



Modélisation physico-chimique de la filière classique de production d'acier pour l'analyse de l'Inventaire du Cycle de Vie

Ana-Maria Iosif

► To cite this version:

Ana-Maria Iosif. Modélisation physico-chimique de la filière classique de production d'acier pour l'analyse de l'Inventaire du Cycle de Vie. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL074N . tel-01749506

HAL Id: tel-01749506

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749506>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Modélisation physico-chimique de la filière classique de production d'acier pour l'analyse de l'Inventaire du Cycle de Vie

THESE

Présentée et soutenue huit clos le 9 novembre 2006

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
(Science et Ingénierie des Matériaux)

présentée par

Ana-Maria IOSIF

Composition du jury

Jacques BOURGOIS
Yves FAUTRELLE

Rapporteurs

Pierre ARCHAMBAULT
Denis ABLITZER
Jean-Pierre BIRAT
François HANROT

Examineurs

Avant Propos

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie à l'Ecole des Mines de Nancy en partenariat avec Arcelor Research du Groupe Arcelor.

J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur le Professeur Denis Ablitzer, directeur de cette thèse, pour la confiance et la véritable amitié qu'il m'a témoignées.

Je suis très reconnaissante à Monsieur François Hanrot pour son apport déterminant dans la réalisation de ce travail, sa rigueur et son esprit critique remarquable.

Je désire remercier Monsieur Jean-Pierre Birat pour l'intérêt qu'il a toujours porté à cette étude, sa grande gentillesse et sa participation à l'examen de mon travail.

Je tiens à remercier également Madame Elisabeth Marlière et Monsieur Daniel Isler pour leurs précieux conseils scientifiques.

Je remercie sincèrement Monsieur Jacques Bourgois, Professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et Monsieur Yves Fautrelle, Professeur à l'INPG à Grenoble, d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs.

J'exprime enfin ma gratitude à Monsieur le Professeur Patrick Rousseaux pour m'avoir ouvert le chemin vers ma carrière actuelle.

J'adresse mes vifs remerciements à mes amis du laboratoire, plus particulièrement à A. Soller, N. Lefay, V. Khare et à toutes les secrétaires pour l'amitié qu'elles m'ont témoignée.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	14
CHAPITRE I : METHODOLOGIE DE L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE.....	16
I.1 Définition des objectifs et du champ de l'étude	16
I.1.1 L'unité fonctionnelle.....	18
I.1.2 Définition des frontières du système.....	19
I.1.3 Règles d'imputation	24
I.1.4 Recommandations spécifiques d'imputation pour le système de production d'acier	30
I.2 Analyse de l'Inventaire du cycle de vie. Couplage méthodologique entre l'ACV et le logiciel Aspen Plus	37
I.3 Evaluation des impacts.....	38
I.4 Interprétation des résultats.....	39
I.5 Conclusions	40
CHAPITRE II : MODELISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'USINE D'AGGLOMERATION POUR L'ANALYSE DE L'ICV.....	41
II.1 Présentation de l'usine d'agglomération	41
II.1.1 Généralités	41
II.1.2 Types d'émissions engendrées.....	42
II.2 Présentation du modèle de l'usine d'agglomération.....	44
II.2.1 Le parc d'homogénéisation.....	44
II.2.2 Le mélange et la nodulisation des produits.....	45
II.2.3 L'allumage	45
II.2.4 La chaîne d'agglomération	46
II.2.5 Le refroidissement de l'aggloméré	58
II.2.6 Le traitement des fumées de cuisson.....	58
II.3 Données d'entrée du modèle	60
II.4 Résultats du modèle.....	62
II.4.1 Présentation des résultats du modèle	62
II.4.2 Analyse comparative des résultats	64
II.4.3 Validation du modèle.....	66
II.5 Conclusions	67
CHAPITRE III : MODELISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA COKERIE POUR L'ANALYSE DE L'ICV.....	68
III.1 Présentation d'une usine de cokéfaction	68
III.1.1 Généralités	68
III.1.2 Types d'émissions engendrées.....	70
III.2 Présentation du modèle	72
III.2.1 Le chauffage du four à coke : la combustion du gaz de chauffage	72
III.2.2 La pyrolyse du charbon.....	74
III.2.3 L'extinction du coke	83
III.2.4 Le traitement du gaz de cokerie	84
III.3 Données d'entrée du modèle	85
III.4 Résultats du modèle.....	86
III.4.1 Présentation des résultats du modèle et comparaison avec les données industrielles.....	86
III.4.2 Analyse qualitative des données industrielles.....	90
III.4.3 Analyse comparative des résultats	93
III.5 Conclusions	95

CHAPITRE IV : MODELISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU HAUT FOURNEAU POUR L'ANALYSE DE L'ICV.....	96
IV.1 Présentation du haut fourneau	96
IV.2 Présentation du modèle	97
IV.2.1 Le réacteur haut fourneau	98
IV.2.2 Les cowpers	103
IV.3 Les entrées du modèle	104
IV.3.1 Les entrées du modèle pour le sous-système "haut fourneau"	104
IV.3.2 Les entrées du modèle pour le sous-système "cowpers"	106
IV.3.3 Gestion des polluants pour le sous-système "haut fourneau"	106
IV.3.4 Synthèse des entrées et des sorties du modèle	107
IV.4 Résultats du modèle et comparaison avec les données industrielles	108
IV.5 Conclusions.....	109
 CHAPITRE V : MODELISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU CONVERTISSEUR A L'OXYGENE ET DU LAMINOIR A CHAUD POUR L'ANALYSE DE L'ICV.....	 110
V.1 Présentation du convertisseur à oxygène.....	110
V.1.1 Généralités	110
V.1.2 Types d'émissions engendrées.....	113
V.1.3 Caractérisation physico-chimique de la conversion à l'oxygène	113
V.2 Présentation du modèle de convertisseur	115
V.2.1 Le convertisseur	115
V.2.2 Le traitement du gaz de convertisseur.....	119
V.3 Données d'entrée du modèle	120
V.4 Résultats du modèle.....	121
V.4.1 Présentation des résultats du modèle	121
V.4.2 Analyse comparative des résultats	122
V.4.3 Validation du modèle.....	124
V.5 Modélisation physico-chimique du laminoir à chaud pour l'analyse de l'ICV	126
V.5.1 Présentation du laminoir à chaud.....	126
V.5.2 Types d'émissions engendrées	127
V.5.3 Présentation du modèle de laminoir.....	127
V.5.4 Présentation des résultats du modèle	128
V.6 Conclusions	128
 CHAPITRE VI : UTILISATION DES MODELES AVEC LA BASE DE DONNES "DE REFERENCE" PROPOSEE DANS LE CADRE DU PROJET "ULCOS".....	 129
VI.1 Le modèle de l'usine d'agglomération.....	130
VI.1.1 Données d'entrée	130
VI.1.2 Résultats de la simulation	131
VI.2 Le modèle de la cokerie.....	132
VI.2.1 Données d'entrée	132
VI.2.2 Résultats de la simulation	133
VI.3 Le modèle de haut fourneau	134
VI.3.1 Données d'entrée	134
VI.3.2 Résultats de la simulation	136
VI.4 Le modèle de convertisseur	138
VI.4.1 Données d'entrée	138
VI.4.2 Résultats de la simulation	138
VI.5 Le modèle de laminoir à chaud	140
VI.5.1 Données d'entrée	140
VI.5.2 Résultats de la simulation	140
VI.6 Conclusions concernant les résultats fournis par les modèles en utilisant la base de données "de référence" du SP9.....	142
VI.7 Intégration dans GaBi 4 des résultats des simulations obtenus en utilisant les données du SP9 et de l'usine de Sollac-Fos	142
VI.8 Conclusions	149

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	150
BIBLIOGRAPHIE.....	154
ANNEXE I.....	161
ANNEXE II.....	163
ANNEXE III.....	170
ANNEXE IV.....	179
ANNEXE V.....	181
ANNEXE VI.....	184

LISTE DES ABREVIATIONS

ACV : Analyse du Cycle de Vie
ATS : Association Technique de la Sidérurgie
BTE : Modèle Bilan Thermique Etagé
BTX : Benzène, Toluène, Xylène
CE : Charge Environnementale
CML : la méthode CML est une méthode proposée par le Centre des Sciences Environnementales de l'université de Leiden (Pays-Bas)
COV : Composés Organiques Volatils
COVNM : Composés Organiques Volatils Non Méthaniques
C.P.M : Centre de Pyrolyse de Marienau
C.R.C.D : Centre de Recherche Claude Delorme
CSDU : Centre de Stockage Déchets Ultimes
CTD : Centre de traitement, valorisation et stockage des déchets
DCO : Demande Chimique en Oxygène
DRI : Direct Reduced Iron
FA : Facteur d'Allocation
FC : Facteur de Caractérisation
F.F.A : Fédération Française de l'Acier
Gaz CO : gaz de cokerie
Gaz BF : gaz de haut fourneau
Gaz BOF : gaz de convertisseur
HF : Haut Fourneau
ICV : Inventaire du cycle de vie
IF : Indicateur physique d'allocation
I.I.S.I : International Institut of Steel and Ironmaking
I.P.T.S : Institute for Prospective Technological Studies
IRSID : Institut de Recherche de la Sidérurgie
I.S.O : International Standard Organisation
ML : Métaux Lourds
MMHF : Modèle Mathématique de Haut Fourneau
NID : Nouvel Integrated Desulphurization
PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur
PE : Pertinence environnementale
PSDD/F : Dioxines et Furanés
RMEE : Relative Mass-Energy-Economic Method
Tc : Taux de cendres
TC : Taux de conversion
TCS : Taux de combustion
TCH : Taux de conversion de la réaction entre le CO et H₂O pour la formation d'hydrogène
TEQ : Toxic Equivalent Factor
TMV : Taux de Matières Volatiles
UF : Unité Fonctionnelle
ULCOS : Ultra Low CO₂ Steelmaking
USIC : Usine Sidérurgique Intégrée Classique
VAI : Voest Alpine Industry
WBG : World Bank Group

NOMENCLATURE

A : concentration volumique en poussières dans les fumées en aval des électrofiltres
 CE_{PEE-FL} : charge environnementale "évitée" pour produire l'énergie électrique en utilisant du fioul lourd
 CE_{PEE-GC} : charge environnementale "évitée" pour produire l'énergie électrique en utilisant du gaz de cokerie
 CE_{PES} : charge environnementale liée à la production d'engrais
 $CE_{cokerie}$: charge environnementale de la cokerie
 $CE_{cokerie}^{créditée}$: charge environnementale "créditée" à la cokerie
 CF_i : est le facteur de caractérisation pour la substance i
 $COV_{poussier\ de\ coke}$: masse des composés organiques volatils produits par la combustion de poussier du coke
 $COV_{charbon}$: masse des composés organiques volatils produits par la combustion du charbon
 D^{gaz} : débit de gaz de convertisseur
 dm : données manquantes
 e : excès d'air
 E_{UF} : énergie de l'unité fonctionnelle
 Ec_{UF} : valeur économique de l'unité fonctionnelle
 m_i : masse de la substance ou de l'entrant i
 E_i : énergie de l'entrant i
 Ec_i : valeur économique de l'entrant i
 $E_{ratio} = E_i / E_{UF}$
 $Ec_{ratio} = Ec_i / Ec_{UF}$
 f : rapport CO/CO₂ dans la loi d'Arthur
 FA : facteur d'allocation
 H_{charge} : eau enfournée du fait de l'humidité des charges minérales
 IF : indicateur physique d'allocation
 k : pourcentage des envols
 m_{UF} : masse de l'unité fonctionnelle
 $m_{ratio} = m_i / m_{UF}$
 $m_{aggl.}$: masse finale de l'aggloméré
 m_{charge}^{Fe2O3} : masse d'hématite contenue dans la charge minérale
 $m_{CaFe2O4}^{Fe2O3}$: masse d'hématite participant à la formation des ferrites de calcium
 $m_{poussier\ de\ coke} / m_{mélange}$: ratio de poussier de coke dans le mélange combustible
 $m_{charbon} / m_{mélange}$: ratio du charbon dans le mélange combustible
 $m_{poussières}$: masse des poussières
 m_{gaz}^{CH4} : masse de méthane dans le gaz de cokerie
 m_{gaz}^{C2H4} : masse d'éthylène dans le gaz de cokerie
 m_{gaz}^{C2H6} : masse d'éthane dans le gaz de cokerie
 m_{gaz}^{CO} : masse de monoxyde de carbone dans le gaz de cokerie
 m_{gaz}^{CO2} : masse de dioxyde de carbone dans le gaz de cokerie
 m_{gaz}^{H2} : masse d'hydrogène dans le gaz de cokerie
 m_N^{NH3} : masse d'azote contenue dans l'ammoniac
 m_N^{HCN} : masse d'azote contenue dans l'acide cyanhydrique
 m_{gaz}^{NH3} : masse d'ammoniac dans le gaz de cokerie
 m_{gaz}^{HCN} : masse d'acide cyanhydrique dans le gaz de cokerie
 m_{gaz}^{C6H6} : masse des huiles légères (en équivalent benzène) dans le gaz de cokerie

m_{goudrons} : masse des goudrons
 $m_{\text{charbon}}^{\text{S}}$: masse de soufre contenu dans le charbon
 $m_{\text{gaz}}^{\text{S}}$: masse de soufre contenu dans le gaz
 $m_{\text{goudrons}}^{\text{S}}$: masse de soufre contenu dans les goudrons
 $m_{\text{coke}}^{\text{S}}$: masse de soufre contenu dans le coke
 $m_{\text{gaz}}^{\text{N excès}}$: quantité d'azote supplémentaire dans le gaz de cokerie
 $m_{\text{charbon}}^{\text{N}}$: quantité d'azote apporté par le charbon
 $m_{\text{coke}}^{\text{N}}$: quantité d'azote contenu dans le coke
 $m_{\text{goudrons}}^{\text{N}}$: quantité d'azote contenu dans les goudrons
 $m_{\text{NH}_3}^{\text{N}}$: quantité d'azote contenu dans l'ammoniac
 $m_{\text{HCN}}^{\text{N}}$: quantité d'azote contenu dans l'acide cyanhydrique
 $m_{\text{gaz th.}}^{\text{N}} : m_{\text{charbon}}^{\text{N}} - (m_{\text{coke}}^{\text{N}} + m_{\text{goudrons}}^{\text{N}} + m_{\text{NH}_3}^{\text{N}} + m_{\text{HCN}}^{\text{N}})$
 $m_{\text{gaz mes.}}^{\text{N}}$: quantité d'azote contenu dans le gaz de cokerie (valeur industrielle)
 $m_{\text{equ. O mes.}}^{\text{N}}$: quantité d'azote dans le gaz de cokerie lié à l'oxygène dans le gaz
 $m_{\text{gaz mes.}}^{\text{O}}$: quantité d'oxygène contenu dans le gaz de cokerie (valeur mesurée)
 $m_{\text{comb}}^{\text{N}} : m_{\text{comb}}^{\text{N}} = m_{\text{gaz}}^{\text{N excès}} - m_{\text{equ. O mes.}}^{\text{N}}$
 $m_{\text{equ. comb.}}^{\text{O}}$: quantité d'oxygène lié à la pollution par de l'air parasite au niveau du four
 $m_{\text{comb.}}^{\text{CO}}$: quantité de monoxyde de carbone formé en raison de la pollution de l'air au niveau du four
 $m_{\text{comb.}}^{\text{CO}_2}$: quantité de dioxyde de carbone formé en raison de la pollution de l'air au niveau du four
 $m_{\text{conso}}^{\text{C}}$: quantité de carbone consommé par la combustion
 $m_{\text{air parasite}}^{\text{total}}$: masse d'air parasite pour l'ensemble du système
 $m_{\text{C}}^{\text{réelle}}$: masse de carbone dans le coke qui se forme réellement dans le four
 $m_{\text{S}}^{\text{réelle}}$: masse de soufre dans le coke qui se forme réellement dans le four
 $m_{\text{C}}^{\text{mesures}}$: quantité de carbone mesurée dans le coke (valeur industrielle)
 $m_{\text{S}}^{\text{mesures}}$: quantité de soufre mesurée dans le coke (valeur industrielle)
 m_{carbone} : quantité de carbone
 m_{soufre} : quantité de soufre
 $m_{\text{coke}}^{\text{formé}}$: masse de coke qui se forme réellement dans le four
 $m_{\text{coke}}^{\text{mesures}}$: masse de coke mesurée (valeur industrielles)
 $m_{\text{Fe}}^{\text{cendres}}$: masse de fer apportée par les cendres
 $m_{\text{Fe}}^{\text{fonte solide}}$: masse de fer apportée par la fonte solide
 $m_{\text{matières enfournées}}^{\text{S}}$: masse de soufre apportée par les matières d'enfournement
 $m_{\text{acier}}^{\text{S}}$: masse de soufre imposée dans l'acier
 $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$: masse d'hématite dans le laitier
 m_{FeO} : masse d'oxyde de fer dans le laitier
 $m_{\text{matières enfournées}}^{\text{C}}$: masse de carbone apportée par les matières d'enfournement
 $m_{\text{acier}}^{\text{C}}$: masse de carbone retenue dans la composition de l'acier
 $m_{\text{env. et proj.}}$: masse des envols et des projections
 $m_{\text{poussières}}$: masse des poussières de convertisseur
 m_{volatils} : masse des métaux volatilisés dans les poussières
 $m_{\text{total}}^{\text{O}_2}$: masse totale d'oxygène nécessaire dans le convertisseur
 $m_{\text{poussières}}^{\text{gaz}}$: masse des poussières dans le gaz de convertisseur
 $M_{\text{mol Fe}}$: masse molaire du fer
 $M_{\text{mol Fe}_2\text{O}_3}$: masse molaire de l'hématite
 $M_{\text{mol Fe}_3\text{O}_4}$: masse molaire de la magnétite
ME : méthode basée sur l'élargissement du système
MD : méthode basée sur le découpage du système
MIE : méthode basée sur des indicateurs économiques
MIPHve : méthode basée sur des indicateurs physiques (IF : valeur énergétique)
MIPHm : méthode basée sur des indicateurs physiques (IF : masse)

MJ_e : mégajoule électrique

n : nombre de moles

$$\frac{nO}{nFe} = Y_{\text{zéro}} P$$

N_{combustible} : masse d'azote contenue dans le combustible

Nm³ : normal mètre cube

p : pression

q : pourcentage des projections

Q_{gaz} : débit de gaz

R_{H₂} : Rendement en hydrogène au gueulard

t : tonne

T : température

T_{charge} : température d'enfournement de la charge

TC/S : taux de conversion du soufre

TC^{NH₃, HCN} : taux de conversion de l'azote pour la formation d'ammoniac et d'acide cyanhydrique

T_g : température finale du gaz de convertisseur

T_{op} : temps d'opération

V_a : pouvoir comburivore

V_{air comb.} : volume d'air parasite entrant dans la zone du four

V_{air supplémentaire} : volume d'air supplémentaire

V_{fumées de combustion} : volume des fumées de combustion

V_{fumées} : volume des fumées

V_{f sec} : pouvoir fumigène sur sec

V^{mixte}_{oxygène} : volume d'oxygène contenu dans le combustible

Y_{zero} P : degré d'oxydation de la charge

Z_{RMEE} : seuil de coupure pour la méthode "Relative Mass-Energy-Economic"

w_{Fe₂O₃} : concentration massique en Fe₂O₃ dans la charge minérale

w_{Fe₃O₄} : concentration massique en Fe₃O₄ dans la charge minérale

α : coefficient stœchiométrique d'une réaction

β : titre volumique de O₂ dans les fumées sèches

λ : titre volumique de N₂ dans les fumées sèches

χ² : loi statistique

ε : titre volumique de CO₂ dans les fumées sèches

φ : titre volumique de CO dans les fumées sèches

ω : défaut d'idéalité

η_{total centrale} : rendement total de la centrale électrique

€ : euro

% Fe^{fonte} : teneur massique en fer dans la fonte

% Fe₂O₃ : teneur en hématite de l'aggloméré

% Fe₃O₄ : teneur en magnétite de l'aggloméré

%_{massique} : pourcentage massique

%O₂ : teneur volumique en oxygène

%S_{coke} : titre massique en soufre dans le coke

%S_{charbon} : titre massique en soufre dans le charbon sur sec

%_{vol. sec} : pourcentage volumique sur sec

K : degré Kelvin

°C : degré Celsius

LISTE DES FIGURES

Figure I- 1: Cycle de vie d'un produit.....	16
Figure I- 2 : Utilisations possibles de l'ACV	17
Figure I- 3 : Frontières du système de production d'acier retenu pour l'étude	23
Figure I- 4 : Exemple d'un système de coproduction.....	24
Figure I- 5 : Exemple d'un système de cotraitement.....	25
Figure I- 6 : Application de la méthode par découpage du système.....	25
Figure I- 7 : Application de la méthode par élargissement du système. Cas 1	26
Figure I- 8 : Application de la méthode par élargissement du système. Cas 2	26
Figure I- 9 : Exemple d'un système multifonction.....	28
Figure I- 10 : Recyclage en boucle ouverte d'un système multiproduit.....	29
Figure I- 11 : Principales opérations intervenant lors de la cokéfaction	31
Figure I- 12 : Comparaison des résultats pour les méthodes d'allocation analysées.....	35
Figure I- 13 : Comparaison de la charge totale attribuée au sous système "cokerie" en fonction des méthodes utilisées.....	35
Figure I- 14 : Couplage méthodologique : rôle du logiciel Aspen Plus	37
Figure II- 1 : Représentation schématique d'une usine d'agglomération.....	41
Figure II- 2 : Schéma du modèle mis en œuvre pour l'étape d'allumage.....	45
Figure II- 3 : Evolution du front de flamme sur la chaîne.....	46
Figure II- 4 : Représentation simplifiée de la décomposition thermique de l'azote combustible	49
Figure II- 5 : Relation entre les rejets de NO et la teneur en azote du combustible	50
Figure II- 6 : Rejets de COV totaux et de CH ₄ en fonction du taux de matières volatiles du combustible	51
Figure II- 7 : Répartition des entrées de plomb, cadmium et mercure pour une chaîne industrielle.....	52
Figure II- 8 : Répartition des sorties de plomb, cadmium et mercure pour une chaîne industrielle.....	53
Figure II- 9 : Comportement du cuivre pendant l'agglomération	54
Figure II- 10 : Corrélation entre la concentration en poussières et la température moyenne des fumées dans les gaines	55
Figure II- 11 : Etude de la température des fumées.....	56
Figure II- 12 : Calcul de l'air supplémentaire sur la chaîne d'agglomération.....	57
Figure II- 13 : Principe de fonctionnement de l'installation NID	59
Figure II- 14 : Synthèse des entrées et sorties du sous-système "Agglomération"	60
Figure III- 1 : Schéma d'une usine de cokéfaction.....	68
Figure III- 2 : Préchauffage du gaz de haut fourneau et de l'air dans le régénérateur	73
Figure III- 3 : Vue schématique du modèle.....	75
Figure III- 4 : Corrélations entre la composition du gaz de pyrolyse et le taux de matières volatiles sur sec (expériences en four)	76
Figure III- 5 : Corrélation entre le pourcentage massique d'azote du charbon participant à la formation de NH ₃ et HCN et le TMV sur sec hors cendres	78
Figure III- 6 : Corrélation entre la masse des huiles légères et le taux de matières volatiles	80
Figure III- 7 : Corrélation entre la masse des goudrons et le TMV du charbon enfourné.....	81
Figure III- 8 : Corrélation entre la masse d'azote dans le coke en fin de pyrolyse et la masse d'azote dans le charbon	82
Figure III- 9 : Vue schématique de la modélisation de l'installation d'extinction	83
Figure III- 10 : Schéma simplifié de l'installation de traitement du gaz de cokerie	84
Figure III- 11 : Schéma de modélisation de l'installation de traitement du gaz de cokerie	84
Figure III- 12 : Vue schématique des données imposées et des résultats du modèle de la cokerie.....	85
Figure III- 13 : Pertes de matière au niveau du coke.....	92

Figure IV- 1 : Vue schématique du haut fourneau	97
Figure IV- 2 : Principe de la réaction au cœur du haut-fourneau	98
Figure IV- 3: Description schématique du haut fourneau	99
Figure IV- 4 : Représentation de la zone de préparation par un réacteur à contre-courant	99
Figure IV- 5 : Courbes d'échauffement de la charge (1) et des gaz (2)	100
Figure IV- 6 : Représentation de la zone d'élaboration par un réacteur à contre-courant.....	101
Figure IV- 7 : Schéma du modèle mis en œuvre pour le sous-système "cowpers"	106
Figure IV- 8 : Synthèse des entrées et sorties du modèle	107
Figure V- 1 : Schéma d'un convertisseur à oxygène.....	110
Figure V- 2 : Evolution schématique de la teneur en fer dans le laitier pendant l'affinage	114
Figure V- 3 : Evolution des teneurs en carbone et en phosphore pendant l'affinage du bain métallique.....	114
Figure V- 4 : Différentes contributions (exprimées en pourcentages massiques) à la formation des poussières de convertisseur	117
Figure V- 5 : Répartition du zinc entre les différents types de poussières pour l'usine de Dunkerque.....	118
Figure V- 6 : Synthèse des entrées et sorties du modèle de convertisseur	120
Figure V- 7 : Vue générale d'un train continu à chaud	126
Figure VI- 1 : Analyse comparative des résultats pour la composition de l'aggloméré.....	132
Figure VI- 2 : Composition du gaz de haut fourneau	137
Figure VI- 3 : Composition du laitier de haut fourneau	137
Figure VI- 4 : Analyse comparative des résultats pour la composition du gaz de convertisseur	140
Figure VI- 5 : Représentation schématique dans GaBi 4 de la filière classique de production d'acier.....	142
Figure VI- 6 : Comparaison des émissions de CO ₂ pour la filière classique de production d'acier hors production interne d'énergie électrique.....	143
Figure VI- 7 : Consommation d'énergie électrique pour l'usine intégrée classique de production d'acier.....	144
Figure VI- 8 : Excès de gaz sidérurgiques calculé avec GaBi 4.....	145
Figure VI- 9 : Production d'énergie électrique à partir des gaz sidérurgiques en excès	146
Figure VI- 10 : Emissions de CO ₂ liées à la production d'énergie électrique à partir des gaz sidérurgiques.....	146
Figure A-I- 1 : Frontières du système pour la production d'acier (USIC)	161
Figure A-II- 1 : Relation entre les rejets de NO et la teneur en azote du combustible (résultats en cours de validation).....	168
Figure A-II- 2 : Rejets de COV totaux en fonction du taux de matières volatiles du combustible	168
Figure A-II- 3 : "Flowsheet" ASPEN pour la modélisation de l'usine d'agglomération	169
Figure A-III- 1 : Corrélation entre les masses de coke, de goudrons, de gaz et le TMV (sur sec) pour les essais en four industriel	170
Figure A-III- 2 : Corrélation entre les masses de coke, de goudrons, de gaz et le TMV (sur sec) pour les essais en cornue Jenkner.....	170
Figure A-III- 3 : Corrélation entre la masse d'huiles légères et le taux de matières volatiles du charbon pour les essais industriels et en cornue Jenkner.....	171
Figure A-III- 4 : Comparaison entre les résultats des corrélations et les données industrielles pour traduire la dépendance du % massique de soufre dans le coke en fonction du % massique de soufre dans le charbon	172
Figure A-III- 5 : "Flowsheet" ASPEN pour la modélisation de la cokerie	178
Figure A-IV- 1 : "Flowsheet" ASPEN pour la modélisation du haut fourneau.....	180
Figure A-V- 1 : "Flowsheet" ASPEN pour la modélisation du convertisseur.....	182
Figure A-V- 2 : "Flowsheet" ASPEN pour la modélisation du laminoir à chaud	183

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I- 1 : Durées de vie des principales unités de la filière classique.....	19
Tableau I- 2 : Présentation des valeurs relatives (par rapport à l'UF) en masse, en énergie et économique de chaque entrant de la production d'acier.....	22
Tableau I- 3 : Calcul du facteur d'allocation «économique» pour un système de coproduction.....	28
Tableau I- 4 : Procédure d'allocation entre les flux du système multifonction	29
Tableau I- 5 : Résultats de la méthode par élargissement du système.....	32
Tableau I- 6 : Calcul du facteur d'allocation pour le sous-système "cokerie" par la méthode basée sur des indicateurs économiques.....	33
Tableau I- 7 : Procédure d'allocation entre les flux du sous-système "cokerie" par la méthode basée sur des indicateurs économiques.....	34
Tableau I- 8 : Calcul du facteur d'allocation en fonction d'indicateurs physiques	34
Tableau I- 9 : Procédure d'allocation entre les flux du sous-système "cokerie" par la méthode basée sur des indicateurs physiques.....	34
Tableau II- 1 : Caractérisation des fumées de cuisson d'une chaîne d'agglomération.....	42
Tableau II- 2 : Emissions de poussières par un parc d'homogénéisation	45
Tableau II- 3 : Processus physico-chimiques intervenant sur la chaîne d'agglomération	46
Tableau II- 4 : Teneur en métaux lourds du minerai de fer	52
Tableau II- 5 : Répartition du chlore total entre les différents produits de l'agglomération	54
Tableau II- 6 : Grandeurs utilisées pour calculer le refroidissement de l'aggloméré.....	58
Tableau II- 7 : Données industrielles pour la chaîne d'agglomération de l'usine de Sollac-Fos.....	60
Tableau II- 8 : Analyse comparative des résultats pour les fumées d'agglomération (composants principaux).....	62
Tableau II- 9 : Analyse comparative des résultats pour les fumées d'agglomération (composants secondaires)	62
Tableau II- 10 : Additifs et déchets spécifiques aux installations de traitement des fumées (fumées d'agglomération et fumées de refroidissement).....	63
Tableau II- 11 : Analyse comparative des résultats pour l'aggloméré	63
Tableau II- 12 : Comparaison des flux énergétiques mis en œuvre lors de l'opération d'agglomération.....	64
Tableau II- 13 : Comparaison entre les résultats du modèle développé et ceux du modèle d'E. Hess.....	66
Tableau II- 14 : Inventaire final des émissions liées à l'agglomération établi à partir des résultats du modèle et des données du tableau A-II-1, Annexe II.....	67
Tableau III- 1 : Principales étapes du processus de cokéfaction.....	69
Tableau III- 2 : Valeurs limites des rejets recommandées pour une unité de cokéfaction.....	71
Tableau III- 3 : Mesures des émissions diffuses liées aux différentes opérations de cokéfaction.....	72
Tableau III- 4 : Caractéristiques de la combustion à la cokerie.....	73
Tableau III- 5 : Distribution de la masse d'azote totale entre les différents composés de l'azote dans le gaz.....	77
Tableau III- 6 : Composition élémentaire moyenne des goudrons	81
Tableau III- 7 : Paramètres caractéristiques de l'extinction du coke par aspersion.....	83
Tableau III- 8 : Bilan thermique de la cokerie de Seraing.....	86
Tableau III- 9 : Présentation des résultats du modèle pour les fumées issues du chauffage du four à coke	87
Tableau III- 10 : Résultats du modèle.....	87
Tableau III- 11 : Analyse comparative des compositions du gaz calculée et mesurée pour le mélange de charbons du mois de juillet 2004.....	88
Tableau III- 12 : Analyse comparative des masses calculées et mesurées de coke, de goudrons et d'eau de carbonisation	89
Tableau III- 13 : Analyse comparative des bilans énergétiques calculé et mesuré.....	89
Tableau III- 14 : Bilan massique en azote pour l'ensemble du système.....	90

Tableau III- 15 : Calcul des quantités de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone formés, ainsi que de carbone consommé liées à la consommation d'oxygène parasite.....	92
Tableau III- 16 : Inventaire final des émissions liées à la cokerie calculées par le modèle ou provenant de la bibliographie	94
Tableau IV- 1 : Données industrielles pour le haut fourneau de l'usine de Sollac-Fos.....	104
Tableau IV- 2 : Composition de la fonte à la sortie du haut fourneau	105
Tableau IV- 3 : Analyse comparative des résultats	108
Tableau V- 1 : Consommation moyenne annuelle pour l'usine de Sollac-Fos.....	111
Tableau V- 2 : "Flux" de matières d'un convertisseur pour deux cas d'enfournement	112
Tableau V- 3 : Bilans thermiques pour un convertisseur soufflé par le haut.....	112
Tableau V- 4 : Composition de l'acier liquide à la sortie du convertisseur.....	115
Tableau V- 5 : Flux de matière de la coulée n° 27815 de Sollac-Fos.....	120
Tableau V- 6 : Analyse comparative des résultats du modèle de convertisseur et des valeurs de référence.....	121
Tableau V- 7 : Bilan énergétique calculé pour la coulée n° 27815 de Sollac Fos	122
Tableau V- 8 : Bilan en fer pour le convertisseur : valeurs expérimentales et valeurs calculées	122
Tableau V- 9 : Bilan en soufre pour le convertisseur : valeurs expérimentales et valeurs calculées	123
Tableau V- 10 : Composition chimique des poussières de convertisseur.....	123
Tableau V- 11 : Données d'entrée pour la validation du modèle	124
Tableau V- 12 : Analyse comparative des résultats pour la validation du modèle de convertisseur	125
Tableau V- 13 : Résultats du modèle pour le "laminage à chaud"	128
Tableau VI- 1 : Données d'entrée pour le modèle d'agglomération	130
Tableau VI- 2 : Résultats du modèle "agglomération"	131
Tableau VI- 3 : Composition finale des fumées d'agglomération.....	132
Tableau VI- 4 : Données d'entrée disponibles pour le modèle de la cokerie	133
Tableau VI- 5 : Principales caractéristiques du mélange de charbons Polonais T34 (50%) et MOS 3 (50%).....	133
Tableau VI- 6 : Analyse comparative entre les produits de cokéfaction calculés par le modèle et les données du SP9.....	134
Tableau VI- 7 : Comparaison de la composition finale du gaz de cokerie calculée avec celle proposée par le SP9	134
Tableau VI- 8 : Emissions totales calculées pour la cokerie	135
Tableau VI- 9 : Données d'entrée pour le modèle de haut fourneau	135
Tableau VI- 10 : Résultats du modèle de haut fourneau relatifs aux flux de matière sortants	136
Tableau VI- 11 : Résultats du modèle de haut fourneau relatifs aux émissions	138
Tableau VI- 12 : Données d'entrée pour le modèle de convertisseur.....	138
Tableau VI- 13 : Analyse comparative des résultats pour le modèle de convertisseur.....	139
Tableau VI- 14 : Emissions totales calculées par le modèle de convertisseur.....	139
Tableau VI- 15 : Composition du laitier de convertisseur calculée.....	140
Tableau VI- 16 : Analyse comparative des résultats pour le modèle de laminoir à chaud.....	141
Tableau VI- 17 : Flux massiques des produits participant à la production d'une tonne de bobines laminées à chaud.....	143
Tableau VI- 18 : Production et consommation interne des gaz sidérurgiques.....	144
Tableau VI- 19 : Calcul des émissions totales de CO ₂ en prenant en compte les besoins en énergie électrique de l'usine (assuré par une partie des gaz sidérurgiques en excès)	147
Tableau VI- 20 : Estimation de l'excès d'énergie électrique disponible	147
Tableau VI- 21 : Estimation des émissions de CO ₂ pour la filière élargie en prenant en compte la consommation d'énergie électrique des ateliers annexes	147
Tableau A-I- 1 : Flux de coproduits spécifiques aux sous-systèmes caractéristiques de l'USIC	162
Tableau A-I- 2 : Facteurs d'émission de CO ₂ en fonction du type de produit.....	162
Tableau A-II- 1 : Inventaire des émissions pour l'usine d'agglomération (1).....	163
Tableau A-II- 2 : Caractéristiques et compositions des différents composants intervenant sur une chaîne d'agglomération.....	165
Tableau A-II- 3 : Composition des produits de recyclage, des boues et des poussières.....	166
Tableau A-II- 4 : Résultats détaillés du modèle pour les données d'entrée.....	167

Tableau A-II- 5 : Compositions des différents composants pour la validation du modèle.....	168
Tableau A-III- 1 : Composition élémentaire des différents mélanges de charbons (chargement des mois de juillet à novembre 2004 pour la cokerie de Seraing)	171
Tableau A-III- 2 : Comparaison des résultats du modèle avec les données industrielles (mélanges de charbons pour les mois d'août et septembre 2004)	173
Tableau A-III- 3 : Comparaison des résultats du modèle avec les données industrielles (mélanges de charbons pour les mois d'octobre et novembre 2004).....	174
Tableau A-III- 4 : Inventaire des émissions pour la cokerie (1)	175
Tableau A-IV- 1 : Composition chimique élémentaire des différents produits entrants et sortants du haut fourneau.....	179
Tableau A-V- 1 : Composition chimique élémentaire des différents produits entrants et sortants du convertisseur.....	181
Tableau A-V- 2 : Composition élémentaire des différents produits entrants et sortants du convertisseur pour la coulée Fos_2, 22/1/2004	181
Tableau A-VI- 1 : Composition des battitures.....	184
Tableau A-VI- 2 : Composition des poussières de haut fourneau	184
Tableau A-VI- 3 : Composition élémentaire des cendres des charbons Polonais T34 et MOS 3.....	184
Tableau A-VI- 4 : Composition élémentaire de l'aggloméré calculée par le modèle "agglomération"	184
Tableau A-VI- 5 : Compositions de laitiers de convertisseur.....	185

INTRODUCTION

A une époque où on ne fait plus la différence entre envie et besoin, le concept de développement durable commence à devenir un élément fort dans la politique décisionnelle des pays industrialisés. Un développement durable de la société est un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures. Malheureusement, aujourd'hui, les projets des entreprises visant la protection de l'environnement restent dans leur majorité des déclarations d'intention. Les décisions managériales sont en effet, dans la plupart des cas, principalement influencées par des facteurs économiques.

Toutefois, ces dernières années, sur la scène internationale, sont lancés des accords traduisant l'expression de volontés concordantes de plusieurs gouvernements pour l'amélioration des performances environnementales de leurs pays. C'est ainsi que le protocole de Kyoto incite à la mise en œuvre d'ambitieux projets de réduction des émissions de gaz à effet de serre, considérées comme responsables du réchauffement climatique.

