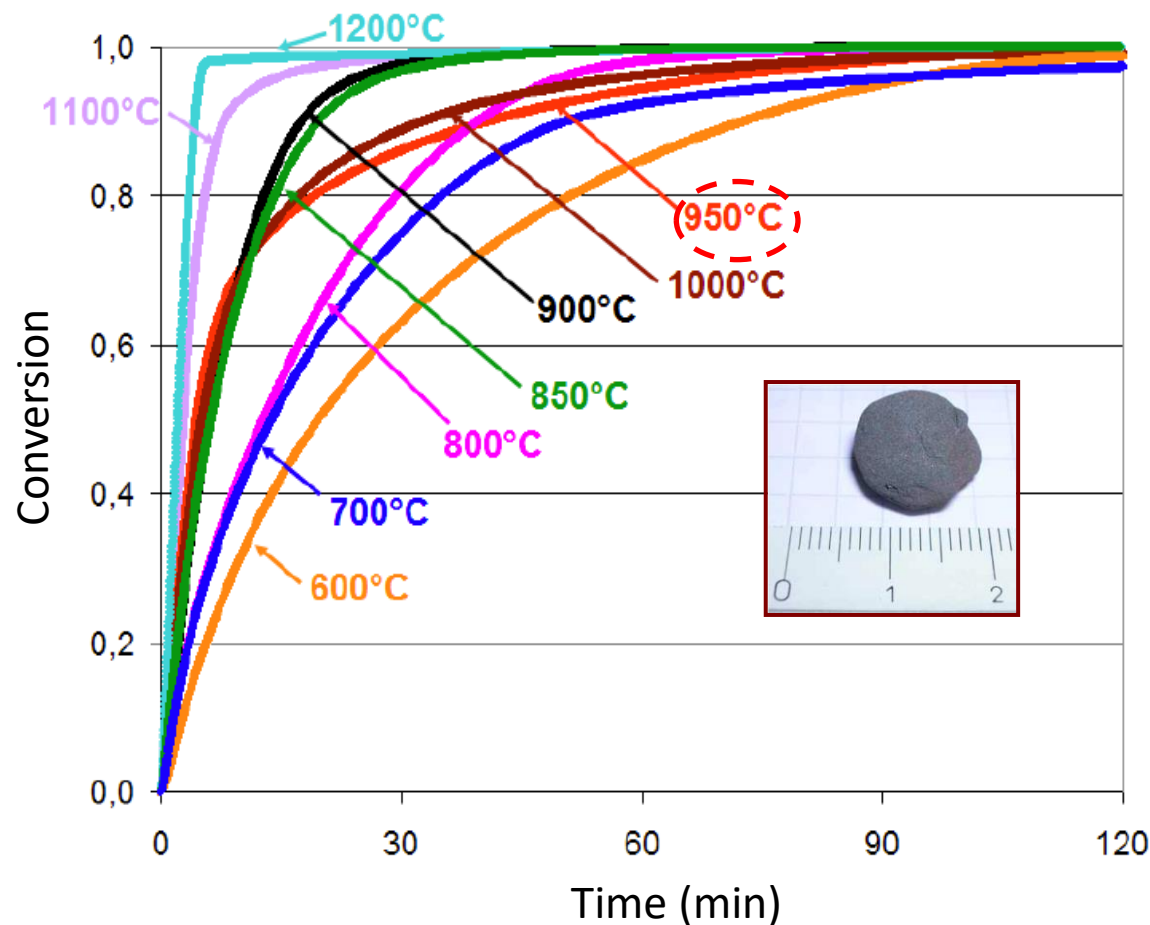


Réduction des oxydes de fer sous H_2

Etudes cinétiques

- Cinétique de réduction complexe : phénomènes physicochimiques à prendre en compte lors de la réduction

