

## La fabrication, la gazéification et le traitement métallurgique de coke à haute teneur en fer en vue de l'obtention de gaz pauvre

par Dr. Ing. H. BARKING, et Dr. Ing. habil. C. EYMANN,  
Bergwerksdirektor Bergassessor a. D.      Direktor, Duisburg-Hamborn.

Traduit de « Glückauf » du 8 novembre 1952 par INICHAR.

### SAMENVATTING

De industriële proefnemingen hebben aangetoond dat de fabricatie van ijzercoke, gevolgd door vergassing en metallurgische behandeling, nieuwe wegen opent voor de cokesnijverheid.

De verwarming der cokes-ovens door het voortgebracht arm gas, laat de vrijmaking van het rijk gas toe. De gelijktijdige productie van gietijzer vermindert in aanzienlijke mate de productie-kosten van het arm verwarmingsgas. In tegenstelling met de rechtstreekse vergassing der kolen laten deze werkwijzen de recuperatie toe van de waardevolle producten die in de kolen bevat zijn. Het procédé brengt geen phenolhoudend afvalwater voort en de bekomen gassen zijn vrij van teer en harshoudende stoffen. Op deze wijze zou men, uitgaande van als dusdanig weinig geschikte grondstoffen zoals het stof van gaskolen en fijn ijzererts, ijzercoke in stukken kunnen voortbrengen, die bij behandeling in de Thyssen-gazogeen, gietijzer en gas zou opleveren. Ten slotte dient nog opgemerkt dat de ijzercoke kan verkregen worden uit gaskolen; het procédé verruimt aldus de gamma kolen die geschikt zijn tot verwerking door de metallurgische nijverheid.

### RESUME

Les essais industriels ont prouvé que la fabrication du coke au fer combinée avec sa gazéification et son traitement métallurgique ouvre une nouvelle voie à l'industrie cokière. Le chauffage des fours à coke par le gaz pauvre produit permet la libération de gaz riche. La production simultanée de fonte abaisse sensiblement le coût de la production de ce gaz pauvre de chauffage. Contrairement à la gazéification immédiate du charbon, ces procédés permettent la récupération des produits de valeur contenus dans ce dernier. Le procédé ne produit pas d'eaux résiduaires phénoliques et les gaz obtenus sont exempts de goudron et de produits résineux. Ainsi, à partir de ressources antérieurement peu appropriées telle quelles, poussières de charbon à gaz et minerai de fer très fin, on pourrait produire un coke au fer en morceaux, lequel traité au gazogène Thyssen, donnerait de la fonte et du gaz. Du point de vue du métallurgiste également, le coke au fer ouvre de nouvelles perspectives d'utilisation dans l'industrie métallurgique. Il faut finalement encore signaler que le coke au fer peut être obtenu à partir de charbons à gaz; le procédé élargit ainsi la gamme des charbons susceptibles d'être utilisés par l'industrie métallurgique.

La fabrication d'un coke contenant une certaine quantité de fer a été entreprise empiriquement il y a déjà plus de soixante ans; l'étude en a été reprise sporadiquement au cours des dernières décades.

Le but était d'agglomérer des poussières de hauts-fourneaux et des résidus de grillage en vue de leur traitement ultérieur en haut-fourneau. A cet effet, on carbonisait du charbon additionné de 5 à 10% de ces résidus ferreux pour obtenir du « coke au fer » (Erzkoks). W. Luyken et E. Bierbrauer ont fait

part de leurs recherches plus approfondies sur l'agglomération, par carbonisation de mélanges de charbon et de spath fin de Siegländ; ils ont également donné à ce sujet un aperçu des recherches antérieures (1).

(1) Luyken Walter et Ernst Bierbrauer : « Untersuchungen über die Stückgasmachung von Siegländer Feinspat durch Verkohlen mit Kohle ». Mitt. Kaiser — Wilhelm — Institut f. Eisenforsch., Düsseldorf, Bd 15 (1931) Lfg 12, Abb. 182 S. 161-67.

