

ASCoPE : Acier Sans CO₂ Par Electrollyse

(ANR-EESI-2009-002)

François Lopicque et al.

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

CNRS-Nancy université



Nancy-Université



* But du projet : Procédé pilote alternatif de production d'acier avec des émissions très réduites en CO₂ et une consommation énergétique plus faible

* Février 2010 - Janvier 2014

* 5 partenaires



Chimie ParisTech
École nationale supérieure de chimie de Paris

Protection des Métaux SAS

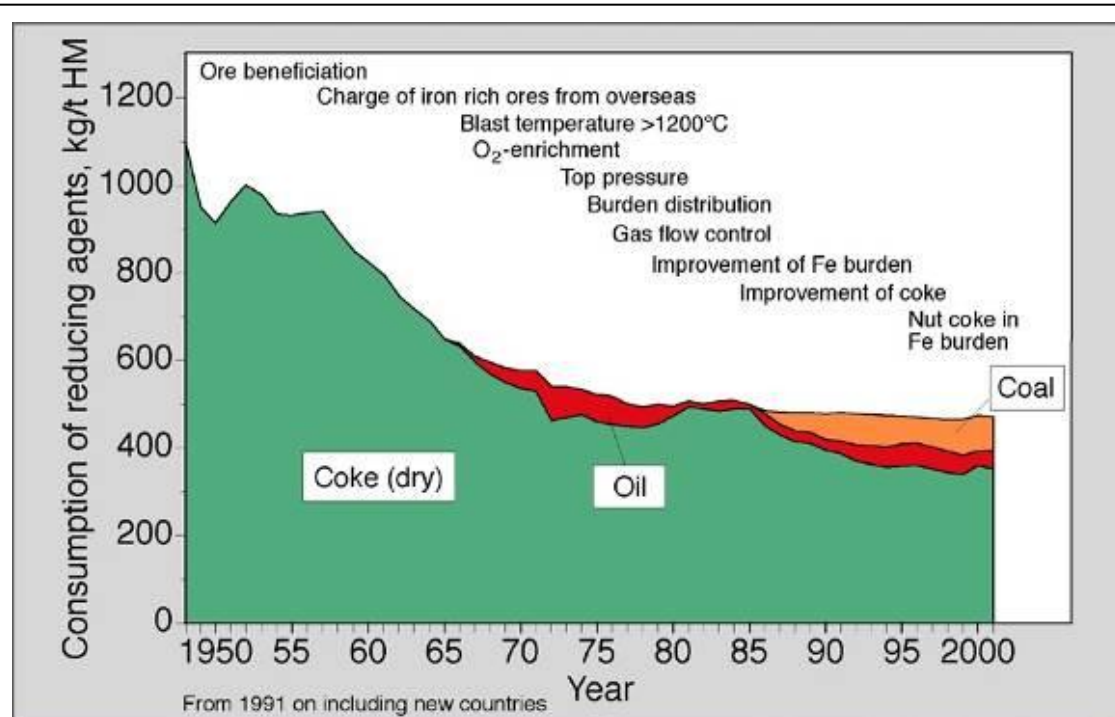
* Budget global : 2819 kEuros

Iron processing and CO₂ Emissions

Integrated Plants



≈ 1.9 tCO₂/t_{hm}

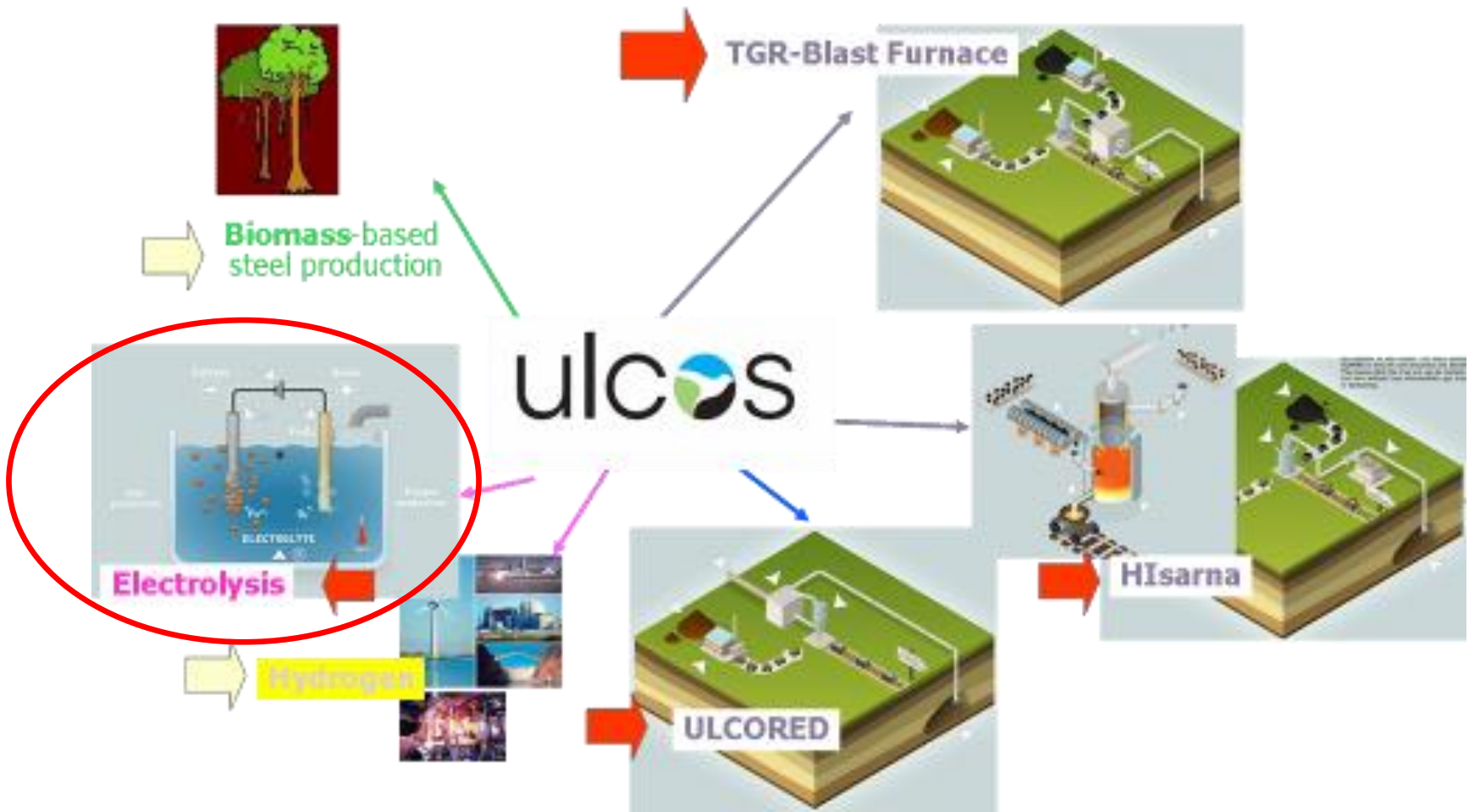


Fuel consumption for optimal reduction of iron ore near 1.7 t/t_{hm} (4.5 MWh/t_{hm})

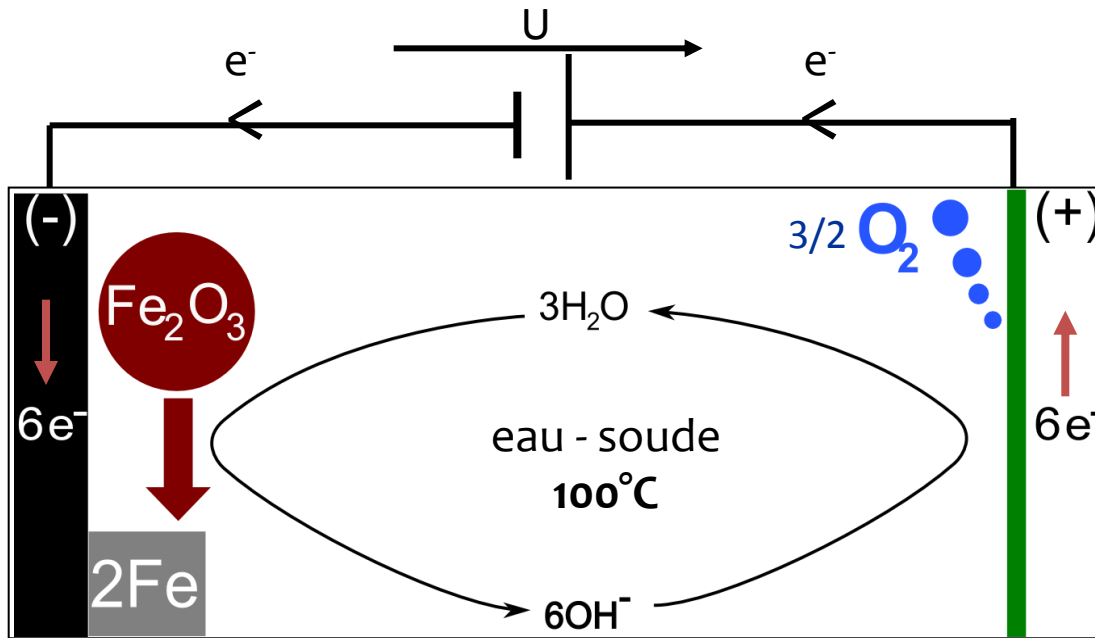
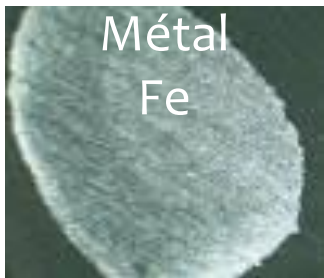
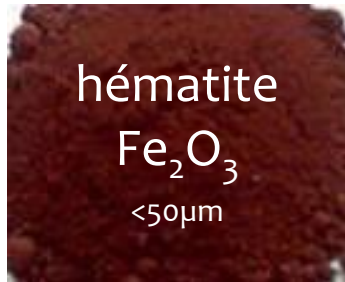
Alternative solutions had to be found for reduced CO₂ emissions and energy consumption