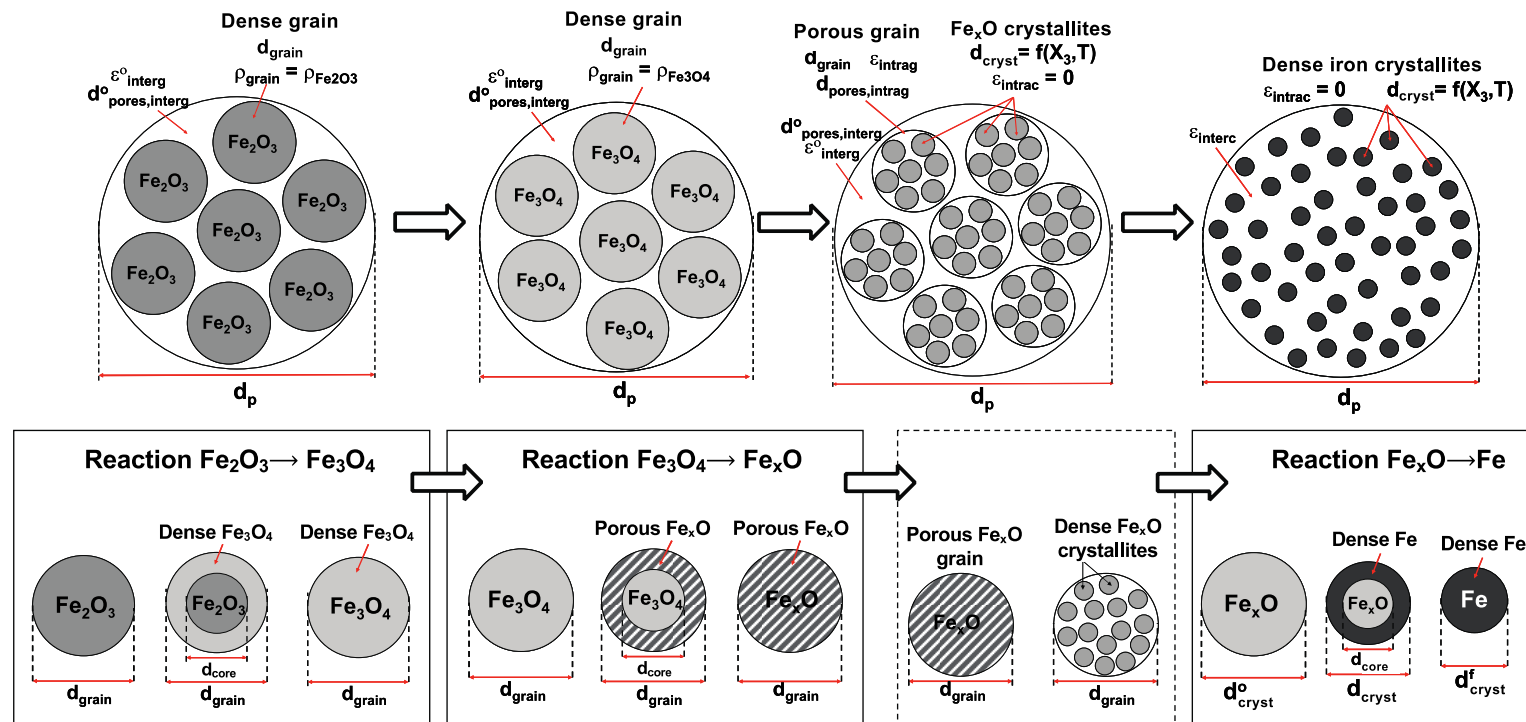
Réduction de pellets CVRD-BF
Sous H_2 (40 vol% dans He).
Mesure cinétique en thermobalance