Ces essais ont été faits avec du charbon à coke de la mine « Consolidation », à 27,2 % de matières volatiles, et du spath fin, à environ 33 % de fer, de la « Gruben Eisenhardter Tiefbau und Ameise ». Ils obtinrent au cours d'un essai à grande échelle, avec une durée de cuisson normale, du coke à plus ou moins 11 % de fer. Celui-ci était obtenu dans un four compound de 345 mm de largeur de chambre, au cours d'une cuisson de 17 heures environ; il donnait une résistance au trommel de 75 % et un déchet de 15,6 %. Quoique, du point de vue technique, la fabrication du coke au fer fut jugée réalisable, le procédé n'a cependant été appliqué nulle part de façon durable; il en est de même de l'agglomération de spath fin de Siegländ, par carbonisation avec du charbon, d'autres procédés ayant été mis au point entretemps. Ainsi donc, malgré des recherches répétées des cokeries métallurgiques, la fabrication du coke au fer n'a pu s'imposer. Cet échec est dû à l'insuffisance, du point de vue technique et économique, des essais en haut-fourneau ainsi qu'à l'ignorance des processus physico-chimiques qui régissent la cokéfaction des mélanges de minerai et de charbon.

Depuis, le Dr. Eymann a étudié les propriétés cokéfiantes des charbons de Walsum; il a de même étudié, au laboratoire et à l'échelle semi-industrielle, la carbonisation de mélanges de minerai et de charbon. Ces études lui ont donné l'idée de combiner, par la fabrication du coke au fer, la production de gaz et l'obtention de la fonte. Sur la base de ces nouvelles données, la Thyssen Gas und Wasserwerken G.m.b.H. a pu examiner de façon appro-



Fig. 1. — Coke à partir de charbon de Walsum.

fondie la fabrication à grande échelle de coke à haute teneur en fer, à partir des charbons de Walsum. Les résultats obtenus laissent entrevoir de nouvelles perspectives dont l'importance économique apparaît déjà maintenant.

### Considérations économiques.

Le but est de fabriquer un coke riche en fer pouvant être traité dans un gazogène à fusion de cendres du type Thyssen. La fabrication, la gazéification et le traitement métallurgique d'un tel coke

au fer sont particulièrement intéressants pour l'industrie cokière.

En effet, il est possible de produire ainsi du gaz pauvre qui permet de libérer le gaz de cokerie utilisé au chauffage des fours mêmes; on obtient simultanément de la fonte d'une façon économique.

En plus, le coke au fer ne doit pas présenter la résistance mécanique imposée au coke métallurgique. Pour le traitement du coke au fer dans des fours métallurgiques de faible hauteur, le coke de petit calibre est plutôt mieux approprié que le coke en gros morceaux.

Les charbons de Walsum (2), n'étant pas poussants du fait de leur haute teneur en matières volatiles, semblent convenir particulièrement à la fabri-

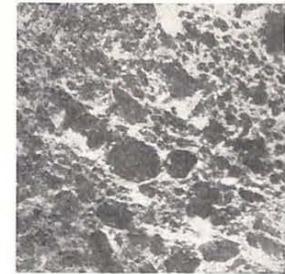


Fig. 2. — Coupe polie dans du coke de Walsum (gros. = 6)

cation du coke au fer. De plus, comme le coke des charbons de Walsum présente de larges pores, il peut être chargé de grandes quantités de fer, sans augmentation de volume.

### Recherches de laboratoire.

Les recherches ont porté dès leur début sur l'obtention de coke riche en fer. Elles ont montré que le minerai de fer, chauffé en mélange avec du charbon, agit de façon oxydante sur ce dernier. Dans le cas de nombreux minerais, cette oxydation est telle que, pour des mélanges à moins de 5 % de minerai, le coke au fer obtenu n'est pas suffisamment résistant; pour des pourcentages de minerai plus importants, les charbons perdent complètement leurs propriétés cokéfiantes. L'action oxydante du minerai de fer dépend de la durée de la carbonisation. Pour les cokéfactions rapides des essais courants de laboratoire, on peut cependant, avec des minerais plus fortement oxydants, obtenir encore du coke suffisamment résistant; en effet, dans ce cas, le phénomène de cokéfaction a lieu plus rapidement que

(2) Les charbons de Walsum, qui, d'après leur teneur en matières volatiles, se situent entre les charbons à gaz et les charbons flamants, présentent une aptitude à la cokéfaction intermédiaire entre celle des charbons à gaz et des charbons gras. Ces combustibles contiennent environ 33 % de matières volatiles sur sec. Ils se rapprochent, quant à leurs propriétés cokéfiantes, des charbons à gaz du Nord de la Ruhr, à 28 — 30% de M.V.