Various alternatives investigated since 2005 in Europe with ArcelorMittal

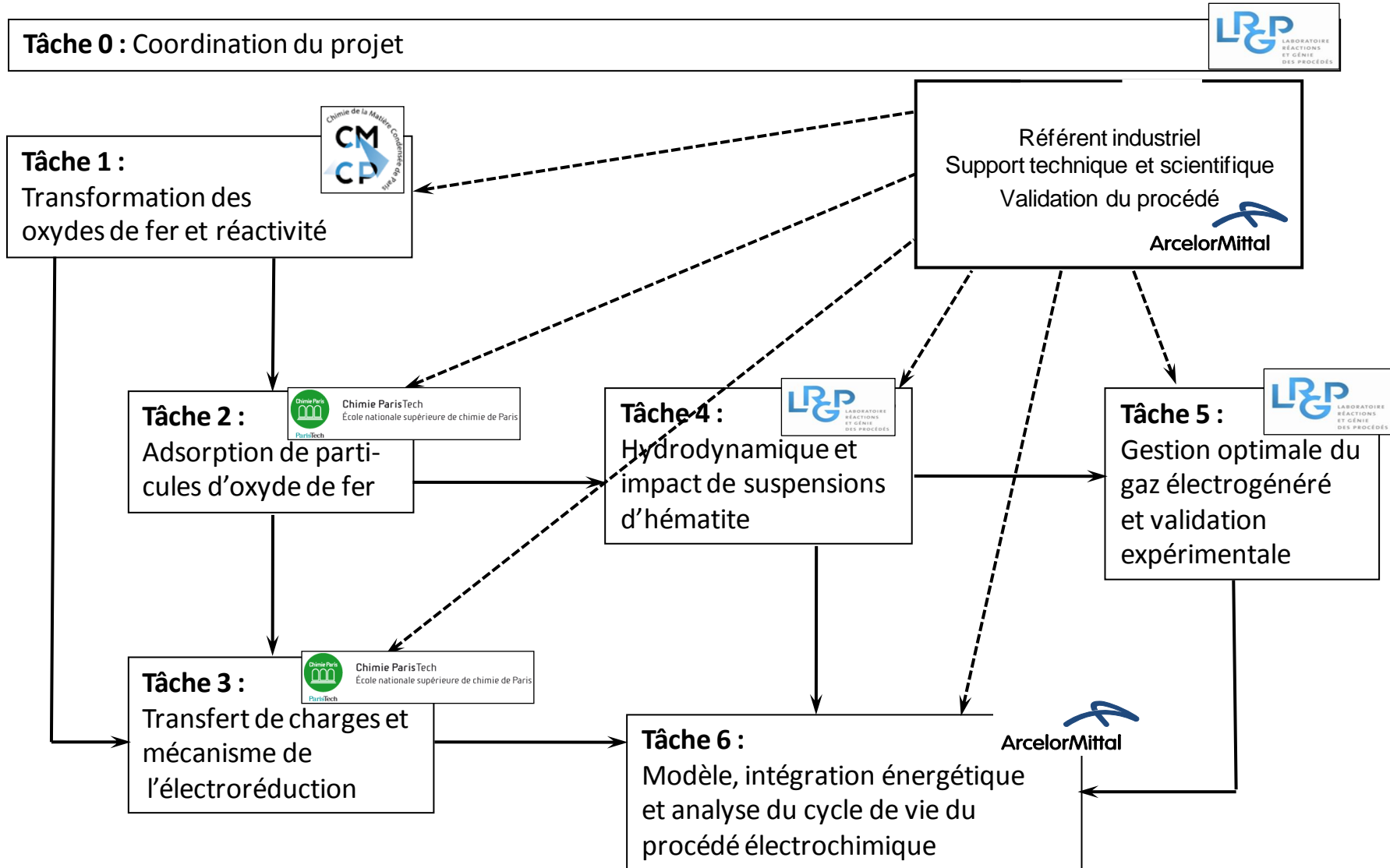


Electrolyse d'hématite en milieu alcalin (A. Allanore)



Electrolyse d'une suspension :

- 50_{wt%} NaOH - H₂O
- 13_{vol.} de particules
- densité de courant de 1000 A/m²



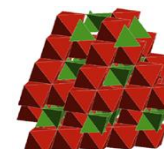
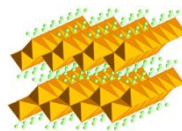
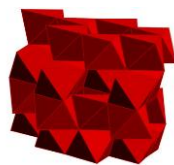
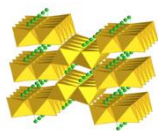
Tâche nr. 1

Inventaire des sources de minerai: types, granulométrie etc.  ArcelorMittal

Stabilité et réactivité des oxydes de fer en milieu alcalin à 100°C



Oxydes de Fer : présentation des particules modèles



Goethite α -FeOOH

Hématite α -Fe₂O₃

Lépidocrocite γ -FeOOH

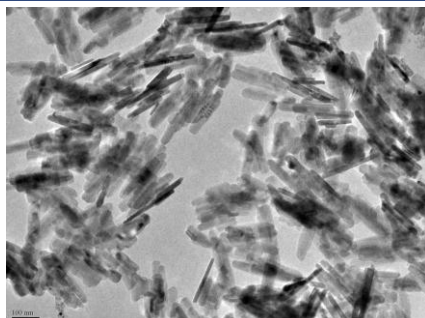
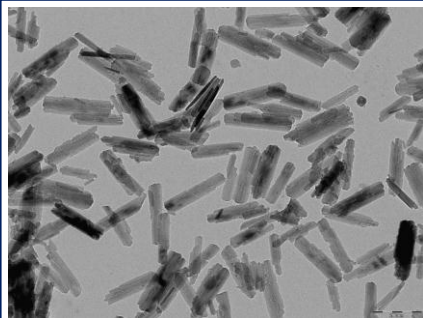
Magnétite, maghémite
Fe₃O₄ γ -Fe₂O₃