L'industrie sidérurgique est un important émetteur de dioxyde de carbone (5% des émissions totales). La filière classique de production d'acier génère en effet aujourd'hui approximativement deux tonnes de dioxyde de carbone par tonne d'acier produit. Les contraintes économiques et les exigences environnementales croissantes conduisent la sidérurgie à envisager des politiques innovantes pour réduire ces rejets, pour développer des techniques de recyclage et de valorisation, pour adapter et optimiser les procédés d'élaboration de l'acier.

Il apparaît maintenant évident que les méthodes actuelles de production d'acier devront être profondément remaniées et que de nouvelles technologies devront être étudiées et validées pour pouvoir, à moyen terme, être mises en œuvre à grande échelle. Ce sont les objectifs du projet européen ULCOS (Ultra Low CO₂ Steelmaking) qui vise à trouver des procédés innovants pour réduire de 50% les émissions de CO₂, par rapport à la filière "haut fourneau". D'ici cinq ans, le projet prévoit de proposer un concept de filière de production, partant toujours du minerai de fer mais émettant deux fois moins de CO₂ à la tonne de fonte, et dont on aura vérifié la faisabilité en termes de technologie, de projections économiques et d'acceptabilité sociale. Des technologies de capture et de stockage du CO₂ peuvent ainsi être considérées. D'autres technologies de rupture radicale sont également étudiées. Elles comprennent l'électrolyse, l'utilisation d'hydrogène, l'utilisation de carbone et de gaz naturel avec capture et séquestration du CO₂ dans un réacteur distinct du haut fourneau, l'utilisation de la biomasse.

L'évaluation des impacts environnementaux des procédés sidérurgiques de la filière classique selon une approche globale de type "analyse du cycle de vie" permet déjà d'améliorer significativement leur efficacité environnementale et leur productivité. Cette évaluation est recommandée afin de disposer d'une base de données de référence avant la mise en place de programmes de recherche "lourds" sur de nouveaux procédés et surtout avant le développement de nouvelles unités de production. L'Analyse du Cycle de Vie (ACV) est reconnue comme l'approche la plus holistique d'évaluation environnementale des systèmes industriels. Malgré la normalisation internationale de cette méthodologie (ISO 14040 ~ 14043), il reste encore des situations pour lesquelles les résultats d'une étude d'ACV engendrent des commentaires contradictoires et mettant en cause leur crédibilité. Il est généralement reconnu que, pour assurer la qualité des résultats de l'ACV, une des conditions à remplir est d'assurer une bonne qualité des données de l'inventaire du cycle de vie.

Notre travail de recherche s'inscrit dans une démarche d'évaluation environnementale de la filière classique de production d'acier par la méthode d'Analyse du Cycle de Vie. L'objectif principal de cette thèse est de proposer et développer un couplage méthodologique entre la méthode d'ACV et un logiciel de type flowsheeting en vue d'améliorer la qualité des données de l'inventaire du cycle de vie. Ainsi, l'inventaire est réalisé à partir d'un modèle physico-chimique simplifié développé pour le système défini avec l'outil informatique sélectionné (Aspen Plus dans le cas présent).

L'étude que nous avons menée au LSG2M (Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie) en collaboration avec Arcelor Research (groupe Arcelor) fait partie du groupe de travail SP9 WP2 "Life Cycle Assessment" du projet ULCOS.

L'attente principale de nos partenaires industriels, à travers cette étude, est de disposer d'un modèle physico-chimique pour la filière classique de production d'acier, qui prenne en compte les flux de matières et d'énergie, ainsi que les concepts de l'ACV. Cet outil doit être modulaire, afin de permettre de changer facilement la configuration de l'usine c'est-à-dire les chemins suivis par les matières, ainsi que les ateliers qui composent l'usine. Le modèle doit pouvoir déterminer rapidement et avec une bonne précision, les effets de tel ou tel choix technique sur la productivité, les coûts, et sur l'impact environnemental. Le choix technique en question peut être par exemple le recyclage d'un co-produit à l'intérieur de l'usine, ou bien le changement du point de fonctionnement d'un atelier, ou encore l'insertion d'un nouvel atelier dans l'usine, etc.

Le premier chapitre de ce mémoire est une introduction à la méthodologie de l'ACV. Nous présenterons les étapes de l'ACV, les objectifs fixés, ainsi que les frontières du système sidérurgique. Nous insisterons particulièrement sur les problèmes méthodologiques de l'ACV, notamment sur les problèmes d'allocation en proposant les solutions les mieux adaptées pour les sous-systèmes analysés. Une présentation du couplage méthodologique développé pour l'amélioration de la qualité des données de l'inventaire, ainsi que des avantages apportés par cette stratégie sera également faite.

Les chapitres II à V sont consacrés à la description des modèles physico-chimiques simplifiés développés pour chaque sous-système d'une usine sidérurgique intégrée classique, c'est-à-dire : l'agglomération (chapitre II), la cokerie (chapitre III), le haut fourneau (chapitre IV), le convertisseur et le laminoir à chaud (chapitre V). Ces modèles permettent la réalisation des bilans de matière et d'énergie pour chaque sous-système modélisé ainsi que le calcul des émissions générées par les processus correspondants.

Dans le chapitre VI, nous testons nos modèles en réalisant des simulations utilisant comme données d'entrée des valeurs provenant d'une base de données "de référence" développée dans le cadre du projet ULCOS. Une analyse comparative des résultats issus de ces simulations avec ceux obtenus en réalisant des simulations avec des données d'entrée provenant des sites industriels a été également faite. Cette comparaison confirme la robustesse du modèle et accorde une bonne crédibilité à la stratégie de couplage méthodologique proposée.

CHAPITRE I

METHODOLOGIE DE L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE

Ce premier chapitre est consacré à une étude bibliographique concernant le cadre méthodologique de notre travail. Nous présenterons tout d'abord les étapes de la méthode d'Analyse du Cycle de Vie ainsi que les outils informatiques utilisés.

Selon **la définition** de la norme **ISO 14040** (ISO-14040, 1997), l'Analyse de Cycle de Vie est un outil d'évaluation des impacts sur l'environnement d'un système comprenant l'ensemble des activités associées à un produit ou à un service, depuis l'extraction des matières premières jusqu'à l'élimination des déchets. La schématisation du cycle de vie d'un produit est présentée sur la figure I-1 :

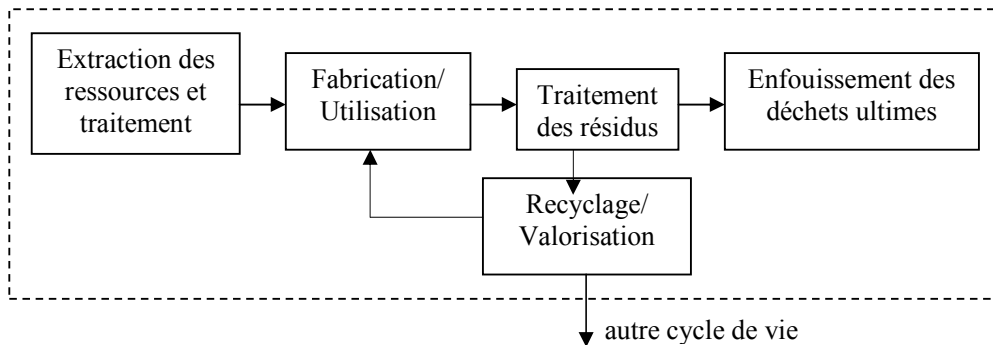


Figure I- 1: Cycle de vie d'un produit

Le cycle de vie comprend l'extraction des matières premières nécessaires à la fabrication du produit, sa fabrication proprement dite, son utilisation, puis son traitement après usage incluant le recyclage et/ou la valorisation et l'enfouissement des déchets ultimes. Le recyclage et/ou la valorisation peuvent avoir lieu au sein du même cycle de vie (boucle fermée) ou au sein d'un autre cycle de vie (boucle ouverte).

L'ACV se compose de quatre phases :

- Définition des objectifs et du champ de l'étude,
- Inventaire (bilans matière - énergie),
- Evaluation des impacts,
- Interprétation des résultats.

Au cours des paragraphes suivants, nous allons reprendre brièvement les quatre phases de la méthode ACV en présentant à chaque fois ce que préconise la norme et ce que font généralement les praticiens.

I.1 Définition des objectifs et du champ de l'étude

Cette phase initiale de l'ACV est d'une importance cruciale car elle garantit la qualité et la validité du résultat d'une ACV.

La définition des objectifs de l'étude doit indiquer sans ambiguïté l'application envisagée, les raisons conduisant à réaliser l'étude et le public concerné (ISO-14040, 1997). Selon l'utilisation de l'ACV nous pouvons distinguer les objectifs suivants (figure I-2) (Suh, 2002) :

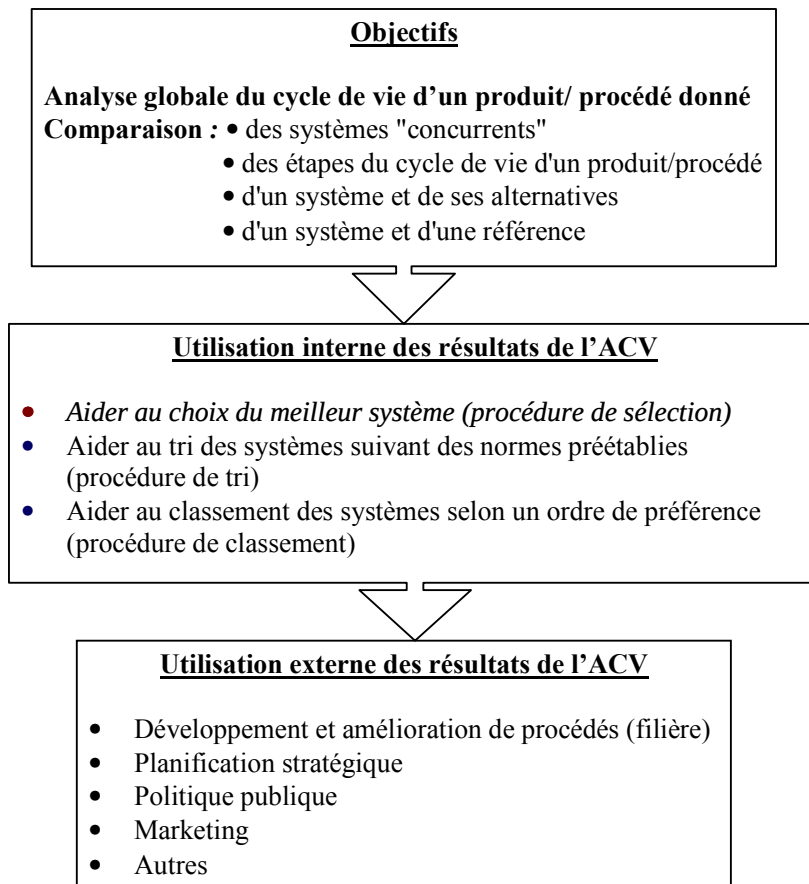


Figure I- 2 : Utilisations possibles de l'ACV (Suh, 2002)

G. Rebitzer et coll. (Rebitzer, 2004) suggèrent deux catégories d'objectifs distincts pour l'ACV :

- Décrire un système de production et sa charge environnementale*,
- Décrire comment la charge environnementale d'un système est changée par les actions à l'intérieur du système.

Les résultats de l'ACV peuvent être utilisés par le secteur industriel, le secteur public et par les consommateurs. Selon le cas, l'ACV peut avoir diverses finalités : l'amélioration d'un procédé, la mise en place d'une réglementation ou d'une politique environnementale, et la sensibilisation du consommateur.

Dans la présente étude, nous nous intéressons plus particulièrement à l'utilisation de l'ACV au niveau de l'entreprise (en interne) qui est la principale bénéficiaire.

En prenant en compte la diversité des objectifs possibles de l'ACV et la complexité de notre travail, plusieurs objectifs ont été identifiés.

Tout d'abord l'objectif principal est de réaliser ***l'analyse globale du cycle de vie d'une filière de référence "la filière intégrée classique de production d'acier"***. Nous considérons que la filière classique de production est représentée par "l'Usine Sidérurgique Intégrée Classique (USIC)".

L'usine sidérurgique intégrée classique est basée sur la production de fonte à partir de minerais de fer, dans un haut-fourneau et la conversion à l'oxygène de cette fonte en acier.

* La charge environnementale représente la totalité des rejets (gazeux, solides et liquides) dans l'environnement d'un système analysé.

Dans le cadre de l'usine sidérurgique intégrée notre intérêt porte également sur la **comparaison du système de référence et de ses alternatives**. L'étude réalisée sur l'USIC définira la "référence" et le système alternatif est la filière de production d'acier par réduction de minerais de fer par de l'hydrogène.

Les autres filières de production d'acier étudiées dans le cadre du projet ULCOS (ULCOS-SP9, 2004) sont : fusion- réduction, réduction directe, électrolyse, réduction par la biomasse, réduction par le plasma. Ces filières alternatives (y compris les alternatives de la filière classique) sont appelées "nouvelles technologies" et elles peuvent être comparées à ce cas de référence, mais ce travail ne fait pas partie de notre objectif.

Le champ d'étude décrit les frontières du système ainsi que les catégories de données à étudier et les hypothèses retenues au cours de l'étude. Les principaux éléments, spécifiés par la norme (ISO-14040, 1997), sont :

- L'unité fonctionnelle,
- Les frontières initiales du système étudié (règles de coupure, domaine de validité spatio-temporelle...),
- Les catégories de données,
- Les exigences portant sur la qualité des données,
- Les hypothèses et les limites,
- La revue critique.

Par ailleurs, l'ACV étant itérative, le champ de l'étude peut être modifié suite à l'acquisition d'informations supplémentaires (évolution des objectifs, nouvelles données disponibles, nouveaux acteurs impliqués).

1.1.1 L'unité fonctionnelle

Le champ d'une analyse de cycle de vie doit clairement spécifier les fonctions du système étudié. L'unité fonctionnelle (UF) est une mesure de la performance de "sortants fonctionnels" du système de fabrication de produits (ISO-14040, 1997).

La première raison d'être d'une unité fonctionnelle est de fournir une référence à laquelle les entrants et les sortants sont liés. Cette référence est nécessaire pour permettre la comparaison des résultats des analyses de cycle de vie. L'unité fonctionnelle est ainsi la référence à laquelle sont rapportées les quantités mentionnées dans l'inventaire (deuxième étape de l'ACV) et elle doit être définie et mesurable. Une UF appropriée, conformément à l'objectif et au champ de l'étude est construite à partir de l'évaluation des fonctions remplies par le(s) système(s). Ainsi, les systèmes étudiés sont analysés et comparés sur la base de l'UF, cette dernière permettant d'assurer la validité de la comparaison de systèmes différents.

Selon P. Rousseaux (Rousseaux, 1993), l'unité fonctionnelle comporte au moins trois unités : **l'unité de produit, l'unité de service et l'unité de temps**.

Par exemple, l'unité fonctionnelle d'un système de peinture (unité de service) peut être définie comme l'unité de surface protégée (unité de produit) pendant une période de temps spécifiée (unité de temps).

Dans la mesure où l'étude concerne l'ACV du produit acier, l'unité de service est l'usine sidérurgique intégrée classique. L'unité de produit est **une tonne de bobines laminées à chaud** qui est considérée comme le produit final de la filière classique de production d'acier.

Selon l'unité de temps choisie, deux unités fonctionnelles possibles de la filière de production d'acier sont envisageables.

Une première unité fonctionnelle susceptible d'être retenue peut être : une tonne de bobines laminées à chaud, produite dans une usine sidérurgique intégrée classique et utilisée pendant le cycle de vie du produit.

L'acier est considéré comme matière première pour la fabrication des autres produits. Ainsi, le cycle de vie de l'acier est fortement dépendant du cycle de vie du produit final. Il est toutefois difficile, bien que possible, d'estimer une valeur moyenne pour la durée de la phase d'utilisation des produits. Cette valeur dépend en effet de la nature du produit. La durée d'utilisation de l'acier dans le secteur du

bâtiment est nettement supérieure à la durée d'utilisation d'un produit électroménager, par exemple. Par suite, la durée de vie du produit "acier" n'est pas facile à établir.

Si l'intérêt porte sur la réalisation d'une ACV de procédé, l'unité fonctionnelle est une tonne de bobines laminées à chaud produite dans une usine sidérurgique intégrée classique prenant en compte le cycle de vie de l'usine. Dans ce cas l'unité de service devient "la production d'une tonne d'acier dans une usine sidérurgique intégrée classique".

Selon l'étude de B. Daniëls (Daniëls, 2002) , il est possible d'établir une durée de vie moyenne pour une usine sidérurgique intégrée classique. Des ordres de grandeur des durées de vie atteintes par les principales unités de la filière classique sont donnés dans le tableau I-1.

Unité de production	Durée de vie
Cokerie	40 ans
Agglomération	30 ans
Haut Fourneau	20 – 40 ans
Convertisseur	20 ans
Coulée continue	20 ans
Laminage à chaud	20 ans
Durée de vie moyenne	28 ans

Tableau I- 1 : Durées de vie des principales unités de la filière classique (Daniëls, 2002)

Selon ce tableau, nous pouvons approximer la durée de vie moyenne de la filière classique de production d'acier à 27 ans. Dans ce cas, les impacts environnementaux liés à la fabrication des installations et à la construction des bâtiments seront distribués sur une période de 27 ans.

L'unité de temps de l'UF a donc de l'importance si les frontières du système prennent en compte la phase de construction, de maintenance et de démantèlement. Dans la pratique, beaucoup d'études d'ACV ne retiennent pas ces étapes pour des durées de vie des systèmes supérieures à 20 années.

Compte tenu de cette observation, nous retiendrons, pour la suite de l'étude, l'unité fonctionnelle suivante : **une tonne de bobines laminées à chaud produite dans une usine sidérurgique intégrée classique**.

I.1.2 Définition des frontières du système

Une fois que les objectifs généraux et le but de l'ACV sont identifiés, les frontières du système doivent être fixées. Elles définissent les processus élémentaires qui seront pris en compte dans l'étude. Idéalement, il convient d'analyser le système de sorte que les entrants et les sortants à ses frontières soient des flux élémentaires. Par définition "le système analysé" doit comprendre toutes les activités humaines qui font partie du cycle de vie du produit, du procédé ou de l'activité étudiée. Les flux entrants du système sont des ressources naturelles, notamment des ressources énergétiques. Les flux sortants du système sont les produits, les coproduits et les rejets dans l'environnement (air, sol, eau) (Kusko, 1998).

Les frontières sont illustrées sur un diagramme des flux de matière qui englobe l'acquisition des matières premières, la fabrication des matériaux intermédiaires, la fabrication du produit fini, son utilisation et son élimination finale ainsi que la production de sous-produits et de déchets. Dans la phase d'élimination, le recyclage et la valorisation des déchets sont également intégrés à l'analyse.

Sur la figure A-I-1, Annexe I nous présentons les frontières élargies du système analysé (USIC). Bien qu'il ait été dit précédemment que toutes les activités humaines contribuant au cycle de vie du produit devaient être incluses dans l'étude d'ACV, il apparaît clairement que les frontières d'un système doivent être finies. Des décisions doivent donc être prises concernant les processus élémentaires à analyser et le niveau de détail auquel ces processus élémentaires sont étudiés. Il convient de comprendre et de décrire clairement les règles de décision utilisées pour faciliter la sélection des entrants et des sortants (ISO-14041, 1998).

Selon H. Kusko et coll. (Kusko, 1998) des calculs préliminaires dans le cas de produits industriels ont indiqué que les consommations et les rejets liés à la fabrication des équipements de production et des bâtiments n'affectent généralement pas les résultats de l'ACV. La fabrication des équipements de production et la construction des bâtiments peuvent donc être exclues du système étudié. La phase de démantèlement de l'usine en fin de vie peut être négligée car la durée de vie des structures est normalement supérieure à 20 ans et, de plus, les structures sont souvent valorisées.

Compte tenu de nos objectifs, l'étude porte sur l'ACV de la filière classique de production d'acier et, par suite, la phase d'utilisation du produit "acier" ne sera pas prise en compte dans les frontières du système.

a) Méthodes de définition des frontières d'un système

L'étude bibliographique réalisée dans le but d'identifier les méthodes permettant de définir les frontières d'un système, nous a permis de recommander une méthode applicable à la production d'acier.

Les critères utilisés dans l'ACV pour nous aider à décider quelles sont les entrées du système qui doivent être prises en considération sont : **la masse, l'énergie et la pertinence environnementale** (c'est-à-dire l'importance relative de l'impact environnemental du flux) (ISO-14040, 1997).

Plusieurs méthodes existent :

- **La méthode qualitative** propose de prendre en considération seulement les principaux flux du cycle de vie. Il y a toutefois des cas particuliers où un flux n'est pas significatif dans le processus considéré mais peut avoir des conséquences importantes en termes de performances environnementales. C'est pourquoi l'application de cette méthode doit être faite avec précaution.
- Dans **la méthode quantitative**, les frontières du système sont fixées en tenant compte du pourcentage massique de chaque flux calculé à partir de la masse totale des flux du système. Cette méthode a le désavantage de permettre l'exclusion des flux d'une masse faible mais qui peuvent être importants pour un sous-système défini ou avoir des conséquences environnementales importantes.
- Une troisième méthode utilisée par certains praticiens se base sur **la disponibilité des données**. Cette méthode n'est pas acceptable car elle n'est pas rigoureuse et n'est pas scientifiquement justifiée.
- Selon la norme ISO 14040 (ISO-14040, 1997), le critère de définition "**pertinence environnementale**" n'est pas pratique car il suppose la connaissance des flux sortants de chaque sous-système et leur contribution environnementale avant que les frontières du système soient définies. Les praticiens seraient ainsi obligés de faire l'analyse de l'inventaire avant de décider des frontières du système.
- **Le critère économique** n'est pas mentionné par les normes ISO 14040. D'après M. Raynolds et coll. (Raynolds, 2000), la valeur économique d'un flux est un critère très pratique pour la définition des frontières. Il prend en considération des flux avec un apport massique faible mais qui concentrent dans leurs filières de production un apport d'énergie et des matériaux importants (les métaux nobles par exemple). La valeur économique d'un flux est donc un critère significatif pour la sélection des frontières du système.

Finalement M. Raynolds et coll. (Raynolds, 2000) proposent une méthode qui permet aux praticiens d'établir les frontières du système à partir de trois critères "**massique-énergétique-économique**", méthode basée en quelque sorte sur le couplage des autres méthodes présentées ci-dessus.

Selon la méthode appelée "Relative Mass-Energy-Economic (RMEE) Method", les critères décisionnels sont les valeurs relatives (en masse, en énergie et en valeur économique) des entrants de chaque processus élémentaire par rapport à l'unité fonctionnelle (ou flux de référence). Si les valeurs

relatives sont supérieures à un seuil de coupure Z_{RMEE} ("cut-off ratio"), les entrants sont inclus dans le système et dans le cas contraire ils sont exclus.

Les étapes de la méthode proposée sont les suivantes :

- 1) Définition de l'unité fonctionnelle (et flux de référence),
- 2) Calcul de la masse (m_{UF}), de l'énergie (E_{UF}) et de la valeur économique (Ec_{UF}) totale de l'unité fonctionnelle,
- 3) Définition du seuil de coupure (Z_{RMEE}) par rapport auquel les entrants des processus élémentaires sont inclus ou exclus,
- 4) Quantification de la masse (m_i), de l'énergie (E_i) et de la valeur économique (Ec_i) de chaque entrant du processus le plus proche de l'unité fonctionnelle, dans la chaîne des processus élémentaires,
- 5) Calcul des contributions des entrants par rapport à l'unité fonctionnelle en termes de masse, d'énergie et de valeur économique,
- 6) Sélection des entrants dont la valeur relative en masse, ou en énergie, ou économique, est supérieure au seuil de coupure défini,
- 7) Application des étapes 4 à 6 aux processus amonts les plus proches, correspondants aux entrants que n'ont pas été exclus dans l'étape 6,
- 8) Application des étapes 4 à 7 jusqu'à ce que tous les entrants de la chaîne aient été considérés.

Basé sur l'expérience des praticiens, il n'est pas recommandé d'utiliser des Z_{RMEE} supérieurs à 0,25 à cause de l'incertitude introduite pour l'analyse. La relation entre le Z_{RMEE} et l'intervalle de confiance des résultats liés à la définition des frontières montre que pour un Z_{RMEE} compris entre 0 et 0,3 l'intervalle de confiance est compris entre 100 et 93,4% (Raynolds, 2000).

La méthode RMEE permet de déterminer les frontières du système, de manière quantitative, reproductible et simplifiée. De plus, la méthode RMEE est économique en temps et en recherche de données. Cependant, cette méthode ne prend pas en compte la charge environnementale ce qui fait qu'elle est inappropriée pour l'évaluation des flux à faible valeur massique mais avec une charge environnementale importante.

L'application de cette méthode pour le système de production d'acier soulève une difficulté pour la détermination de la valeur en énergie de l'UF.

Pour remédier à ce problème et bien que ce soit discutable nous proposons d'estimer cette valeur en fonction de la teneur moyenne en carbone des bobines d'acier. Nous avons vérifié que ce choix n'avait aucune conséquence sur les conclusions auxquelles nous aboutissons. Pour ce calcul nous considérons que la valeur moyenne européenne de la teneur en carbone de l'acier est de 0,04% _{massique} (de Lassat, 2005). En tenant compte de l'enthalpie de formation du gaz CO_2 ($T=25^\circ C$, $p=1$ atm.), à partir de la masse de carbone disponible, la valeur en énergie de l'acier est de 13 MJ/UF.

Le paragraphe suivant présente l'application de la méthode RMEE à notre système (USIC).

b) Application de la méthode RMEE à l'USIC

Dans le tableau ci-dessous nous avons calculé les valeurs massique, énergétique et économique de chaque entrant du processus de production d'acier (USIC).

Flux entrants	m_i [kg/UF]	E_i [MJ/UF]	Valeur économique [€/UF]	$m_{ratio} =$ m_i/m_{UF}	$E_{ratio} =$ E_i/E_{UF}	$Ec_{ratio} =$ Ec_i/Ec_{UF}
Charbon à coke	376,5	12135	18,1	0,38	933,46	0,09
Charbon injection	147	4578	6,5	0,15	352,15	0,03
Charbons divers	24	703,2	1,1	0,04	54,09	0,01
Gaz naturel	0,5	14,5	0,04	0,00	1,12	0,00
Minerai de fer	1238,3	0	21,8	1,24	0,00	0,11
Boulettes	132,6	0	4,8	0,13	0,00	0,02
Chaux	40,5	0	0,6	0,04	0,00	0,00
Castine	172,9	0	2,6	0,17	0,00	0,01
Olivine	38,9	0	dm	0,04	0,00	dm
Dolomie	9,7	0	dm	0,01	0,00	dm
Oxygène	133,8	0	6	0,13	0,00	0,03
Azote	0,13	0	0,003	0,00	0,00	0,00
Eau brute	2568,3	0	dm	2,57	0,00	dm
Eau potable	127,5	0	dm	0,13	0,00	dm
Electricité (<i>exprimée en énergie primaire</i>)	0,00	2181,1	8,5	0,00	167,78	0,04
Construction	Dm	dm	13,1	dm	dm	0,06
Maintenance	Dm	dm	dm	dm	dm	dm
UF	1000,00	13	207,1	1	1	1

m_{UF} : masse de l'UF ; E_{UF} : valeur énergétique de l'UF ; Ec_{UF} : valeur économique de l'UF

dm : données manquantes

Tableau I- 2 : Présentation des valeurs relatives (par rapport à l'UF) en masse, en énergie et économique de chaque entrant de la production d'acier (Daniels, 2002) (Sollac-Fos, 1998)

La consommation effective d'électricité est de 763,4 MJ_{électrique}/UF. Nous considérons que cette électricité est produite en interne à partir des gaz sidérurgiques, avec un rendement de 35%. Par conséquent le besoin en énergie primaire pour produire l'électricité nécessaire est de 2181,1 MJ/UF.

Les valeurs économiques pour les matières premières (y compris pour l'UF) sont les prix moyens pour l'Europe de l'ouest issus du projet Eurofer (Daniels, 2002). D'autres données ont été fournies par les prix d'achat de l'usine Sollac-Fos (Sollac-Fos, 1998).

Dans le tableau I-2 nous n'avons présenté que les principaux flux entrants. Au fur à mesure que d'autres informations sur les entrants du système seront disponibles, nous compléterons ce tableau. Les nouveaux entrants, dont la valeur relative massique, énergétique ou économique est supérieure au seuil de coupure $Z_{RMEE} = 0,15$ (choisi arbitrairement) seront ainsi sélectionnés.

Dans le tableau I-2 les flux caractérisés par un seuil de coupure supérieur à Z_{RMEE} sont : le minerai de fer, les charbons (coke, injection et divers), la castine, le gaz naturel, l'eau brute et l'électricité. Ces derniers seront donc analysés lorsqu'ils seront fournis par des systèmes extérieurs. Pour les flux sélectionnés, l'analyse de cycle de vie se déplace ainsi vers les sous-systèmes "amont" du système "USIC". Ces sous-systèmes "amont" sont la production et le transport des matières premières : minerais de fer, charbons, castine, gaz naturel, électricité et eau brute.

Pour l'étape de construction de l'USIC, la valeur économique est inférieure au seuil de coupure. Cette étape est écartée d'autant plus que nous n'avons pas de données. La même observation peut être faite pour l'étape de maintenance.

Commentaire

La méthode RMEE s'avère efficace pour la sélection de flux basée sur les critères massiques, énergétiques et économiques. Elle reste toutefois "impuissante" par rapport à la sélection de flux à faible valeur massique mais ayant un impact important sur l'environnement.

Une amélioration possible de la méthode serait donc d'inclure la "**pertinence environnementale**" dans les critères de sélection des entrants, de la même manière que les critères "massique", "énergétique" et "économique". Mais comme nous l'avons déjà précisé, la prise en compte de la pertinence environnementale suppose la connaissance des flux sortants de chaque sous-système et de leur contribution environnementale avant même que les frontières du système ne soient définies.

C'est pourquoi, il peut être proposé une première étape de sélection des frontières du système sur des critères "massique", "énergétique" et "économique". La réalisation de l'inventaire pour ce système peut permettre ensuite l'identification et la quantification des sortants de charge environnementale importante. Ensuite, dans une deuxième étape de sélection, le critère basé sur la "pertinence environnementale" (PE) pourra ainsi être pris en compte.

La complexité des filières de production et de transport des matières premières, ainsi que de la filière de gestion des déchets et la durée limitée du présent travail, nous ont amené à exclure ces sous-systèmes de la phase actuelle de l'étude. Par suite, notre analyse de cycle de vie se limite à une analyse de type "porte à la porte". Cependant, dans l'analyse du cycle de vie de la filière, nous avons pris en compte le sous-système de production d'électricité en considérant que l'USIC possède une centrale électrique propre, utilisant comme combustibles les gaz sidérurgiques en excès*.

Compte tenu des éléments ci-dessus, nous présentons sur la figure I-3 les frontières du système de production d'une tonne de bobines laminées à chaud (USIC) que nous avons considérées.

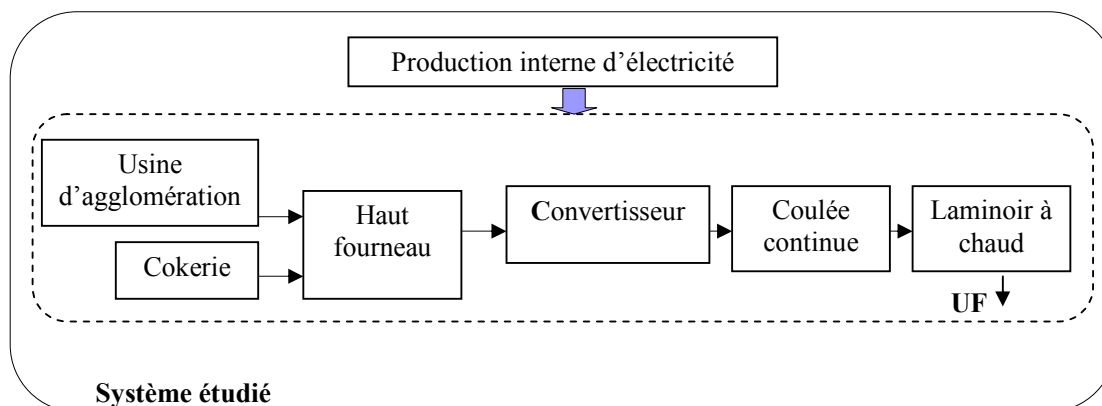


Figure I- 3 : Frontières du système de production d'acier retenu pour l'étude

* On appelle gaz sidérurgiques en excès, les gaz qui restent non consommés, une fois que tous les besoins en énergie thermique de la filière ont été assurés.

I.1.3 Règles d'imputation

L'allocation de la charge environnementale est reconnue comme une des difficultés majeures de la méthodologie ACV. Il s'agit en réalité d'imputer à une fonction appartenant à un système multifonction la charge environnementale ou l'impact généré par cette fonction seule (Tillman, 1994). Selon (ISO-14040, 1997), l'affectation est définie comme l'imputation au système de fabrication de produits étudié de tout ou partie des flux entrant ou sortant d'un processus. Les règles d'imputation (ou d'allocation) ont fait l'objet de nombreux travaux et débats (Tillman, 1994) (Azapagic, 1999) (Ekvall, 2001) (Schneider, 1998).

Pour résoudre ces questions, les normes ISO 14041 proposent comme démarche générale d'éviter au maximum les imputations. Dans le cas où cela n'est pas possible, elles proposent de rechercher des causalités physiques et seulement en dernier recours d'utiliser des règles d'imputation (ISO-14041, 1998). Les normes préconisent aussi de faire une étude de sensibilité sur les règles d'imputation choisies afin de déterminer leur influence sur les résultats finaux.

Les règles d'affectation sont nécessaires pour les systèmes introduisant des produits multiples. Les flux de matière et d'énergie ainsi que les rejets dans l'environnement doivent être affectés aux différents produits selon des règles clairement indiquées. De façon générale, la question qui se pose est comment répartir la charge environnementale totale du système étudié entre les produits et les coproduits (ou les différentes fonctions) de l'étude. Par exemple, comment répartir les émissions liées à un haut fourneau entre le produit (la fonte) et les coproduits (gaz de haut fourneau et laitier) valorisés à l'extérieur du système.

Les problèmes d'allocation se posent au niveau de la réalisation de l'inventaire dans trois situations : **les coproductions, les cotraitements et les revalorisations** (réutilisation et ou recyclage) (Schneider, 1998).

Coproduction

Les questions liées à la coproduction apparaissent lorsqu'un système remplit plusieurs fonctions (système "multiple output") alors qu'une seule est étudiée, autrement dit lorsqu'un système génère plusieurs produits ou services tandis qu'un seul de ses flux sortants contribue à la fonction étudiée (figure I-4). Ce type des problèmes se pose par exemple pour la cokerie où les flux sortants sont : le coke, le gaz de cokerie, les goudrons, le benzol, le sulfate d'ammonium et l'acide sulfurique (optionnel). Pour la fonction étudiée (UF), le gaz de cokerie est utilisé optionnellement ou partiellement dans le même sous-système (chauffage du four à coke) et dans d'autres sous-systèmes, le haut fourneau par exemple. Les goudrons sont des coproduits qui d'habitude sont valorisés en dehors du système.

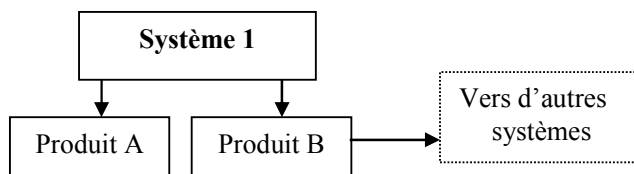


Figure I- 4 : Exemple d'un système de coproduction

Cotraitemment

Des difficultés apparaissent également lorsqu'un système traite plusieurs déchets simultanément (système "multiple input") tandis que l'on veut étudier le traitement d'un seul de ces déchets. Le cotraitement induit une difficulté particulière d'allocation lorsque la charge environnementale du système doit être rapportée entre des flux entrants provenant de différents systèmes.

Deux exemples importants de ce type de difficulté sont les filières d'incinération (sans valorisation énergétique) et les filières de traitement des eaux usées. Les deux filières traitent en générale des rejets provenant de différents systèmes. La question qui se pose est : comment doit-on répartir la charge environnementale de l'incinération entre les déchets du système analysé et les autres déchets appartenant aux autres systèmes ?

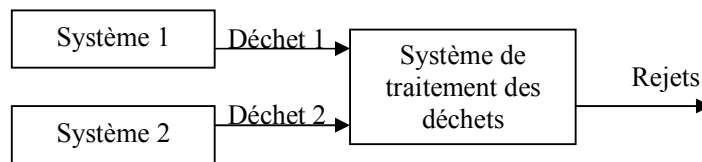


Figure I- 5 : Exemple d'un système de cotraitement

Revalorisation

Une revalorisation consiste à redonner une valeur socio-économique positive à un déchet. On distingue deux types de revalorisations : en boucle fermée et en boucle ouverte.

Les boucles fermées sont des filières de revalorisation internes qui peuvent être vues comme des cofonctions simultanées (systèmes "multiple-use") et ne posent pas de problèmes méthodologiques, car elles ne nécessitent pas de règles d'affectation. On peut citer comme exemple les poussières de coke utilisés à l'agglomération, le gaz de cokerie et le gaz de haut fourneau utilisés dans les centrales électriques appartenant au système USIC.

Les boucles ouvertes mettent en jeu des cofonctions successives. Pour déterminer la charge environnementale de la filière il faut alors tenir compte de systèmes extérieurs aux frontières du système. Le laitier de haut fourneau peut être considéré comme un "déchet" valorisé en boucle ouverte. Les filières extérieures dans ce cas sont : les cimenteries, l'utilisation pour les routes ainsi que le génie civil et les verreries.