l'oxydation. C'est pourquoi les essais de laboratoire ne renseignent pas exactement sur les possibilités d'emploi du minerai de fer dans la technique usuelle des cokeries. Ce fait a échappé dans les recherches antérieures dont il ressort néanmoins. C'est ainsi que F. Haüsser, (5) par exemple, obtenait une meilleure résistance par addition au charbon de petites quantités de résidus de grillage finement broyés. Par contre, G. Dörlinger (4) n'observa pas cette amélioration: il constata aux essais à l'échelle industrielle que l'addition de 5 % de résidus de grillage à des charbons de Haute-Silésie diminuait la qualité du coke et que, en aucun cas, ces charbons ne pouvaient être employés dans de larges chambres, en mélange avec du minerai.

D'après ses essais, même les bons charbons de Pochhammer ne supportaient pas l'ajoute de 5 % de résidus de grillage; quant aux charbons des autres gisements des mines de Haute-Silésie, l'amélioration du coke, par ces ajoutes, est totalement exclue.

Des recherches ont été entreprises à partir de nos nouvelles connaissances sur l'influence oxydante du minerai de fer; elles ont montré que, pour de nombreux charbons, l'addition d'une petite quantité de minerai oxydant pouvait améliorer l'aptitude à la cokéfaction. Cette ajoute doit être faible pour ne provoquer qu'un début d'oxydation. On sait depuis longtemps que l'oxydation artificielle à l'air et à haute température des charbons à gaz améliore la résistance mécanique des coques. Un résultat analogue est obtenu par addition de petites quantités de minerai de fer oxydant: des ajoutes trop importantes causent une oxydation exagérée.

#### Essais semi-industriels et industriels.

Au cours des recherches semi-industrielles, on a tout d'abord examiné l'aptitude des diverses espèces de minerai, à la fabrication du coke au fer. La sidérose s'est, entre autres, avérée comme peu appropriée. Par contre, à partir d'autres sortes de minerai, on a obtenu du coke en morceaux résistants, contenant jusqu'à 50 % de fer métallique. Avec ces minerais faiblement oxydants, on a alors effectué des essais à l'échelle industrielle dans un four à chambre inclinée de 570/480 mm de largeur pouvant contenir 7 tonnes de charbon et jusqu'à 9,4 t de mélange minerai-charbon. La température des parois était comprise entre 1040 et 1065° C.

A partir de mélanges les plus divers, on a préparé du coke au fer qui présentait une résistance au trommel de 50 à 60 % et donnait de 15 à 16 % de déchets. Ces valeurs ne sont pas comparables aux caractéristiques courantes admises pour le coke. En

effet, les normes de l'essai au trommel étaient celles admises pour le coke métallurgique. Pour le coke au fer, elles ne donnent pas une image exacte car celui-ci, à cause de son poids spécifique plus élevé, tombe plus lourdement dans le trommel où il occupe d'ailleurs un espace plus restreint.

Avec ces réserves, on peut estimer que le coke au fer répondait aux caractéristiques exigées pour le coke métallurgique. D'autre part, il y a lieu de faire remarquer à ce sujet que, du point de vue de la résistance mécanique, les exigences ne sont pas les mêmes partout: en Sarre et en Haute-Silésie, elles sont moins sévères que dans la Ruhr. A condition d'utiliser du minerai de fer convenable, la fabrication du coke au fer ne présente aucune difficulté et ne s'écarte pas du processus de fabrication du coke ordinaire.

On a, en tout, fabriqué environ 600 t de coke à plus ou moins 50 % de fer (fig. 5). Des essais ont eu lieu aussi dans un four ordinaire à chambres



Fig. 5. — Coke au fer de Walsum à 50 % de fer.

non inclinées de 450/450 mm de largeur. Ici, les valeurs obtenues pour la résistance au trommel sont plus élevées. Le coke au fer présentait le retrait habituel du coke ordinaire et se laissait défourner de la même façon. La densité de chargement était, par exemple, de 0,02 t/m<sup>3</sup> pour le mélange charbon-minerai, alors qu'elle n'est que de 0,72 t/m<sup>3</sup> pour le charbon pur. L'addition de minerai fin ne diminue que très peu la capacité de chargement en charbon des chambres. En ajoutant au minerai de petites quantités d'huile, la densité de chargement peut être portée à 0,07 t/m<sup>3</sup> de mélange.