Akaganeite β -FeOOH

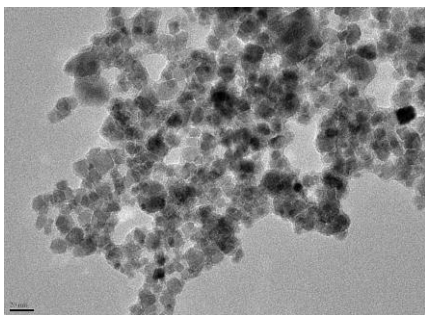
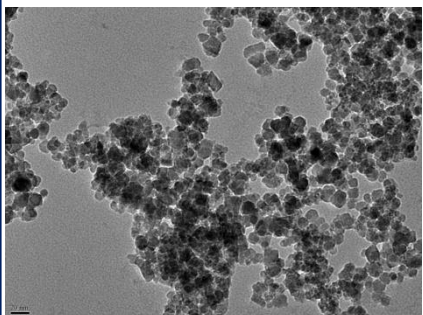
	système	Groupe d'espace	Densité (g.cm ⁻³)	Energie libre standard de formation (kJ.mol ⁻¹) (calculée sur matériau massif)	Taille de particules
Hématite α -Fe ₂ O ₃ (III)	hexagonal	R-3c	5.26	-742.7	Rhombohèdres 35 nm
Maghémite γ -Fe ₂ O ₃ (III)	cubique	Fd-3m	4.87	-711.1	Sphères Diamètre 10- 15 nm
Goethite α -FeOOH (III)	orthorhombique	Pbnm	4.26	-488.6	Bâtonnets Longueur 300 nm Largeur 35 nm
Akaganéite β -FeOOH (III)	quadratique	I4/m		-481.7	Bâtonnets Longueur 30 nm Largeur 5 nm
Lépidocrocite γ -FeOOH (III)	orthorhombique	Cmcm	4.09	-477.7	Feuillets Longueur 250 nm
Magnétite Fe ₃ O ₄ (II et III)	cubique	Fd-3m	5.18	-1012.6	Sphères Diamètre 10- 15 nm

Stabilité des oxydes de fer en milieu alcalin à 100°C

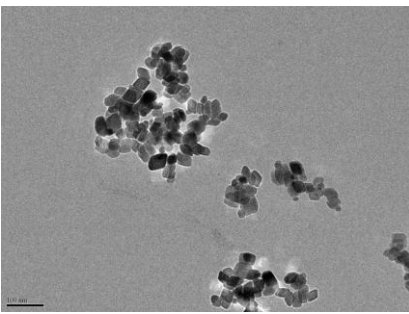
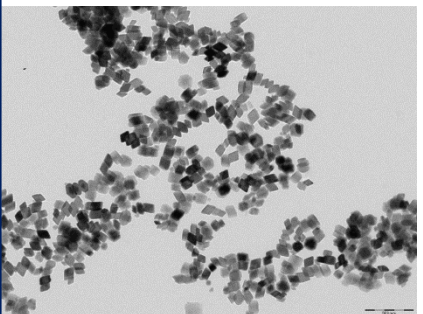
2h



Goethite α -FeOOH

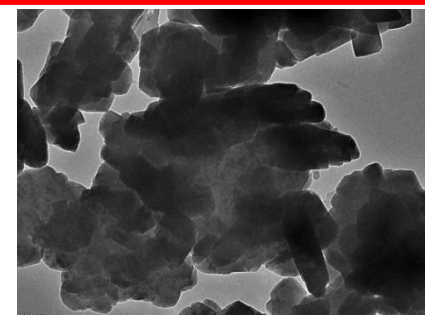


Magnétite Fe_3O_4

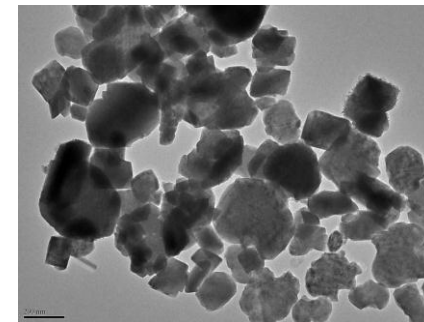
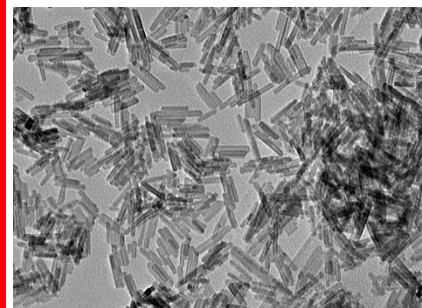