Réduction des oxydes de fer sous H_2

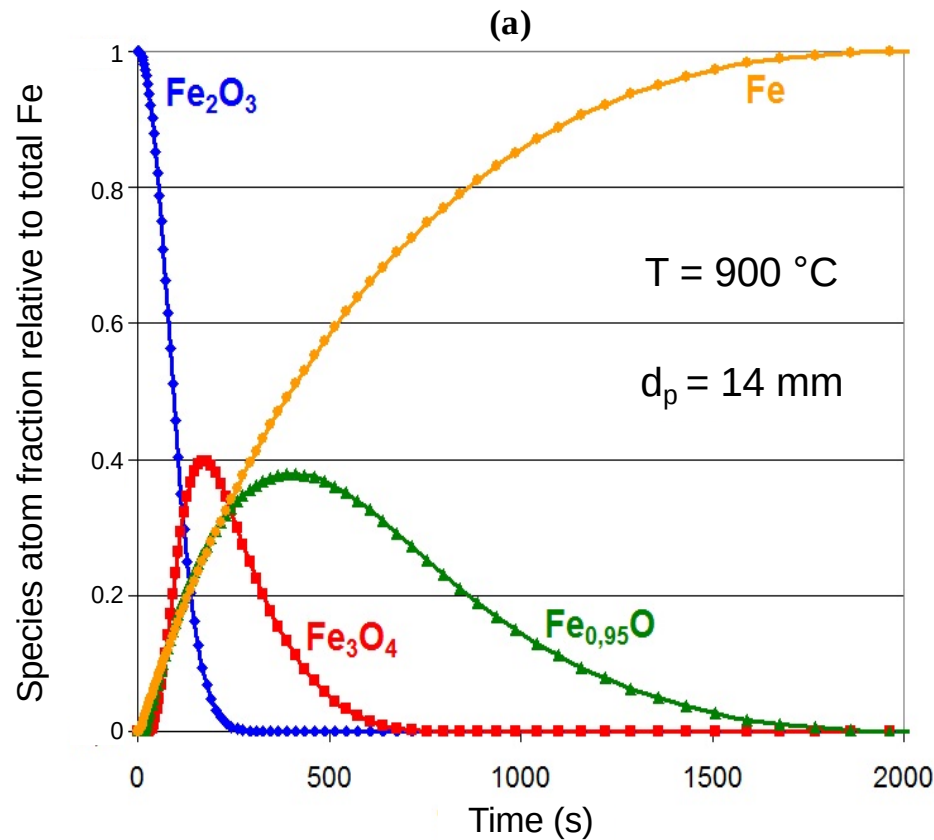
Modèle cinétique pour un pellet (Ranzani et al. , 2013) :

- Mathématiquement basée sur la somme des temps caractéristiques du transfert de matière (Sohn, 1978) : réaction chimique, diffusion intra et inter granulaire, couche limite.
- Physiquement basée sur les campagnes d'essai