Par suite de l'intervention de l'oxygène du minerai au cours de la carbonisation, la production de gaz riche augmente d'environ 10 % et rejoint (ou dépasse même) celle des charges normales de charbons. Le pouvoir calorifique de gaz est réduit à 4500 kcal.

Ainsi que l'ont déjà constaté précédemment W. Luyken, E. Bierbrauer (5) et Seelkopf (6), la pro-

(5) Luyken, Walter et Ernst Bierbrauer, a. u. O.

(6) Mahlert, Franz. — Der Kohlenstoff Halle (Saale) : W. Knapp, 1934, S. 129.

duction de benzol, de goudrons et de gaz de distillation ne diminue pas. Par contre, l'ammoniaque est partiellement détruite. La production totale de gaz est plus élevée du fait que l'oxygène du minerai participe à la formation du gaz. Ceci a été également prouvé pour des additions de minerai plus importantes sur les recherches de Walsum, de même que par des essais semi-industriels concernant la récupération des benzols.

Du point de vue économique, la réduction du taux de l'ammoniaque est sans importance, la récupération de l'ammoniaque de cokerie n'étant pas rentable actuellement.

#### Le coke au fer.

L'examen de coke au fer en surface polie (fig. 4) montre que la structure cellulaire est homogène et très serrée. Les particules de fer sont cimentées et



Fig. 4. — Coupe polie d'un coke au fer de Walsum à 50 % de fer (gros. = 6).

enrobées par le coke fondu. Les dépôts de carbone secondaire sont plus faibles et de ce fait le coke possède une meilleure aptitude réactionnelle. Même pour un pourcentage de 50% de fer, la structure est également homogène. Le charbon de Walsum, à la température de cuisson et de fusion, passe par



Fig. 5. — Coupe polie d'un coke au fer de Walsum à 50 % de fer (gros. = 25).

un état fluide, enrobe et agglutine les particules de fer. Après extinction, le coke contient le fer, à raison de 70 à 80 % sous forme métallique. On admet, en effet, que le fer est à l'origine presque complètement réduit et qu'il est à nouveau oxydé en partie lors de l'extinction. Immédiatement après celle-ci, le coke au fer présente le même aspect que le coke ordinaire. Aux plus forts grossissements, les surfaces polies des particules de fer apparaissent comme des taches claires (fig. 5). On retrouve également ici la distribution régulière des particules de fer et leur enrobage complet par le coke fondu. On constate la même chose pour un grossissement de 500. A l'examen aux forts grossissements, le fer se présente dans le coke comme une mousse. Par exposition à l'air, une partie des morceaux de coke s'oxydent, tandis que d'autres gardent l'aspect du coke ordinaire. La surface des particules de fer n'est pas attaquée, dans les conditions ordinaires, par l'acide chlorhydrique alcoolique; elle l'est par contre par une solution alcaline bouillante de picrate de soude. Cette façon de procéder ne montre cependant pas des structures très caractéristiques. D'après l'examen métallographique, il semble que le fer, tout au moins en partie, est présent sous la forme de carbure de fer.

Traité à l'acide chlorhydrique concentré bouillant, le fer du coke de Walsum ne se dissout que très lentement; le squelette de coke subsiste tel quel. Ainsi traité, un coke de 50 % en poids de fer n'en contient plus que 4 % et ne présente pas d'anisotropie; il ressemble au coke de distillation à moyenne température et est très réactionnel (fig. 6).



Fig. 6. — Coupe polie d'un coke au fer de Walsum à 50 % de fer après élimination du fer par HCl (gros. = 6).

Le coke au fer, préparé à partir de charbon gras et donnant à l'essai au trommel un plus grand déchet que le coke au fer de Walsum, ne montre pas plus de structure par traitement à l'HCl (fig. 7 et 8). Toutefois, le fer d'un tel coke se dissout beaucoup plus rapidement que celui du coke de Walsum. Les charbons gras donnent sans doute un coke résistant, mais le déchet augmente avec la diminution du pourcentage de matières volatiles. On est ainsi obligé pour la fabrication du coke au fer, de les mélanger à de bons charbons cokéfiants.