Hématite α - Fe_2O_3

2h



Lépidocrocite γ -FeOOH



Akaganéite β -FeOOH

Milieu : 50% massique eau/soude

20% massique en oxyde / soude

Température : 100°C

Immersion 2h des oxydes



Stables



Très réactifs

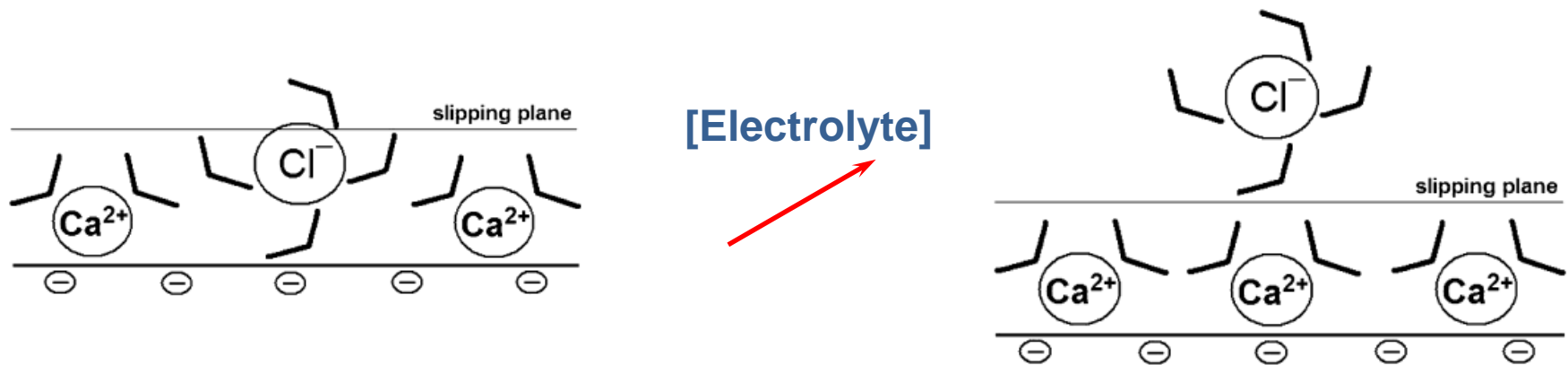
Tâche nr. 2

Adsorption des particules d'oxyde sur une cathode en fer en milieu alcalin



Point isoélectrique (IEP) de l'hématite = pH 5 – 9 selon l'origine

- En milieu alcalin, il est attendu que Fe_2O_3 et Fe soient chargés négativement
- L'adsorption est observée malgré la répulsion électrostatique
- 2 hypothèses : hydrodynamique et/ou **inversion de potentiel**



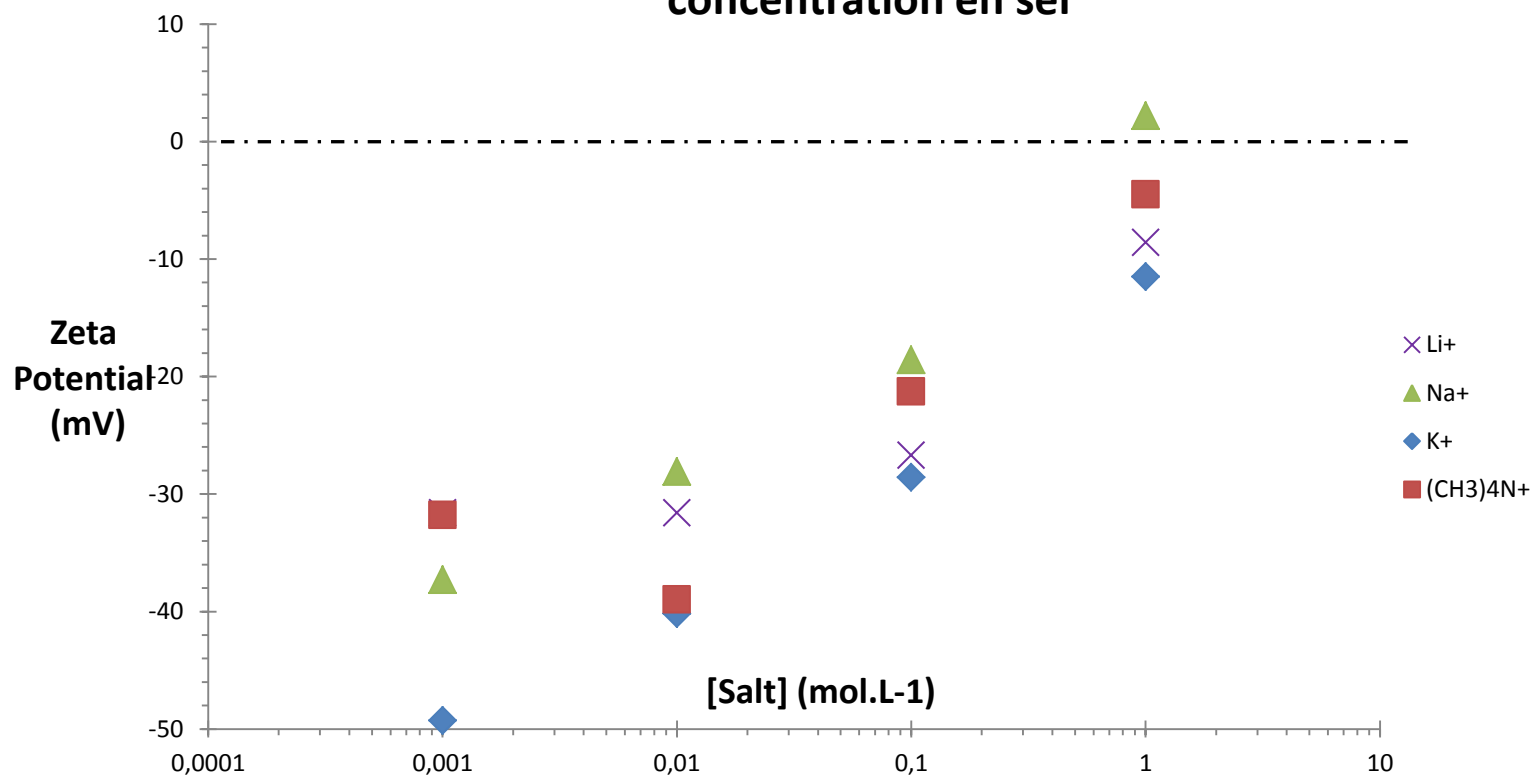
Caractérisation du comportement électrique de l'interface solide:

Mesure du potentiel zeta

* Méthodes optiques



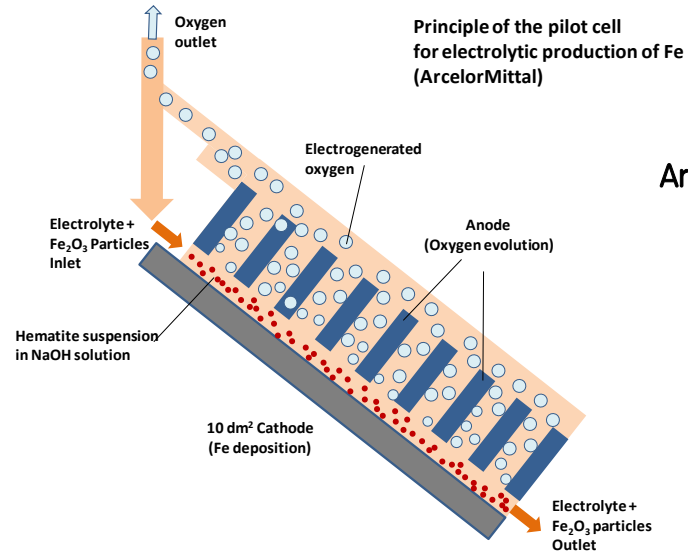
Fe₂O₃ 15274, pH = 11,8 : Potentiel zêta en fonction de la concentration en sel



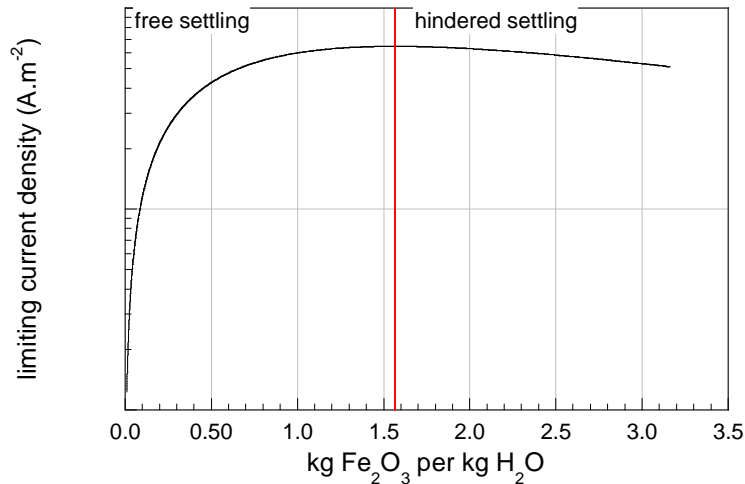
* Méthodes acoustiques : up to 5 M. In progress

Tâche nr. 4 : Hydrodynamique et impact de suspensions d'hématite

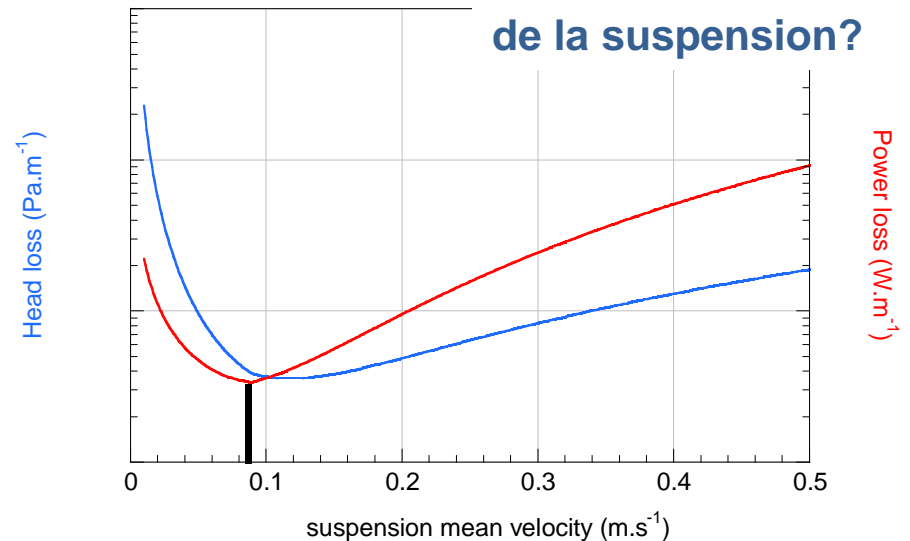
Design de la cellule / suspensions d'hématite (Ulcowin)
10 dm², 100-200 A



% solide dans la suspension?