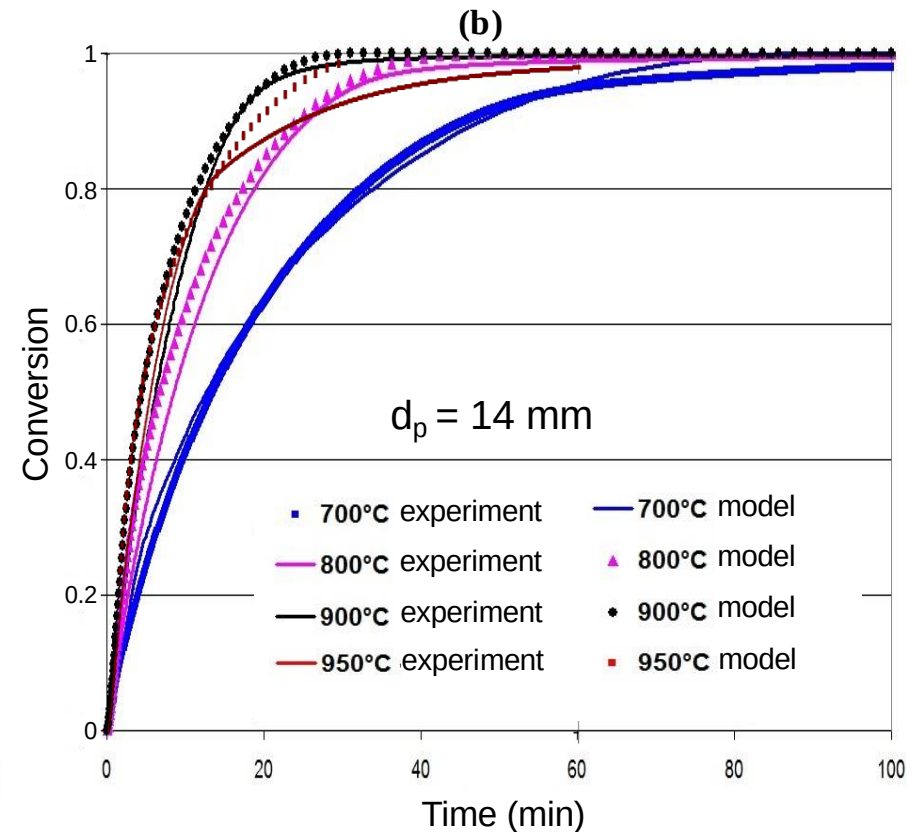


Réduction des oxydes de fer sous H_2

Modèle cinétique pour un pellet (Ranzani et al. , 2013) :