La filière de production d'acier est à la fois "un système multifonction" et "un système de revalorisation". Même si cela est préférable, les règles d'affectation ne peuvent pas toujours être évitées. Selon les différents auteurs (cités page 9), la démarche proposée pour résoudre le problème d'allocation est la suivante :

- On peut éviter l'allocation en mettant en œuvre la méthode basée sur le découpage du système ou la méthode basée sur l'élargissement du système.
- On peut aussi adopter une des méthodes d'allocation proposées par la littérature, si l'allocation est inévitable. Les méthodes d'allocation recommandées par les spécialistes de l'ACV sont : la méthode basée sur des indicateurs physiques et la méthode basée sur des indicateurs économiques.

Par la suite nous allons décrire chaque méthode en précisant les avantages et les inconvénients de chacune.

a) Méthode basée sur le découpage du système

Cette méthode est recommandée pour les systèmes de coproduction. Il s'agit de décomposer le système en sous-systèmes indépendants. Ainsi, le système multifonction est transformé en un système ne contenant que des sous-systèmes uni fonctionnels. Ainsi, sur la figure I-6, la charge environnementale du deuxième sous-système est exclue de l'étude. Bien entendu, cette décision est justifiée seulement quand il y a une indépendance totale entre les sous-systèmes (les actions exercées sur un sous-système n'ont pas de conséquences sur les autres).

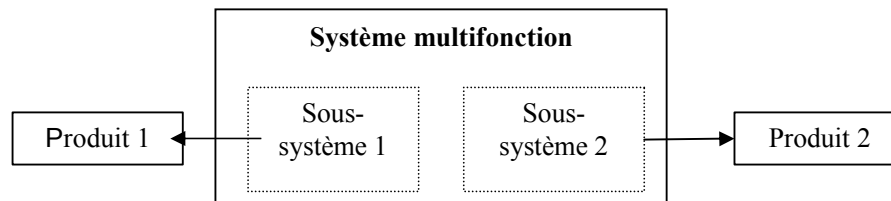


Figure I- 6 : Application de la méthode par découpage du système

Malheureusement, la technique de découpage n'est pas toujours applicable. Cela n'est possible que si le produit et le co-produit résultent de processus distincts.

Pour mieux comprendre la démarche de cette méthode nous allons donner un exemple pour l'industrie d'extraction du pétrole. Par le découpage de ce système la charge environnementale liée à l'injection de l'eau et au transport du pétrole est directement attribuée au produit "pétrole". La charge environnementale liée au traitement et à la compression du gaz est attribuée au coproduit "gaz".

Selon T. Ekvall et coll. (Ekvall, 2001) la méthode de découpage n'est pas suffisante pour éliminer le problème d'allocation mais elle peut le réduire. Elle n'est pas recommandée dans le cas d'un recyclage en boucle ouverte.

b) Méthode basée sur l'élargissement du système

Cette méthode dénommée méthode par substitution (d'un système par un autre) élargit les frontières pour engendrer des systèmes remplissant les critères de cofonctions. La méthode est opérationnelle seulement s'il existe un système alternatif produisant les fonctions complémentaires et si les données du système sont disponibles. Ainsi, après l'extension, le système ne remplit plus que la fonction étudiée.

Le système étudié S1 est donc élargi au système S2 produisant le même produit B (cf. figure I-7). On affecte alors à la production de A les différences entre les charges environnementales C1 et C2. Si le système S2 est un système multiproduit, l'application de la méthode n'est pas pertinente car un problème d'allocation est substitué par un autre.

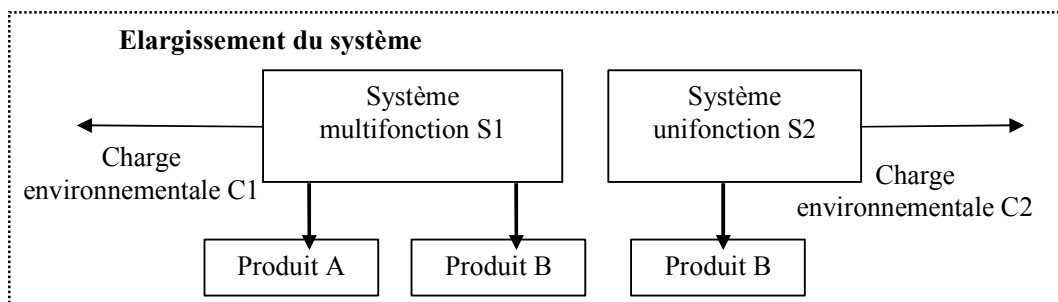


Figure I- 7 : Application de la méthode par élargissement du système. Cas 1

Comme nous l'avons présenté sur la figure I-7, la méthode d'élargissement demande des informations supplémentaires sur un autre système. Ainsi, l'application de cette méthode est intéressante seulement si elle permet d'obtenir des informations utiles pour prendre des décisions suite aux résultats de l'ACV. Même si le problème d'allocation n'est pas complètement éliminé, l'élargissement du système peut parfois contribuer à une meilleure compréhension d'une action sur le système (Ekvall, 2001).

Eviter le problème d'allocation par élargissement du système est également possible dans le cas où un coproduit peut être remplacé par un autre produit avec une fonction équivalente (Ekvall, 2001) (Azapagic, 1999). Sur la figure I-8, le coproduit (B) assure le remplacement de la matière première demandée par le système externe S3.

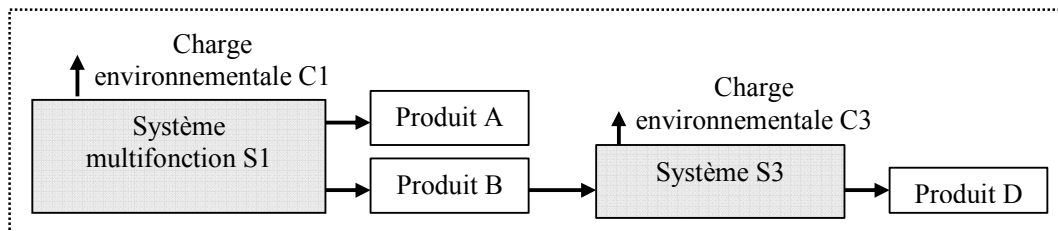


Figure I- 8 : Application de la méthode par élargissement du système. Cas 2

Dans ce cas la charge environnementale C1 est "créditée" de la charge C3. Ainsi, la charge environnementale allouée au produit étudié (A) est la différence entre les charges C1 et C3.

La méthode peut être utilisée, par exemple, pour caractériser la production d'électricité par incinération. Dans ce cas, la charge de la production d'énergie par le pétrole, est alors soustraite de la charge affectée à des emballages en plastique lorsqu'ils sont incinérés pour produire de l'énergie. La méthode est pertinente dans le cas où des décisions prises au niveau du système affectent à la fois le produit et le coproduit.

Pour la production d'électricité, les coproduits : gaz de haut fourneau, gaz de cokerie et gaz de convertisseur ont la même fonction que la matière première, gaz naturel par exemple. Donc ces coproduits peuvent "remplacer" la matière première pour la production d'électricité dans des centrales électriques. Selon Moon et coll. (Moon, 2004) cette méthode est la plus appropriée pour la filière de production d'acier pour laquelle les gaz sidérurgiques sont généralement valorisés pour la production d'électricité.

Dans certains cas, la méthode par soustraction peut amener l'apparition de charges négatives. Cette situation n'étant pas acceptable, l'application des méthodes d'allocation est alors nécessaire.

De plus, dans le cas où l'allocation ne peut pas être évitée par les méthodes présentées ci-dessus, il est nécessaire d'envisager des méthodes capables de résoudre ces problèmes. Nous allons présenter brièvement les méthodes d'allocation les plus recommandées par les spécialistes en ACV.

c) Méthode basée sur des indicateurs physiques

La méthode basée sur des indicateurs physiques est recommandée si une indépendance physico-chimique entre les différentes fonctions du système peut être établie. Ainsi, la charge environnementale du système est partagée entre les différentes fonctions ou produits du système selon les différents indicateurs physiques. La masse, le volume, le PCI, la surface, le nombre de moles sont des indicateurs couramment utilisés.

Il y a des cas où le choix d'un seul indicateur physique n'est pas suffisant pour assurer une bonne allocation de la charge.

Exemple : Pour l'incinération des déchets (système de cotraitement) la formation des dioxines est liée parmi d'autres à la température de combustion, au contenu en chlore des déchets et au PCI des déchets (Azapagic, 1999). Ainsi, les déchets non combustibles ou sans contenu en chlore ne participe pas en mode directe à la formation des dioxines. Dans ce cas, une allocation de la charge environnementale de l'incinération sur des critères exclusivement massiques n'est pas forcément la meilleure solution. Par conséquence, il est évident que, pour réaliser une allocation correcte, le choix de (s) indicateur (s) doit être fait soigneusement.

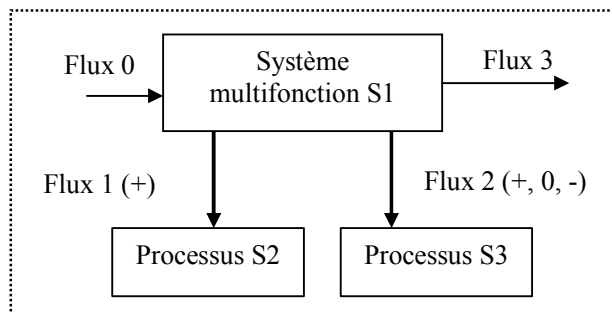
Même si cette méthode ne reflète pas la réalité causale dans le cas de la coproduction, elle est largement utilisée pour des raisons de simplicité et de disponibilité des données.

d) Méthode basée sur des indicateurs économiques

Selon cette méthode, la répartition de la charge environnementale entre les coproduits ou les fonctions est fait en tenant compte de la valeur économique de chacun.

G. Huppes (Huppes, 1994) (cité par (Ekvall, 2001)) affirme que les indicateurs économiques sont les seuls qui sont scientifiquement acceptables dans le cas de la coproduction. Cette affirmation n'est pas totalement partagée par tous les spécialistes en ACV. La plupart de ces derniers recommande l'application de la méthode dans le cas où l'allocation ne peut pas être évitée et la méthode basée sur des indicateurs physiques n'est pas adaptée. C'est le cas des systèmes multifonction où une affectation en fonction des indicateurs massiques attribuerait de façon erronée une trop faible partie de la charge environnementale au produit du seul fait qu'il a, du point de vue massique, une contribution infime au système. Par exemple, les métaux nobles ont généralement une teneur massique faible mais une valeur économique importante.

La valeur économique d'un flux appartenant à un système est la propriété déterminante pour faire la différence entre produit et déchet. Du point de vue de la méthode, le produit est un flux entre deux processus avec une valeur économique supérieure à zéro. Le déchet est un flux entre deux processus avec une valeur économique inférieure à zéro (Guinée, 2004). La figure I-9 présente schématiquement un cas qui s'adapte bien à cette méthode.



+ : valeur économique supérieure à zéro (produit et coproduit), 0 : valeur économique égale à zéro (déchets)

Figure I- 9 : Exemple d'un système multifonction

Si le système S1 est un système multifonction, il est tout d'abord nécessaire d'identifier les flux fonctionnels. Le flux 3 n'est pas un flux économique, il ne connecte pas deux processus mais il est directement éliminé dans l'environnement (ex. les émissions). Donc il s'agit d'un flux élémentaire, sans fonction qui ne relève pas de la problématique multifonction. Si le flux 1 et le flux 2 ont des valeurs économiques positives, le système S1 est un système multifonction. Dans ce cas la méthode d'allocation basée sur des indicateurs économiques est envisageable.

L'indicateur économique représenté par le facteur d'allocation est calculé en fonction de la masse et du prix par unité de masse de produit (en €/kg). Les tableaux I-3 et I-4 résument la procédure d'allocation pour le système de coproduction décrit par la figure I-9.

Flux fonctionnel	Quantité (kg)	Prix (€/kg)	Valeur économique (€)	Facteur d'allocation
Flux 1	m_1	E_1	$m_1 E_1$	$\frac{m_1 \cdot E_1}{m_1 \cdot E_1 + m_2 \cdot E_2}$
Flux 2	m_2	E_2	$m_2 E_2$	$\frac{m_2 \cdot E_2}{m_1 \cdot E_1 + m_2 \cdot E_2}$
Total	m_1+m_2	E_1+E_2	$m_1 E_1+ m_2 E_2$	1

Tableau I- 3 : Calcul du facteur d'allocation «économique» pour un système de coproduction

Flux total	Quantité	Flux uni fonction (flux 1)	Flux uni fonction (flux 2)
Flux 0	m_0	$\frac{m_0 \cdot m_1 \cdot E_1}{m_1 \cdot E_1 + m_2 \cdot E_2}$	$\frac{m_0 \cdot m_2 \cdot E_2}{m_1 \cdot E_1 + m_2 \cdot E_2}$
Flux 1	m_1	m_1	0
Flux 2	m_2	0	m_2
Flux 3	m_3	$\frac{m_3 \cdot m_1 \cdot E_1}{m_1 \cdot E_1 + m_2 \cdot E_2}$	$\frac{m_3 \cdot m_2 \cdot E_2}{m_1 \cdot E_1 + m_2 \cdot E_2}$

Tableau I- 4 : Procédure d'allocation entre les flux du système multifonction

Comme nous l'observons dans le tableau I-4, le flux élémentaire (flux 3) est également pris en compte dans la procédure d'allocation. La procédure d'allocation présentée est également valable pour le cas du recyclage en boucle ouverte.

Les systèmes **de recyclage en boucle ouverte** peuvent être considérés comme un cas particulier des systèmes multifonction pour lesquels des règles d'allocation doivent être appliquées.

Si le recyclage en boucle ouverte ne modifie pas les propriétés inhérentes des matériaux, la nécessité d'une imputation est évitée. Une règle d'imputation s'applique aux systèmes de produits en boucle ouverte lorsque la matière est recyclée dans d'autres systèmes de produits et lorsque la matière subit une modification de ses propriétés. Pour la filière de production d'acier, un exemple de recyclage en boucle ouverte est le laitier de haut fourneau utilisé en technique routière et dans les cimenteries.

Dans le cas d'un recyclage en boucle ouverte l'allocation est évitée en mettant en œuvre la méthode basée sur l'élargissement et en considérant que les produits de recyclage (B) assurent le remplacement de la matière première demandée par le système S2 (figure I-10) (Ekvall, 2001).

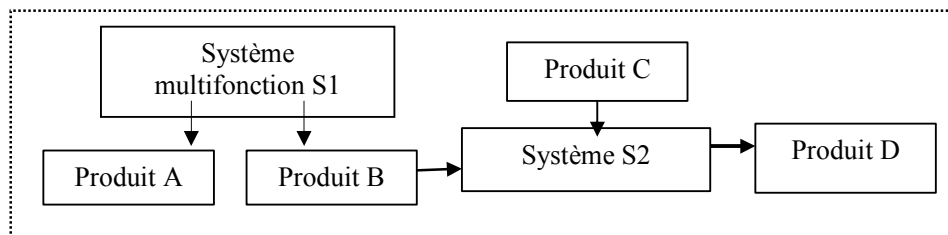


Figure I- 10 : Recyclage en boucle ouverte d'un système multiproduit

En ce qui concerne l'allocation pour des systèmes de recyclage en boucle ouverte, (Borg, 2001) recommande les mêmes méthodes que pour les systèmes multifonction classiques. Par ailleurs, J-B. Guinée (Guinée, 2004) recommande la méthode basée sur des indicateurs économiques comme l'une des meilleures méthodes applicables.

Pour le cas **du recyclage en boucle fermée**, si le produit est totalement utilisé dans le cadre du système analysé, l'allocation n'est pas nécessaire (ISO-14041, 1998).

Si dans un système multifonction, les deux types de recyclage sont présents, le flux recyclé en boucle fermée est géré comme un flux appartenant au système après que la procédure d'allocation pour le recyclage en boucle ouverte ait été appliquée.

Commentaires

Avant de retenir telle ou telle méthode pour des cas précis, une comparaison des différentes méthodes est nécessaire. Celles-ci doivent être évaluées en tenant compte de la faisabilité de leur application, des incertitudes sur les résultats et des avantages induits.

Dans la littérature, les auteurs donnent généralement l'ordre de préférence suivant :

- Pour éviter l'allocation, la première option est la méthode basée sur le découpage ou la méthode basée sur l'élargissement du système,
- Si l'allocation n'est pas évitée et si le cas analysé est adaptable, la deuxième alternative est la méthode basée sur des indicateurs physiques,
- Finalement, si aucune des deux options n'est applicable, la méthode basée sur des indicateurs économiques est envisagée.

Bien entendu il n'y a pas de recommandations standard pour choisir une méthode ou une autre car aucune situation ne ressemble à une autre situation. Malheureusement l'expérience des autres études d'ACV ne peut pas fournir de solutions "clé en main" pour les nouveaux problèmes d'imputations rencontrés. La méthode d'allocation doit être choisie et appliquée selon le cas traité en n'oubliant pas que cela peut avoir des conséquences sur les résultats de l'ACV.

I.1.4 Recommandations spécifiques d'imputation pour le système de production d'acier

Comme nous l'avons vu, les problèmes d'imputation dépendent des frontières du système et de l'unité fonctionnelle. En fonction de la relation physique entre les sous-systèmes et de la charge environnementale à imputer, il faut suivre les instructions présentées précédemment (selon la méthode appliquée). Pour imputer les ressources et les rejets de polluants induits aux flux ou aux fonctions, il faut d'abord identifier les sous-systèmes concernés, puis les flux ou les fonctions correspondantes. Avec les frontières du système retenues sur la figure I-3 et l'unité fonctionnelle choisie (une tonne de bobines laminées à chaud), nous présentons, à titre d'illustration, une étude de sensibilité sur le choix des méthodes pour un cas donné. Il s'agit du sous-système "cokerie". Le choix de l'exemple est justifié par la complexité de ce sous-système et par "son caractère multifonction".

Le tableau A-1, Annexe I, recense les coproduits associés à chaque sous système de l'USIC qui nécessitent une règle d'allocation. Les principaux flux de matière entrants et sortants spécifiques au sous-système "cokerie" rapportés à l'unité fonctionnelle sont les suivants :

- Flux entrants : charbon (377 kg) ; eau industrielle (375 kg) ; gaz de haut fourneau (473 kg).
- Flux sortants : coke (301 kg) ; gaz de cokerie (49 kg) ; sulfate d'ammonium (3,5 kg) ; goudrons (11 kg) ; benzol (3,5 kg) ; charge environnementale (280 kg CO₂).

Pour une simplification du calcul et pour une plus grande transparence du cas traité, seules les émissions de dioxyde de carbone sont considérées comme représentatives pour le calcul de la charge environnementale.

Les déchets de types boues biologiques, boues d'extinction du coke, poussières de défournement et poussières de coke sont recyclés en boucle fermée et ils ne posent pas de problèmes d'allocation. La valorisation en boucle ouverte des déchets dans les filières externes de valorisation énergétique n'est pas analysée.

Pour cet exemple, nous proposons le scénario de valorisation suivant : valorisation totale externe des goudrons, du sulfate d'ammonium et du benzol et valorisation partielle du gaz de cokerie (35%).

Le gaz de cokerie a une valeur énergétique importante. Il est valorisé à l'intérieur du système pour assurer le besoin énergétique des différents sous-systèmes (cokerie, haut fourneau, laminage à chaud...). Pour toute la filière de production d'acier, l'apport énergétique total des coproduits par unité fonctionnelle est généralement supérieur au besoin énergétique du système (y compris le besoin en énergie électrique). Ainsi, la différence en termes de flux énergétiques est valorisée dans des systèmes externes.

Le gaz de cokerie peut être valorisé pour la production d'énergie électrique, de vapeur ou pour la conversion en hydrogène et méthanol. Ce gaz pourrait également être utilisé comme gaz réducteur dans un four de réduction directe pour la production de DRI (**D**irect **R**educed **I**ron) (Schmöle, 2005).

Le taux de valorisation externe du gaz de cokerie de 35% est calculé en fonction du débit de gaz de cokerie produit par UF et du débit de gaz valorisé à l'intérieur du système. Cette valeur a été obtenue suite à un calcul fait sur le rendement énergétique total pour l'usine intégrée de Sollac-Fos.

Les goudrons sont valorisés comme matière première pour la fabrication de brai (électrodes), le sulfate d'ammonium est utilisé dans la production d'engrais et le benzol dans l'industrie chimique.

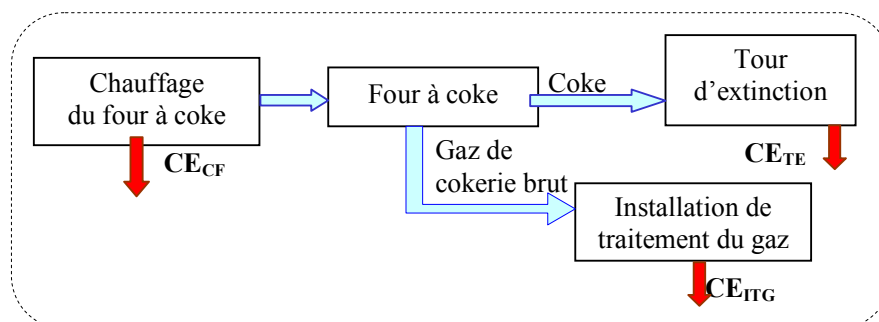
Les filières de valorisation considérées pour le scénario analysé sont :

- une centrale électrique qui n'appartient pas au système pour le gaz de cokerie, pour les goudrons et pour le benzol,
- une usine de production d'engrais.

Dans un premier temps, nous allons examiner, pour ce scénario, les méthodes basées sur le découpage et l'élargissement du système afin d'éviter l'allocation. Une application des méthodes d'allocation basées soit sur des indicateurs physiques, soit sur des indicateurs économiques sera également faite.

a) Méthode basée sur le découpage du système

Pour mieux faire comprendre le traitement de cet exemple nous présentons sur la figure I-11 les principales opérations intervenant lors de la cokéfaction ainsi que leurs connexions avec les coproduits étudiés.



CE_i : charge environnementale équivalente au processus i

Figure I- 11 : Principales opérations intervenant lors de la cokéfaction

Le four à coke est un réacteur fermé qui, par chauffage, assure la cokéfaction du charbon afin d'obtenir le coke et le gaz de cokerie brut (gaz chargé en goudrons et hydrocarbures, dont le benzol).

L'apport thermique est assuré par la combustion du gaz combustible (gaz de haut fourneau pour le cas analysé) dans le système de chauffage du four à coke. Le coke sort à une température d'environ 1000°C et il est refroidi dans une tour d'extinction par aspersion d'eau. Le gaz brut est envoyé dans une installation de traitement afin d'extraire les goudrons et le benzol, et produire le sulfate d'ammonium (rétention d'ammoniaque).

En tenant compte de ces précisions, le système semble adaptable à une décomposition en sous-systèmes indépendants. Ainsi, la charge environnementale totale de la cokerie peut être partagée de la manière suivante :

- les charges environnementales du système de chauffage du four à coke (CE_{CF}) et de la tour d'extinction (CE_{TE}) sont allouées au coke,
- la charge environnementale de l'installation de traitement du gaz (CE_{ITG}) est allouée au gaz de cokerie, au benzol, aux goudrons et au sulfate d'ammonium.

Comme nous pouvons l'observer, la charge CE_{ITG} est attribuée à plusieurs coproduits issus de l'installation de traitement de gaz. Ainsi, la méthode de découpage n'élimine pas le problème d'allocation mais elle le limite au niveau des coproduits : gaz de cokerie, goudrons, benzol et sulfate d'ammonium.

Suite au calcul relatif à l'usine de Sollac-Fos, nous avons obtenu les charges environnementales suivantes pour chaque sous-système : CE_{CF} : 267,7 kg CO_2/UF ; CE_{ITG} : 2,4 kg CO_2/UF ; CE_{TE} : 9,7 kg CO_2/UF , soit un total de 279,8 kg CO_2/UF . Le détail du calcul de ces charges environnementales est donné dans le chapitre III de cette thèse.

Selon le découpage proposé, la charge attribuée au coke est de 277,4 kg CO_2/UF . La charge CE_{ITG} de 2,4 kg CO_2/UF doit être partagée entre les autres coproduits par l'une des méthodes d'allocation.

b) Méthode basée sur l'élargissement du système

Dans le cas d'un système ayant des coproduits à forte valeur énergétique, la méthode basée sur l'élargissement du système est la plus recommandée.

Pour la valorisation externe des coproduits goudrons, benzol et gaz de cokerie, le sous-système "cokerie" est élargi à un système extérieur de type "centrale électrique". Dans ce cas, la charge environnementale équivalente à "créditer" à la cokerie est la charge "évitée" pour produire l'énergie électrique en utilisant du fioul lourd (charge environnementale : CE_{PEE-FL}) et du gaz de cokerie (charge environnementale : CE_{PEE-GC}). Pour la valorisation externe du sulfate d'ammonium, la charge environnementale de la cokerie sera "créditée" de la charge environnementale CE_{PES} liée à la production de la même quantité d'engrais.

Pour la valorisation externe du gaz, des goudrons et du benzol, les charges sont calculées en fonction des facteurs d'émission* associés à la production d'électricité utilisant ces coproduits (tableau A-I-2, Annexe I) (Quièvrecoart, 2003).

La charge environnementale liée à la production de sulfate d'ammonium provient de la base de données du logiciel **GaBi 4** (GaBi 4, 2004).

Dans le tableau I-5 nous présentons le résultat final du calcul de la charge environnementale "créditée" à la cokerie par élargissement du système.

$$CE_{cokerie}^{créditée} = CE_{cokerie} - (CE_{PEE-FL} + CE_{PEE-GC} + CE_{PES}) \quad (I-1)$$

Charge [kg/UF]	$CE_{cokerie}$	CE_{PEE-GC}	CE_{PEE-FL}	CE_{PES}	$CE_{cokerie}^{créditée}$
CO_2	280	33,5	49,1	0,43	197

Tableau I- 5 : Résultats de la méthode par élargissement du système

Le calcul de la charge environnementale par élargissement du système et par soustraction (différence de charges) peut parfois conduire à une charge négative, notamment pour des émissions de masse faible. Pour éviter une telle situation, l'application des méthodes d'allocation est inévitable.

***Les facteurs d'émission** sont des paramètres liant les émissions à une donnée connue telle que la production ou l'utilisation de matières premières ; les facteurs d'émissions sont souvent basés sur des bilans matière ou sur des mesures réalisées de manière ponctuelle sur des installations ; ils permettent, en l'absence de données d'émissions relatives au polluant, de quantifier les émissions en multipliant la consommation de matières premières ou la production par le facteur d'émission.

c) Méthode basée sur des indicateurs économiques

Dans cette méthode, pour calculer le facteur d'allocation, il est nécessaire de connaître la quantité de chaque coproduit, rapportée à l'unité fonctionnelle et sa valeur économique (tableau I-6).

Flux fonctionnel	Quantité [kg/UF]	Val. économique [€/UF]	Facteur d'allocation économique
Coke	301	26,2	0,72
Gaz de cokerie	49	7,8	0,214
Goudrons	11	1,65	0,045
Benzol	3,5	0,41	0,011
Sulfate d'ammonium	3,5	0,36	0,01
Total	368	36,42	1

Tableau I- 6 : Calcul du facteur d'allocation pour le sous-système "cokerie" par la méthode basée sur des indicateurs économiques

Les prix considérés sont : 87 €/t pour le coke, 0,07 €/Nm³ pour le gaz de cokerie, 150 €/t pour les goudrons, 102 €/t pour le sulfate d'ammonium et 118 €/kg pour le benzol (Henard, 2004) (Daniels, 2002) (de Lassat, 2005). Ces valeurs économiques ont été considérées en l'état et n'ont pas été actualisées.

Type de flux [kg/UF]	Flux multifonction	Flux uni fonction				
		Coke	Gaz de cokerie	Goudrons	Benzol	Sulfate d'ammonium
Charbon	-377	-271,44	-80,68	-16,97	-4,15	-3,77
Eau brute	-375	-270	-80,25	-16,88	-4,13	-3,75
Coke	301	301	0	0	0	0
Gaz de cokerie	49	0	49	0	0	0
Goudrons	11	0	0	11	0	0
Benzol	3,5	0	0	0	3,5	0
Sulfate d'ammonium	3,5	0	0	0	0	3,5
CO ₂	280	201,6	59,92	12,6	3,08	2,8

Nous renvoyons le lecteur aux tableaux I-3 et I-4 pour les explications sur la détermination des flux uni fonction.

Tableau I- 7 : Procédure d'allocation entre les flux du sous-système "cokerie" par la méthode basée sur des indicateurs économiques

L'approche par cette méthode nous permet de distribuer la charge environnementale totale du sous-système entre les différents coproduits.

La charge environnementale "portée" par le coke est de 201,6 kg CO₂/UF. La "contribution" environnementale du sous-système "cokerie" au système USIC est la somme de la charge "portée" par le coke et par 65% de la masse de gaz cokerie (35% du gaz produit sortent des frontières du système), soit 240,55 kg CO₂/UF.

Dans le tableau I-7 nous avons également fait une allocation des principaux entrants (charbon et eau brute) entre les différentes sorties du sous-système. Le signe "-" précise simplement ici qu'il s'agit d'un flux entrant. Ainsi, le flux total de charbon est distribué de la manière suivante : 271,44 kg/UF pour le flux de coke, 80,68 kg/UF pour le gaz, 16,97 kg/UF pour les goudrons, 4,15 kg/UF pour le benzol et 3,77 kg/UF pour le sulfate d'ammonium. Cela veut dire que les charges environnementales associées à la production et au transport du charbon seront attribuées, selon les valeurs massiques correspondantes, (indiquées précédemment) à chaque coproduit.

d) La méthode basée sur des indicateurs physiques

Quatre des coproduits analysés ont un fort pouvoir calorifique inférieur (PCI) (cf. le tableau I-8). Les différences entre les flux massiques des trois produits sont importantes : 301 kg de coke, 49 kg de gaz de cokerie, 11 kg de goudrons et 3,5 kg de benzol. Nous allons considérer maintenant que la "valeur énergétique" est l'indicateur physique le mieux adapté. Nous définissons par "valeur énergétique" le produit du flux massique par le pouvoir calorifique inférieur. La valeur énergétique du sulfate d'ammonium étant considérée égale à zéro, ce produit n'intervient pas dans la répartition de la charge.

Flux sortants	Coke	Gaz	Goudrons	Benzol	Sulfate d'ammonium	Total
PCI [MJ/kg]	30,1	44,8	37,7	46	0	-
Masse [kg]	301	49	11	3,5	3,5	368
IF [GJ]	9,1	2,2	0,4	0,2	0	11,9
FA [%]	0,76	0,19	0,03	0,02	0	1

IF : Indicateur physique d'allocation ; FA : Facteur d'allocation

$$FA = \frac{IF_i}{IF_{total}}, i : \text{coproduits}$$

Tableau I- 8 : Calcul du facteur d'allocation en fonction d'indicateurs physiques

L'allocation des flux entrants et sortants entre les coproduits calculée selon cette méthode est présentée dans le tableau I-9 :

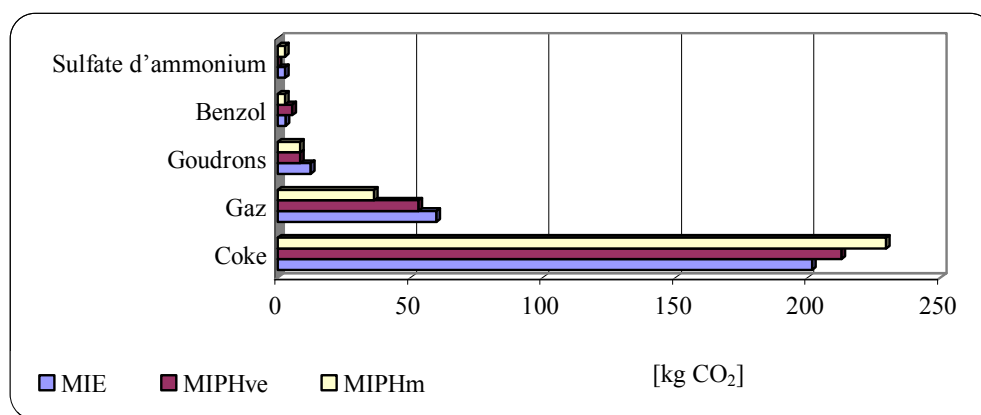
Type de flux	Coke	Gaz	Goudrons	Benzol	Sulfate d'ammonium	Total
Charbon	286,52	71,63	11,31	7,54	0	377
Eau brute	285	71,25	11,25	7,5	0	375
CO ₂	212,8	53,2	8,4	5,6	0	280

Tableau I- 9 : Procédure d'allocation entre les flux du sous-système "cokerie" par la méthode basée sur des indicateurs physiques

La charge environnementale affectée au sous-système (coke + 65% de gaz de cokerie utilisé en interne) est de 247,38 kg CO₂/UF. De la même façon que la méthode basée sur des indicateurs économiques, cette méthode assure une répartition de la charge totale et des flux entrants entre les coproduits du sous-système.

Sur la figure I-12 nous comparons les résultats des deux méthodes d'allocation appliquées au sous-système "cokerie".

De plus, nous avons également fait le calcul d'allocation en considérant la masse comme indicateur physique. Les résultats de ce calcul sont également présentés sur la figure I-12.



MIE : Méthode basée sur des indicateurs économiques

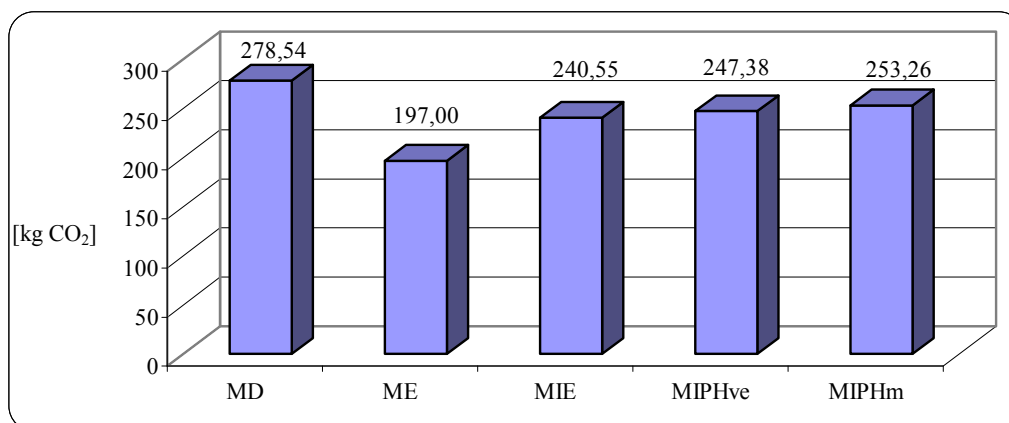
MIPHve : Méthode basée sur des indicateurs physiques (IF : valeur énergétique)

MIPHm : Méthode basée sur des indicateurs physiques (IF : masse)

Figure I- 12 : Comparaison des résultats pour les méthodes d'allocation analysées

Du fait de l'indicateur physique choisi, la méthode MIPHve conduit à une répartition des rejets de CO₂ uniquement entre le coke, le gaz, les goudrons et le benzol. Lorsque l'on utilise la masse comme indicateur physique, le sulfate d'ammonium est pris en considération dans l'imputation de la charge. Comme nous l'observons sur la figure I-12, l'allocation de la charge de CO₂ pour le flux "coke" est plus importante dans le cas de l'application de la méthode MIPHm. En comparaison avec les méthodes MIPHve et MIPHm, la méthode MIE impute une charge plus importante aux flux "gaz" et "goudrons". On constate également que la distribution de la charge totale entre les flux par la méthode MIPH est dépendante du choix de l'indicateur physique.

Sur la figure I-13 nous présentons le résultat final relatif à la charge totale allouée au sous-système "cokerie" en fonction des différentes méthodes utilisées.



MD : Méthode basée sur le découpage du système

ME : Méthode basée sur l'élargissement du système

Figure I- 13 : Comparaison de la charge totale attribuée au sous système "cokerie" en fonction des méthodes utilisées

Comme le montre la figure I-13, la charge environnementale totale de la cokerie est maximale dans le cas où l'allocation est évitée en utilisant la méthode MD. Nous avons déjà indiqué que cette méthode n'élimine pas le problème d'allocation mais qu'elle le réduit au niveau des coproduits: gaz de cokerie, goudrons, benzol et sulfate d'ammonium. Pour le présent calcul, afin de pouvoir déterminer la charge

totale affectée à la cokerie, nous avons appliqué à ces coproduits la méthode d'allocation basée sur l'indicateur physique massique.

Une attention particulière doit être accordée au cas où l'allocation est évitée par la méthode ME. Comme nous pouvons l'observer, c'est dans ce cas que la charge allouée au système est la plus faible. En effet, cette méthode a comme caractéristique de ne pas imputer aux coproduits de charge environnementale. Ceci peut parfois présenter de l'intérêt pour les bénéficiaires d'appliquer cette méthode pour créditer le système. Il faut toutefois préciser que le choix du système élargi est très important et qu'il doit traduire la réalité causale.

Dans la plupart des cas, pour les coproduits à forte valeur énergétique, le système élargi le plus utilisé est la centrale électrique. La charge environnementale attribuable doit alors être judicieusement prise en compte. Dans le cas de la sidérurgie, la recommandation faite par l'IISI est de calculer cette charge équivalente à l'aide de la grille d'électricité nationale du pays respectif (I.I.S.I, 2002).

La charge d'un même système peut ainsi varier significativement d'un pays à l'autre du seul fait de la production d'électricité (nucléaire, gaz, charbon...).

Par ailleurs, il ne faut pas négliger le fait que certaines entreprises peuvent être amenées à choisir une méthode basée sur des critères qui avantagent leurs systèmes en termes de charge environnementale.

I.2 Analyse de l'Inventaire du cycle de vie. Couplage méthodologique entre l'ACV et le logiciel Aspen Plus

La deuxième partie de l'analyse du cycle de vie consiste en l'**analyse de l'inventaire du cycle de vie (ICV)**. L'analyse de l'inventaire est la phase de l'analyse du cycle de vie impliquant la compilation et la quantification des entrants et des sortants pour un système donné au cours de son cycle de vie (ISO-14040, 1997).