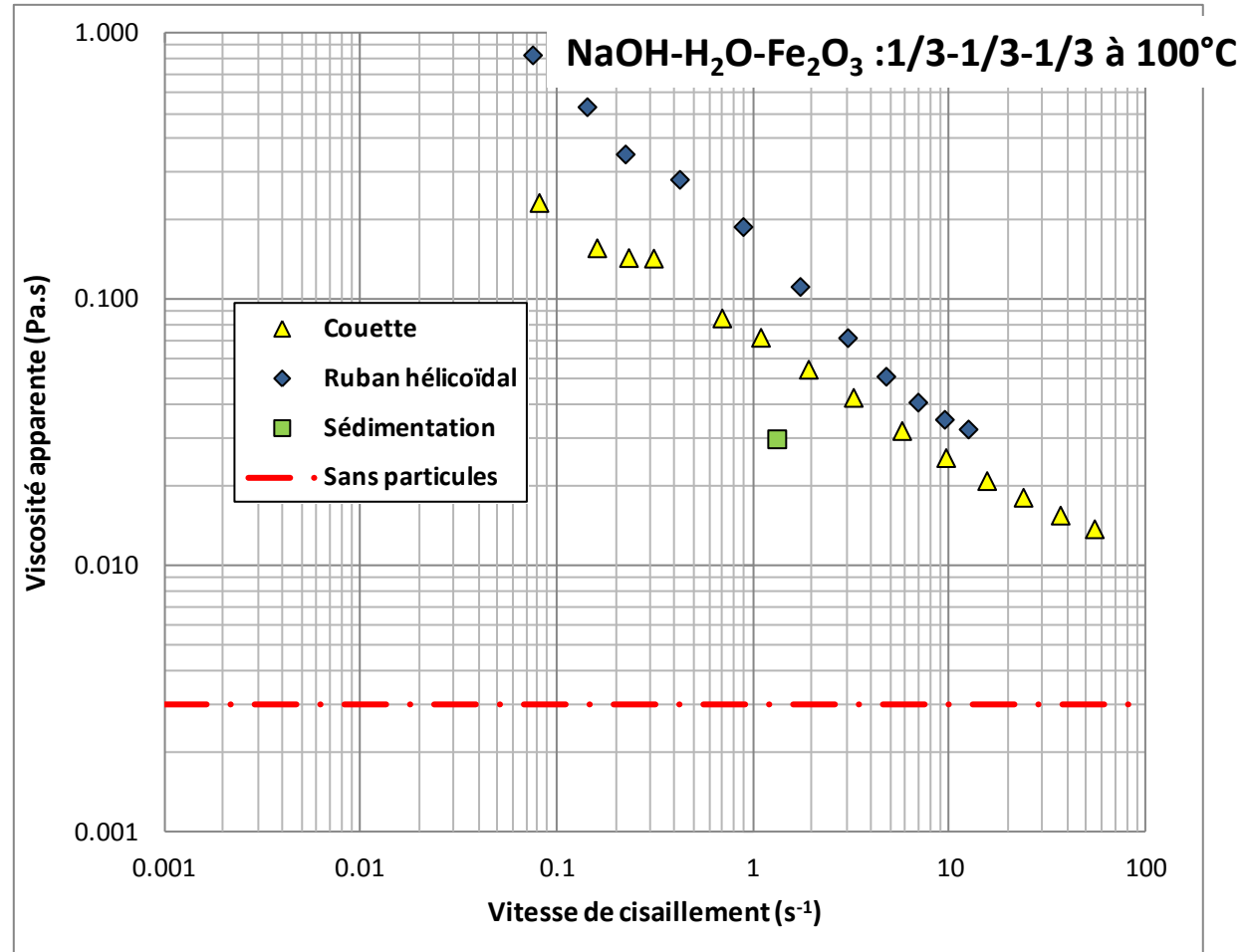
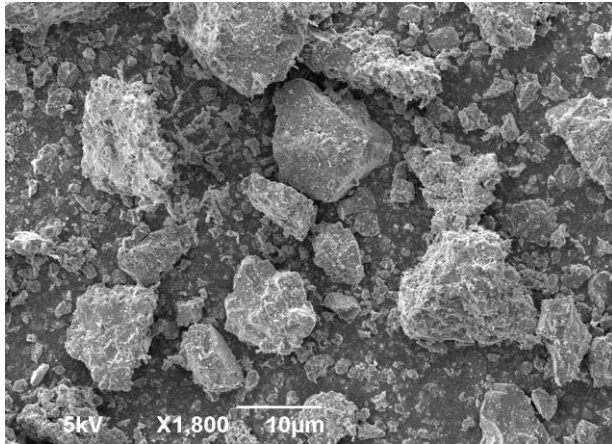


Vitesse de la suspension?



Comportement hydrodynamique et rhéologique de suspensions d'hématite

Trois approches d'estimation de la viscosité apparente de la suspension



**Objectif : Minimiser les chutes ohmiques et la tension de cellule ($U_0 = 1.25 \text{ V}$)
($U \approx 1.8 \text{ V}$)**