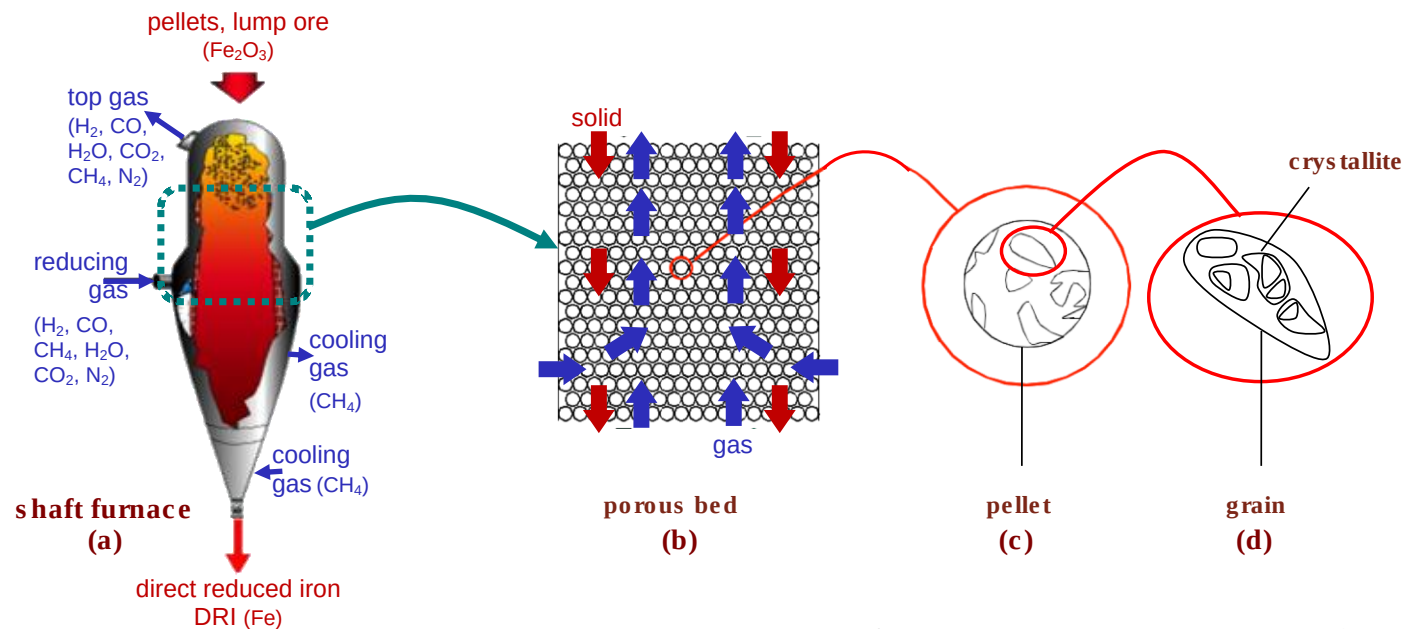
Fractions solides calculés



Comparaison modèle/essai

Réduction des oxydes de fer sous H_2

Approche numérique : modèle Reductor (IJL)

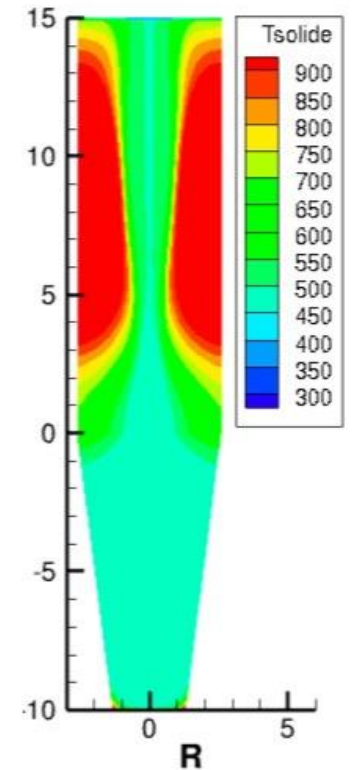
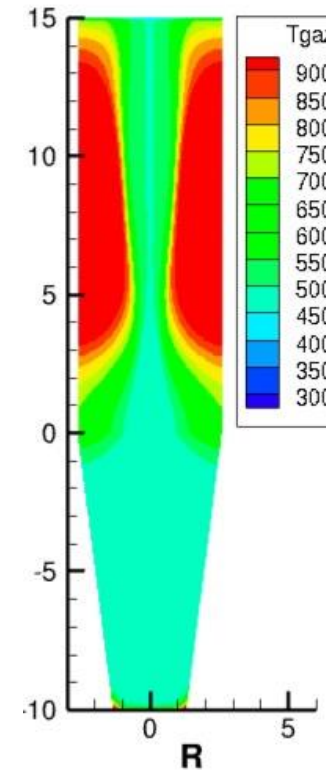
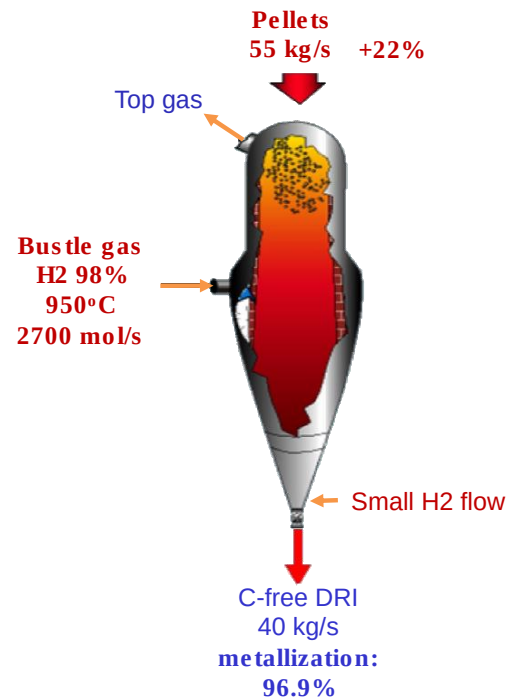
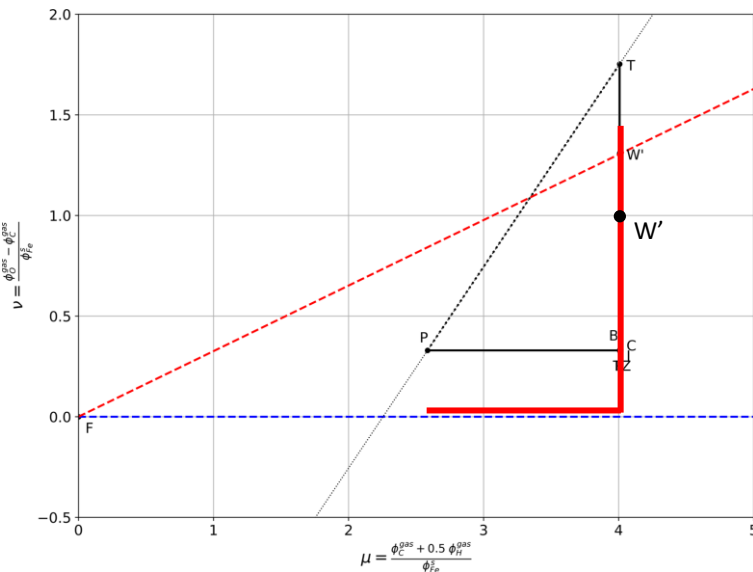