(5) Haüsser, F. — Die Verbrennlichkeit und Festigkeit von Hüttenlochs in grösseren Körnungen Stahl u. Eisen 45 (1925) S. 884; Wagner A. — Die Verhüttung von kleinstückigem Koks. Stahl u. Eisen 45 (1925) S. 957.

(4) Dörlinger G. — Grossebetriebversuche zur Verbesserung von ober-schlesischen Koks. Ber. Kohlenausschusses d. ver. I. d. bergbaulichen Interessen, Essen, u. d. Ver. Deutschen Eisenhüttenleute, Düsseldorf 1926. Ber. N<sup>o</sup> 25.

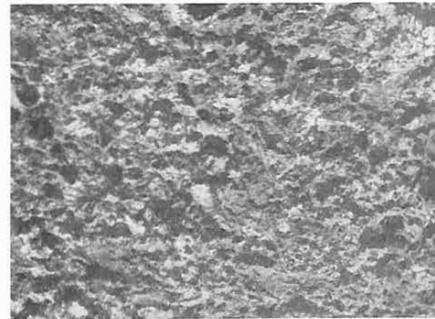


Fig. 7. — Coupe polie d'un coke à 28 % de fer obtenu à partir de charbon gras (gras. = 10).

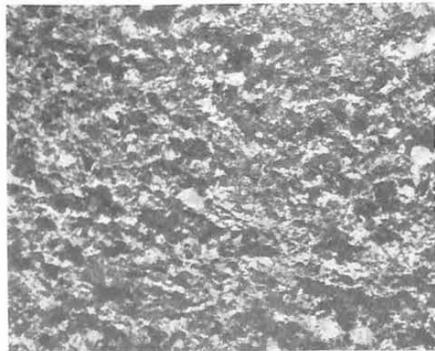


Fig. 8. — Coupe polie d'un coke au fer à partir de charbon gras après élimination du fer par HCl (gras. = 10).

Ainsi que la réactivité déterminée par la méthode Koppers en témoigne, le coke au fer présente une grande aptitude à la combustion; elle est voisine de celle du charbon de bois (fig. 9).

Le comportement à la fusion d'un coke à 50 % de fer est représenté aux figures 10 et 11. En atmosphère oxydante et réductrice, son point de fusion se trouve au-dessus du point de fusion du fer. Etant donné que les températures des parois des chambres lors de la carbonisation sont plus basses que ces températures de fusion, il n'y a pas lieu de craindre l'adhérence de matière fondue aux parois. Ceci a été confirmé par des essais à l'échelle industrielle. Au cours de ceux-ci, aucune altération des parois des fours n'a été observée et le coke se laisse défourner aisément. L'effort, supporté par les soles des chambres sous la poussée du coke au fer, dans le cas d'un four de hauteur normale, n'est pas plus élevé que dans le cas des plus hauts fours à coke ordinaire.

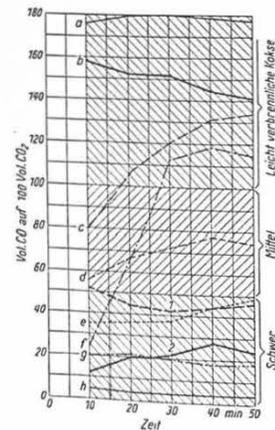


Fig. 9.

Courbes comparatives de la combustibilité du coke au fer avec celles de divers autres combustibles, établies par la méthode de Koppers à 950° C.

- 1) Coke à partir d'un mélange de :
  - 70 % de charbon de Walsum,
  - 25 % charbon gras,
  - 5 % poussier de coke;
- 2) Coke à partir de :
  - 70 % charbon de Walsum,
  - 50 % charbon gras;
  - a. charbon de bois,
  - b. coke à 40 % de fer,
  - c. coke de charbon à gaz,
  - d. mélange de charbon à gaz et le charbon gras,
  - e. coke de charbon gras,
  - f. coke de mélange de charbon gras et à gaz,
  - g. coke d'électrode,
  - h. graphite.