L'ACV traitant un nombre important de données, il est judicieux d'évaluer la qualité de l'ICV. Assurer une bonne qualité des données de l'inventaire est en effet une des conditions à remplir pour assurer la qualité des résultats de l'ACV (Labouze, 1998). Les données à inclure dans l'inventaire doivent être de qualité et cela pour chaque processus inclus dans les frontières du système.

Le mode opératoire original développé dans cette étude pour le recueil des données est de développer une base des données à partir de modèles physico-chimiques simplifiés pour les sous-systèmes définis. Ainsi est réalisé un couplage entre la méthodologie de l'ACV et celle du génie des procédés car une partie de l'inventaire est réalisée à l'aide du logiciel Aspen Plus (cf. figure I-14).

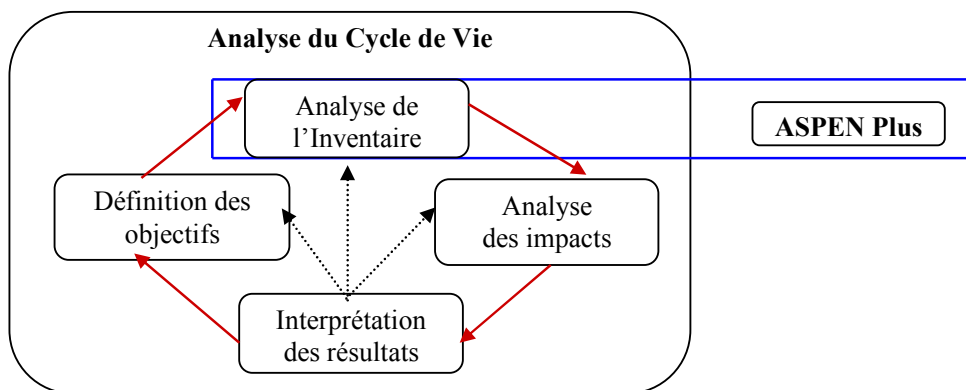


Figure I- 14 : Couplage méthodologique : rôle du logiciel Aspen Plus

Aspen Plus (AspenTech, 2001) est un logiciel de modélisation de procédé en régime permanent, équipé d'une base de données thermodynamiques utilisée pour calculer les bilans de matière et d'énergie. Ce logiciel permet d'effectuer des simulations de procédés (c'est ce qui nous intéresse), de générer des tables de propriétés physiques et chimiques. Le principe général du logiciel est de modéliser chaque opération unitaire d'un procédé par un bloc prédéfini ou par un bloc utilisateur. Les blocs sont ensuite reliés entre eux par des flèches représentant les différents flux de matière, de chaleur ou de travail. Pour ces flux, il est nécessaire de préciser les caractéristiques d'entrée. Ce logiciel de simulation fonctionne en séquentiel. En effet, chaque bloc unitaire est exécuté à un endroit précis d'une séquence.

L'utilisation de cette "stratégie hybride" a deux avantages importants.

Tout d'abord, elle permet le contrôle total du bouclage des bilans de matière et d'énergie du système. Ceci est en effet difficilement réalisable avec des valeurs provenant de mesures sur des installations industrielles et/ou provenant de la littérature et/ou à partir des bases de données des logiciels d'ACV.

Le deuxième avantage, est qu'elle permet d'avoir accès aux données qui caractérisent des conditions particulières de fonctionnement du système et qui ne sont pas toujours disponibles. Le recyclage des coproduits, des gaz ou l'utilisation d'un nouveau mélange de combustible peuvent être considérés comme des conditions particulières de fonctionnement. Ainsi, la modélisation de la filière sidérurgique classique donnera la possibilité de déterminer rapidement et avec une précision prédéfinie, les effets de choix techniques sur la productivité et sur l'impact environnemental.

Dans ce contexte, la réalisation de l'inventaire est faite à partir des modèles physico-chimiques simplifiés établis pour le système défini.

Rappelons que la définition de l'objectif et du champ d'étude nous a permis de définir les frontières du système, (USIC) et l'unité fonctionnelle. Dans le cadre du champ d'étude et pour le système défini (cf figure I-3), nous avons donc développé des modèles capables de quantifier les charges environnementales pour les sous-systèmes : usine d'agglomération, cokerie, haut fourneau, convertisseur et laminoir à chaud. Compte tenu de la nature même du logiciel, le sous-système "coulée continue" se prête par contre mal à la modélisation sous Aspen. En réalité, la coulée continue est plus caractérisée par des phénomènes thermiques de changement de phase que par des phénomènes physico-chimiques.

Pour chacun de ces sous-systèmes, nous proposons ainsi des modules de simulation qui permettent la réalisation d'une base de données spécifique à chaque unité. Le modèle de l'USIC est alors constitué de l'association de ces cinq modèles qui sont liés entre eux par les flux.

L'inventaire du système est alors établi à partir des résultats du modèle. Il faut toutefois noter que l'ICV de l'USIC ne peut pas être totalement réalisé avec les seules données issues du modèle. Des données concernant des mesures industrielles permettront de quantifier les flux qui ne sont pas modélisés, comme par exemple les sources de rejets non contrôlés.

I.3 Evaluation des impacts

Dans le domaine de l'ACV, la phase d'évaluation des impacts consiste à évaluer les résultats de l'inventaire en termes de conséquences sur l'environnement. Elle consiste donc à associer aux résultats de l'inventaire des impacts environnementaux spécifiques et elle intègre également l'étude des mécanismes relatifs à ces impacts (ISO-14042, 2000). Les impacts doivent être considérés comme potentiels, car ils sont calculés dans des conditions prédéfinies assez spécifiques et ne correspondent pas forcément aux impacts réellement associés aux émissions et consommations relatifs au cycle de vie.

L'évaluation des impacts comprend en général les éléments suivants (Guinée, 2001) :

- choix des catégories d'impacts et des indicateurs correspondants,
- classification et affectation des indicateurs d'impact aux différentes catégories,
- calcul des indicateurs d'impact,
- normalisation des résultats d'indicateurs d'impact, pondération des catégories d'impact et agrégation des résultats d'indicateurs d'impact.

Un flux élémentaire peut engendrer une succession d'impacts interdépendants sur différentes cibles, par exemple : émissions de CO₂ → effet de serre → changement climatique → augmentation du niveau de mers → disparition d'écosystèmes. Chaque point de cette chaîne d'impacts correspond alors à une catégorie d'impact, par exemple "effet de serre".

Les normes ISO ne font pas de recommandations concernant le choix des catégories d'impact et des indicateurs de catégorie.

Selon plusieurs auteurs il y a deux approches possibles de sélection :

- l'approche point final, ou approche orientée "dommage",
- l'approche point intermédiaire ou approche orientée "problème".

Selon la première approche de sélection, les catégories d'impact sont regroupées sous le terme de méthode "Eco-Indicator '99", développée par M. Goedkoop et coll.(Goedkoop, 2000). Actuellement la dernière approche est toutefois plus couramment utilisée car elle donne plus d'informations pour la caractérisation des impacts (Suh, 2002).

Nous présentons ici une liste de catégories d'impact sur la base de la méthode proposée par J.B. Guinée (Guinée, 2001) de l'université de Leiden (méthode CML) :

- Catégories relatives aux entrants : épuisement des ressources non renouvelables ; épuisement des ressources renouvelables ; occupation de l'espace,
- Catégories relatives aux sortants : effet de serre ; destruction de la couche d'ozone stratosphérique ; toxicité ; écotoxicité ; formation de photo-oxydants ; acidification ; eutrophisation ; nuisance ; radiations radioactives.

Un impact est évalué selon la formule : $I = \sum_{i=1}^n m_i \cdot CF_i$, où I est la valeur de l'indicateur pour une catégorie d'impact donnée, m_i est la masse de la substance i émise par le processus, n est le nombre de substances concernées et CF_i est le facteur de caractérisation pour la substance i. Plus la valeur de l'indicateur est faible, plus le système respecte l'environnement.

Le calcul des indicateurs d'impact n'est pas aisé. En fonction des catégories d'impact choisies et du nombre de flux élémentaires quantifiés dans l'inventaire, on a alors recours à des expressions mathématiques permettant d'obtenir les valeurs finales des impacts.

Pour réduire le temps alloué à cette étape et pour simplifier le calcul, un logiciel de type ACV peut être envisagé.

Tout d'abord les logiciels d'ACV permettent :

- l'analyse le cycle de vie des produits et des services en conformité avec la série de norme ISO 14040,
- la subdivision du cycle de vie en sous-systèmes,
- le calcul de l'inventaire du cycle de vie et des impacts environnementaux,
- la prise en compte comme variables des caractéristiques clés de l'ACV du produit, de la technologie ou du service,
- les simulations et les analyses de sensibilités.

Par ailleurs ces logiciels possèdent des bases de données pour les facteurs de caractérisation pour un grand nombre de substances et pour différentes catégories d'impact. A partir des simulations, ces logiciels permettent des analyses de sensibilités pour les différentes catégories d'impact. Dans le cadre de notre étude, le logiciel d'ACV choisi est GaBi 4, développé par l'université de Stuttgart.

Le logiciel **GaBi 4** (GaBi 4, 2004) est basé sur un concept modulaire. C'est-à-dire que les plans, les processus et les flux, ainsi que leurs fonctionnalités, forment des unités modulaires. Les modules sont ensuite connectés pour faire l'évaluation du cycle de vie du système ou du produit analysé.

Plusieurs phases du cycle de vie (la fabrication, l'utilisation et le recyclage/destruction) peuvent être utilisées dans des modules et peuvent être modifiées séparément.

Les jeux de données contenus sont le fruit de l'expérience de coopération avec l'industrie, d'informations issues des brevets et de la documentation technique, et confèrent à GaBi 4 une des bases de données les plus vastes dans le monde entier.

Les bases de données couvrent beaucoup de branches industrielles comme les métaux (l'acier, l'aluminium et les métaux non ferreux), les produits intermédiaires organiques et inorganiques, les plastiques, les matières minérales, l'approvisionnement en énergie (énergie sous forme vapeur, thermique, les réseaux de puissance), la fin de vie des produits, la peinture, etc.

Les bases de données du logiciel contiennent également des informations relatives aux différentes catégories d'impact proposées par les méthodes de sélection actuelles : CML 96, CML 2001 et Eco-Indicator 99.

I.4 Interprétation des résultats

L'interprétation est une phase qui permet, au cours des itérations liées à la méthode, d'analyser les hypothèses émises, les méthodes utilisées et les résultats obtenus au niveau de l'analyse de l'inventaire et de l'évaluation des impacts, et finalement de présenter les conclusions et les recommandations émanant de l'étude.

Selon les normes ISO 14043 (ISO-14043, 2000), la phase d'interprétation doit comporter l'identification des points significatifs des deux phases précédentes (résultats et implications des méthodes utilisées) et la vérification des points significatifs.

En ce qui concerne la vérification des points significatifs, trois types de contrôle sont mis en œuvre :

- contrôle de cohérence : déterminer si les hypothèses, les méthodes et les données sont cohérentes avec l'objectif et le champ d'étude,

- contrôle de complétude : vérifier que toutes les informations et données nécessaires à l'interprétation sont disponibles et complètes,
- contrôle de sensibilité : vérifier que l'analyse de sensibilité et l'analyse des incertitudes concernant les méthodes et les données ont été réalisées, ceci afin d'assurer la crédibilité des résultats et des conclusions.

I.5 Conclusions

Ce premier chapitre a été consacré à la réalisation d'une étude bibliographique concernant le cadre méthodologique du travail.

Une présentation globale des principales étapes de la méthode d'analyse du cycle de vie a été faite. A partir de cette présentation nous avons défini les objectifs de l'étude, ainsi que le champ de l'étude retenu.

Notre objectif principal porte sur l'analyse globale du cycle de vie de la filière intégrée classique de production d'acier. Pour préciser le champ de l'étude nous avons défini l'unité fonctionnelle comme étant une tonne de bobines laminées à chaud produite dans une usine sidérurgique intégrée classique et nous avons fixé les frontières du système analysé, à savoir l'Usine Sidérurgique Intégrée Classique (y compris la production interne d'électricité).

Les informations issues de l'étude bibliographique relative aux méthodes envisagées pour solutionner les problèmes d'allocation spécifiques de la filière de production d'acier nous ont permis de mettre en évidence les conclusions suivantes :

- Pour éviter les problèmes d'allocation dans le cas de la filière classique de production d'acier, l'IISI recommande la méthode basée sur l'élargissement du système.
- La distribution de la charge environnementale entre les coproduits selon la méthode basée sur des indicateurs physiques est fortement dépendante du choix des indicateurs physiques. Afin de choisir un indicateur, un test de sensibilité est préalablement nécessaire.
- La méthode basée sur des indicateurs économiques ne fait pas l'objet de recommandations dans le cadre des normes ISO 14041, mais, elle est très utilisée dans le cas où l'allocation ne peut pas être évitée et lorsque la méthode basée sur des indicateurs physiques n'est pas adaptée.
- Il n'existe pas aujourd'hui de méthode d'allocation universelle, applicable à tous les procédés. Toute utilisation d'une méthode d'allocation nécessite donc une expertise, suivie d'un accord entre les différents acteurs concernés.

Pour l'étape "d'Analyse de l'inventaire ", nous avons proposé, en vue d'améliorer la qualité des données de l'inventaire, un couplage méthodologique entre la méthode d'ACV et un logiciel de type flowsheeting. Ainsi l'inventaire sera principalement réalisé à partir de modèles physico-chimiques simplifiés pour les sous-systèmes définis.

Les outils informatiques retenus sont : le logiciel Aspen Plus pour la modélisation physico-chimique du système et le logiciel GaBi 4 pour la gestion des données et l'analyse de cycle de vie.

CHAPITRE II

MODELISATION PHYSICO-CHEMIQUE DE L'USINE D'AGGLOMERATION POUR L'ANALYSE DE L'ICV

II.1 Présentation de l'usine d'agglomération

II.1.1 Généralités

L'usine d'agglomération représente le premier sous-système pris en compte dans le cadre de notre étude d'ACV.

L'objectif consiste à développer un modèle physico-chimique simplifié pour l'usine d'agglomération dans un contexte environnemental, c'est-à-dire que ce modèle doit permettre de déterminer les polluants émis par l'usine. Ce modèle doit être sensible à la variation de la mise au mille et au recyclage des différents produits pour permettre d'obtenir un aggloméré de qualité imposée pour le haut fourneau. Un des enjeux d'un tel modèle est l'établissement de bilans matière-énergie représentatifs, basés sur des considérations physico-chimiques. Les données bibliographiques nous serviront à compléter l'inventaire final de l'agglomération, là où le modèle est déficitaire (du fait de certaines inconnues ou de phénomènes mal adaptés à la modélisation).

Des travaux de modélisation ont précédemment été effectués par B. Vanderheyden et coll. (Vanderheyden, 2001) et F. Schultmann et coll. (Schultmann, 2003) dans le but de développer des modèles d'agglomération permettant de calculer les bilans matière-énergie, ou de simuler différentes actions visant à réduire la pollution. Ces modèles n'envisagent toutefois pas le calcul détaillé de la totalité des émissions de l'usine d'agglomération.

Tout d'abord pour avoir un aperçu sur l'usine d'agglomération, nous présenterons les procédés et les phénomènes mis en jeu. Le rôle principal d'une usine d'agglomération est de préparer la charge (amélioration de la nature physique, chimique ou minéralogique des matières premières) permettant de diminuer la mise au mille et d'augmenter la qualité de la fonte produite et la productivité. L'usine d'agglomération comprend les installations décrites sur la figure II-1 :

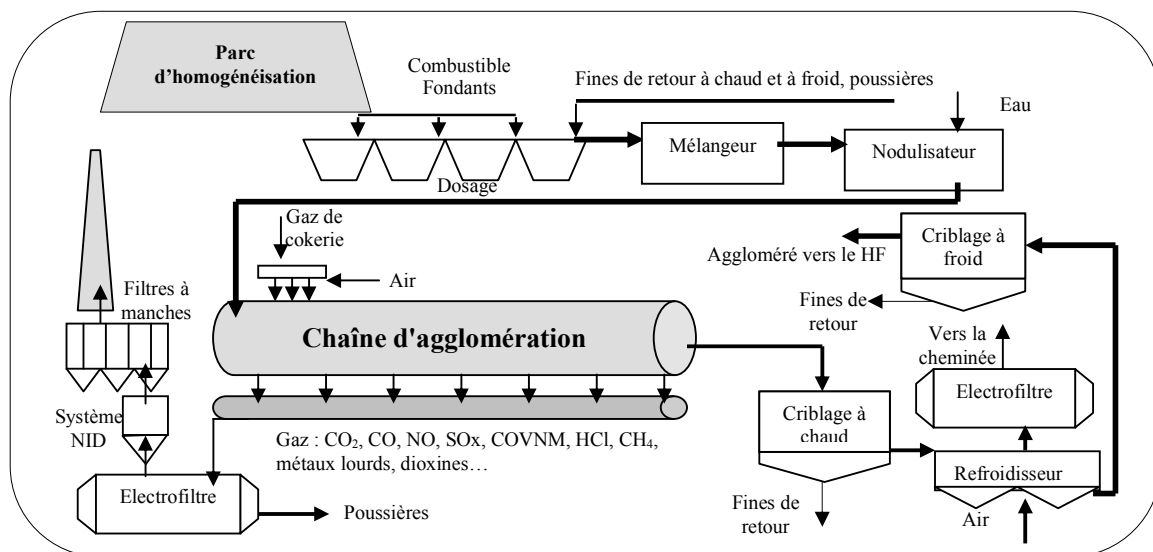


Figure II- 1 : Représentation schématique d'une usine d'agglomération

- Le parc d'homogénéisation et une installation de dosage et préparation de la charge de matières premières (minerai de fer, castine, etc.),
 - Un tambour dans lequel s'effectue la nodulisation du mélange après addition d'eau,
 - Une hotte d'allumage dans laquelle a lieu la combustion de gaz combustible,
 - La grille mobile d'agglomération,
 - Le criblage à chaud et le criblage à froid (fines de retour),
- Pour les étapes de criblage à chaud et à froid, la fraction d'aggloméré inférieure à 5-6 mm est séparée et utilisée sous forme de fines de retour.
- Le refroidisseur circulaire : grille au travers de laquelle on souffle de l'air pour refroidir le produit,
 - Le système de traitement des fumées est formé des électrofiltes pour le dépoussiérage principal et d'une installation de traitement (système NID) pour la réduction des polluants des fumées,
 - Des électrofiltres pour le captage des poussières des fumées de refroidissement de l'aggloméré.

II.1.2 Types d'émissions engendrées

Dans le processus d'agglomération deux sources importantes de pollution peuvent être identifiées : les émissions "contrôlées" (fumées de cuisson et fumées de refroidissement de l'aggloméré) et les émissions "fugitives". On appelle émissions "fugitives" ou émissions "diffuses" les émissions issues des équipements ou des opérations difficiles à gérer d'un point de vue technologique : la manutention des matériaux, le parc d'homogénéisation ou les fuites du système.

En ce qui concerne les types de polluants, les émissions de CO₂, CO, SO_x, NO_x, COV (Composées Organiques Volatiles), PCDD/F (dioxines et furannes), ML (métaux lourds) et poussières seront étudiées.

Les caractéristiques des fumées de cuisson varient fortement suivant le choix des combustibles solides. Dans le tableau II-1, nous présentons une caractérisation des fumées de cuisson obtenue pour des essais expérimentaux en cuve et pour différents types de combustibles (Arion, 1999).

Emissions	Types des combustibles solides			
	Poussier de coke	Anthracite vietnamien	Anthracite Jiao-Zuo	Anthracite Taisi
	g/t aggro.	g/t aggro.	g/t aggro.	g/t aggro.
CO ₂	199084	205015	192560	201852
CO	16125	17625	18125	17500
SO ₂	228	483	263	207
NO	327	251	373	244
CH ₄	43	38	528	865
COVNM	39	24	12	13
Poussières	dm	310	510	464

dm : donnée manquante

Tableau II- 1 : Caractérisation des fumées de cuisson d'une chaîne d'agglomération (Arion, 1999)

Les résultats sont donnés pour différentes concentrations en oxygène dans les fumées.

Les trois types d'anthracite analysés se caractérisent par leurs taux de matières volatiles (TMV) situés entre 3,1% (anthracite vietnamien) et 8,4 % (anthracite Taisi) et un taux de cendre (Tc) compris entre 15, 3% (anthracite vietnamien) et 8,3% (anthracite Taisi). Le poussier de coke est caractérisés par un TMV de 1,2% et un Tc de 16,5%.

Les émissions de CO₂ varient sensiblement d'une source bibliographique à l'autre. Un inventaire bibliographique pour ce type d'émissions est présenté dans l'Annexe II, tableau A-II-1. La principale source d'émissions de CO₂ est la combustion sur grille de poussier de coke, de charbon ou d'un mélange des deux.

La quantité de CO₂, selon l'A.T.S (Quièvrecourt, 2003), s'élève à 240 kg/t_{aggl.} pour les usines Arcelor. Cette valeur représente une moyenne des valeurs industrielles pour l'année 2002.

Dans le cas de l'usine de Florange (groupe Arcelor), J. Kroher (Kroher, 2002) a supposé que si tout le carbone est oxydé en CO₂, les émissions de CO₂ sont approximativement de 218 kg/t_{aggl.} (y compris la consommation de calcaire). Les essais en cuve, disponibles dans l'étude faite par A. Arion et coll. (Arion, 1999), montrent que la moyenne des émissions de CO₂ mesurées varie entre 193 kg/t_{aggl.} et 209 kg/t_{aggl.} pour différents types de combustibles.

Le calcul des émissions de CO₂ à partir du bilan en carbone fait par (de Lassat, 2005) indique une valeur d'approximativement 236 kg/t_{aggl.}

Les émissions de CO sont liées à l'oxydation incomplète du carbone dans le mélange sur la chaîne. Les résultats des essais en cuve sont présentés dans le tableau II-1, d'autres valeurs pour différents types d'usines sont disponibles dans l'Annexes II, tableau A-II-1.

Selon A. Arion et coll. (Arion, 1999) **les émissions de SO_x** dépendent principalement du contenu en soufre du mélange combustible si l'apport de soufre par les minerais est considéré constant. Comme ordre de grandeur, la moyenne des rejets de SO_x (en SO₂ équivalent) mesurés à la cheminée (09.1998 – 01.1999), sur la chaîne de Sollac-Fos, varie entre 380 et 556 mg/Nm³ pour différentes variations du ratio poussier/anthracite (Arion, 1999). Selon le rapport environnement de juin 2000 de Sollac-Fos, les émissions de SO_x varient entre 277 et 492 mg/Nm³ (Brêt, 2000).

Les émissions de NO_x (en NO) mesurées en cheminée sur la chaîne de Sollac-Fos varient entre 275 et 457 mg/Nm³, soit une moyenne mensuelle de 374 mg/Nm³ (Brêt, 2000). La valeur moyenne maximale trouvée pour ces émissions est de 0,87 g/t_{aggl.} et elle est fournie par (Kroher, 2002) pour les usines d'Arcelor. Conformément à l'I.P.T.S (Institute for Prospective Technological Studies) les émissions de NO_x à la cheminée sont généralement comprises entre 480 et 770 g/t_{aggl.} soit (230 à 370 mg/Nm³) (Arion, 1999).

Les émissions de type COV regroupent les composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) et le méthane. Pour les COV, l'I.P.T.S propose un intervalle de variation compris entre 20 et 150 mg équ. CH₄/Nm³ ce qui correspond approximativement à une variation de 27 à 205 g équ. CH₄/t_{aggl.} (Arion, 1999). La plage de variation de 27 à 1266 g/t_{aggl.} englobe toutes les variations observées dans les données disponibles (cf. Annexe II, tableau A-II-1). Les émissions de COV sont fortement dépendantes de la nature du combustible et de la quantité de produits de recyclage apportée sur la chaîne. De ce fait la plage de variation des COV est importante.

Les émissions de poussières à la cheminée dépendent des performances de l'installation de traitement des fumées, sachant qu'en amont de cette installation, la concentration moyenne en poussières varie entre 0,5 et 0,7 g/Nm³ (Marlière, 2005). Pour l'usine de Sollac-Fos, les poussières mesurées à la cheminée (lorsque l'on effectue seulement un dépoussiérage par électrofiltres) varient entre 60 et 80 mg/Nm³ (Hanrot, 2005) la moyenne étant de 76 mg/Nm³ (Brêt, 2000). Les sources de poussières "contrôlées" sont les fumées de cuisson et les fumées de refroidissement. En ce qui concerne les fumées d'ambiance, la concentration en poussières de l'air est estimée à 50 mg/Nm³ (Buda, 2001).

Selon S. Yamada (Yamada, 1990), les poussières provenant des fumées de cuisson sont en moyenne de 100 g/t_{aggl.} et celles provenant des fumées de refroidissement représentent approximativement 760 g/t_{aggl.}

Parmi les sous-systèmes de la filière classique de production d'acier, l'agglomération représente l'usine avec les émissions de **métaux lourds** les plus importantes (Kroher, 2002). Selon la même source, pour les usines d'Arcelor, ces émissions sont approximativement de 9,2 g/t_{aggl.} Les analyses des fumées sur le site de Sollac-Fos ont mis en évidence le fait que leur teneur en métaux lourds (analyse ponctuelle) est d'environ 3,62 mg/Nm³ (Hanrot, 2005), soit 5 g/t_{aggl.} Selon l'I.I.S.I (I.I.S.I, 1998), la masse totale des métaux lourds émise à la cheminée est d'approximativement 7 g/t_{aggl.}

NB : Comme règle générale, toutes les émissions sont rapportées au Nm³ des fumées sec. Le passage de l'unité mg/Nm³ à g/t_{aggl.} respecte cette condition (sauf pour les cas précisés).

L'usine d'agglomération a été identifiée comme une source importante d'émission **de dioxines et de furanes** (PCDD/F). Au niveau européen, les rejets de PCDD/F pour les usines d'agglomération des minerais de fer varient de 0,5 à 5 ng TEQ/Nm³, pour des conditions de marche dites standards (sans que les raisons de cette variation ne soient maîtrisées) (Petitnicolas, 1999). Il a été trouvé expérimentalement que les dioxines et les furanes sont émis avec des concentrations moyennes qui sont respectivement de 0,5 à 3,5 ng TEQ/Nm³ (lorsque l'on n'applique pas de mesures d'inhibition) (Arion, 2002). Les campagnes de mesures visant à étudier l'incidence du recyclage des poussières (poussières d'électrofiltres de cuisson, d'électrofiltres d'ambiance et poussières de haut fourneau) ont mis en évidence qu'une quantité importante de dioxines reste concentrée sur les poussières : 60 à 240 ng TEQ/kg (Petitnicolas, 1999).

Par des mesures d'amélioration de procédé (utilisation de la chaux et nouvelles installations d'injection du charbon), les émissions de dioxines peuvent être réduites jusqu'à 0,1-0,6 ng/Nm³ (Bonte, 2001).

Les rejets sous forme de HCl gazeux sont de l'ordre de 23,6 g/t_{agglo.} (I.I.S.I, 1998). A Sollac-Fos, ces rejets sont approximativement de 20 mg/Nm³, soit 27,6 g/t_{agglo.} (Petitnicolas, 1999). Les campagnes expérimentales faites pour les usines d'agglomération d'Arcelor ont mis en évidence que le chlore du combustible est le facteur le plus important influant sur les émissions de HCl à la cheminée (Dulcy, 1996).

II.2 Présentation du modèle de l'usine d'agglomération

Compte tenu de l'objectif indiqué précédemment, le modèle informatique simplifié doit nous permettre de réaliser un inventaire de matière et d'énergie pour une usine d'agglomération classique. Nous souhaitons développer un modèle "flexible", c'est-à-dire permettant une variation des données d'entrée en respectant les paramètres imposés. Une sensibilité du modèle au recyclage des fines de retour ou des fumées est également nécessaire.

Pour la modélisation, nous avons choisi comme usine de référence l'usine de Sollac-Fos. Les données d'entrées du modèle sont issues des bilans de matière et d'énergie de cette usine.

Il est évident que toutes les caractéristiques de cette usine ne peuvent pas être prises en compte. Pour le développement du modèle nous partons de plusieurs constats :

- nécessité de simplifier du modèle,
- manque de données,
- nécessité de négliger les contributions massiques ou énergétiques très faibles (< 1%).

Par conséquent, si certaines données spécifiques à l'usine de référence ne sont pas disponibles pour les besoins du modèle, des données spécifiques à d'autres usines seront considérées. Bien entendu, une étude sur les particularités de celles-ci sera préalablement faite.

Pour l'agglomération, les six sous-systèmes qui représentent les principales sources d'émission sont :

- Le parc d'homogénéisation,
- Le mélange et la nodulisation des produits,
- L'allumage,
- La chaîne d'agglomération,
- Le refroidissement de l'aggloméré,
- Le traitement des fumées de cuisson.

II.2.1 Le parc d'homogénéisation

Le parc assure le stockage, le mélange, l'homogénéisation des minerais, des fondants et des divers produits de recyclage. La charge ainsi préparée dans des tas de grande capacité (140 000 t, soit environ 8 jours de consommation) est envoyée ensuite vers l'installation de mélange et le nodulisateur.

Cette unité n'est pas adaptée à la modélisation sous Aspen et donc elle ne sera pas prise en compte dans le modèle. Ses émissions de poussières sont toutefois prises en compte dans l'inventaire final de l'agglomération. Leur quantification est présentée dans le tableau II-2. Les sources de poussières sont l'entraînement par le vent, la manutention des minerais et le transport des matériaux sur le parc d'homogénéisation. En tenant compte de la production moyenne annuelle de l'agglomération (6703

kt/an pour 2003) il est possible de calculer les émissions des poussières en gramme par tonne d'aggloméré produit. Ce calcul est également présenté dans le tableau II-2.

Sources		Valeurs	
		t/an*	g/t _{agglo.}
envols	Parc minerais	453,7	67,69
	Charbons d'agglomérat et d'injection	530,2	79,10
	Parc homogénéisation	120,9	18,04
	Parc additions bouletage	101,1	15,08
opérations de manutention	Minerais (quai minéralier)	20,9	3,12
	Minerais et parc d'homogénéisation	41,4	6,18
	Bouletage	4,9	0,73
routes et circulation	Routes	73,9	11,02
	Circulation véhicules légers	26,3	3,92
Total		1373,3	204,88

* Valeurs moyennes pour 2003

Tableau II- 2 : Emissions de poussières par un parc d'homogénéisation (Marlière, 2005)

II.2.2 Le mélange et la nodulisation des produits

La charge de minerai préparée sur le parc d'homogénéisation est mélangée avec le combustible (charbon ou/et poussier de coke) dans un mélangeur et, après humidification, est nodulisée et déposée sur une grille. L'installation de dosage et le nodulisateur sont modélisés sous Aspen par un réacteur de type mélangeur (appliqué aux flux massiques des produits).

II.2.3 L'allumage

L'étape d'allumage a lieu au début de la chaîne et assure le démarrage de la combustion de la fraction combustible de la charge. Dans la plupart des cas, le gaz d'allumage utilisé est, en fonction de la disponibilité de l'usine, du gaz de cokerie, du gaz naturel ou du gaz de haut fourneau.

Sur la figure II-2, nous présentons le schéma du modèle développé sous Aspen pour cette étape.

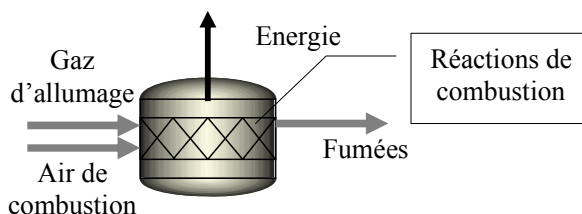


Figure II- 2 : Schéma du modèle mis en œuvre pour l'étape d'allumage

Les données d'entrée du modèle sont : la composition du gaz d'allumage et l'énergie de combustion. Les données de sortie sont : les débits de gaz d'allumage et des fumées, la composition élémentaire des fumées et le débit de l'air de combustion nécessaire.

Si l'on considère que l'allumage est réalisé avec du gaz de cokerie et en tenant compte de sa composition, les réactions de combustion qui caractérisent cette étape sont :



Nous considérons que les fumées d'allumage sont collectées ensemble avec les fumées de cuisson.

II.2.4 La chaîne d'agglomération

La chaîne d'agglomération représente le sous-système le plus complexe du point de vue physico-chimique. A partir de la température de 700°C, une zone à haute température commence à se déplacer dans le mélange (figure II-3). Cette zone à haute température est connue sous le nom de front de flamme. La montée en température dans cette zone est essentiellement contrôlée par la combustion du carbone (Patisson, 1987), la fusion n'intervenant qu'au voisinage immédiat du maximum de température.

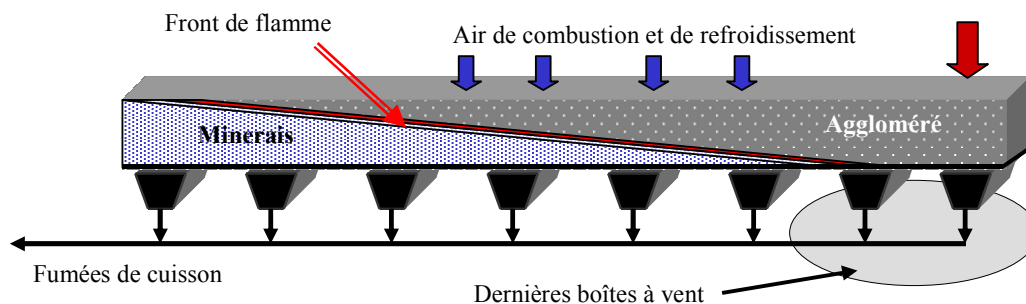


Figure II- 3 : Evolution du front de flamme sur la chaîne

La plus grande partie des matériaux fond dès 1200°C. Ces matériaux partiellement fondus "se collent" entre eux et au fil de la chaîne, du fait du refroidissement, se solidifient en formant l'aggloméré. Le processus d'agglomération est amorcé par aspiration des fumées chaudes au travers de la couche et est ensuite entretenu par aspiration d'air. Cette aspiration est maintenue, grâce à une dépression sous la grille, pendant le temps nécessaire à la combustion complète du combustible. La partie supérieure de la couche est partiellement refroidie par l'air aspiré, à mesure que le front de flamme se propage vers le bas. Nous appelons cette étape "zone de cuisson" et elle représente l'étape la plus importante de la chaîne.

Pour la modélisation de la chaîne d'agglomération nous avons tenu compte exclusivement des processus physico-chimiques qui caractérisent cette étape de cuisson. Celle-ci est divisée en deux sous-étapes : la formation de l'aggloméré et la combustion.

Dans le tableau II-3 nous présentons les phénomènes physico-chimiques et les différentes zones de températures identifiées (Patisson, 1987), puis nous présentons la démarche adoptée pour la modélisation.

Phénomènes	Température [°C]
Séchage : départ de l'eau de microboulettage et de l'humidité des minerais	< 200
Déshydratation de la limonite (Fe_2O_3 hydratée) et de la goethite (FeOOH)	300
Départ des matières volatiles	300-500
Déshydratation de la chlorite ($\text{Fe}(\text{ClO}_2)_2$ hydratée)	530
Décarbonatation de la sidérose (FeCO_3)	600
Réduction par CO de l'hématite en magnétite	700
Début de la combustion	900
Décarbonatation de la castine	1150
Formation de ferrites de calcium en phase solide	1200-1350
Formation du laitier primaire	1150
Dissolution des minerais dans le laitier	500
Précipitation dans le laitier vitreux	
Formation de silicates et de ferrites de calcium	
Réoxydation de la magnétite	
Formation de microfissures dans la phase vitreuse	

Tableau II- 3 : Processus physico-chimiques intervenant sur la chaîne d'agglomération (Patisson, 1987)

Notre objectif étant de réaliser un modèle simplifié, seuls les processus physico-chimiques les plus importants et significatifs pour les bilans globaux seront pris en compte. Nous présentons ci-dessous chaque sous-étape modélisée et les processus physico-chimiques pris en compte.

a) La modélisation de la formation de l'aggloméré

Les principales réactions considérées pour la formation de l'aggloméré sont : le séchage de la charge, la décarbonatation, la formation des silicates de calcium, la formation des ferrites de calcium et la réduction partielle du Fe^{3+} en Fe^{2+} .

Nous avons considéré que le départ de l'eau d'humidité de la charge a lieu à la température de 200°C selon la réaction :



La décarbonatation de la castine est une réaction endothermique et totale par rapport au carbonate de calcium présent dans le flux solide.



La formation des silicates de calcium a lieu à travers une réaction exothermique et est supposée totale par rapport à SiO_2 .



La formation des ferrites de calcium est déterminée par le CaO restant à l'issue de la formation de CaSiO_3 . Dans le modèle, cette réaction exothermique a donc lieu après la formation des silicates de calcium et elle est totale par rapport au CaO restant.



Théoriquement, la réduction du Fe III est un équilibre qui est déplacé suivant la température du mélange (Courteille, 1999). Pour calculer le taux de conversion (TC) de cette réaction, nous sommes partis du titre massique en Fe^{++} dans la composition finale de l'aggloméré.



$$TC = \frac{3}{2} \cdot \frac{M_{\text{mol.Fe}_2\text{O}_3}}{M_{\text{mol.Fe}}} \cdot \frac{\text{Fe}^{++} \cdot m_{\text{agglom.}}}{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{charge}} + m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{FeO}} - m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{CaFe}_2\text{O}_4}} \quad (\text{II-9})$$

ou $M_{\text{mol.Fe}_2\text{O}_3}$ et $M_{\text{mol.Fe}}$ sont les masses molaires de l'hématite et du fer ; $m_{\text{agglom.}}$ est la masse finale de l'aggloméré ; $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{charge}}$ est la masse d'hématite contenue dans la charge minérale et $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{CaFe}_2\text{O}_4}$ est la masse d'hématite participant à la formation des ferrites de calcium (réaction II-7).

Ainsi, à partir de cette relation, le taux de conversion de Fe_2O_3 peut être calculé. Sous Aspen ce taux est calculé automatiquement, par une démarche de type "design spec"* pour le réacteur qui modélise la réaction II-7, en imposant la teneur massique en Fe^{++} dans le produit aggloméré.