- 2-D, axisymétrie, régime permanent
- 3 zones : réduction, transition et refroidissement
- Approche multiéchelle, du réacteur au grain
- Phénomènes physicochimiques et thermiques
- Méthodes des volumes finis (CFD), FORTRAN 95
- Modèle de cinétique de reduction de pellet implémenté
- Espèces chimiques: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FexO$, Fe , C , gangue, H_2 , CO , H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2

Réduction des oxydes de fer sous H_2

Approche numérique : modèle Reductor (IJL)

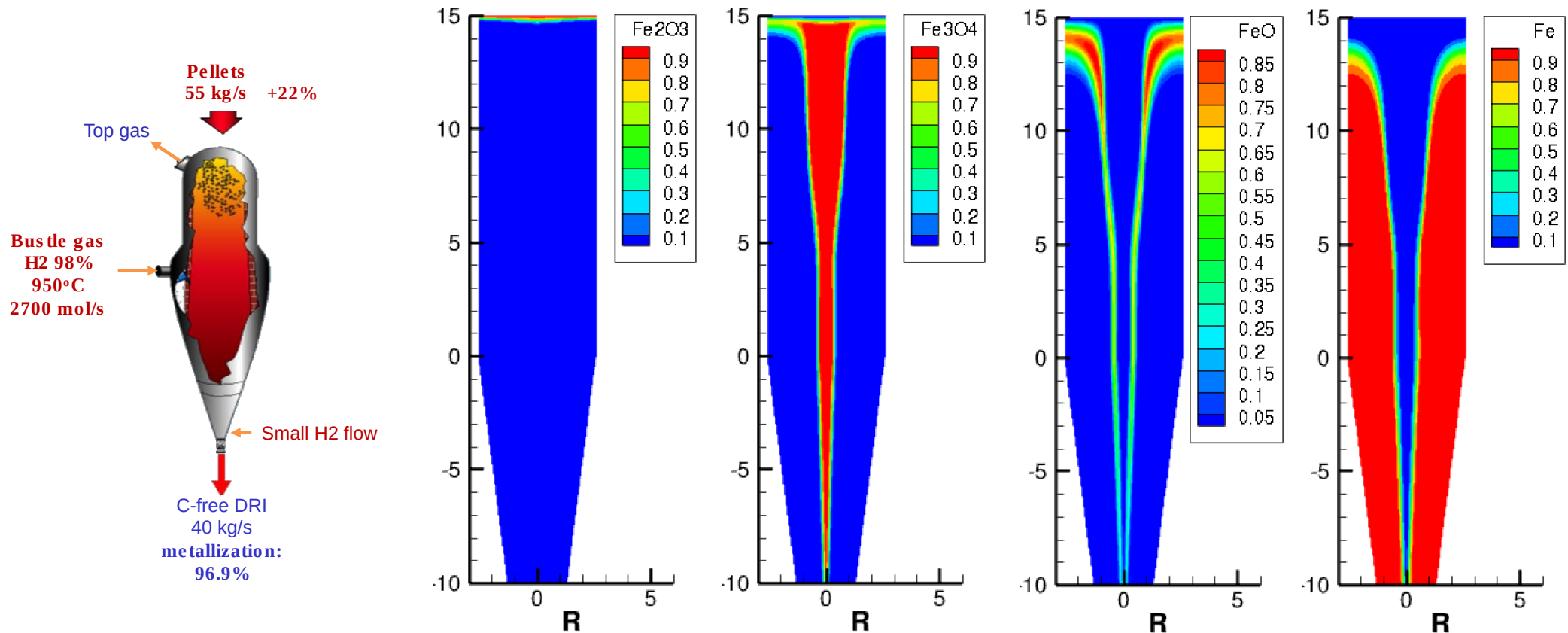
- Premières simulations prospectives CFD 2D (Patisson, 2023)
- Bustle gas : $T = 950\text{ °C}$, $\mu = 4,1$, $x = 0,02$