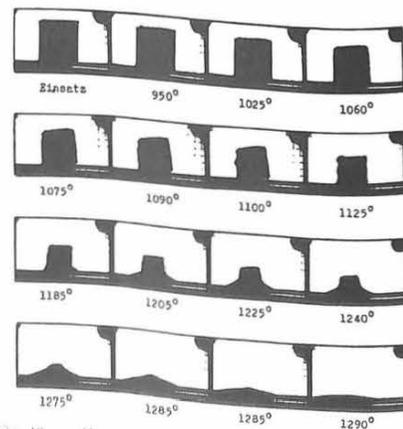


Fig. 10. — Comportement à la fusion d'un échantillon de coke de Walsum à 50 % de Fe, en atmosphère réductrice.

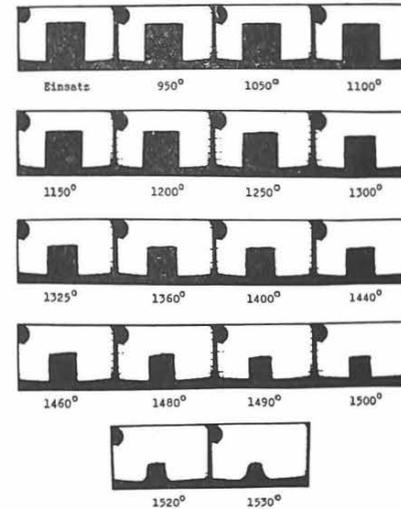


Fig. 11. — Comportement à la fusion d'un échantillon de coke de Walsum à 50 % de Fe, en atmosphère oxydante.

**Essais métallurgiques.**

Des essais métallurgiques ont été faits sous la direction de l'ingénieur en chef, Dr. Ing. F. Jaeger. Ils ont montré que du coke au fer pouvait être traité, dans un générateur Thyssen de très grande capacité, en mélange avec 40 à 50 % d'un dosage de minerai de fer et d'autres éléments.

La fonte obtenue a une composition répondant aux exigences commerciales et peut être traitée telle quelle au four Martin. Le charbon ou le coke ordinaire peut donc être remplacé par du coke au fer

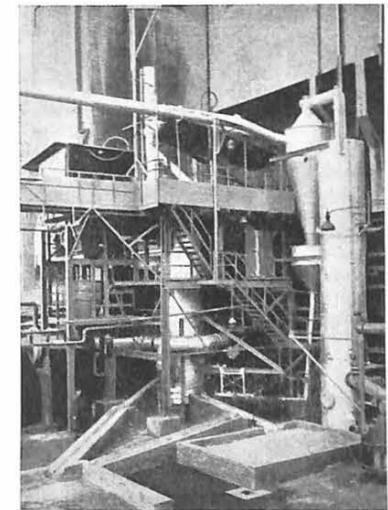


Fig. 12. — Vue du générateur à coke au fer Thyssen.

pour la production de gaz; on peut ainsi produire simultanément en grande quantité de la fonte de valeur et du gaz pauvre. Ce dernier possède un pouvoir calorifique d'environ 1120 à 1150 kcal (voir tableau des valeurs numériques). Ce gaz convient très bien au chauffage des batteries de fours à coke.

De nombreux spécialistes de l'industrie, des Universités, de l'Association allemande des Métallurgistes du fer se sont intéressés à ces essais. Ils en ont jugé les résultats particulièrement favorables et les ont considérés comme un progrès.

TABLEAU DES VALEURS NUMERIQUES  
Analyse du gaz de générateur au coke au fer.

Echantillons moyens sur 24 h.			
		Echantillon 1	Echantillon 2
CO <sub>2</sub> (1)	%	4,5	5,0
O <sub>2</sub>	%	0,0	0,0
CO	%	54,0	53,6
CH <sub>4</sub>	%	0,2	0,2
H <sub>2</sub>	%	2,3	2,4
N <sub>2</sub>	%	59,0	58,8
densité (air = 1)		0,973	0,975
P. C. S. calculé	kcal	1127	1117
P. C. S. trouvé	kcal	—	1151
H <sub>2</sub> S		traces (2)	pas décelable
HCN		traces	0,015 g/Nm <sup>3</sup>
NO		0,14 cm <sup>3</sup> /Nm <sup>3</sup>	0,14 cm <sup>3</sup> /Nm <sup>3</sup>
Fe (CO) <sub>5</sub>		pas décelable	pas décelable

(1) dû en partie aux produits calcaires ajoutés.

(2) Echantillon d'H<sub>2</sub>S incertain, celui-ci pouvant avoir été fixé par des conduites en fer rouillées.