Du FeO, apporté en quantité faible (de l'ordre du kilogramme) par les produits de recyclage (Hess, 2004) est présent dans le mélange initial.

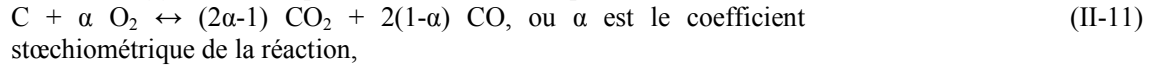
Compte-tenu du fait que le fer présent dans l'aggloméré se trouve sous forme d'hématite et de magnétite, nous avons choisi, pour des raisons de simplicité, de convertir ce FeO en Fe_2O_3 selon la réaction II-10. Cette réaction est considérée comme totale par rapport à FeO.



* N.B : L'option "design spec" permet de donner une valeur à atteindre pour un paramètre (par exemple une température, un flux de matière, une fraction massique...) en agissant sur un autre paramètre. Le logiciel calcule la valeur du paramètre à ajuster de façon à obtenir la valeur souhaitée (calcul par itération).

b) La modélisation de la combustion

Pour la modélisation de la combustion du combustible (mélange de poussier de coke et de charbon) sur la chaîne d'agglomération, plusieurs réactions sont possibles :



L'équilibre qui s'établit entre le gaz et l'eau introduite par l'humidité de la charge est représenté par les équations (II-13), (II-14) et (II-15) présentées ci-dessus. Ces réactions entraînent la formation d'hydrogène qui réagit avec l'oxygène pour former de l'eau (Petitnicolas, 2001). Les réactions (II-13) et (II-14) ne sont en fait actives qu'à haute température (supérieure à 700°C) et sur la chaîne d'agglomération, l'eau contenue dans la charge part à une température inférieure à 200°C. Par suite le contact entre C et H₂O ne peut avoir lieu à une température suffisante pour que la réaction II-14 ait lieu. De plus, la combustion se passe dans une atmosphère fortement oxydante, ce qui favorise l'oxydation de l'hydrogène qui pourrait éventuellement se former. Ceci est confirmé par le fait que, dans la composition des fumées, nous ne trouvons pas d'hydrogène. Par suite, les réactions (II-13) et (II-14) ne sont pas considérées dans le modèle.

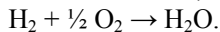
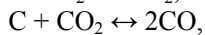
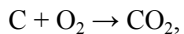
En ce qui concerne les réactions (II-11) et (II-12) notre démarche s'appuie sur la loi d'Arthur (Menard, 2003), fournie pour des températures (T) comprises entre 730°K et 1170°K :

$$\alpha = \frac{2 + f}{2 \cdot (1 + f)}, \quad (II-16)$$

$$f = \frac{CO}{CO_2} = 2500 \cdot e^{\left(\frac{-6250}{T}\right)}, \text{ T en } [^{\circ}K]. \quad (II-17)$$

Pour des températures supérieures à 900°C, le rapport $f = CO/CO_2$ est égal à 12 et la formation de CO₂ peut normalement être négligée. La combustion sur la chaîne d'agglomération a toutefois un comportement particulier dû à la présence d'air en excès qui a comme effet l'oxydation rapide du monoxyde de carbone. Ainsi, dans les fumées finales, le CO ne représente en fait qu'approximativement 0,8 à 1% du volume total et le CO₂ environ 6 à 7% (Marlière, 2005).

Selon J. Tomeczek (Tomeczek, 1994), à une température proche de 1100°C il faut prendre en compte l'équilibre de Boudouard (réaction II-12). La température de 1100°C est effectivement atteinte dans le front de flamme. Pour une simplification du modèle, les réactions prises en compte pour la combustion sont donc finalement :



Il est en effet nécessaire de prendre en compte la réaction (II-15) traduisant la réaction de l'hydrogène contenu dans le combustible avec l'oxygène. Nous considérons cette réaction comme étant totale par rapport à l'hydrogène.

Dans le contexte où la réaction de Boudouard est prise en considération, le taux de conversion du carbone est calculé à partir du taux d'imbrûlés (sous forme de CO) trouvé expérimentalement. Le ratio $CO/(CO+CO_2)$ varie en fonction du rapport poussier de coke/ charbon utilisé comme combustible. La plage de variation trouvée pour ce rapport à partir de différentes sources bibliographiques est comprise entre 0,1 et 0,16. D'après les recommandations des experts des unités d'agglomération, un taux de combustion de 0,15 a été retenu comme taux de référence pour des conditions de marche dite standards des usines (Marlière, 2005). Cette dernière valeur a été introduite dans le modèle par la fonction

"design spec" du logiciel et elle nous permet de calculer le taux de conversion du carbone dans la réaction de Boudouard.

La combustion du mélange charbon et poussier de coke implique également la formation de **composés sulfurés** dus au contenu en soufre du combustible. Selon les études expérimentales faites par A. Arion et coll. (Arion, 1999) sur cinq combustibles particuliers, il a été trouvé que 39 % à 54 % de la quantité initiale de soufre (contenu dans le combustible) se retrouve dans les fumées (sous forme du SO₂). Le reste du soufre est concentré sous différentes formes dans les solides (aggloméré, fines de retour et poussières). D'autres paramètres qui interviennent pour la formation de composés sulfurés sont l'indice de basicité de l'aggloméré et la taille des particules de combustible.

Compte tenu des informations disponibles, il est difficile de tirer une conclusion définitive concernant le partage du soufre initial entre la phase solide et la phase gazeuse. C'est pourquoi, il nous a semblé préférable de considérer le partage du soufre comme une entrée du modèle. Nous avons ainsi considéré ici que le pourcentage de soufre qui part dans la phase gazeuse pour former du SO₂ est égal à 0,44 (moyenne de la fourchette des valeurs expérimentales donnée ci-dessus).

En tenant compte du fait que le combustible représente l'apport principal de soufre, nous avons considéré que les autres sources de soufre (minéral et produits de recyclage) n'interviennent pas dans la formation du SO₂ présent dans les fumées. La réaction prise en compte pour décrire la formation de dioxyde de soufre est :



Des études faites dernièrement dans la cuve d'agglomération ont montré que la partie volatile du soufre qui part dans les fumées, représente 63% de l'apport du soufre par le combustible. Quelques essais faits sur une chaîne d'agglomération industrielle ont confirmés ce coefficient de partage, la valeur trouvée étant de 61%. En tenant compte du fait que ces résultats sont en cours de validation, pour notre modèle nous avons décidé de s'appuyer seulement sur l'étude d' A. Arion et coll. (Arion, 1999).

Les émissions de NO_x (sous forme de NO) sont d'origine "NO combustible" et très peu d'origine "NO prompt" et "NO thermique", du fait des températures dans la zone de combustion (< 1350°C) et du faible temps de séjour des gaz à haute température.

Le mécanisme de formation des NO_x (sous forme de "NO combustible") est très complexe et partiellement connu. C'est un mécanisme peu dépendant de la température et fortement dépendant du contenu en azote du combustible ainsi que de la concentration en oxygène dans la flamme (Ionel, 1996). Ce mécanisme peut être représenté schématiquement de la manière suivante :

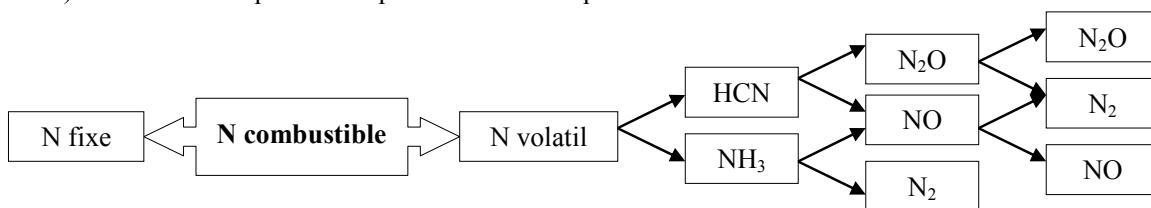


Figure II- 4 : Représentation simplifiée de la décomposition thermique de l'azote combustible

Pour simplifier le mécanisme de formation du monoxyde d'azote nous avons considéré la réaction suivante :



Lors de l'étude expérimentale d'A. Arion et coll. (Arion, 1999), une relation entre le contenu en azote du combustible et le monoxyde d'azote formé a été trouvée. La figure II-5 tend à montrer que la concentration en NO dans les fumées de cuisson [g NO/ t_{agglo.}] est une fonction linéaire croissante de la teneur massique en azote du combustible [kg N_{combustible} /t_{agglo.}].

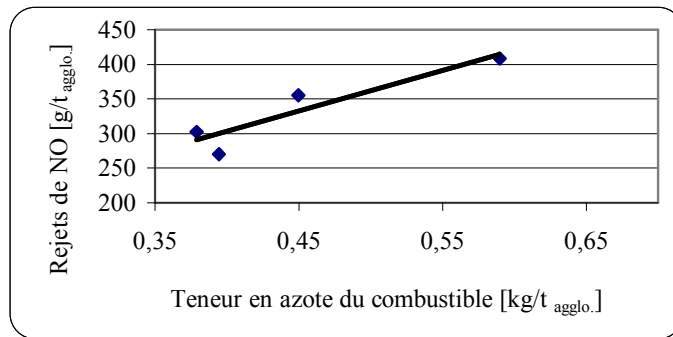


Figure II- 5 : Relation entre les rejets de NO et la teneur en azote du combustible (Arion, 1999)

La teneur massique en azote du mélange combustible dépend du ratio poussier de coke/charbon. La relation entre l'azote ($N_{\text{combustible}}$) et NO devient :

$$NO = 584,42 \cdot N_{\text{combustible}} + 69,49 \text{ en [g/t agglo.]} \quad (\text{II-20})$$

où $N_{\text{combustible}}$ est la masse d'azote du combustible [kg/t agglo.].

En utilisant la fonction "design spec", nous calculons le taux de conversion de l'azote pour la réaction (II-19), pour que la relation (II-20) liant NO et la teneur en azote du combustible soit respectée.

Nous précisons que des études plus poussées sur cuve et sur une chaîne d'agglomération (Annexe II, figure A-II-1) confirment cette dépendance linéaire entre le NO et l'azote apporté par le combustible. A présent, ces résultats sont en cours de validation.

Par ailleurs, la présence **de cyanures** (sels d'acide cyanhydrique) due aux produits de recyclage doit être suivie très attentivement à cause de leur forte toxicité.

L'étude de P. Glarborg et coll. (Glarborg, 1994) a mis en évidence que l'oxydation de l'acide cyanhydrique, dans un réacteur à pression atmosphérique et température comprise entre 900 et 1400° K, a comme produits principaux de réaction NO, N_2O , N_2 . Le système de réactions impliqué dans la formation de ces composants est présenté ci-dessous :



La prépondérance d'un composant par rapport à l'autre dépend de la composition du mélange gazeux et de la température. Ainsi, en présence de CO, l'oxydation du CN provoque la formation prépondérante de NO qui, dans certaines conditions, conduit à la formation de N_2 . A. Jensen et coll. (Jensen, 1995) ont également montré que l'oxydation de CN produit principalement NO et N_2 .

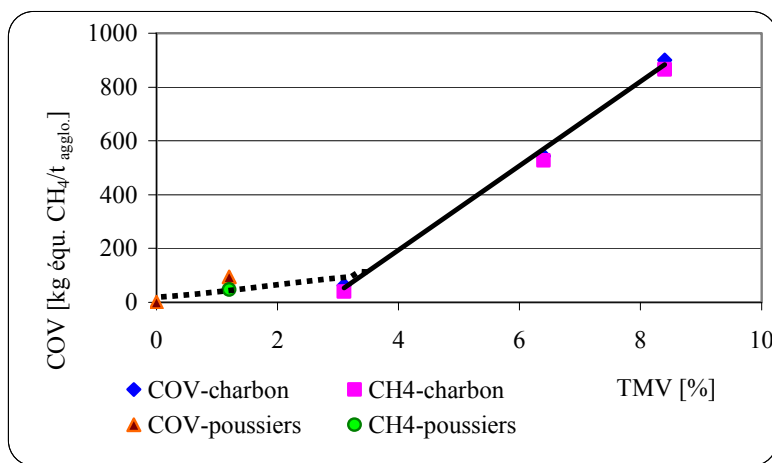
En raison du nombre limité d'informations, nous n'avons pas tenu compte des réactions possibles qui peuvent intervenir entre les cyanures et les autres composants. Dans le modèle, les cyanures réagissent complètement pour former N_2 selon la réaction globale (II-26), obtenue par le couplage des réactions (II-21), (II-23) et (II-25) :



** NB : La modélisation de la formation de composants complexes, comme les NO_x , à partir d'une relation fortement simplifiée obtenue pour un nombre relativement faible d'essais (13), représente une approximation non négligeable.*

Des essais supplémentaires seront nécessaires pour affiner cette relation entre la teneur en azote du combustible et les émissions de NO_x , en particulier pour prendre en compte d'autres paramètres du processus qui agissent sur la formation de ces polluants.

Les principales sources de **composés organiques volatils (COV)** à l'agglomération sont les combustibles solides (caractérisés par leurs TMV, taux de matières volatiles) et certains produits de recyclage comme les produits gras. Les voies de formation de ces composés sont la gazéification à partir de 200°C, la pyrolyse à partir de 400°C, l'oxydation et la combustion incomplètes des matières premières organiques. Des mesures de COV ont été réalisées au cours d'une campagne sur les chaînes d'agglomération de Sollac-Fos et de Dunkerque en utilisant des combustibles à basse teneur en matières volatiles et avec des produits de recyclage (Arion, 1999). Il a été trouvé que, lorsque le TMV augmente, les émissions de méthane augmentent fortement tandis que les teneurs en composés non-méthaniques décroissent. Ces mesures confirment également la relation linéaire croissante entre COV rejetés et taux de matières volatiles présentes dans les combustibles avec pratiquement un "palier" pour les faibles valeurs de TMV (figure II-6). Sur la figure A-II-2, Annexe II, nous avons présenté les résultats des autres essais sur cuve et sur trois chaînes industrielles qui confirment le comportement des COV indiqué sur la figure II-6.



Les valeurs calculées pour les COV ne concernent que l'utilisation de combustibles avec des produits de recyclage.

Figure II- 6 : Rejets de COV totaux et de CH₄ en fonction du taux de matières volatiles du combustible (Arion, 1999)

En comparant les rejets de COV totaux, évalués à la cheminée de l'agglomération à partir des mesures obtenues sur cuve, à ceux mesurés sur les chaînes, il a été observé un accord tout à fait satisfaisant. Les essais sur cuve ont permis de montrer que les produits de recyclage, riche en composés organiques n'influent pas sur les rejets de méthane mais sur ceux de COVNM. Le passage de poussier de coke à l'anhracite conduit à une augmentation très importante des rejets de méthane et à une diminution significative des COVNM (Arion, 1999). Dans le modèle nous considérons le méthane comme l'espèce représentative des composées COV. En fonction de la nature du combustible utilisé, charbon ou poussier, les rejets de COV en méthane équivalent sont calculés par la réaction (II-27) et par les lois linéaires de la figure II-6.



$$COV_{\text{poussier de coke}} = 20,29 \cdot TMV \text{ [g équ. CH}_4\text{/t aggl.]} \quad (II-28)$$

$$COV_{\text{charbon}} = 156,78 \cdot TMV - 433,22 \text{ [g équ. CH}_4\text{/t aggl.]} \quad (II-29)$$

$$COV_{\text{total}} = (m_{\text{poussier de coke}}/m_{\text{mélange}}) \cdot COV_{\text{poussier de coke}} + (m_{\text{charbon}}/m_{\text{mélange}}) \cdot COV_{\text{charbon}} \quad (II-30)$$

Le COV_{poussier de coke} est la masse des COV produits par la combustion de la fraction poussier de coke et le COV_{charbon} est la masse des COV produits par la combustion de la fraction charbon.

Les relations précédentes permettent de calculer une valeur moyenne totale des COV en équivalent CH₄ pour une tonne d'aggloméré, sans faire la différence entre les voies de formation. Donc, pour le calcul des COV, les paramètres à imposer sont : le ratio poussier de coke/charbons dans le mélange combustible ($m_{\text{poussier de coke}}/m_{\text{mélange}}$ et $m_{\text{charbon}}/m_{\text{mélange}}$), le TMV de charbons et du poussier (ou le TMV du mélange si cette valeur est disponible).

Les relations (II-20) et (II-30) sont rapportées à la masse totale d'aggloméré produit. Cette valeur doit donc être connue afin de permettre le calcul des émissions de NO et COV totaux.

Observation

Afin de pouvoir calculer les NO, SO₂ et les COV, le modèle demande la connaissance de la composition élémentaire complète en C, H, O, S, N, Cl de chaque combustible (ou du mélange) et la quantité d'aggloméré produit (une tonne dans notre cas). Les charbons utilisés doivent être des anthracites avec un taux de matières volatiles inférieur à 8,5%. Actuellement, nous ne disposons pas de données concernant des études faites sur l'utilisation de charbons avec des TMV supérieurs à 8,5%.

Les émissions de métaux lourds sont liées principalement à leurs teneurs dans le minerai de fer et les produits de recyclage. Le tableau II-4 présente les teneurs moyennes en métaux lourds du minerai de fer.

Métaux lourds	[mg/kg]
Th	1
Zn	35
Pb	30
Cu	15
Cd	0,2
Hg	0,5

Tableau II- 4 : Teneur en métaux lourds du minerai de fer (Hanrot, 2005)

Des études expérimentales faites par C.L. Lin et coll. (Lin, 2005) ont montré que, pendant le processus de combustion, la distribution des métaux lourds entre les flux gazeux et solides est fortement influencée par la température, la quantité d'oxygène et la présence des éléments chlore et soufre. Les métaux lourds les plus représentatifs sont le plomb, le cadmium et le mercure (Berho, 2001) (Sevrain, 2001). Des bilans matière réalisés sur les différents sites ont mis en évidence la répartition suivante des entrées de métaux lourds (figure II-7).

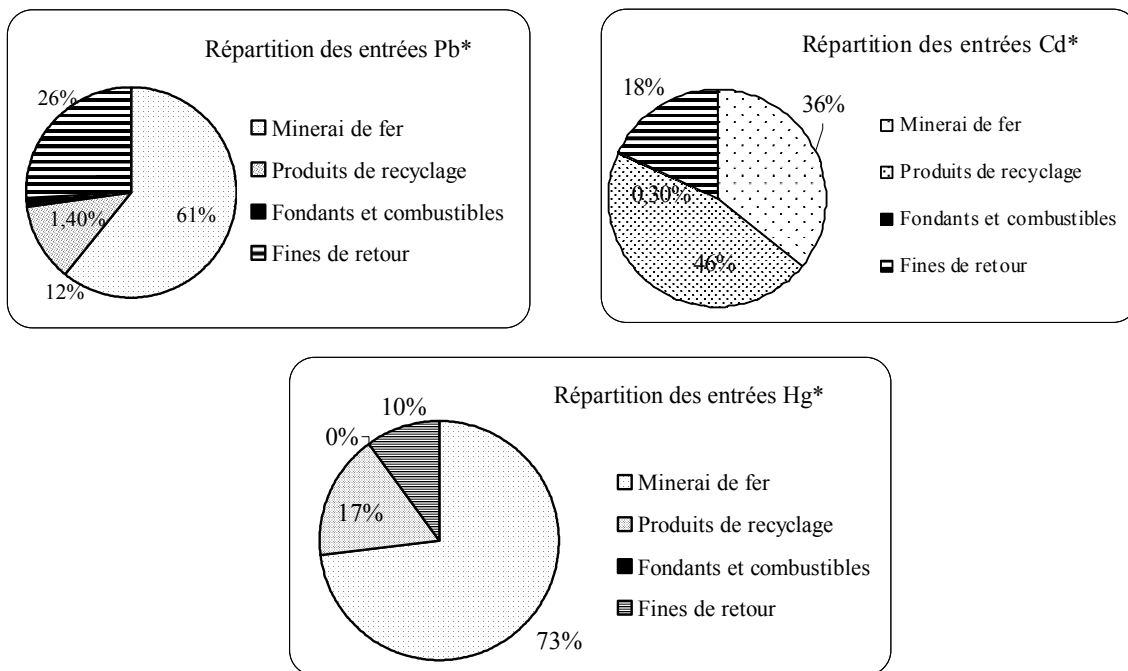
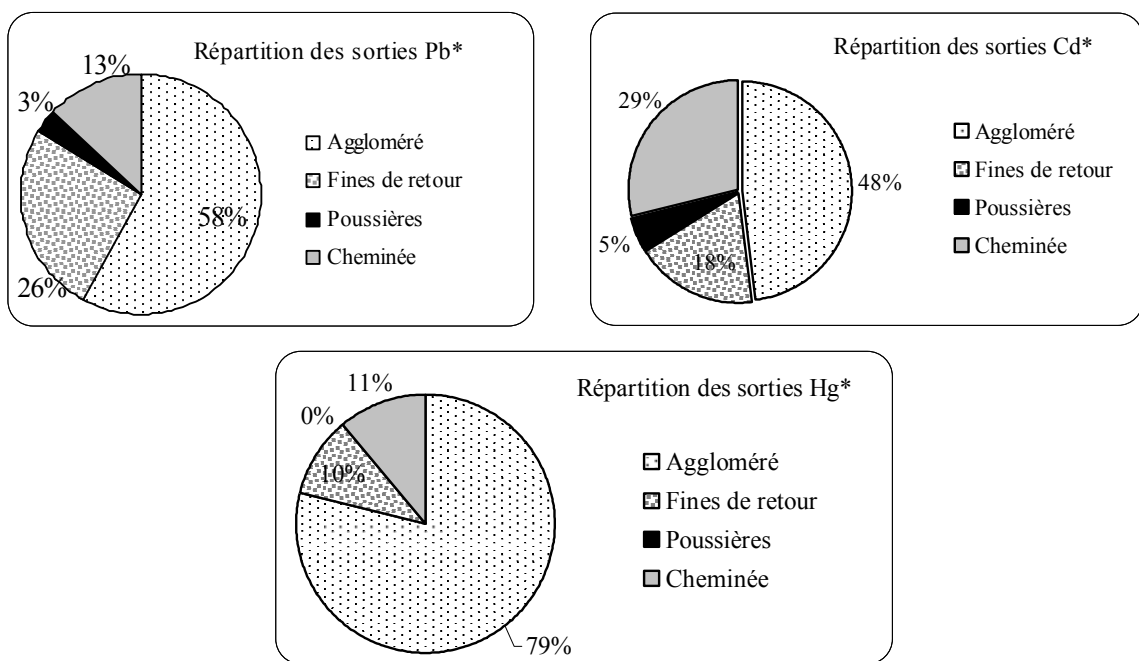


Figure II- 7 : Répartition des entrées de plomb, cadmium et mercure pour une chaîne industrielle (Berho, 2001) (Sevrain, 2001)

En fonction de leur forme chimique, ces composant métalliques peuvent soit ne pas subir de transformation, soit se vaporiser, soit réagir avec d'autres espèces pour former un nouveau composé. Ainsi, dans le cas où l'espèce métallique ne subit pas de transformation physico-chimique, nous pouvons considérer que les métaux lourds se trouvent majoritairement dans l'aggloméré et qu'une fraction de fines particules peut être entraînée dans l'écoulement gazeux.

Les vapeurs métalliques sont formées par volatilisation, décomposition et réaction à haute température. Le processus global de vaporisation dépend de la température, des transferts de matière et de chaleur et des cinétiques de réaction. A haute température, les cinétiques étant très rapides, l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local peut suffire à déterminer qualitativement la forme d'un métal lors d'une combustion (Menard, 2003).

Des campagnes de mesures faites pour différentes chaînes d'agglomération ont mis en évidence des tendances générales traduisant le comportement des métaux lourds dans le processus d'agglomération. La figure suivante (figure II-8) présente les répartitions des métaux lourds (Pb, Cd, Hg) entre les différents produits de l'agglomération.



* Répartition en pourcentage massique

Figure II- 8 : Répartition des sorties de plomb, cadmium et mercure pour une chaîne industrielle (Berho, 2001)

En ce qui concerne l'état physique des métaux lourds lors de leur évacuation à la cheminée, il a été observé que (Berho, 2001):

- Pb et Cd sont toujours sous forme particulaire,
- Hg, Sb, et Zn ont tendance à sortir sous forme gazeuse,
- Cu sort le plus souvent sous forme particulaire,
- pour Ti, As, Se, Te, Co, Cr, Mn, Sn, Ni et V, les mesures sont trop divergentes pour permettre de parvenir à une conclusion.

Selon les essais expérimentaux (quatre essais) de M. Nakano et coll. (Nakano, 2005), les masses de cuivre en entrée et en sortie de l'agglomération sont approximativement identiques (figure II-9).

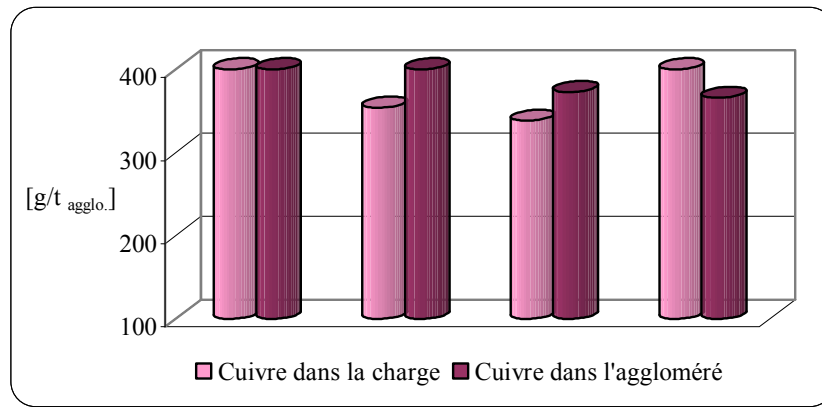


Figure II- 9 : Comportement du cuivre pendant l'agglomération (Nakano, 2005)

Le fait d'observer en sortie une masse de cuivre supérieure à la masse en entrée est uniquement dû aux erreurs de mesures. Donc, nous pouvons conclure que le cuivre, sous ses différentes formes chimiques se retrouve entièrement dans l'aggloméré.

Pour modéliser le comportement des métaux lourds nous avons fait deux hypothèses :

- 1 Les métaux lourds sont "apportés" sur la chaîne par les produits de recyclage et par le minerai de fer, l'apport par les fondants et le combustible est négligé.
- 2 13%, 29% et 11% de la masse apportée, se retrouvent respectivement sous forme de plomb, de cadmium et de mercure dans les fumées de cuisson. Le reste des métaux lourds tels que le nickel, le chrome, le molybdène, le cuivre et le vanadium se retrouvent entièrement dans l'aggloméré.

Aucune autre étude relative au comportement des métaux lourds pendant l'agglomération n'a été trouvée dans la littérature. Le manque d'information nous a donc amené à calculer les teneurs en métaux lourds dans les fumées de cuisson à partir de ces valeurs expérimentales moyennes. Par la suite, en fonction de la disponibilité de nouvelles données, la démarche adoptée pourra cependant être améliorée.

Les émissions de HCl sont liées aux teneurs en chlore du mélange de combustible, du minerai de fer, des fondants, des fines de retour et des produits de recyclage (Dulcy, 1996). Les produits à forte teneur en chlore dans les entrées sont les boues d'aciérie et les combustibles solides (tableaux A-II-2 et A-II-3, Annexe II). Ces rejets sont calculés à partir de la réaction simplifiée :



Pour le calcul du taux de conversion du chlore, nous nous sommes appuyés sur les études expérimentales concernant le bilan chlore à l'agglomération (Dulcy, 1996) (Petitnicolas, 1999).

Les campagnes de mesures effectuées dans les différentes usines d'Arcelor ont permis d'établir la répartition suivante du chlore total entre les différents produits de l'agglomération (tableau II-5).

Sorties [% massique]	Sollac-Fos	Dunkerque	Moyenne	Essais en cuve
Aggloméré	23,70	37,55	30,62	30,51
Fines de retour	30,13	15,57	22,85	15,25
Fumées	21,00	23,88	22,44	22,88
Poussières	25,17	23,01	24,09	31,36

Tableau II- 5 : Répartition du chlore total entre les différents produits de l'agglomération (Petitnicolas, 1999) (Dulcy, 1996)

Les écarts les plus importants entre les résultats des essais industrielles et ceux en cuve sont observés pour les fines de retour et pour les poussières. En ce qui concerne la distribution du chlore entre le flux

gazeux (fumées et poussières) et le flux solide (aggloméré et fines de retour), nous pouvons considérer pour les deux types d'essais qu'elle est approximativement équilibrée entre les deux flux.

Des campagnes de mesures supplémentaires (industrielles et en cuve) seraient toutefois souhaitables afin de confirmer le coefficient de partage entre le flux solide et le flux de gaz.

Dans notre modèle, en moyennant les résultats des essais industriels, nous avons considéré que 22,44% du total du chlore participe à la réaction (II-31) pour former de l'acide chlorhydrique. Ce polluant se retrouvera totalement dans les fumées de cuisson.

Selon A.M Ferreira et coll. (Ferreira, 2005), **la formation des poussières** est liée :

- au procédé (température finale des fumées),
- à la matière première utilisée (teneurs en matières volatiles et alcalines, granulométrie),
- à l'équipement mécanique,
- à l'équipement électrique de contrôle du procédé.

Les nombreux essais faits à l'usine de Sollac-Fos ont montré une relation linéaire entre **les rejets de poussières d'agglomération** et la température moyenne des fumées dans les gaines. Cette relation est également confirmée par la campagne de mesures faite à Dunkerque et qui visait à étudier l'incidence du recyclage des poussières sur la chaîne (Petitnicolas, 1999). Ainsi, une augmentation de la température diminue les rejets de poussières (figure II-10).

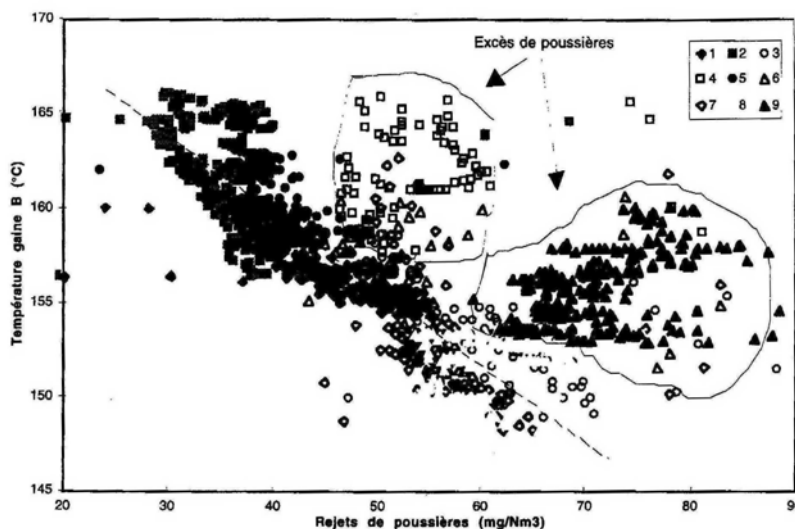


Figure II- 10 : Corrélation entre la concentration en poussières et la température moyenne des fumées dans les gaines (Petitnicolas, 1999)

Le nuage de points appelé "excès de poussières" correspond à des périodes de fonctionnement particulières pour la chaîne : vidange de trémie pendant la nuit et bouffée de poussières. Précisons également que ces mesures caractérisent les fumées en aval des électrofiltres et en amont du reste de l'installation de traitement des fumées. Pour déterminer la masse totale des poussières (en amont des électrofiltres) il faut tenir compte de l'efficacité des électrofiltres. Les performances théoriques des électrofiltres sont importantes (99,9% pour les électrofiltres à trois champs utilisés à Sollac-Fos), mais elles diminuent lorsque la teneur en poussières des fumées est importante (Biococchi, 1998). En fait, l'efficacité baisse d'un champ à l'autre au fur et à mesure que la taille des particules diminue. Selon B. Siret (Siret, 2001), l'efficacité des électrofiltres d'une grande installation varie entre 91,5% et 99,85% (en fonction de la taille des particules). A Sollac-Fos, l'efficacité des électrofiltres varie entre 88,57% et 91,43% (Hanrot, 2005).

Dans le modèle, l'efficacité des électrofiltres a été imposée égale à 90% (valeur moyenne).

Selon la figure II-10 et pour un rendement de rétention des poussières de 90%, la relation qui permet le calcul de la masse des poussières est :

$$m_{\text{poussières}} = \frac{V_{\text{fumées}} \cdot (432,21 - 2,45 \cdot T^{\circ\text{C}})}{0,1} \quad [\text{mg/t}_{\text{agglom.}}] \quad (\text{II-32})$$

Précisons que cette relation est fortement simplifiée et qu'elle traduit seulement la dépendance avec la température moyenne des fumées dans les gaines. C'est pourquoi les résultats du modèle doivent être interprétés avec beaucoup de précaution.

Sur la figure II-10, l'intervalle de température analysé est compris entre 145 et 170°C. La température moyenne dans les gaines pour le cas de Sollac-Fos a été prise par défaut égale à 145°C.

Dans le modèle, la composition chimique des poussières est la même que celle de l'aggloméré. Les fumées chargées en poussières sont ensuite envoyées vers les électrofiltres puis vers l'installation de traitement des fumées.

Les alcalins se retrouvent majoritairement dans l'aggloméré et dans les fines de retour qui, ensemble, piègent 90 à 98% du sodium entrant et 86 à 92% du potassium entrant (Arion, 1999). Dans notre modèle, la totalité des alcalins se retrouve dans les compositions de l'aggloméré, des fines de retour et des poussières.

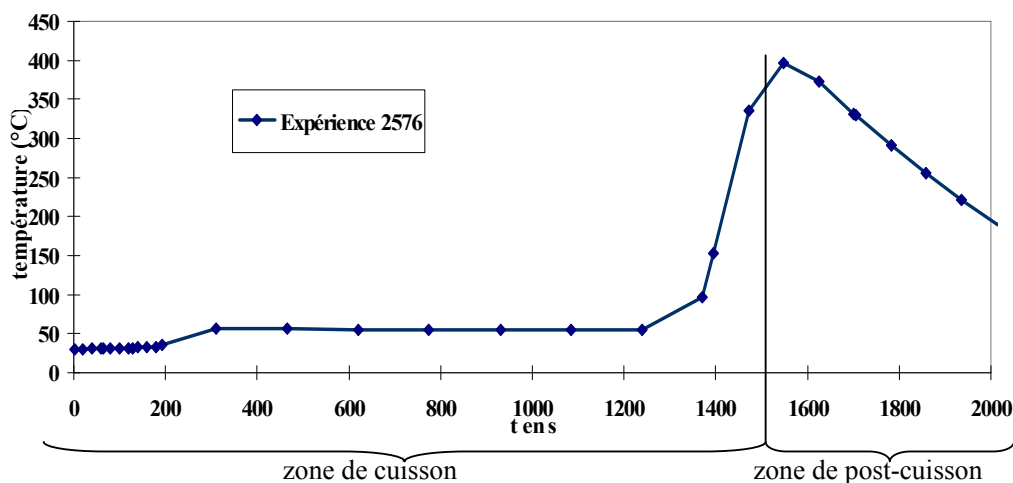
Le calcul de l'air nécessaire sur la grille est une étape qui nécessite plus d'attention due à la complexité et au manque de connaissances sur ce phénomène.

En pratique, l'air est aspiré par dépression à travers la chaîne. La combustion sur la chaîne est une combustion mixte-oxydante (combustion pour laquelle l'air est en excès et les fumées contiennent des imbrûlés). Le volume total d'air qui traverse le lit est donc nettement supérieur à celui nécessaire pour la combustion, car cet air a également une fonction de refroidissement de l'aggloméré. Cet air supplémentaire est capté avec les fumées de combustion dans les boîtes à vent. D'après (Courteille, 1999), il faut environ 1500 Nm³ d'air par tonne d'aggloméré produit.

Pour l'usine Sollac-Fos, les mesures faites pour le mois de juillet 2000, ont montré une variation du taux moyen d'oxygène dans les fumées sèches entre 14 et 15,5% (Brêt, 2000). Selon S. Yamada et coll. (Yamada, 1990) la teneur en oxygène des fumées qui sortent de chaque boîte à vent varie entre 8,5 % et 15 % dans la zone de cuisson et monte jusqu'à 20 % dans la zone de post-cuisson (figure II-11).

En simplifiant les choses, le débit d'air total qui traverse la chaîne, peut être divisé en deux flux : un flux d'air nécessaire à la combustion et un autre ayant un rôle de refroidissement de la charge.

La figure II-11 montre le profil de température des fumées mesuré tout au long de la chaîne pendant l'opération de cuisson.



Modèle BTE, essai n°. 2576,

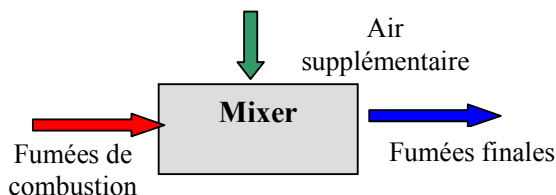
Top=1548 s représente le temps d'opération et décrit la zone de cuisson (temps que la charge passe dans la zone de cuisson).

Figure II- 11 : Etude de la température des fumées (Petitnicolas, 2000)

Selon la figure II-11, pendant la cuisson, les fumées sortent à la température de rosée, approximativement 55°C. L'analyse des mesures montre qu'après la cuisson les fumées aspirées par

les dernières boîtes à vent ont une température comprise entre 100°C et 400°C. L'augmentation de température dans la zone de post-combustion est due au passage de l'air sur l'aggloméré chaud (refroidissement de l'aggloméré). Cet air est capté dans les dernières boîtes à vent et a pour effet d'augmenter la température moyenne des fumées mesurée dans les gaines. Il est assez difficile d'estimer son débit. Cette évolution explique le fait que la température moyenne des fumées, y compris en zone de post-cuisson, se situe approximativement entre 130 et 160°C (Marlière, 2005). La température moyenne de l'aggloméré au défournement est comprise entre 400 et 550°C (Hess, 2004) (Yamada, 1990).