Réduction des oxydes de fer sous H_2

Approche numérique : modèle Reductor (IJL)

- Premières simulations prospectives CFD 2D (Patisson, 2023)
- Bustle gas : $T = 950\text{ °C}$, $\mu = 4,1$, $x = 0,02$



Réduction des oxydes de fer sous H_2

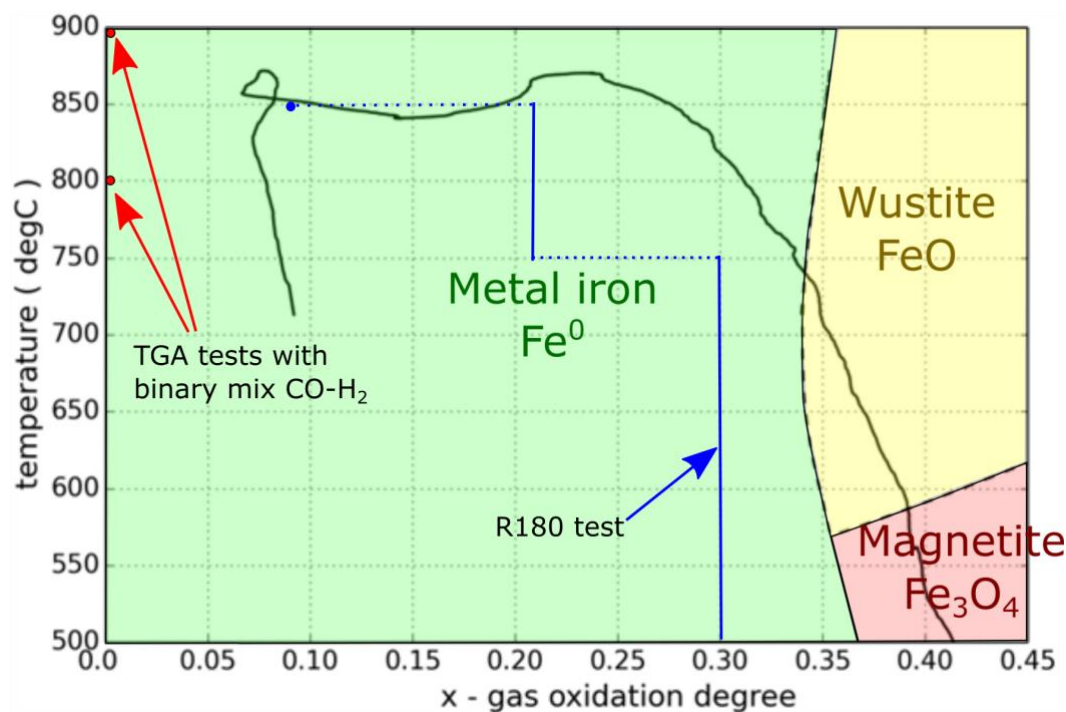
Conclusions :