$$\kappa = 1.5 \text{ S cm}^{-1}$$

$$\text{cell gap} = 1.5 \text{ cm}$$

$$RI)_{\text{drop}} = 0.1 \text{ V @ } 0.1 \text{ A/cm}^2$$

La présence des bulles d'oxygène augmente cette valeur

$$RI)_{\text{drop}} \approx (1 - \varepsilon_{\text{gas}})^{-1.5}$$

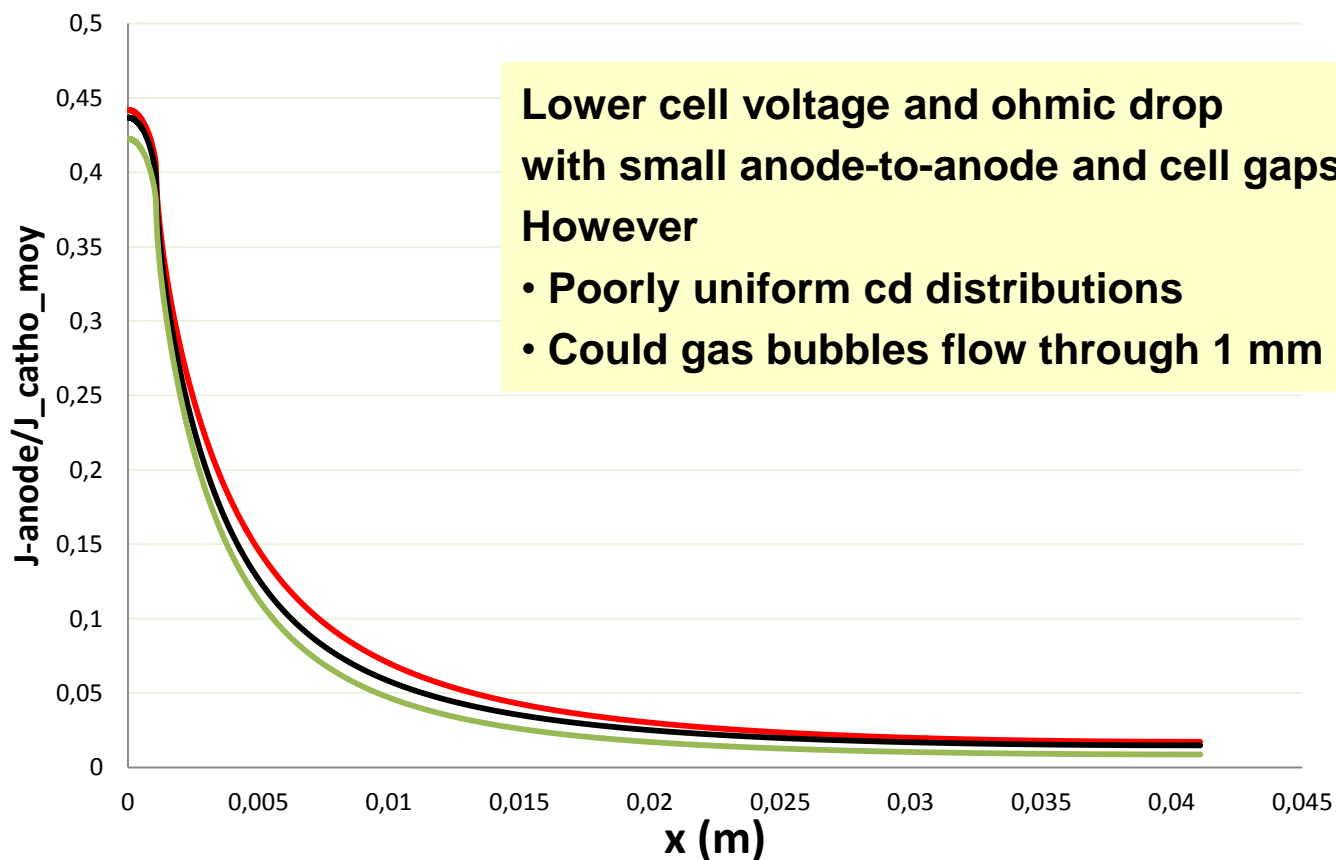
Approche électrique :
Estimation de la chute ohmique par
calcul des distributions de i et de E

Approche Mécanique des Fluides :
Ecoulement du gaz dans la cellule

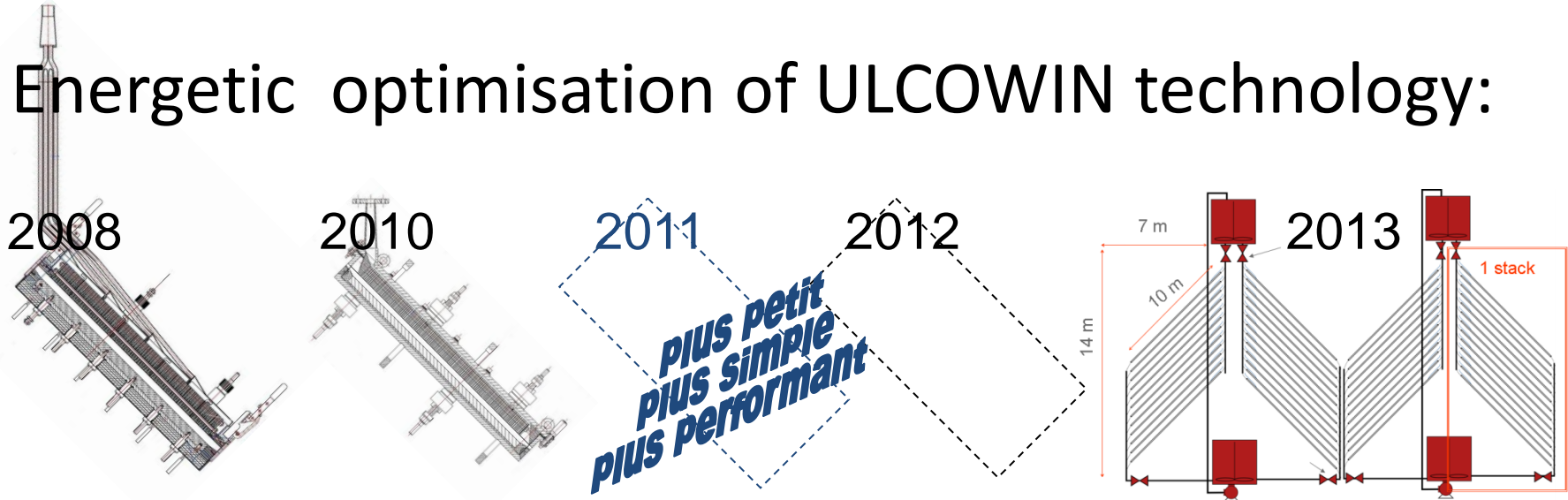
Experimentation :
Observation des bulles de gaz entre deux anodes
Estimation de tailles et de vitesses (caméra, PIV)
Mesure de conductivité globale (sondes) ...

Examples with narrower anode-to-anode gaps

Conditions	Cell voltage (V)	Ohmic drop (V)
— a = 1.52 mm, 15 mm	1.693	0.198
— 0.67 a, 15 mm	1.693	0.201
— 0.67 a, 10 mm	1.664	0.194



Energetic optimisation of ULCOWIN technology:



ULCOWINv1 ULCOWINv2 ULCOWINv3

Remerciements

CPER « Procédés Propres et développement Durable »
2007-2013