En tenant compte de tous ces éléments, il nous semble difficile de quantifier séparément chaque flux d'air tout au long de la chaîne. Sous Aspen, l'air supplémentaire qui traverse la chaîne dans les zones de cuisson et de post-cuisson est évalué de la manière suivante (figure II-12) :



$$V_{\text{fumées finales}} = V_{\text{air supplémentaire}} + V_{\text{fumées de combustion}} \text{ (Nm}^3\text{/t aggro.)}$$

Figure II- 12 : Calcul de l'air supplémentaire sur la chaîne d'agglomération

Les fumées sèches de combustion représentent les fumées de combustion à la stœchiométrie (teneur en O₂ nulle). La quantité d'air supplémentaire est calculée à partir du débit des fumées de combustion sèches ($V_{\text{fumées de combustion}}$), calculé par le modèle et du titre volumique d'oxygène des fumées finales sèches imposée pour la référence analysée (%O₂).

$$V_{\text{air supplémentaire}} = \frac{1}{0,21 \cdot (1 - A) - \%O_2} \cdot [\%O_2 \cdot V_{\text{fumées de combustion}} - (1 - A) \cdot V_{\text{oxygène}}^{\text{mixte}}] \quad (\text{II-33})$$

avec $A = \frac{(432,24 - 2,45 \cdot T^{\circ}\text{C})}{5200 \cdot 10^6} \text{ [Nm}^3\text{/Nm}^3\text{]}$

$V_{\text{oxygène}}^{\text{mixte}}$ (Nm³) est le volume d'oxygène contenu dans le combustible et "A" représente la concentration volumique des poussières dans les fumées en aval des électrofiltres.

En tenant compte du fait que la composition chimique des poussières est considérée comme étant égale à la composition de l'aggloméré, sa masse volumique moyenne est prise égale à 5,2 g/cm³ (masse volumique moyenne de l'hématite). L'humidité de l'air supplémentaire est considérée comme étant nulle.

La teneur en oxygène des fumées d'agglomération est donc une "entrée" du modèle. Cette valeur est modifiée en fonction des caractéristiques de l'usine modélisée.

Selon l'étude de C. Courteille (Courteille, 1999), l'influence d'éventuelles entrées d'air parasite dans les fumées n'est pas significative. Dans notre modèle le volume d'air parasite est donc négligé.

En ce qui concerne la séparation entre **les fines de retour à froid et à chaud** par tonne d'aggloméré criblé, nous n'avons pas les informations nécessaires. C'est pourquoi, dans le modèle, nous ne faisons pas la différence entre les fines de retour à chaud et à froid. En réalité les fines de retour à chaud sont retenues à la base de la chaîne et la plupart des fines de retour à froid proviennent plutôt du haut fourneau. Ainsi, la valeur de la masse totale de fines de retour est obtenue par différence entre la masse totale de solide et la masse d'aggloméré (une tonne). La composition chimique des fines de retour est la même que celle de l'aggloméré.

II.2.5 Le refroidissement de l'aggloméré

En sortie de chaîne, l'aggloméré est transféré vers un refroidisseur à air destiné à évacuer la chaleur résiduelle. Les paramètres de refroidissement de l'aggloméré ne sont pas tous disponibles pour l'usine Sollac-Fos. C'est pourquoi nous utilisons la base des données relative à une usine d'agglomération japonaise (Yamada, 1990). Le tableau II-6 regroupe les paramètres introduits dans le modèle, en indiquant l'origine des données.

Production	Unité	Données introduites dans le modèle	Source
Air de refroidissement	Nm ³ /t _{agglo.}	4000	Sollac-Fos
Poussières	kg/t _{agglo.}	0,76	(Yamada, 1990)
Energie	kcal/ t _{agglo.}	389,95	
Température de l'aggloméré avant le refroidissement	°C	400	Sollac-Fos
Température de l'aggloméré après le refroidissement	°C	40	(Yamada, 1990)

Tableau II- 6 : Grandeurs utilisées pour calculer le refroidissement de l'aggloméré (Yamada, 1990) (Marlière, 2005)

Dans Aspen, l'installation de refroidissement est modélisée par un échangeur de chaleur à double flux :

- entrée : flux d'aggloméré à la température de 400 °C et flux d'air de refroidissement,
- sortie : aggloméré refroidi à la température de 40°C et fumées de refroidissement chargées en poussières.

La teneur en poussières de l'air de refroidissement est imposée à 760 g/t_{agglo.} (en amont du point de dépoussiérage). Nous considérons que cette valeur est une moyenne représentative pour un refroidisseur tournant et elle reste constante dans le modèle. Selon la F.F.A (F.F.A, 2004), l'air de refroidissement chargé en poussières est transporté vers un dépoussiéreur (électrofiltres ou filtre à manche) avant d'être rejeté à l'atmosphère.

Faute d'informations, nous avons supposé que le dépoussiérage est fait par un électrofiltre, le rendement de fonctionnement étant de 90% (F.F.A, 2004).

II.2.6 Le traitement des fumées de cuisson

Le traitement des fumées de cuisson est assuré par deux installations successives :

- des électrofiltres pour le dépoussiérage principal des fumées,
- un système de traitement des fumées de type NID (Nouvel Integrated Desulphurization), utilisé principalement pour la désulfuration et le dépoussiérage avancé des gaz.

Dans le modèle, les électrofiltres sont modélisés par un réacteur de séparation des flux massiques avec un taux de séparation égal à 90%, valeur représentant l'efficacité des électrofiltres.

La technologie NID, développée par la société Alstom Power, permet les traitements conjoints de dépoussiérage et de désulfuration des gaz. NID est un procédé d'épuration par réactif calcique. Le principe de fonctionnement général est donné sur la figure II-13.

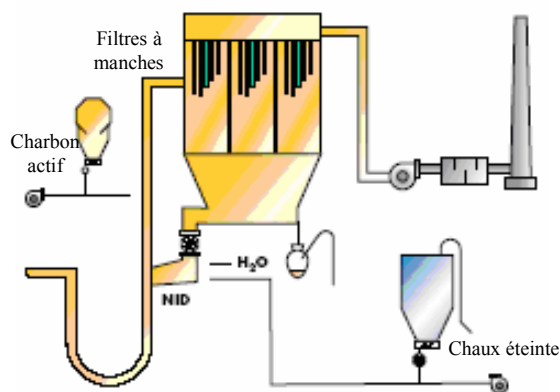


Figure II- 13 : Principe de fonctionnement de l'installation NID (Bill, 2003)

Le système de traitement NID a deux composantes principales ; un système de filtres à manches et un réacteur de traitement à la chaux et au charbon actif. La chaux éteinte mélangée avec de l'eau et des poussières de recyclage (plus d'un kg/Nm³) sont injectées dans le réacteur NID.

Ce procédé permet la neutralisation des gaz acides (SO₂, HCl et HF) et le captage des poussières ainsi que des métaux lourds particuliers. La capacité de l'installation pour retenir davantage de polluants (métaux lourds et dioxines) est augmentée par addition de charbon actif dans le même réacteur NID.

A Sollac-Fos, l'installation vient de démarrer et les données nécessaires pour la modélisation ne sont pas encore disponibles. C'est pourquoi, pour les données manquantes, nous avons utilisé des données provenant d'une installation de même type mise en fonction à l'usine VAI-Donawitz.

Dans le modèle, seuls la captation des poussières et les traitements de SO₂, HCl et Hg sont pris en compte. Aucune information n'est disponible pour la captation des autres espèces de métaux lourds (Cd, Pb, etc.).

A partir de la chaux hydratée, les réactions menant à la formation de chlorure de calcium ainsi que de sulfate de calcium anhydre sont (Biococchi, 1998) :



La masse totale de la chaux hydratée consommée dans l'installation NID est calculée pour satisfaire la stœchiométrie de 1,1 des réactions (II-33) et (II-34).

Selon les informations obtenues pour l'usine VAI-Donawitz (Hanrot, 2005), l'efficacité réelle de l'installation est de 99% pour la rétention des poussières et d'approximativement 44% pour les émissions de SO₂. En ce qui concerne la captation de HCl et des métaux lourds aucune information n'est disponible. Ainsi, le rendement de rétention de HCl est pris égal à 95,5% pour la présente simulation. Cette valeur correspond à une installation similaire d'épuration (Sorbalit[®]) (Voelker, 2005). Selon (Märker, 2005), l'efficacité de cette installation pour la captation du mercure dans les fumées est de 96,88%.

Selon (Hanrot, 2005), le dosage moyen des réactifs (chaux, eau et charbon actif) apportés dans le réacteur NID de l'usine Donawitz est le suivant : 79% d'eau, 1% de charbon actif et 20% de chaux éteinte. A ce stade, nous disposons de toutes les informations nécessaires pour modéliser l'installation de traitement des fumées. Les résultats du modèle pour cette partie sont :

- les valeurs des émissions de SO₂, HCl et Hg dans les fumées d'agglomération à la cheminée,
- les masses de réactifs nécessaires,
- la masse des résidus totaux.

Pour synthétiser toutes les informations, nous présentons dans le schéma suivant les données imposées et les données calculées par le modèle.

Sur la figure A-II-1, Annexe II, nous avons présenté le "flowsheet" Aspen pour ce modèle, en précisant les installations et les principaux phénomènes physico-chimiques pris en compte dans le modèle.

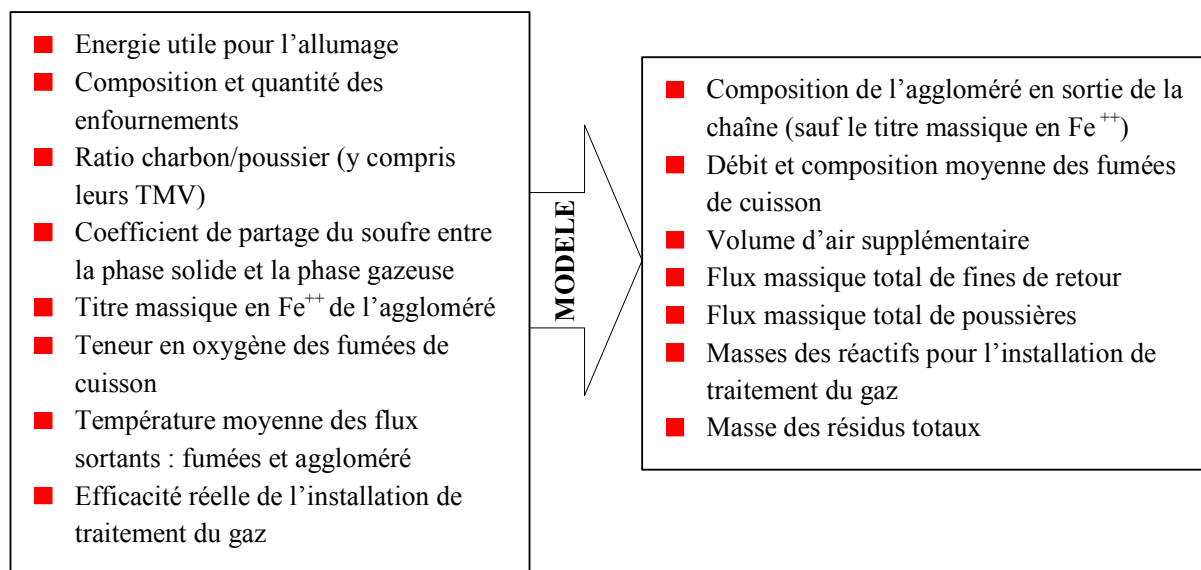


Figure II- 14 : Synthèse des entrées et sorties du sous-système "Agglomération"

II.3 Données d'entrée du modèle

Dans le tableau II-7 nous avons regroupé tous les flux massiques introduits dans le modèle : mélange de combustibles solides, minéral, fondants, fines de retour, produits de recyclage et eau de nodulisation.

Données industrielles			Données introduites dans le modèle	
Bilan de matière				
Allumage ⁽¹⁾ [MJ/t _{agglo.}]	gaz de cokerie	51	gaz de cokerie	
Combustion [kg/t _{agglo.}]	poussier de coke charbon	28,5 17,9	poussier de coke charbon	28,5 17,9
Matières premières [kg/t _{agglo.}]	hématite (>42% Fe)	818	minerai de fer	826
	magnétite (>42% Fe)	8		
Produits de recyclage ⁽²⁾ [kg/t _{agglo.}]	boues	14	boues	14
	poussières HF	9	poussières HF	9
	recyclés (> 80% Fe)	13	mixte	34
	recyclés (< 60% Fe)	21		
Fondants ⁽³⁾ [kg/t _{agglo.}]	chaux	6	chaux	6
	castine	129	castine	129
	olivine	29	olivine	29
	autres matériaux	12	-	
Fines de retour ⁽⁴⁾ [kg/t _{agglo.}]	fines de retour	360	fines à chaud	360
	fines de haut fourneau	85	fines à froid	85
Apport de matière [kg/t _{agglo.}]		1550,4	1538,4	
Humidité ⁽⁵⁾ [kg/t _{agglo.}]	eau de nodulisation (6,5%)	107,6	eau de nodulisation	106,7
Apport total de matière sur la chaîne ⁽⁶⁾ [kg/t _{agglo.}]		1658	1644	

Tableau II- 7 : Données industrielles pour la chaîne d'agglomération de l'usine de Sollac-Fos et données introduites dans le modèle (Arcelor-Research, 2004)

Les compositions chimiques des matières premières ainsi que des produits de recyclage se trouvent dans l'Annexe II, tableaux A-II-2 et A-II-3.

Par rapport au bilan de matière qui caractérise la chaîne d'agglomération de l'usine Sollac-Fos nous avons adopté quelques approximations et hypothèses (indice 1 à 6).

(1) L'usine Sollac-Fos utilise comme gaz d'allumage du gaz naturel et dans certains cas du gaz de cokerie ou un mélange gaz naturel-gaz de haut fourneau. Dans notre modèle, l'allumage est fait en totalité avec du gaz de cokerie. Ce choix est fait pour permettre une valorisation optimale des produits combustibles obtenus à l'intérieur de l'usine.

(2) Comme nous l'avons déjà précisé, la nature des produits de recyclage est très variée même au sein d'une même usine. De plus, ces produits sont fortement dépendants des origines. Pour simplifier le modèle, nous avons considéré que ces produits ont une composition moyenne calculée à partir de la composition élémentaire de chaque type de produit de recyclage. Nous avons identifié treize types de produits de recyclage, dont la composition moyenne est donnée dans l'Annexe II, tableau A-II-3 (Marlière, 1998). Dans la même annexe nous présentons également la composition moyenne des boues et des poussières de haut fourneau. Les "hydrocarbures" qui interviennent dans la composition de certains produits de recyclage sont approximés par le méthane.

(3) Nous considérons que tout le besoin en fondants est assuré par la castine (135 kg), l'olivine (29 kg) et la chaux (6 kg). Les autres matériaux utilisés comme fondants ne sont pas pris en compte, leur quantité étant faible et leur composition inconnue.

(4) Les fines de retour à chaud et à froid sont considérées comme ayant la même composition que l'aggloméré. Cette composition est donnée dans l'Annexe II, tableau A-II-2. Les fines de retour sont des composants qui ne participent donc pas aux réactions chimiques sur la chaîne.

(5) L'humidité du mélange avant d'être apporté sur la chaîne est de 6,5%. La quantité d'eau utilisée dans le nodulisateur pour assurer cette humidité est : $0,065 \cdot 1538,4 / (1 - 0,065)$ kg/t_{aggl.}. Nous considérons qu'il n'y a pas d'autre apport d'humidité avant le nodulisateur. Toutes les compositions des produits sont introduites sur sec.

(6) Dans le modèle, l'apport total de matière en entrée est de 1644 kg. Cette valeur correspond à la réalité industrielle (1375 à 1660 kg /t_{aggl.}) (Arcelor-Research, 2004).

Malheureusement nous ne disposons pas d'un bilan thermique détaillé pour l'agglomération de Sollac-Fos. C'est pourquoi nous utilisons, comme bilan de référence, des valeurs moyennes spécifiques aux usines d'Arcelor et utilisées par E. Hess dans son modèle (Hess, 2004) ainsi que le bilan moyen proposé par B. Beranger et coll. (Béranger, 1994).

Signalons que la consommation **d'énergie électrique** pour produire une tonne d'aggloméré est de 35 kWh/t_{aggl.} (Quiévre court, 2003), mais que cette énergie électrique n'interviendra pas dans le calcul des bilans thermiques.

II.4 Résultats du modèle

II.4.1 Présentation des résultats du modèle

Après avoir fait une présentation de la stratégie de modélisation (hypothèses et approximations adoptées) nous présentons dans les tableaux II-8, II-9, II-10 et II-11 les résultats obtenus. A partir du tableau A-II-1, Annexe II, il est également possible de faire une analyse comparative entre les données "bibliographiques", les résultats du modèle et les données de Sollac-Fos.

Type d'émissions	Mesures Sollac-Fos		Calcul		Erreurs relatives
	[% vol. sec]	[kg/t agglom.]	[%vol. sec]	[kg/t agglom.]	
CO ₂	7	191,1	7,06	186,5	0,9
CO	1	17,26	1,25	21,06	25
N ₂	77,0	1329	77,0	1295	0
O ₂	14,6	288,0	14,6	280,4	-
H ₂ O	10*	123,2	10,8*	130,2	8
Volume des fumées humides [Nm ³ /t agglom.]	1534**		1507		1,8
Volume des fumées de refroidissement [Nm ³ /t agglom.]	-		4000		-

*Valeurs en % vol. humide

** Le débit des fumées humides est calculé en fonction de la puissance des ventilateurs en aval des électrofiltres. Pour ce calcul, nous négligeons la présence des poussières qui sont retenues par les électrofiltres.

Tableau II- 8 : Analyse comparative des résultats pour les fumées d'agglomération (composants principaux)

Il est important de préciser que la comparaison entre les résultats du modèle et les données industrielles est faite pour la composition des fumées en amont de l'installation de traitement des fumées. Cette installation fonctionnant depuis peu de temps à Sollac-Fos, la composition des fumées d'agglomération épurées n'est en effet pas encore disponible.

Autres émissions*	Mesures Sollac-Fos		Calcul	Erreurs relatives
	Min.	Max.		
COV [mg éq. CH ₄ / Nm ³]	20	225	120	0
SO _x [mg/Nm ³]	275	492	454	0
NO _x [mg/Nm ³]	250	457	242	3
HCl [mg/ Nm ³]	2	30	12,6	0
ML ⁽¹⁾ [mg/Nm ³]	1,57	3,62	2,78	0
Poussières de cuisson* [mg/ Nm ³]	60	102	76,9	0
Poussières de refroidissement ⁽²⁾ [kg/ t agglom.]	-	0,076	-	-

*Emissions mesurées en aval des électrofiltres

(1) ML : métaux lourds (Pb, Cd, Hg)

(2) La teneur en poussières dans les fumées de refroidissement est imposée à 0,76 kg/t agglom.

Tableau II- 9 : Analyse comparative des résultats pour les fumées d'agglomération (composants secondaires)

La composition moyenne des fumées a été fournie par (Marlière, 2005) pour le mois de juillet 2000 de l'usine Sollac-Fos. Les erreurs relatives sont calculées par rapport aux valeurs en kg/t agglom. et seules les erreurs inférieures à 10% sont acceptées.

Les teneurs en HCl, SO₂ et poussières des fumées, après épuration, sont respectivement de : 0,74 mg/Nm³, 254 mg/Nm³ et 0,74 mg/Nm³.

Dans le tableau II-10 nous présentons les masses des additifs nécessaires que nous avons calculées, ainsi que les déchets liés au traitement des fumées d'agglomération et des fumées de refroidissement.

Additifs	Masse [g/t _{aggl.}]	Déchets	Masse [kg/t _{aggl.}]
Ca(OH) ₂ (1.1 stoechio.)	807	Poussières (électrofiltres)	0,93
Charbon actif	40,4	Déchets (filtres à manche)	1,22
H ₂ O	3188	Poussières de refroidissement	0,68
-	-	Masse totale (sur sec)	2,84

Tableau II- 10 : Additifs et déchets spécifiques aux installations de traitement des fumées (fumées d'agglomération et fumées de refroidissement)

Dans le tableau II-11, nous présentons la composition de l'aggloméré et la production de fines de retour calculées par le modèle. Ces résultats sont donnés sous une forme comparable aux résultats industriels (Arcelor-Research, 2004) à partir du tableau A-II-4 de l'Annexe II dans lequel les résultats du modèle sont présentés sous forme détaillée.

Produit [kg/ t _{aggl.}]	Mesures Sollac-Fos	Calcul	Erreurs relatives [%]
Fines de retour	-	404	-
Aggloméré *	1000	1000	-
Indice de basicité (CaO/ SiO ₂)	1,77	1,60	9,6
Composition [% massique]	-	-	-
CaO	8,87	9,02	1,7
MgO	1,73	1,77	2,3
SiO ₂	5,02	5,65	12,5
Al ₂ O ₃	1,19	1,30	9,2
Fe _{total}	58,2	57,8	0,7
Fe ⁺⁺ *	4,28	4,28	-

* Valeurs imposées

La valeur calculée pour le flux total de fines de retour n'est pas confirmée industriellement.

Tableau II- 11 : Analyse comparative des résultats pour l'aggloméré

Le bilan thermique calculé est présenté dans le tableau II-12.

Flux d'énergie [MJ/t_{aggl.}]	Bibliographie	Calcul
Energie utile pour l'allumage ⁽¹⁾	51	51
Energie de combustion ⁽²⁾	1308	1308
Entrée	1359	1359
Energie de décarbonatation ⁽³⁾	161	219
Energie de séchage	250	252
Chaleur sensible de l'aggloméré	300	311
Chaleur sensible des fumées	320	297
Chaleur sensible des fines de retour	127	133
Sortie	-	1212
Pertes d'énergie ⁽⁴⁾	201	147

Tableau II- 12 : Comparaison des flux énergétiques mis en œuvre lors de l'opération d'agglomération (Béranger, 1994) (Hess, 2004)

Afin de faire une analyse comparative entre les résultats du modèle et les valeurs bibliographiques, il faut avoir à l'esprit que ces dernières donnent seulement un ordre de grandeur.

- (1) Le débit de gaz de cokerie calculé par le modèle et assurant une énergie utile pour l'allumage de 51 MJ/t_{aggl.} est de 2,78 Nm³/t_{aggl.}
- (2) L'énergie de combustion représente l'apport total en énergie sur la grille d'agglomération par l'oxydation du carbone contenu dans les poussier de coke en tenant compte de la réaction de Boudouard.
- (3) Ce poste correspond à l'énergie nécessaire à la réaction endothermique de décarbonatation. La valeur calculée est supérieure à la référence du fait d'une consommation de castine plus importante pour le cas simulé.
- (4) Les pertes d'énergie correspondent à une valeur calculée par différence de sorte que le bilan thermique soit respecté. Il faut signaler que les pertes calculées ainsi sont sensibles aux fines de retour et sont donc à considérer avec prudence. D'après L. Petitnicolas et coll. (Petitnicolas, 2001), la littérature admet généralement des pertes thermiques de l'ordre de 10%. Selon le calcul d'E. Hess (Hess, 2004), les pertes thermiques représentent environ 13% de l'apport total. La valeur indiquée dans le tableau II-12 (colonne "Bibliographie ") et calculée par différence, représente approximativement 15% de l'apport total, ce qui semble un peu élevé. Dans le modèle, la valeur calculée pour les pertes d'énergie est de 147 MJ/t_{aggl.}, soit 11% de l'apport énergétique, ce qui est cohérent avec la plage des valeurs trouvées dans la littérature.

II.4.2 Analyse comparative des résultats

L'analyse comparative des résultats du modèle n'est pas aisée. Selon l'Annexe II, tableau A-II-1, la plage de variation de la composition des fumées et de la composition de l'aggloméré, issues d'une unité d'agglomération classique, est large.

Dans le présent paragraphe, nous essayerons toutefois d'analyser les valeurs calculées et d'expliquer les éventuelles causes d'écarts avec les valeurs de Sollac-Fos.

La quantité de CO, dans notre modèle, a été calculée en fonction du rapport CO/(CO+CO₂) dans les fumées. La plage de variation de la teneur en CO des fumées sèches trouvée à partir de la bibliographie est assez large (comprise entre 0,7% et 1,8%). Bien que l'erreur relative entre notre calcul et la valeur de Sollac-Fos soit de 25 %, celle-ci se trouve toutefois dans la plage de variation issue de la bibliographie.

Selon E. Marlière (Marlière, 2005), pour l'année 2000 les rejets de NO_x (en NO) mesurés à la cheminée de l'agglomération de Sollac-Fos varient entre 250 et 457 mg/Nm³ et correspondent à une

moyenne mensuelle de 374 mg/Nm^3 . Si nous considérons un débit des fumées sèches de $1381 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{aggl.}}$, correspondant à $1534 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{aggl.}}$ de fumées humides, la quantité de NO qui en découle, compte-tenu des données de la bibliographie, varie entre 0,345 et $0,631 \text{ kg/t}_{\text{aggl.}}$. Pour un débit de fumées sèches de $1345 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{aggl.}}$ calculé par le modèle, la masse de NO est de $0,326 \text{ kg/t}_{\text{aggl.}}$. L'erreur relative entre le résultat du modèle ($0,326 \text{ kg/t}_{\text{aggl.}}$) et la valeur inférieure de l'intervalle proposé ($0,345 \text{ kg/t}_{\text{aggl.}}$) est faible et ne peut pas être considérée comme remettant en cause notre démarche.

La teneur en azote dans les fumées est une conséquence de l'air qui traverse la charge sur la chaîne et comme nous pouvons l'observer dans le tableau II-8, la valeur calculée est cohérente avec la valeur industrielle.

En ce qui concerne les émissions de HCl calculées, celles-ci se trouvent dans la plage de variation donnée pour l'usine de Sollac-Fos.

La teneur en poussières des fumées de $76,6 \text{ mg/Nm}^3$ est également cohérente avec les valeurs industrielles. Il faut toutefois préciser que la corrélation utilisée ne donne qu'un ordre de grandeur des émissions de poussières et que les valeurs calculées pour les poussières doivent donc être considérées avec un maximum de précautions.

Du fait de la complexité des processus physico-chimiques et du manque d'informations les concernant, les émissions de COV sont approximées par la composition du méthane, celui-ci étant le composant le plus représentatif. Le modèle propose donc une valeur approximative pour les COV en équivalent CH_4 par tonne d'aggloméré produit, sans préciser l'origine de ces polluants.

Les corrélations retenues pour calculer les teneurs en métaux lourds (Pb, Cd, Hg) donnent des résultats satisfaisants. En effet, les valeurs calculées se trouvent dans les intervalles de variation obtenus expérimentalement.

Les réactions qui ont lieu entre le gaz et l'eau introduite par l'humidité de la charge ne sont pas prises en compte dans le modèle. En ce qui concerne l'humidité des fumées, la faible différence entre le résultat obtenu par le calcul et la valeur industrielle confirme le fait que l'approximation adoptée n'a pas un effet majeur sur les résultats du modèle.

Selon l'analyse bibliographique réalisée, nous pouvons donc conclure que, globalement, les émissions calculées sont comprises dans l'intervalle de variation des valeurs bibliographiques.

En ce qui concerne la composition de l'aggloméré, elle est comparable à la composition de référence de l'usine de Sollac-Fos. Les erreurs relatives pour les résultats du modèle restent effectivement inférieures à 10% pour tous les composants analysés sauf pour la silice. L'origine de l'écart observé dans le tableau II-11 semble être une surestimation de la teneur en dioxyde de silicium dans les entrées du modèle. Cela a une conséquence directe sur l'indice de basicité. Parmi les entrées du modèle, le flux "d'autres matériaux" n'a, de plus, pas été pris en considération car sa composition élémentaire est inconnue. Cette omission peut aussi expliquer l'erreur constatée sur l'indice de basicité.

II.4.3 Validation du modèle

Pour valider notre modèle nous nous sommes servis du modèle développé par E. Hess (Hess, 2004). Pour les mêmes entrées, en termes de produits, et pour la composition présentée dans le tableau A-II-5, Annexe II, les résultats de notre modèle sont comparés à ceux du modèle d'E. Hess. Cette comparaison est présentée dans le tableau II-13.

Entrées		Sorties			
Constituant	Valeur [kg/t _{aggl.}]	Constituant [% _{massique}]	Modèle E. Hess	Calcul	Erreurs relatives [%]
Charge minérale	914	Fe total	56,39	56,29	0,2
Recyclage	0	Fe ⁺⁺	5,70	5,70	-
Castine	91	CaO	10,84	10,95	1
Chaux	7	SiO ₂	6,03	6,07	0,7
Olivine	30	MgO	2,02	2,04	1
Eau	93	Al ₂ O ₃	0,87	0,89	2,3
Coke	46	P ₄ O ₁₀	0,11	0,10	9,1
Air	2235	CaO/SiO ₂	1,797	1,804	0,4
Fines de retour	410	Aggloméré [kg]	1000	1000	-
		Fines de retour [kg/t _{aggl.}]	410	406	1
		Fumées [% _{volume hum.}]	Modèle E. Hess	Calcul	Erreurs relatives [%]
		CO ₂	4,31	4,17	3,2
		CO	0,71	0,74	4,1
		O ₂ *	16	16	-
		N ₂	72,8	73	0,3
		H ₂ O	6,16	6,08	1,3
		Débit des fumées [Nm ³ /t _{aggl.}]	1884	1982	5,2

* Dans ce calcul une teneur en oxygène de 16% est imposée dans le débit de fumées humides.

Tableau II- 13 : Comparaison entre les résultats du modèle développé et ceux du modèle d'E. Hess

En ce qui concerne les émissions de CO et CO₂, l'erreur enregistrée est liée au rapport CO/(CO₂+CO) qui, dans le modèle d'Hess, est imposé égal à 0,142.

La différence sensible entre le débit et la composition des fumées calculées par notre modèle et les résultats d'E. Hess réside dans la façon de prendre en compte le passage de l'air supplémentaire sur la chaîne d'agglomération.

Compte tenu de ce test satisfaisant, nous pouvons conclure que notre modèle s'adapte bien à la variation des flux massiques et des compositions des entrants.

Pour réaliser un inventaire complet des émissions liées à l'agglomération, il faut tenir compte des systèmes "émetteurs de polluants" qui ne sont pas modélisés, comme par exemple le parc d'homogénéisation. Il faut également tenir compte des émissions "fugitives" qui ne peuvent pas être calculées mais qui sont quantifiées à travers la littérature. L'inventaire final de l'étape d'agglomération est donné dans le tableau II-14.

Source	Type d'émission								
	CO ₂	CO	NO _x	SO _x	COV	Pouss.	HCl	ML	PCDD/F
Unité	[kg/t _{aggl.}]						[g/t _{aggl.}]		[µg/t _{aggl.}]
Parc d'homogénéisation	-	-	-	-	-	0,205*		-	-
Fumées de cuisson	186,5	21,06	0,326	0,342	0,161	0,001	1	3,70	8,89*
Fumées de refroidissement	-	-	-	-	-	0,076*		-	-
Total	186,5	21,06	0,326	0,342	0,161	0,282	1	3,70	8,89
Déchets solides	3,929						-		

* valeur provenant de la littérature

ML : Métaux lourds

PCDD/F : Dioxines et furanes

Les déchets solides sont sortis de l'installation de traitement des fumées de cuisson et de refroidissement.

Tableau II- 14 : Inventaire final des émissions liées à l'agglomération établi à partir des résultats du modèle et des données du tableau A-II-1, Annexe II

II.5 Conclusions

Par ce chapitre, moyennant quelques hypothèses simplificatrices, nous avons développé un modèle simplifié pour le procédé d'agglomération avec le logiciel Aspen.

Le modèle permet ainsi le calcul de la composition moyenne des fumées de cuisson, pour un débit fixé, et donne ainsi accès à l'inventaire des émissions (CO₂, CO, NO_x, SO_x, métaux lourds, COV, HCl et poussières) pour ce sous-système.

La comparaison entre les valeurs calculées et celles issues de la bibliographie nous permet de considérer avec confiance que le modèle répond de manière satisfaisante aux exigences attendues du calcul des émissions.

Le modèle permet également d'obtenir avec une bonne précision une composition moyenne de l'aggloméré ainsi que le flux massique total des fines de retour. La modélisation simplifiée du système de traitement des fumées nous a permis de calculer la masse totale des déchets issue de cette installation.

Par ailleurs, l'étude bibliographique a permis de réaliser un bilan complet des émissions qui ne peuvent pas être modélisées (par exemple les dioxines et les furanes). Ce bilan quantifie également les émissions liées aux étapes qui ne sont pas prises en compte dans le modèle, par exemple le parc d'homogénéisation.

Les possibilités d'exploitation du modèle sont prometteuses. Afin de permettre une amélioration du calcul des polluants, une étude approfondie sur les mécanismes d'émission des COV et des métaux lourds à l'agglomération serait souhaitable.

Il serait également souhaitable de disposer de tous les paramètres (mentionnés précédemment) relatifs à l'installation de type NID de traitement des fumées afin d'avoir une meilleure représentation de celle-ci.

Du fait de la complexité des phénomènes intervenant dans la formation des dioxines et des furanes, ceux-ci ne sont pas considérés dans le modèle. Le calcul de ces émissions reste donc un point important à résoudre, auquel il serait nécessaire d'accorder une attention toute particulière.

Une autre perspective éventuelle serait d'étudier les effets d'un recyclage des fumées sur la chaîne d'agglomération, en particulier pour étudier l'influence d'une telle pratique sur les émissions, notamment de PCDD/F. Un tel travail nécessitera de prendre en compte les PCDD/F présents dans les gaz en entrée.

CHAPITRE III

MODELISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA COKERIE POUR L'ANALYSE DE L'ICV

III.1 Présentation d'une usine de cokéfaction

III.1.1 Généralités

L'objectif de ce chapitre est de présenter un modèle capable de quantifier les flux de sortie de l'unité de cokéfaction d'une usine sidérurgique intégrée. La modélisation s'appuiera sur des considérations physico-chimiques de l'étape de cokéfaction.

Nous allons décrire dans un premier temps le procédé ainsi que les phénomènes mis en jeu au niveau de la cokerie.

La cokéfaction consiste à chauffer à l'abri de l'air (pyrolyse) un mélange convenable de charbon pour :

- réduire le taux de matières volatiles du charbon,
- fritter les grains de charbon, lors du passage par la phase plastique de façon à obtenir une résistance mécanique suffisante,
- avoir une granulométrie adaptée au four à cuve (perméabilité),
- récupérer les hydrocarbures sous forme de gaz et de goudrons, facilement valorisables (Béranger, 1994).

Une cokerie classique se compose essentiellement des éléments suivants (figure III-1) :

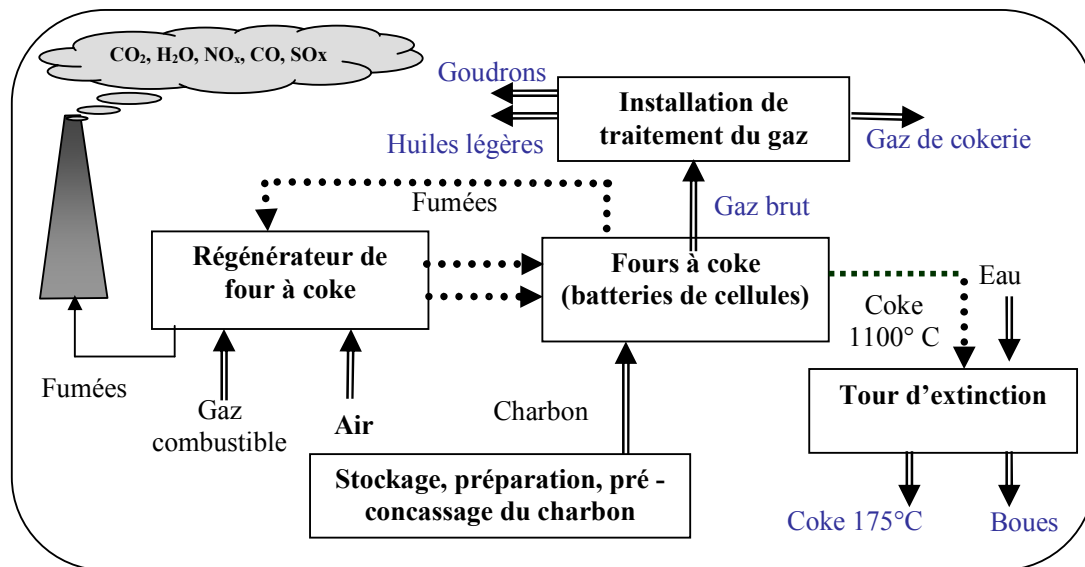


Figure III- 1 : Schéma d'une usine de cokéfaction

La cokerie peut être décrite par deux circuits de matières indépendants : un circuit spécifique au four à coke (charbon, coke, gaz de cokerie) et un circuit spécifique à l'installation de chauffage (gaz combustible, air, fumées).

A. L'installation de stockage et de préparation du charbon comprenant (SOLLAC, 1976) :

- le déchargement du charbon (généralement arrivé par bateaux),
- le stockage sur des parcs.

B. Le pré-concassage du charbon pour l'amener à une granulométrie de 0 – 10 mm comprenant :

- la pesée en continu et la régulation du débit assurées par des bascules spéciales sur bandes,
- le contrôle de l'humidité,
- le broyage à 0–3 mm,
- le séchage ou l'humidification éventuelle,
- le malaxage et l'homogénéisation du mélange,
- le stockage du mélange préparé dans les tours à charbon.

C. Les batteries de cellules (chaque batterie comprend 20 à 40 cellules).

Les cellules sont chauffées par combustion de gaz de cokerie (gaz CO) et/ou de gaz de haut fourneau (gaz BF) suivant la disponibilité de l'usine. Les cellules sont connectées à un réseau de tuyauteries destiné à recueillir les gaz émis par la cokéfaction. L'énergie thermique des fumées à leur sortie est récupérée en faisant passer les fumées dans des régénérateurs. L'énergie récupérée permet le préchauffage de l'air et du gaz combustible nécessaires à la combustion.

Après le chargement des batteries, les portes sont hermétiquement fermées, puis la charge est progressivement chauffée par passage de fumées chaudes dans les carneaux qui enveloppent chaque cellule.