- La filière acier basée sur la **réduction directe par H_2** suivie du four électrique est la voie la plus prometteuse pour réduire drastiquement les **émissions de CO_2** , **moins 90%** par rapport à la filière actuelle haut fourneau-convertisseur
- Le **procédé** de réduction directe par H_2 serait **plus simple** que les procédés actuels (pas de reformeur)
- La **cinétique** de réduction par H_2 est intrinsèquement **plus rapide** que celle de la réduction par CO, et la métallisation peut être complète. Cependant, des **points restent à éclaircir** : ralentissements cinétiques, liens entre évolution morphologique et réactivité, rôle de la gangue...
- Intérêt du couplage expérimental / modélisation multi-échelle pour appréhender le réacteur

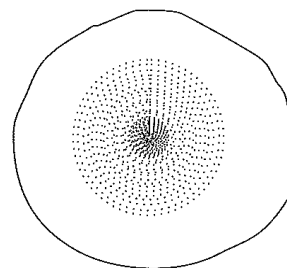
Réduction des oxydes de fer sous H_2

Perspectives:

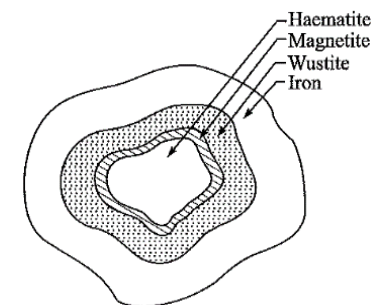
- Se rapprocher des conditions opératoires industrielles pour le chemin de réduction (configuration contre-courant)
 - ➔ Confirmation des lois de cinétique de réduction
 - ➔ impact du chemin de réduction sur la transformation pellet ➔ DRI



Homogeneous diffused
type reduction



vs. topochemical reduction



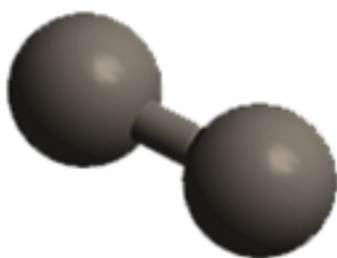
⁽¹⁾ A. Chatterjee, Sponge Iron Production by Direct Reduction of Iron Oxide, (2012), p.63-64

Les couleurs de l'hydrogène



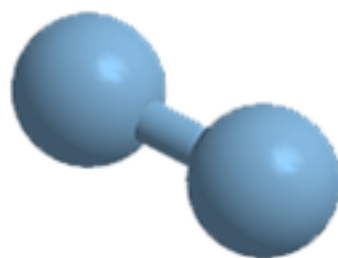
Noir

issu de la
gazéification
du charbon



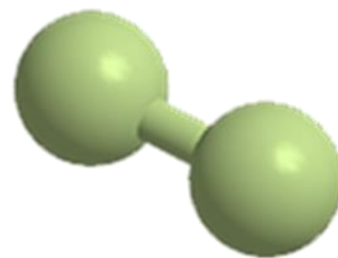
Gris

issu du
reformage du
méthane



Bleu

comme le gris
sauf que le
 CO_2 produit
est capté et
stocké



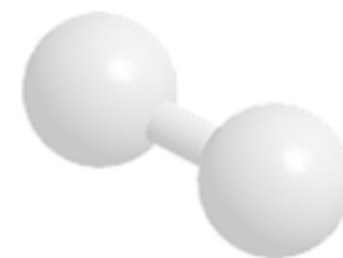
Vert

issu de
l'électrolyse
de l'eau,
l'électricité
étant
renouvelable



Jaune

(ou rose)
comme le
vert, mais
avec de
l'électricité
nucléaire



Blanc

naturel natif
(très rare)