Les principales étapes du processus de cokéfaction sont décrites dans le tableau III-1. La durée du processus est de 15 à 20 heures (voire 24 heures) suivant la largeur des cellules et la quantité de coke produite.

Température	Phénomènes physico-chimiques
jusqu'à 200° C	Evacuation de l'eau d'humidité
vers 300° C	Pyrolyse : début de la distillation des huiles
vers 400° C	Début de la fusion pâteuse, accompagnée d'une contraction de la charge.
450 – 500° C	Phase plastique, le coke a une structure spongieuse
500° C – 1000° C	Etape de cuisson, de dégazage (dégagement des matières volatiles) du semi – coke et de formation progressive du coke

Tableau III- 1 : Principales étapes du processus de cokéfaction (SOLLAC, 1976)

D. La tour d'extinction

Le refroidissement classique du coke est fait par arrosage avec de l'eau dans la tour d'extinction humide. Le coke incandescent (1000°C environ), poussé à l'extérieur du four, est chargé dans des wagons à coke et est amené sous la tour d'extinction humide. Après aspersion par quelques tonnes d'eau, le coke est "éteint", une partie de l'eau se vaporise et va s'échapper par la tour. Après égouttage, le coke est déversé sur le quai à coke puis criblé. Il y a trois types de produits de criblage : coke, petit coke et poussier de coke. Le poussier de coke est soit recyclé dans les usines d'agglomération, soit commercialisé comme sous-produit (W.B.G, 1998).

E. L'installation de traitement du gaz

A la sortie du four, le gaz est chargé en goudrons, huiles légères, ammoniacque, naphthalène, sulfure d'hydrogène et acide cyanhydrique. Afin de l'utiliser comme combustible, le gaz doit subir une étape importante d'épuration. Ainsi, dans l'installation de traitement, le gaz passe successivement dans différentes tours pour :

- le refroidissement et la condensation primaire,
- la séparation des goudrons et des suspensions,
- l'absorption de NH₃ par lavage par une solution aqueuse d'acide sulfurique,
- la séparation du naphthalène par lavage avec du fioul.

L'ammoniac est extrait de la solution de lavage par stripage puis brûlé ; les goudrons et les poussières sont séparés par décantation.

F. L'installation de traitement des eaux

Le stripping est un des processus les plus utilisés pour le traitement chimique des eaux ammoniacales. Il consiste à engendrer deux réactions chimiques différentes : réaction de craquage à la vapeur et attaque à la soude. Après le traitement par stripage, les eaux contenant encore de l'ammoniaque, des goudrons et des poussières, font l'objet d'un traitement en station de traitement biologique avant leur rejet dans le milieu naturel. L'installation de traitement biologique des eaux recueille également les eaux provenant de la tour d'extinction.

III.1.2 Types d'émissions engendrées

Pour la cokerie, il y a différentes causes aux sources d'émissions (CO_2 , CO, SO_x , NO_x , COV, particules, ...) :

- la non étanchéité des portes des fours,
- les manutentions du charbon,
- le chargement des fours,
- les opérations de défournement du coke,
- l'extinction du coke,
- le chauffage du four.

Les cokeries françaises ont la caractéristique de consommer beaucoup de gaz de haut fourneau comme combustible pour le chauffage.

Les émissions liées à la combustion du gaz pour le chauffage des batteries de fours et les émissions liées à la réaction de gazéification (en raison de l'eau utilisée pour l'extinction) sont des émissions canalisées (Gaillet, 2005). Quelque soit la nature du gaz brûlé (gaz de cokerie, gaz de haut fourneau ou un mélange des deux), la nature des polluants est la même (Clemente, 2005).

Le besoin énergétique pour le chauffage des fours à coke varie d'une cokerie à l'autre. Pour la cokerie de Sollac-Fos, l'apport d'énergie pour un chauffage avec du gaz de haut fourneau est en moyenne d'environ 3375 MJ/t_{coke} (Sollac-Fos, 1998). En considérant que le PCI du gaz de haut fourneau est de 3,4 MJ/Nm³ (Sollac-Fos, 1998) le débit nécessaire est alors de 993 Nm³/t_{coke}.

Pour d'autres cokeries, comme par exemple pour la cokerie de Seraing, 2500 MJ/t_{ch. sec} sont suffisants pour le chauffage du four, ce qui représente 3205 MJ/t_{coke}.

Les émissions de CO_2 dépendent du gaz utilisé comme combustible. C'est l'utilisation du gaz de haut fourneau qui conduit aux émissions de CO_2 les plus importantes. Pour les usines de Sollac-Fos, Dunkerque et Serémange, la quantité de CO_2 émise en 2002 par les cokeries est en moyenne de 850 kg/t_{coke} (Quièvrecourt, 2003).

Avec un facteur d'émission de 73,1 kg C/GJ pour le gaz de haut fourneau (C.I.T.E.P.A, 2002), et pour un besoin énergétique d'environ 3375 MJ/t_{coke}, on obtient 905 kg de CO_2 /t_{coke} soit 720 kg de CO_2 /t_{ch. sec}.

Les émissions de CO dans les fumées sont la conséquence d'une combustion incomplète (de Lassat, 2004). Pour l'usine Sollac-Fos, les émissions de CO représentent 8,1 kg/t_{coke} (combustion avec 92% de gaz BF). Pour le site Florange où le chauffage est assuré par environ 55% de gaz de haut fourneau, les émissions de CO varient entre 4,6 et 6,7 kg/t_{coke} (de Lassat, 2004). Pour l'usine de Dunkerque, où les batteries sont plus récentes, les émissions de CO atteignent une valeur de 3 kg CO/t_{coke}.

Selon R. Fisher et coll. (Fisher, 2001), les émissions de CO liées à la combustion du gaz de haut fourneau pour le chauffage des batteries représentent 600 g/t_{coke} pour "les meilleures cokeries". D'après le même auteur, le CO lié à la combustion émis en moyenne pour toutes les cokeries de l'UE est de 1,25 kg/t_{coke}. Pour le même gaz, des expériences sur des sites d'Arcelor, ont indiqué un contenu de 0,4% vol. CO dans les fumées sèches pour une teneur en oxygène de 4% vol., soit approximativement 8,4 kg CO/t_{coke} (Isler, 2004). Ce résultat confirme la valeur fournie par (de Lassat, 2004).

Les émissions de NO_x sont très variables d'une cokerie à une autre : 0,03 g/MJ à 0,50 g/MJ (soit 100 g/t_{coke} à 1600 g/t_{coke}) (Gaillet, 2005). Pour les usines européennes de cokéfaction, les rejets varient entre 600 et 800 g/t_{coke}. Pour les cokeries anciennes ces émissions peuvent atteindre la valeur de 2000 g/t_{coke} (Fisher, 2001).

Pour la quantification des NOx formés, il faut prendre en compte, en plus de l'azote apporté par l'air, le contenu en azote du gaz de haut fourneau (49% vol.). Pendant la combustion des gaz, c'est le monoxyde d'azote (NO) qui est formé, le dioxyde d'azote (NO₂) restant en général inférieur à 5% vol. du total des oxydes d'azote formés (Ionel, 1996). Des études réalisées au C.P.M sur le chauffage du four à coke ont montré que les rejets en NO₂ peuvent être considérés comme nuls (Gaillet, 2005). Les mêmes expériences ont mis en évidence que les rejets en NO :

- augmentent avec la température des gaz de combustion,
- augmentent avec l'excès d'air dans un premier temps, avant de diminuer pour des excès d'air importants,
- dépendent fortement de la conception du système de chauffage (étagement de la combustion, recirculation des fumées),
- sont, selon les cas, plus ou moins importants lorsque la batterie est chauffée au gaz de haut fourneau.

Pour le chauffage du four avec du gaz de cokerie, les émissions de NO sont de l'ordre de 0,34 g/MJ (Gaillet, 2005).

Les émissions de SOx pour les usines de cokéfaction de l'UE sont en moyenne de 375 g/t_{coke} (Fisher, 2001). Selon (Avery, 1999), dans la composition du gaz de haut fourneau on trouve 27,30 mg/Nm³ de soufre sous forme de H₂S. Pour l'usine de Sollac-Fos on peut donc estimer les rejets de SOx issus de la combustion du gaz de haut fourneau à 51,08 g/t_{coke}. La présence des composés de type SOx dans les fumées s'explique également lorsque le chauffage des batteries est assuré par du gaz de cokerie et ils représentent alors 500 mg/Nm³ (Gaillet, 2005), soit 365,1 g/t_{coke} (pour un besoin énergétique de 3375 MJ/t_{coke}).

La teneur en **poussières fines** des fumées de combustion est estimée à 43 mg/Nm³ pour le chauffage avec du gaz de haut fourneau et à 36 mg/Nm³ pour le chauffage avec du gaz de cokerie (Clemente, 2005).

A la cokerie, l'installation de traitement des gaz implique l'évacuation des polluants dans l'eau. Les valeurs limites supérieures des rejets recommandées par la directive W.B.G (W.B.G, 1998) sont présentées dans le tableau III-2.

Rejets dans l'eau*		
DCO	100	g/t _{coke}
Benzène	15	mg/t _{coke}
Naphthalene	0,8	mg/t _{coke}
NH ₃ (total)	12	g/t _{coke}
Cyanide	30	mg/t _{coke}
Phénol	150	mg/t _{coke}

* débit des eaux résiduelles : 0,3 m³/t_{coke}

Tableau III- 2 : Valeurs limites des rejets recommandées pour une unité de cokéfaction (W.B.G, 1998)

La masse totale de **déchets solides** (sauf les boues du traitement biologique et le poussier) est limitée à 1 kg/ t_{coke}. Les valeurs limites présentées dans le tableau III-2 caractérisent une cokerie "respectueuse de l'environnement".

La plus grande partie des émissions engendrées par l'étape de cokéfaction est d'origine diffuse et donc difficilement gérée (W.B.G, 1998) : chargement du charbon, défournement du coke, manutention du coke, portes et portillons de répalage, colonnes montantes et bouches d'enfournement (Gaillet, 2005).

Dans le tableau III-3, nous présentons un exemple d'émissions trouvé dans la littérature (U.S-Steel, 2000).

Type d'opération	Type d'émissions [g/t _{coke}]				
	Particules*	SO _x	CO	COV	NO _x
Broyage (avec cyclone)	73	0	dm	0,00	dm
Préchauffage du charbon	3130	dm	136	dm	dm
Chargement du charbon	222	9	272	1134	14
Fuites par la porte du four	449	45	272	680	5
Défournement du coke	748	1497	32	91	136
Manutention du coke	3	dm	dm	dm	dm
Total	4625	1551	712	1905	155

*Poussières y compris les particules de $d < 10$ micromètres

dm : données manquantes

Tableau III- 3 : Mesures des émissions diffuses liées aux différentes opérations de cokéfaction (U.S-Steel, 2000)

Toutes ces valeurs font référence aux émissions diffuses de chaque opération présentée. A toutes ces émissions s'ajouteront les émissions liées à la combustion du coke (un peu moins de 1% de la masse de coke produite) entre les étapes de défournement et d'extinction (Loison, 1990).

Les émissions spécifiques engendrées par **l'extinction du coke** sont : poussières (20-30 g/t_{coke}), CO (120-180 g/t_{coke}), NH₃ (1,2-1,6 g/t_{coke}), H₂S (20-30 g/t_{coke}), SO_x (181 g/t_{coke}), NO_x (272 g/t_{coke}), COV (9,1 g/t_{coke}) (Nelles, 2000) (U.S-Steel, 2000).

Plusieurs recommandations pour la réduction des émissions diffuse peuvent être faites (W.B.G, 1998) :

- mise en œuvre d'un système de contrôle de l'évacuation des gaz polluants et des poussières pendant les opérations de chargement et de défournement,
- augmentation des dimensions du four à coke pour diminuer le nombre d'opérations d'enfournement chargement et de défournement de fours à coke (par exemple un four de 80 m³ permettant la préparation de 48 t de coke) (Hein, 1996),
- optimisation de la fermeture des portes du four,
- temps de cokéfaction suffisamment long et utilisation de wagons à coke fermés (pour le transport du coke entre le four et la tour d'extinction),
- utilisation de systèmes de refroidissement à sec du coke,
- utilisation de filtres pour les installations qui sont sources potentielles de poussières.

III.2 Présentation du modèle

Nous avons choisi comme usine de référence pour la modélisation, la cokerie de Seraing du groupe Arcelor. Pour alimenter le modèle en données d'entrée, comme nous ne disposons pas de la totalité des données nécessaires concernant l'usine de Seraing, les données manquantes sont issues de la littérature ainsi que de résultats d'essais expérimentaux. Pour le développement du modèle, plusieurs hypothèses et approximations seront adoptées. Celles-ci sont motivées par :

- la nécessité d'une version simplifiée de la modélisation de l'étape de cokéfaction,
- le manque de données.

Les étapes à modéliser envisagées sont : **la combustion du gaz de chauffage, la pyrolyse du charbon, l'extinction du coke et le traitement du gaz de cokerie.**

III.2.1 Le chauffage du four à coke : la combustion du gaz de chauffage

Du point de vue du flux énergétique, 2900 MJ sont nécessaires pour la cokéfaction d'une tonne de charbon sec enfournée. 400 MJ/t_{ch. sec} représentent l'apport de chaleur de carbonisation et 2500 MJ/t_{ch. sec} doivent être fournis par la combustion du gaz de chauffage (Isler, 2003). Le chauffage du four peut être réalisé avec différents combustibles gazeux suivant les disponibilités de l'usine. Pour les résultats présentés par la suite, nous considérons que le chauffage des batteries est réalisé en totalité à partir de

gaz de haut fourneau. Dans la pratique, l'air et le gaz de combustion (gaz de haut fourneau) sont aussi préchauffés dans le régénérateur de four à coke (Griffay, 1988). Le système est simple et il est décrit sur la figure III-2.

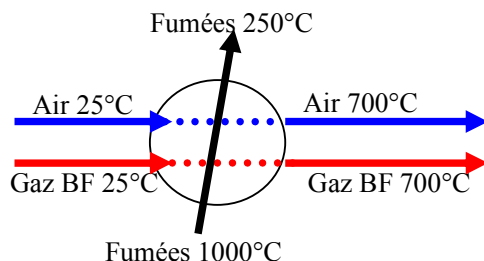


Figure III- 2 : Préchauffage du gaz de haut fourneau et de l'air dans le régénérateur

Les fumées chaudes passent par le régénérateur et chauffent les briques. Après que les briques ont été chauffées, le gaz de haut fourneau et l'air passent par deux compartiments séparés et sont chauffés à une température d'approximativement 700°C. Le gaz et l'air chauffés sont envoyés vers les carneaux de chauffage pour la combustion. Les fumées refroidies jusqu'à la température de 250°C sont évacuées à la cheminée. Lorsque du gaz riche (gaz de cokerie) est utilisé, la seule différence est que le gaz n'est pas préchauffé dans le régénérateur avant d'être introduit dans les carneaux de chauffage. Nous présentons ci-dessous le modèle simplifié pour la combustion du gaz de haut fourneau. Nous n'avons par contre pas développé de modèle spécifique pour le préchauffage des gaz.

Dans le tableau III-4 nous présentons les caractéristiques de la combustion du gaz de haut fourneau conformément aux données fournies par (Gaillet, 1993) (Sollac-Fos, 1998) (Avery, 1999) (Isler, 2004).

Type de gaz	Gaz de haut fourneau : 22,96% vol. CO, 4,58% vol. H ₂ , 23,17% vol. CO ₂ , 49,29% vol. N ₂ , 27,3 mg/Nm ³ H ₂ S. PCI = 3,395 MJ/ Nm³ ; Masse volumique = 1,366 kg/ Nm³
Caractéristiques de combustion complète	Combustion oxydante : excès d'air (e %) Pouvoir comburivore : Va = 0,655 Nm³/Nm³ de gaz combustible Pouvoir fumigène sur sec : Vf_{sec} = 1,472 Nm³/Nm³ de gaz combustible
Caractéristiques des fumées (% volumique)	$e = \frac{Vf_{sec}}{Va} * \frac{\beta - (1 - \beta) * \frac{\varphi}{2 - \varphi}}{0,208 - \beta + (1 - \beta) * \frac{\varphi}{2 - \varphi}} \rightarrow \text{excès d'air } e = 50,4 \%$ Concentration de CO₂ dans les fumées sèches : ε = 25,2% Concentration de CO dans les fumées sèches : φ = 0,4% Concentration en O₂ dans les fumées sèches : β = 4% Concentration en N₂ dans les fumées sèches : λ = 70,4%
Température de la flamme : 1320°C	

Tableau III- 4 : Caractéristiques de la combustion à la cokerie (Gaillet, 1993) (Sollac-Fos, 1998) (Avery, 1999) (Isler, 2004)

L'expérience sur les fours industriels montre qu'en réalité, même avec excès d'air, la combustion du gaz est incomplète. L'analyse des fumées révèle la présence à la fois de CO₂ et CO. La valeur de 0,4 % vol. CO dans les fumées sèches est considérée comme représentative pour les systèmes de chauffage utilisant du gaz de haut fourneau. Ainsi, dans le modèle, nous imposons le rapport CO/(CO + CO₂) égal à 0,16 et correspondant aux conditions de combustion incomplète (Isler, 2004). En imposant la valeur de l'apport énergétique (2500 MJ/t_{ch. sec}), le modèle calcule le volume de gaz de haut fourneau nécessaire. Les émissions de SO₂ sont calculées en fonction de la teneur en H₂S du gaz de haut

fourneau, 29 mg/Nm³ selon (Avery, 1999). Nous avons considéré que pendant la combustion, le H₂S se transforme intégralement en SO₂.

Ainsi les réactions prises en compte pour la modélisation de la combustion sont :



Les émissions de NO ne sont pas calculées par le modèle. La valeur représentative des rejets de NO pour la combustion du gaz de haut fourneau est de 340 mg/MJ (Gaillet, 2005). Dans l'inventaire final des émissions cette dernière valeur est estimée à 850 g/t_{ch. sec} en fonction de l'apport énergétique lié à la combustion du gaz de haut fourneau (2500 MJ/t_{ch. sec}).

Dans le modèle, les données d'entrée sont : la composition du gaz de haut fourneau, l'excès d'air (**50,4 %**) et le besoin énergétique de combustion (2500 MJ/t_{ch. sec}). Les données de sortie sont : le débit d'air de combustion nécessaire, le débit de gaz de haut fourneau, le débit et la composition des fumées.

III.2.2 La pyrolyse du charbon

La pyrolyse du charbon n'est pas une réaction chimique "simple" en raison de la complexité du matériau lui-même. Les deux produits principaux de pyrolyse sont le coke et le gaz de pyrolyse (gaz brut de cokerie). D'après Y. Okumura et coll. (Okumura, 2002), il y a environ 75 réactions élémentaires possibles impliquées dans la formation de gaz et de goudrons pyrolytiques. La volatilisation des matières volatiles et les réactions de craquage sont complexes et l'ordre d'apparition des différents gaz de pyrolyse est souvent variable. Nous avons identifié trois théories :

1. D'après D. Anthony et J. Howard (cités par (Hanrot, 1992)), l'ordre de formation est le suivant : eau d'humidité, eau de constitution, CO₂, CO, hydrocarbures lourds, C₂H₆, CH₄, H₂.
2. D'après P. Hillaire, J. Stubington et Sumaryono (cités par (Hanrot, 1992)), il n'y a aucun élément permettant de préciser à quel moment apparaissent CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ et CO.
3. Pendant la pyrolyse (entre 500°C et 1000°C) le taux de matières volatiles et la composition élémentaire du charbon de référence varient d'une température à l'autre (Loison, 1990). Plus précisément, la cinétique de départ des principaux gaz en fonction de la température de chauffage est la suivante (Wilson, 1950) (Loison, 1990) :
 - A 500°C, il se dégage surtout du méthane, mais en quantité rapidement décroissante quand la température augmente. En phase gazeuse, le méthane donne d'abord des produits tels que l'éthylène et l'acétylène. En contact avec des zones chaudes (vers 800°C), le méthane se transforme rapidement en charbon pyrolytique et en hydrogène.
 - Entre 600 et 650°C, les autres hydrocarbures pyrolytiques (éthane, propane, etc.) commencent à subir une pyrolyse pour donner principalement de l'éthylène. Le dégagement des hydrocarbures, autres que le méthane, cesse pratiquement après 650°C.
 - Au-dessus de 700°C, l'éthylène commence lui-même à réagir avec formation de benzène, carbone et hydrogène.
 - Entre 600 et 800°C le monoxyde de carbone reste un constituant important et la vitesse de production d'hydrogène passe par un maximum très caractéristique (à peu près indépendant du type de charbon) vers 750°C.

Pour une modélisation simplifiée de l'opération de cokéfaction, qui est l'objectif que nous nous fixons, l'étude et la prise en compte de la totalité des réactions, des mécanismes cinétiques mis en œuvre et des composants, ne sont pas utiles. Le four à coke est ainsi modélisé comme "un bloc réactionnel" (système simplifié de réactions équivalentes). A partir du flux entrant (charbon) imposé, le modèle doit être "capable" de calculer les produits de pyrolyse : gaz de pyrolyse, coke, goudrons et eau de carbonisation (cf. figure III-3).

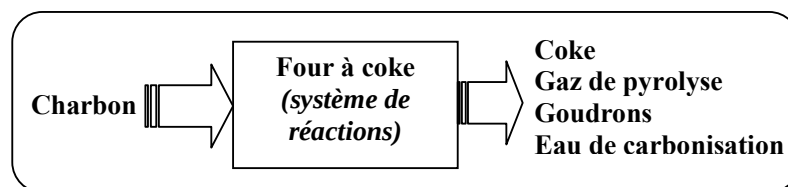
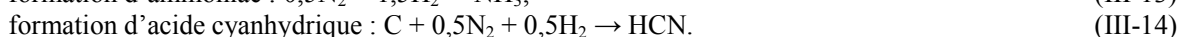
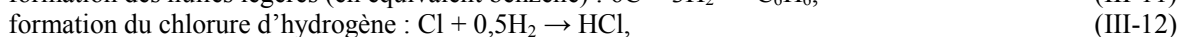
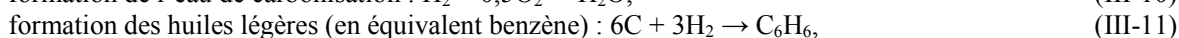
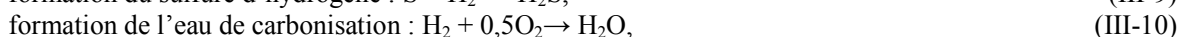
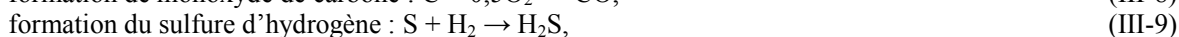


Figure III- 3 : Vue schématique du modèle

Pour le gaz de pyrolyse, le modèle développé se limitera à calculer la formation des principaux produits gazeux comme le méthane, l'hydrogène, l'éthane, l'éthylène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'hydrogène sulfuré, le chlorure d'hydrogène, l'ammoniac, l'acide cyanhydrique et les huiles légères.

Le système simplifié de "réactions" équivalentes pris en compte est le suivant :



Pour pouvoir prévoir les conséquences sur les bilans matières et sur la composition des coproduits d'une modification apportée au mélange de charbons, deux études sont à notre disposition (Loison, 1990).

1. des essais en cornue Jenkner (des essais à l'échelle du laboratoire et portant sur un kg de charbon) pour 41 types de charbon dont les TMV sont compris entre 10,1% et 43,5% sur sec,
2. des essais dans un four industriel au C.P.M pour 16 types de charbons avec des TMV compris entre 18,5% à 37,5%. On dispose ainsi de valeurs très représentatives de ce qui se passe dans une cokerie.

Les résultats obtenus par ces deux types d'études ont permis de faire un constat important.

En effet, dans la limite de précision des essais, les rendements massiques en coke, gaz et sous-produits varient à peu près linéairement avec le taux de matières volatiles sur sec (Annexe III, figures A-III-1 et A-III-2). Seuls les charbons ayant un TMV de l'ordre de 30% s'écartent légèrement de cette règle.

Pour la production du coke métallurgique, seuls les mélanges de charbons dont le TMV est compris entre 22% et 25% sont utilisés (Isler, 2005). De ce fait, nous pouvons considérer le constat de R. Loison et coll. (Loison, 1990) présenté ci-dessus comme satisfaisant pour les exigences de notre modèle.

La comparaison entre les résultats obtenus dans un four à coke et ceux provenant de la cornue a mis en évidence le fait que le craquage des matières volatiles se passe différemment. Ainsi, pour les essais en cornue, le rendement en gaz est un peu moins élevé et celui en coke plus élevé qu'en batterie industrielle ; les rendements en benzol, eau de carbonisation et goudrons sont pratiquement les mêmes. Une variation de la composition des goudrons a été également observée.

En raison des particularités de la cokéfaction en cornue Jenkner, il sera toujours préférable, pour une application industrielle, d'utiliser les résultats provenant des essais en four à coke car ils sont plus représentatifs des conditions d'exploitation (Loison, 1990).

a) Calcul de la composition du gaz de pyrolyse

Pour le calcul de la composition du gaz de pyrolyse nous nous sommes appuyé sur la conclusion de l'étude de R. Loison et coll. (Loison, 1990). Les six composants gazeux (CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2) sont calculés en fonction du taux de matières volatiles du mélange enfourné (cf. figure III-4). Pour le calcul des équations linéaires nous avons pris en compte, en plus des données de Loison, les résultats obtenus industriellement dans la cokerie de Seraing. Il s'agit de la cokéfaction de cinq types de mélange de charbons dont le TMV varie entre 22,64% et 23,91%. Des informations concernant la composition des ces mélanges sont disponibles dans l'Annexe III, tableau A-III-1.

Les entrées d'air par les portes et les "repassages" (passage des fumées du circuit de chauffage vers le four), plus fréquentes dans le cas des expériences en fours industriels, peuvent principalement fausser les teneurs en N_2 , CO et CO_2 du gaz. Cette problématique sera discutée plus en détail dans le paragraphe III.4.3. Pour le calcul de CO_2 (cf. figure III-4) nous avons préféré utiliser les expériences en cornue Jenkner, pour les autres composants nous avons utilisé les expériences en four. Ces expériences étant faites à l'échelle du laboratoire, la pollution du système avec de l'air ou des fumées est en effet moins importante qu'à l'échelle industrielle, et de telles expériences représentent mieux les phénomènes physico-chimiques.

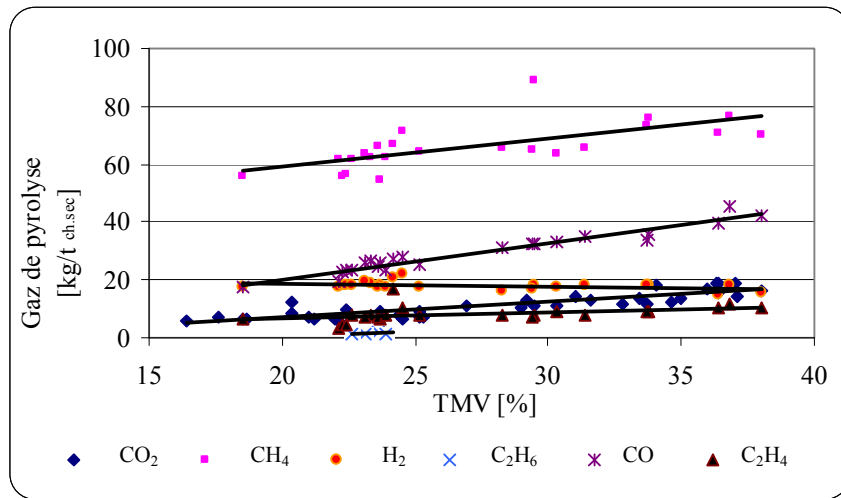


Figure III- 4 : Corrélations entre la composition du gaz de pyrolyse et le taux de matières volatiles sur sec

Au bloc réactionnel (réactions III-4 à III-14) s'ajoute ainsi un autre bloc contenant les équations présentées ci-dessous. Dans Aspen, ce bloc est pris en charge par la fonction Design Spec.

$$m_{\text{gaz}}^{\text{CH}_4} = 0,950 \cdot \text{TMV} + 40,208 \quad (\text{III-15})$$

$$m_{\text{gaz}}^{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,223 \cdot \text{TMV} + 2,124 \quad (\text{III-16})$$

$$m_{\text{gaz}}^{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,266 \cdot \text{TMV} - 4,659 \quad (\text{III-17})$$

$$m_{\text{gaz}}^{\text{CO}_2} = 0,539 \cdot \text{TMV} - 3,931 \quad (\text{III-18})$$

$$m_{\text{gaz}}^{\text{CO}} = 1,239 \cdot \text{TMV} - 4,465 \quad (\text{III-19})$$

$$m_{\text{gaz}}^{\text{H}_2} = 21,037 - 0,111 \cdot \text{TMV} \quad (\text{III-20})$$

m_{gaz}^i ($i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{H}_2$) représente la masse de chaque élément dans le gaz (par tonne de charbon sec). Le TMV est en pourcentage massique sur charbon sec. Il faut toutefois noter que ces corrélations, comme toutes celles de même type utilisées pour la modélisation Aspen, ne sont valables que pour des conditions de fonctionnement classiques des fours à coke.

Pour la formation **du chlorure d'hydrogène**, la totalité du chlore contenu dans le charbon se retrouve sous forme d' HCl dans le gaz.

b) Calcul du coefficient de partage de l'azote total

Pendant la pyrolyse, l'azote contenu dans le charbon est libéré principalement sous forme d'ammoniac (NH_3), d'acide cyanhydrique (HCN) et d'azote diatomique (N_2). Des expériences faites sur plusieurs types de charbon ont montré que la formation de NH_3 et HCN est dépendante de la température de cokéfaction, de la vitesse de chauffage et du type de charbon, en particulier de la teneur en oxygène et du TMV (Leppälähti, 1995). Selon S. Kambara et coll. (Kambara, 1995) la spéciation de l'azote dans le charbon influence la conversion de celui-ci en d'autres espèces. L'augmentation de la température de pyrolyse a comme effet une augmentation de la quantité d'azote volatil, comme pour toutes les matières volatiles. Pour la pyrolyse du charbon en lit fixe, la présence de composés de métaux alcalins (Ca(OH)_2 , KOH , NaOH) dans la composition du charbon a comme effet une augmentation des quantités de NH_3 et N_2 dans le gaz de pyrolyse (Ohtsuka, 1997). La prise en compte de tous ces paramètres pour la modélisation de la formation de NH_3 , HCN et N_2 est une démarche complexe et elle ne peut être traitée dans notre travail. La cokéfaction du charbon pour la production du coke métallurgique est un processus de pyrolyse en lit fixe, lente et à haute température ($T_{\text{moyenne}} = 1100^\circ\text{C}$). En fixant ces trois caractéristiques, à partir des études faites pour la pyrolyse de charbon dans ces conditions, nous proposons des lois empiriques qui nous permettent de représenter la formation de chacun des composants mentionnés ci-dessus. Bien évidemment ces lois ne sont valables que pour la pyrolyse du charbon dans les conditions étudiées.

Dans les expériences réalisées en four industriel, R. Loison et coll. proposent une masse de NH_3 constante et égale à 2 kg quelque soit le type de charbon. Cette masse d'azote représente en moyenne 14% de la masse totale d'azote contenu dans le charbon. Selon Porter (cité par (Hill, 1945)), dans la pratique européenne et américaine de la pyrolyse du charbon à haute température, l'azote contenu initialement dans le charbon se répartit dans le gaz comme indiqué dans le tableau III-5.

$m^{\text{N}}_{\text{NH}_3}$	$m^{\text{N}}_{\text{HCN}}$	$m^{\text{N}}_{\text{N}_2}$	Total
18% $m^{\text{N}}_{\text{charbon}}$	1,2% $m^{\text{N}}_{\text{charbon}}$	27,5% $m^{\text{N}}_{\text{charbon}}$	46,7% $m^{\text{N}}_{\text{charbon}}$

$m^{\text{N}}_{\text{charbon}}$: quantité d'azote apporté par le charbon,

$m^{\text{N}}_{\text{NH}_3}$: quantité d'azote contenu dans l'ammoniac,

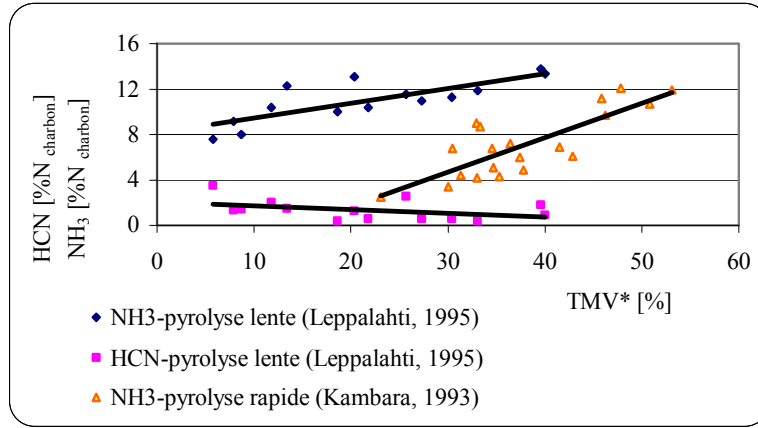
$m^{\text{N}}_{\text{HCN}}$: quantité d'azote contenu dans l'acide cyanhydrique,

$m^{\text{N}}_{\text{N}_2}$: quantité d'azote diatomique dans le gaz.

Tableau III- 5 : Distribution de la masse d'azote totale entre les différents composés de l'azote dans le gaz

La différence de 53,3%_{massique} (100% - 46,7%) se retrouve dans le coke et dans les goudrons. Quelques ordres de grandeur de la quantité d'azote apporté par le charbon ainsi que le bilan en azote pour le système four à coke seront discutés plus loin (tableau III-14, paragraphe III.4.2).

Selon J.P. Wilson et coll. (Wilson, 1950), dans les conditions industrielles, la quantité de NH_3 produite se situe en moyenne entre 2,27 et 2,72 kg/t_{ch. sec.}. Pour la pyrolyse lente à haute température, la quantité d'azote impliquée dans la formation de HCN ne dépasse généralement pas 1,5% de la masse totale d'azote contenu dans le charbon (Leppälähti, 1995). A partir des expériences réalisées sur différents types de charbon, (TMV $\subset$ [20%, 47%]). S. Kambara et coll. (Kambara, 1993) ont montré que la formation de NH_3 et de HCN est fortement dépendante du taux de matières volatiles du charbon. Les expériences ont été faites pour une pyrolyse rapide à haute température. Cette conclusion est soutenue également par les expériences de Wahlers (cité par (Leppälähti, 1995)) pour une pyrolyse lente à haute température (figure III-5).



TMV* : calculé sur sec et sans cendres

Figure III- 5 : Corrélation entre le pourcentage massique d'azote du charbon participant à la formation de NH_3 et HCN et le TMV sur sec hors cendres

Comme nous l'observons, le pourcentage massique d'azote participant à la formation de NH_3 augmente avec le taux de matières volatiles dans les deux cas (pyrolyse rapide (Kambara, 1993) et pyrolyse lente (Leppälahti, 1995)). Le pourcentage massique d'azote impliqué dans la formation de HCN diminue quant à lui avec le taux de matières volatiles dans le cas de la pyrolyse lente, mais augmente fortement dans le cas de la pyrolyse rapide (non montré sur la figure III-5). Dans des conditions de pyrolyse lente à haute température, le produit principal est NH_3 alors que pendant la pyrolyse rapide HCN peut être le seul produit.

En tenant compte de toutes ces observations, NH_3 est calculé à partir du taux de conversion de l'azote. Nous appelons taux de conversion de l'azote ($\text{TC}^{\text{NH}_3, \text{HCN}}_{\text{N}}$), le pourcentage massique d'azote équivalent participant aux réactions (III-13) et (III-14) pour former de l'ammoniac et de l'acide cyanhydrique. Le taux de conversion est calculé en fonction du taux de matières volatiles sur sec et sans cendres, en utilisant les données de la figure III-5 pour le cas de la pyrolyse lente. Nous avons considéré que le taux de conversion varie approximativement linéairement avec le TMV du mélange de charbons utilisé (cf. relations (III-21) et (III-22)).

$$m^{\text{NH}_3}_{\text{N}} = 0,129 \cdot \text{TMV}^* + 8,149$$

$$\text{TMV}^* = \text{TMV} \cdot 100 / (100 - \text{TC}) \quad (\text{III-21})$$

$$m^{\text{NH}_3}_{\text{gaz}} = (0,129 \cdot \text{TMV}^* + 8,149) \cdot M^{\text{N}}_{\text{charbon}} \cdot 17 / (14 \cdot 100)$$

$$m^{\text{HCN}}_{\text{N}} = -0,034 \cdot \text{TMV}^* + 2,061$$

$$\text{TMV}^* = \text{TMV} \cdot 100 / (100 - \text{TC}) \quad (\text{III-22})$$

$m^{\text{HCN}}_{\text{gaz}} = (-0,03 \cdot \text{TMV}^* + 2,061) \cdot M^{\text{N}}_{\text{charbon}} \cdot 27 / (14 \cdot 100)$
 $m^{\text{NH}_3}_{\text{N}}$ et $m^{\text{HCN}}_{\text{N}}$ représentent les masses d'azote contenues dans l'ammoniac et dans l'acide cyanhydrique.
 $m^{\text{NH}_3}_{\text{gaz}}$ et $m^{\text{HCN}}_{\text{gaz}}$ sont les masses d'ammoniac et d'acide cyanhydrique dans le gaz.

Pour toutes les corrélations proposées précédemment, le taux de matières volatiles est calculé sur sec (y compris les cendres). Dans les relations (III-21) et (III-22), le taux de matières volatiles qui intervient (TMV*) est par contre calculé sur pur (sur sec et hors cendres). Pour une bonne cohérence entre les différentes relations que nous utilisons, nous avons donc ajouté une relation permettant de calculer TMV* en fonction de TMV.

Les essais de R. Loison et coll. ont également montré que le gaz ne contient pratiquement pas d'oxygène et que sa teneur en azote diatomique est voisine de 1% sauf vers la fin de la cuisson où elle peut atteindre 5% du volume du gaz.

Dans notre modèle le gaz ne contient pas d'oxygène et la quantité (kg) d'azote diatomique est calculée par différence entre la masse totale d'azote entrant (contenu dans le charbon) et la masse d'azote contenu dans les autres flux sortants (coke et goudrons, NH_3 et HCN).

Le détail des calculs concernant la masse d'azote dans le coke sont donnés dans le paragraphe g)
"Calcul de la composition du coke".

c) Calcul du coefficient de partage du soufre total

Une partie du soufre présent dans le charbon se volatilise durant la carbonisation et passe dans le gaz. Le reste se retrouve dans le coke et une petite partie dans les goudrons. De nombreux travaux ont été consacrés à la détermination du coefficient de partage. Des résultats concordants ont conduit H. Lowry à proposer la formule suivante qui prend en compte le rendement en coke (Lowry, 1945).

$$\%S_{\text{coke}} = 0,084 + 0,759 \cdot \%S_{\text{charbon}} \quad (\text{III-23})$$

$\%S_{\text{coke}}$: titre massique en soufre dans le coke ;

$\%S_{\text{charbon}}$: titre massique en soufre dans le charbon sur sec.

Une autre étude réalisée au C.P.M (C.P.M, 1996) a montré que le coefficient de partage du soufre pouvait être représenté par la relation :

$$\%S_{\text{coke}} = \frac{76,40 - (0,550 \cdot \text{TMV})}{100 - \text{TMV}} \cdot \%S_{\text{charbon}} \quad (\text{III-24})$$

Une troisième formule qui sera analysée par la suite est celle proposée par D. Merrick (Merrick, 1983).

$$\%S_{\text{coke}} = 0,006 \cdot \%S_{\text{charbon}} \quad (\text{III-25})$$

Une étude statistique par la loi du χ^2 appliquée aux trois formules précédentes sur les données industrielles (Isler, 2005) nous a conduit à retenir la relation (III-24) pour décrire au mieux le comportement du soufre dans les conditions industrielles. La figure A-III-4 (Annexe III) compare les valeurs des pourcentages massiques en soufre obtenues par (Isler, 2005) et celles données par les trois corrélations.

Pour les différents types de charbons utilisés à la cokerie, nous avons déterminé une valeur moyenne pour leur teneur en soufre, égale à environ 0,64% (massique). Après la pyrolyse, la teneur en soufre du coke est d'environ 0,53%.

En tenant compte de la relation (III-24), nous calculons donc **la masse de soufre dans le coke** (m_{coke}^S) par la formule suivante :

$$m_{\text{coke}}^S = \frac{m_{\text{charbon}}^S}{100} \cdot (76,4 - 0,55 \cdot \text{TMV}) \quad (\text{III-26})$$

La masse de soufre dans le gaz (m_{gaz}^S) est ensuite calculée par différence entre la masse de soufre contenu dans le charbon (m_{charbon}^S) et la somme des masses de soufre contenu dans le coke (m_{coke}^S) et dans les goudrons (m_{goudrons}^S).

$$m_{\text{gaz}}^S = m_{\text{charbon}}^S - (m_{\text{goudrons}}^S + m_{\text{coke}}^S) \quad (\text{III-27})$$

L'étude des composés soufrés du gaz d'une cokerie réalisée par R. Valdes (Valdes, 2004) a montré que l'on peut considérer **l'hydrogène sulfuré** comme le seul composé soufré du gaz de cokerie, si l'on ne tient pas compte du soufre piégé dans les goudrons. Par ailleurs, (Middleton, 1997) confirme cette hypothèse suite à une étude sur la pyrolyse de charbons de TMV variant entre 35 et 54%. Par la suite, la réaction (III-9) utilisée pour le calcul de la composition en hydrogène sulfuré est considérée comme totale par rapport au soufre disponible dans le gaz (M_{gaz}^S).

d) Calcul de la masse d'huiles légères

A la sortie du four, le gaz brut de cokerie contient entre autres des goudrons et des huiles légères (0,15% vol. du gaz brut). Les principaux composants des huiles légères sont : le benzène (60-85% vol.), le toluène (6-17% vol.), le xylène (1-7% vol.), et les différents naphthalènes (0,5-3% vol.) (Wakelin, 1999). En tenant compte du fait que le benzène est le composant principal des huiles légères, nous avons approximé l'ensemble des huiles légères (après rétention des goudrons) à du benzène.

Dans notre modèle, la composition moyenne des huiles légères ne sera donc pas prise en compte, mais on considérera une composition en "benzène équivalent". Dans Aspen la formation des huiles légères se résumera à la réaction équivalente (III-28).

Pour le calcul de la masse de "benzène équivalent", l'étude de R. Loison et coll. a été utilisée (Loison, 1990). Sur la figure III-6 nous présentons la variation de la masse des huiles légères ($m^{\text{C}_6\text{H}_6}_{\text{gaz}}$) en fonction du taux de matières volatiles du charbon sur sec pour les essais en four industriel. Dans le modèle, c'est cette relation linéaire qui est prise en compte.

$$m^{\text{C}_6\text{H}_6}_{\text{gaz}} = 0,544 \cdot \text{TMV} - 3,557 \quad (\text{III-28})$$

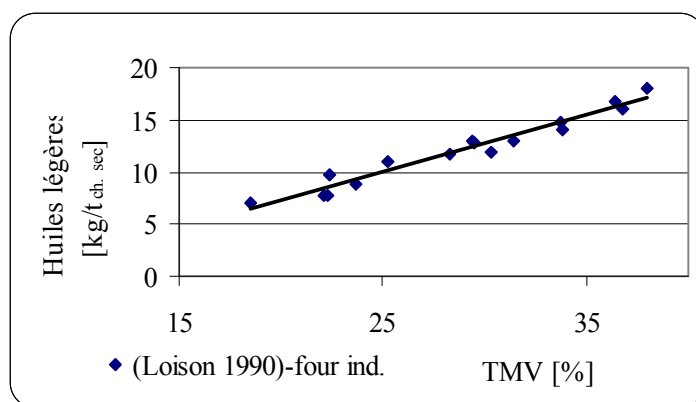


Figure III- 6 : Corrélation entre la masse des huiles légères et le taux de matières volatiles (Loison, 1990)

Dans l'Annexe III, figure A-III-3 nous présentons les résultats des essais en cornue Jenkner. L'équation de variation obtenue dans ce cas est pratiquement la même qu'en batterie.

e) Calcul des goudrons

Pour une simplification du modèle, nous avons considéré qu'il n'y a pas de cendres dans les goudrons et que les cendres se retrouvent intégralement dans le coke. Pour la composition des goudrons, nous avons choisi de la considérer comme une entrée du modèle en fixant une composition moyenne. Plusieurs exemples ont été trouvés à partir des travaux de (Merrick, 1983), (Meltzheim, 1984) (Loison, 1990) et à partir des essais à l'échelle industrielle (cf. tableau III-6) (Isler, 2005).

Source	TMV	Composition moyenne des goudrons [%]				
	[%]	C	H	O	N	S
(Loison, 1990)	23,2	85,53	6,11	3,08	5,29	-
	34	88,53	5,76	1,53	4,19	-
	36,6	88,18	5,63	2,17	4,01	-
(Merrick, 1983)	37,7	85	8,2	4,9	0,9	1
(Meltzheim, 1984)	dm	91,33	5,57	1,55	0,93	0,62
(Isler, 2005)	22,0 -25,0*	91,78	4,82	1,09	1,17	0,82
	22,0 -25,0**	92,04	5,42	0,67	0,96	0,74

* Fos réf. 56 ; ** Fos réf. 57

Tableau III- 6 : Composition élémentaire moyenne des goudrons (Merrick, 1983) (Meltzheim, 1984), (Loison, 1990) (Isler, 2005)

A partir de discussions avec les spécialistes d'Arcelor, la composition des goudrons de Sollac-Fos (Isler, 2005) semble être une bonne représentation de la composition moyenne des goudrons sortant des usines sidérurgiques actuelles. Dans le modèle, nous imposons donc la composition des goudrons aux valeurs moyennes suivantes : 92,13% C, 5,14% H, 0,88% O, 1,07% N, 0,78% S (ces valeurs assurant un bouclage du total à 100%).

Le flux massique des goudrons est exprimé en fonction du TMV à partir de l'étude de (Loison, 1990) faite sur le four industriel et à partir des données industrielles fournies par (Isler, 2005). Les résultats sont présentés sur la figure III-7. On observe une variation linéaire de la masse des goudrons (m_{goudrons}) en fonction du TMV du charbon :

$$m_{\text{goudrons}} = 1,801 \cdot \text{TMV} - 15,714 \quad (\text{III-29})$$

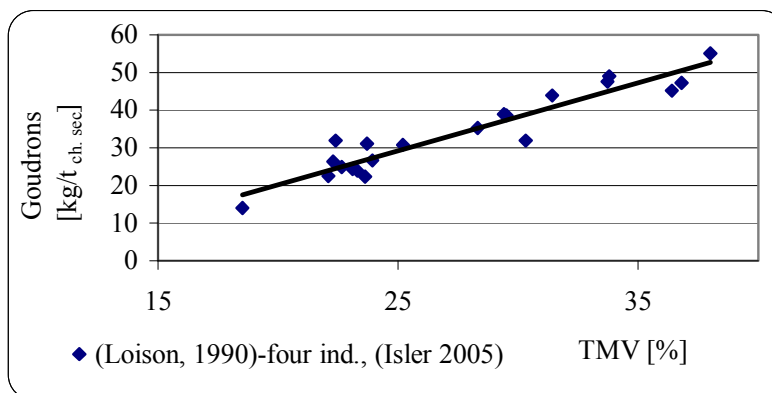


Figure III- 7 : Corrélation entre la masse des goudrons et le TMV du charbon enfourné (Loison, 1990) (Isler, 2005)

f) Formation de l'eau de carbonisation

La formation de l'eau de carbonisation est le dernier phénomène modélisé pour la constitution du gaz. Dans la phase gazeuse, il y a en effet, en plus de l'eau résultant de l'humidité du charbon, de l'eau formée par craquage pendant la pyrolyse. L'eau ainsi formée porte le nom "d'eau de carbonisation" ou "de formation". Le coke ayant une humidité nulle à sa sortie du four, toute l'eau présente se retrouve en sortie au niveau du gaz brut (Hanrot, 1992). Dans la pratique, il est très complexe de mesurer la quantité d'eau produite et les mécanismes mis en jeu pour la formation de l'eau de carbonisation sont peu connus. Dans le modèle, nous considérons que l'eau de carbonisation se forme à partir de la totalité de l'oxygène restant dans le gaz après oxydation du carbone. La réaction (III-10) est donc considérée comme totale par rapport à l'oxygène restant.

g) Calcul de la composition du coke

Les masses de gaz de pyrolyse, de goudrons et d'eau de carbonisation étant calculées, la composition du coke est déterminée par différence à partir des bilans massiques élémentaires. Ainsi la masse de carbone qui n'a pas été consommée dans les réactions (III-4), (III-5), (III-6), (III-7), (III-8), (III-11) et (III-14) représente la masse de carbone dans le coke. On procède de même pour l'hydrogène. La masse de soufre dans le coke est calculée à partir de la relation (III-26).

Pour le calcul de la masse d'azote dans le coke nous nous sommes appuyés sur les essais expérimentaux de (Loison, 1990) (Kambara, 1993) (Middleton, 1997). La masse d'azote du coke est en effet la quantité d'azote non-volatile du charbon. Ainsi, l'azote dans le coke est fortement dépendant du comportement de l'azote pendant la pyrolyse et de la formation de NH_3 , HCN et N_2 dans le gaz. Selon Porter (cité par (Hill, 1945)) la masse d'azote dans le coke représente approximativement 50% de la masse d'azote du charbon. Cette valeur est plus ou moins confirmée par les essais réalisés par les autres auteurs mentionnés ci-dessus : 42% selon (Loison, 1990) ; 52% selon (Kambara, 1993) et 60% selon (Middleton, 1997). L'analyse des résultats de ces études réalisées pour la pyrolyse de différents charbons en lit fixe et à haute température, permet de mettre en évidence une relation entre la masse d'azote dans le charbon et la masse d'azote contenu dans le coke (figure III-8).

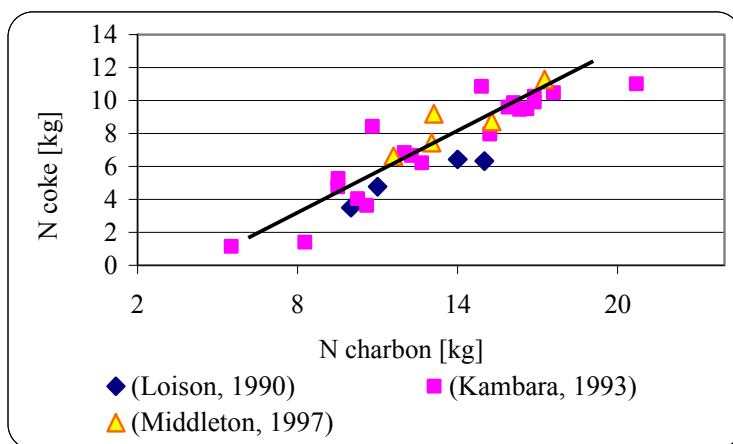


Figure III- 8 : Corrélation entre la masse d'azote dans le coke en fin de pyrolyse et la masse d'azote dans le charbon (Loison, 1990) (Kambara, 1993) (Middleton, 1997)

La loi de variation proposée est :

$$m_{\text{coke}}^{\text{N}} = 0,759 \cdot m_{\text{charbon}}^{\text{N}} - 2,875, \quad (\text{III-30})$$

ou $m_{\text{coke}}^{\text{N}}$ et $m_{\text{charbon}}^{\text{N}}$ représentent les masses d'azote contenues dans le coke et dans le charbon.

Malheureusement, les données industrielles de Seraing ne nous permettent pas de vérifier la validité de cette relation car le bouclage en azote est faussé par les entrées d'air parasite dans le système.

En ce qui concerne la présence d'oxygène dans la composition élémentaire du coke, plusieurs remarques doivent être faites :

➤ (Loison, 1990)

En faisant l'analyse élémentaire du charbon à l'entrée et de tous les produits obtenus à la sortie, il a toujours été trouvé plus d'oxygène à la sortie qu'à l'entrée. Cet oxygène présent dans le coke est attribuable à l'adsorption de gaz par le coke entre le défournement et l'extinction et correspond à ce qu'on appelle parfois les "fausses matières volatiles".

➤ (Merrick, 1977)

Dans son étude, D. Merrick précise que, même pour des températures de carbonisation supérieures à 1600°C, on trouve dans le coke de petites quantités d'hydrogène et d'oxygène "résiduels" provenant du charbon. Ainsi, il considère que l'hydrogène et l'oxygène représentent 0,2% de la quantité de coke (approximativement 1-1,5 kg).

En tenant compte de ces deux observations, il est difficile d'établir la quantité d'oxygène adsorbée par le coke et la quantité d'oxygène résiduel. Par soucis de simplification du modèle, la présence d'oxygène dans la composition du coke n'a pas été prise en compte.

Il est important de préciser que le PCI du coke ne peut pas être calculé à partir de sa composition élémentaire. Il a été montré expérimentalement que le PCI mesuré est en réalité supérieur au PCI calculé en utilisant les enthalpies de formation des gaz et les teneurs en C, H et S du coke.

III.2.3 L'extinction du coke

Pour l'usine de référence l'extinction du coke est faite par aspersion d'eau. Quelques données caractéristiques de l'installation sont disponibles dans le tableau III-7.

Flux de matière	Quantité
Débit d'eau (Q_{eau})	$2 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{coke}}$
Humidité du coke après l'extinction	2%
Vapeur	$10\% Q_{\text{eau}}$
Masse de boues (matière sèche)	$0,8\% M_{\text{coke}}$
Température du coke	T avant extinction = 950°C T après extinction = 350°C

Tableau III- 7 : Paramètres caractéristiques de l'extinction du coke par aspersion (Isler, 2005)

L'installation d'extinction est modélisée sous Aspen comme le montre la figure III-9.

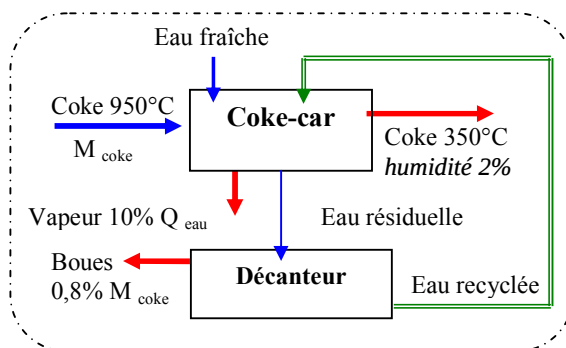


Figure III- 9 : Vue schématique de la modélisation de l'installation d'extinction

Les données d'entrée pour la modélisation de cette installation sont : le débit d'eau de référence, c'est-à-dire $2 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{coke}}$; l'humidité finale du coke (2%) ; la masse de boues (0,8% matière sèche) ; le pourcentage de l'eau totale qui part sous forme de vapeur.

Les résultats du modèle sont : la masse d'eau fraîche nécessaire ; la masse finale de coke (sur humide) à la porte de l'usine, la masse d'eau recyclée.

Pendant l'extinction, l'interaction entre la vapeur et le coke incandescent génère des émissions de CO (réaction de gazéification) et d' H_2S , fortement dépendantes du débit d'eau (Nelles, 2000). Des poussières sont également entraînées par la vapeur. Ces rejets sont captés par la tour de refroidissement. Dans l'inventaire final de la cokerie, ces émissions devront être quantifiées à travers des mesures sur sites industriels. Des valeurs trouvées dans la littérature sont disponibles dans l'Annexe III, tableau A-III-4.

Selon R. Loison et coll. (Loison, 1990) la perte de coke par combustion, entre le défournement et l'extinction du coke, se situe à un peu moins de 1% de la masse de coke. Les émissions sont donc calculées par Aspen en approximant la perte en coke à 1%.

III.2.4 Le traitement du gaz de cokerie

La figure III-10 présente un schéma simplifié d'une installation de traitement du gaz de cokerie. A la sortie du four, le gaz brut est acheminé vers le barillet où le gaz est refroidi jusqu'à environ 80°C par aspersion d'eau ammoniacale. A la sortie du barillet le gaz est acheminé vers les condenseurs primaires dont le rôle est de refroidir le gaz afin d'en condenser les goudrons et l'eau ammoniacale. L'eau ammoniacale est en effet le condensat résultant du refroidissement du gaz et provient principalement de l'eau de carbonisation et de l'humidité du charbon.

Le gaz continue d'être refroidi dans les condenseurs jusqu'à la température moyenne de 35°C à laquelle l'extraction des goudrons est possible. L'élimination des goudrons par refroidissement n'est pas totale ; 3 g/Nm³ de goudrons restent encore dans le gaz. L'élimination de ces goudrons résiduels est confiée au dégoudronneur électrostatique.

En sortie du "dégoudronneur", le gaz de cokerie contient une quantité non négligeable d'ammoniac (approximativement 1,13% vol.). Le but de la sulfatation est d'éliminer l'ammoniac du gaz.

Après le laveur destiné à abattre l'ammoniac (la solution de lavage est une eau chargée en acide sulfurique appelée eaux mères), le gaz a une teneur en naphthalène de l'ordre de 1,90 g/Nm³, soit approximativement 0,003% vol. La cristallisation de naphthalène dans le gaz peut avoir pour conséquence le colmatage et le bouchage des conduites et il est donc indispensable de "dénaphthaliner" le gaz par du fioul (Valdes, 2004).

Finalement, toutes les eaux ammoniacales recueillies en sortie de l'installation de traitement du gaz sont envoyées vers une station d'épuration.

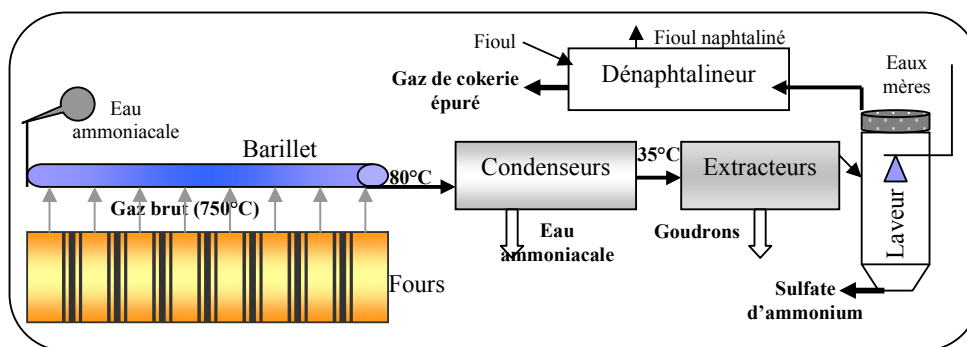


Figure III- 10 : Schéma simplifié de l'installation de traitement du gaz de cokerie

La figure III-11 présente la représentation simplifiée de l'installation de traitement du gaz qui a été utilisée pour la modélisation.

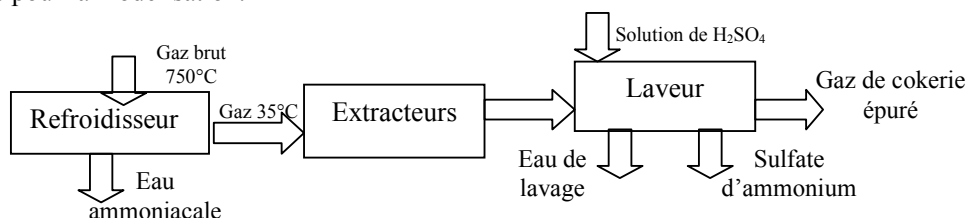


Figure III- 11 : Schéma de modélisation de l'installation de traitement du gaz de cokerie

Le barillet et les refroidisseurs primaires sont simulés par un échangeur de chaleur et par un séparateur. La température du gaz en sortie de l'échangeur est imposée à 35°C. Le séparateur assure la séparation de l'eau contenue dans le gaz brut (eau de carbonisation et humidité de la charge de charbon), ainsi que le retrait de la totalité de l'acide cyanhydrique. Il a également été considéré que, dans cette installation, la masse totale de chlorure d'hydrogène extraite du gaz se retrouvait intégralement dans l'eau ammoniacale.

Il est difficile de décrire avec précision le comportement du soufre dans l'installation de traitement du gaz. Selon D. Isler (Isler, 2005), le soufre total (sous forme de sulfure d'hydrogène) présent à la sortie du condenseur primaire se répartit entre le gaz et l'eau ammoniacale. Le ratio de H₂S entre le gaz et

l'eau ammoniacale est fixé arbitrairement à 2/3. Dans le chapitre III.4.3 ("Comparaison des résultats du modèle avec les données industrielles"), les données industrielles disponibles nous permettent de confirmer la validité de ce choix.

Nous avons supposé que les extracteurs assurent une séparation totale des goudrons du gaz, donc l'efficacité de cette installation a été considérée égale à 100%.

Pour modéliser le laveur destiné à abattre l'ammoniac nous avons tenu compte de la seule réaction importante qui intervient dans cette installation (réaction III-31).



Pratiquement, l'ammoniac et l'acide sulfurique entrent en réaction (acide-base) pour former du sulfate d'ammonium.

Des mesures réalisées sur des installations industrielles ont permis d'estimer le rendement réel du laveur à 98% (Isler, 2005). Cela signifie que dans le flux d'eau de lavage on va trouver une faible quantité d'acide sulfurique, et dans le gaz une faible quantité d'ammoniac résiduel. La masse totale d'acide sulfurique consommée dans le laveur est calculée pour satisfaire la stœchiométrie de la réaction (III-31). En ce qui concerne le comportement de l'acide cyanhydrique dans l'installation de traitement, nous avons considéré que celui-ci est totalement enlevé du gaz et qu'il se retrouve donc dans l'eau ammoniacale.

Compte tenu du fait que le naphtalène n'avait pas été calculé précédemment, le laveur à naphtalène n'a pas été modélisé.

Ainsi, pour cette installation, les entrées du modèle sont : la température du gaz à la sortie du refroidisseur secondaire ainsi que les efficacités des extracteurs et du laveur (utilisé pour retirer l'ammoniac). Les résultats sont : la masse de sulfate d'ammonium, la masse d'acide sulfurique nécessaire, les masses d'ammoniac et d'acide sulfurique résiduels et la teneur en hydrogène sulfuré du gaz épuré.

L'installation de traitement des eaux ammoniacales n'a pas été considérée dans le présent travail.

Avant d'envoyer le gaz au service "énergie" une fraction de celui-ci est éventuellement brûlée à la torchère. Une telle action est déclenchée en fonction de certaines contraintes d'exploitation venant des installations amont et aval. Selon (de Lassat, 2005), cette fraction est d'environ 2,2%. Nous avons considéré que la torchère se trouve en aval de l'installation de traitement et le gaz brûlé a alors la composition du gaz épuré.

Dans notre modèle nous avons donc tenu compte de cette source d'émissions. Celles-ci sont considérées comme émissions contrôlées et sont calculées en modélisant la combustion du gaz de cokerie épuré.

III.3 Données d'entrée du modèle

La figure III-12 a pour objectif de mieux expliciter les données d'entrée et les résultats calculés par le modèle.

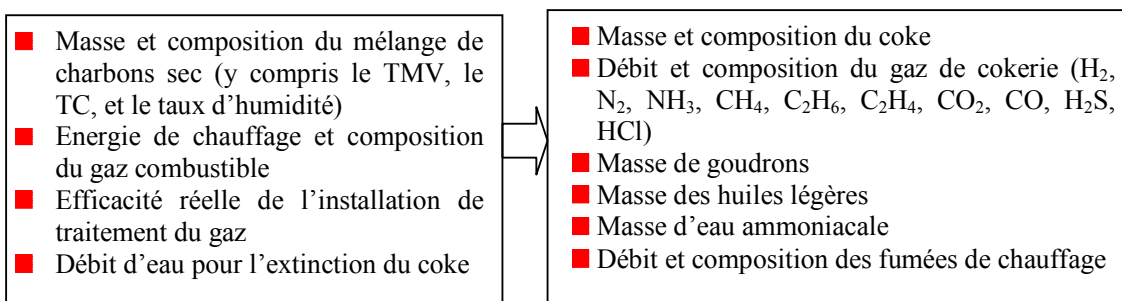


Figure III- 12 : Vue schématique des données imposées et des résultats du modèle de la cokerie

La composition du charbon est caractéristique du mélange de charbons du mois de juillet 2004 à Seraing (Isler, 2005) : 80,96% C, 4,35% H, 3,72% O, 0,67% S, 1,85 N. Le TMV est de 23,3%, le TC est de 8,42 et l'humidité représente 8,8%.

Le bilan thermique spécifique à l'usine de Seraing est présenté dans le tableau III-8. Le "flowsheet" Aspen pour le modèle de la cokerie est présenté sur la figure A-III-5, Annexe III.

Apports thermiques [MJ/t_{ch. sec}]	2900
combustion du gaz de haut fourneau	2500
réaction de carbonisation	400
Besoins thermiques [MJ/t_{ch. sec}]	2900
séchage du charbon	355
chaleur sensible des fumées	415
chaleur sensible du coke	1280
chaleur sensible du gaz de cokerie	400
chaleur sensible des goudrons	45
pertes de surface	405

Tableau III- 8 : Bilan thermique de la cokerie de Seraing (Isler, 2003)

L'apport thermique lié à la réaction de carbonisation correspond à la quantité de chaleur que le four à coke doit fournir à 1 tonne de charbon pour le transformer en coke et sous-produits.

Pour le calcul du bilan thermique, nous imposons la température des flux entrants et la température des flux sortants. Ces valeurs sont fournies par la littérature et elles sont représentatives d'une cokerie classique. Les flux entrants sont considérés à la température standard de 25°C. La température de sortie du coke est de 1000°C et la température du gaz y compris les goudrons est de 750°C (valeur minimale). La température de sortie des fumées après le chauffage du four à coke est de 250°C (Isler, 2003).

La consommation **d'énergie électrique** pour produire une tonne de coke est de 41 kWh/t_{coke} (Quièvre-court, 2003), soit environ 33 kWh/t_{ch. sec}.

Dans le chapitre suivant nous présentons les résultats du modèle développé à partir des données d'entrées industrielles pour le mélange de charbons du mois de juillet 2004 à Seraing.

III.4 Résultats du modèle

III.4.1 Présentation des résultats du modèle et comparaison avec les données industrielles

Après avoir fait le bilan des hypothèses et des approximations adoptées pour la modélisation du système, nous présentons maintenant les résultats du modèle. Le tableau III-9 présente le débit et la composition des fumées issues du chauffage du four à coke. Les valeurs de référence sont rapportées dans le même tableau. Elles caractérisent une combustion incomplète de gaz de haut fourneau avec excès d'air (Sollac-Fos, 1998).

Type d'émissions	Modèle		Mesures (Sollac-Fos, 1998)
	[kg/t _{ch. sec}]	[% vol. sur sec]	[% vol. sur sec]
CO ₂	661	25,5	25,2
CO	6,69	0,4	0,4
O ₂	71,56	3,8	4,0
N ₂	1160	70,3	70,5
SO ₂ [g/t _{ch. sec}]	40		-
Débit des fumées sur sec [Nm ³ /t _{ch. sec}]	-	1320	1329
Gaz BF [Nm ³ /t _{ch. sec}]	741,5		736,4

Tableau III- 9 : Présentation des résultats du modèle pour les fumées issues du chauffage du four à coke

Comme nous pouvons l'observer dans le tableau III-9, les résultats du modèle concernant la composition de fumées de chauffage sont parfaitement en accord avec les mesures de Sollac-Fos. Les émissions de CO₂ liées à l'utilisation du gaz de haut fourneau sont importantes. La valeur calculée pour les émissions de SO₂ n'a pas pu être confirmée. "L'inventaire bibliographique" réalisé à partir de la littérature (Annexe III, tableau A-III-4) nous permet d'estimer les émissions qui ne sont pas encore calculées par le modèle, par exemple les émissions de NOx.

Le modèle fournit également les émissions liées à la combustion du coke (1%) entre le défournement et l'extinction du coke ainsi que celles provenant de la combustion de gaz à la torchère. L'ensemble de ces émissions représente : 32,1 kg de CO₂ et 150 g de SO₂.

Le tableau III-10 présente les autres résultats du modèle pour la simulation relative au mélange de charbons du mois de juillet 2004 à Seraing (Isler, 2005) : la masse et la composition du gaz de cokerie brut, y compris la masse des huiles légères, la masse des goudrons, la masse et la composition du coke à la sortie du four.

Gaz de cokerie brut [kg/t _{ch. sec}]		Coke [kg/t _{ch. sec}]		Goudrons [kg/t _{ch. sec}]	
CO	24,40	C	709,85	C	24,18
CO ₂	8,64	H	3,23	H	1,35
H ₂	18,46	S	4,23	O	0,23
N ₂	4,71	N	11,14	N	0,28
CH ₄	62,34	Cendres	84,25	S	0,21
C ₂ H ₆	1,54	-	-	-	-
C ₂ H ₄	7,31	-	-	-	-
H ₂ S	2,36	-	-	-	-
C ₆ H ₆	9,11	-	-	-	-
HCl	0,36	-	-	-	-
NH ₃	2,57	-	-	-	-
HCN	0,43	-	-	-	-
H ₂ O de carbonisation	18,85	-	-	-	-
H ₂ O d'humidité	97,45	-	-	-	-
Total	258,51	Total	812,70	Total	26,24

Tableau III- 10 : Résultats du modèle

La masse d'acide sulfurique nécessaire est de 7,4 kg/t_{ch. sec} et la masse d'eau fraîche utilisée pour l'extinction est de 177,6 kg/t_{ch. sec}.

Des mesures industrielles sont disponibles pour la composition du gaz de cokerie épuré (à la sortie des installations de traitement) et pour le coke après extinction humide. Pour comparer les résultats du modèle avec les données industrielles, il est cependant nécessaire de faire des corrections sur ces dernières. Les détails de ces corrections sont présentés dans le paragraphe III.4.3 "Analyse qualitative des données industrielles".

Dans les tableaux III-11 et III-12, nous présentons la comparaison entre les résultats du modèle prenant en compte l'installation de traitement du gaz (abattement de H₂S, NH₃ et HCl) et les mesures industrielles corrigées.

Gaz de cokerie [kg/t _{ch. sec}]	Modèle	Mesures	Mesures corrigées *	Erreurs relatives**[%]
CO	24,40	26,73	25,53	4,44
CO ₂	8,64	13,56	9,61	10,13
O ₂	0,00	1,90	0,00	6,00
H ₂	18,46	18,60	-	0,78
N ₂	4,71	24,68	6,60	28,61
CH ₄	62,34	62,29	-	0,09
C ₂ H ₆	1,54	1,43	-	7,46
C ₂ H ₄	7,31	7,59	-	3,64
H ₂ S	1,57	1,30	-	20,77
Huiles légers (C ₆ H ₆ équ.)	9,11	8,30	-	9,76
NH ₃	0,051	dm	0,057	10,53
Total [kg]	138,12	166,45	141,39	2,31
Volume [Nm ³]	330,67	350,00	334,59	1,17

* Les détails concernant les corrections sont présentés dans le paragraphe III.4.3 "Analyse qualitative des données industrielles".

** Les erreurs relatives sont calculées par rapport aux valeurs corrigées.

- données qui ne nécessitent pas de correction

Tableau III- 11 : Analyse comparative des compositions du gaz calculée et mesurée pour le mélange de charbons du mois de juillet 2004

Dans le tableau suivant (tableau III-12), nous présentons les masses des produits calculées par tonne de charbon sec à la sortie du four à coke.

Masse [kg/t _{ch. sec}]	Modèle	Mesures	Mesures corrigées *	Erreurs relatives** [%]
Coke				
C	709,85	695,15	709,43	0,06
H	3,23	dm	-	-
N	11,14	dm	-	-
S	4,23	4,06	4,13	2,32
Cendres	84,25	91,10	84,25	0,00
Total	812,70	796,00	811,13	0,19
Goudrons				
Total	26,24	23,96	-	9,52
Eau de carbonisation				
Total	18,85	dm	19,44	3,03
Sulfate d'ammonium				
Total	9,77	11,89	-	17,8

* Les détails concernant les corrections sont présentés dans le paragraphe III.4.3 "Analyse qualitative des données industrielles".

** Les erreurs relatives sont calculées par rapport aux valeurs corrigées.

Tableau III- 12 : Analyse comparative des masses calculées et mesurées de coke, de goudrons et d'eau de carbonisation

Pour l'analyse comparative des résultats nous considérons que les erreurs relatives (calculées par rapport aux valeurs corrigées) supérieures à 10% ne sont pas acceptables. Celles-ci sont discutées dans le paragraphe III.4.3. Les résultats des simulations faites pour d'autres types de mélanges (août-novembre 2004) sont disponibles dans l'Annexe III, tableaux A-III-2 et A-III-3.

Le bilan thermique calculé est comparé au bilan de référence (Isler, 2003) dans le tableau III-13.

Flux d'énergie	Isler, 2003 [MJ/t _{ch. sec}]	Modèle [MJ/t _{ch. sec}]
Apports thermiques		
combustion du gaz BF	2500	2500
carbonisation	400	400*
total	2900	2900
Besoins thermiques		
séchage du charbon	355	352
chaleur sensible des fumées	415	442
chaleur sensible de coke	1280	1251
chaleur sensible du gaz de cokerie	400	415
chaleur sensible des goudrons	45	40
pertes de surface	405	400
total	2900	2900

* Valeur imposée

Tableau III- 13 : Analyse comparative des bilans énergétiques calculé et mesuré

Dans les calculs présentés, l'énergie de carbonisation est imposée. Que ce soit pour les valeurs calculées ou les valeurs mesurées, les pertes de surface sont calculées par différence entre le flux énergétique entrant et le flux énergétique sortant afin d'assurer le bouclage du bilan thermique. Etant donné que l'apport énergétique dû à la carbonisation n'est pas calculé dans le modèle, les pertes de surface ne varient donc pas significativement. Nous observons également que les autres résultats sont du même ordre de grandeur que les valeurs proposées par (Isler, 2003).

Avant de passer à l'interprétation des résultats, une analyse "qualitative" des données industrielles est nécessaire, ainsi que la mise en œuvre de corrections qui sont justifiées et expliquées dans le paragraphe III.4.2 ci-dessous. Les modifications apportées aux données sont notées dans la colonne "mesures corrigées" des tableaux III-11 et III-12.

III.4.2 Analyse qualitative des données industrielles

Une première analyse comparative entre les résultats du modèle et les données industrielles met en évidence des écarts importants, notamment pour les teneurs en oxygène et en azote du gaz de cokerie (tableau III-11). Nous essayons ci-dessous d'expliquer l'origine de ces écarts.

La première question qui se pose est liée à la présence d'oxygène dans le circuit d'évacuation du gaz de cokerie. En effet, si la carbonisation se passe à l'abri de l'air, la présence d'oxygène dans le gaz est forcément de nature "accidentelle" et provient d'une pollution du circuit d'évacuation du gaz par des entrées d'air parasite. C'est pourquoi nous avons choisi de ramener la valeur industrielle de la masse d'oxygène à zéro.

De plus, la pollution du gaz par l'air augmente également la masse d'azote. L'azote lié à cette pollution sera appelé " $m_{\text{equ. O mes.}}^N$ " et il est calculé dans le tableau III-15, colonne (10).

En faisant le bilan en azote pour le système (tableau III-14) pour toutes les données industrielles disponibles, nous observons que la quantité d'azote en sortie est supérieure à la quantité d'azote en entrée.

Cette quantité d'azote supplémentaire est donnée dans la colonne $m_{\text{gaz}}^{N \text{ excès}}$ du tableau III-13.

Données [kg]	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
	m_{charbon}^N	m_{coke}^N	m_{goudrons}^N	$m_{\text{NH}_3}^N$	m_{HCN}^N	$m_{\text{gaz th.}}^N$ (1)-(2)-(3)-(4)-(5)	$m_{\text{gaz mes.}}^N$	$m_{\text{gaz}}^{N \text{ excès}}$ (7)-(6)
Juillet	18,47	9,23	0,26	2,35	0,02	6,60	24,68	18,07
Août	18,51	9,26	0,24	2,27	0,02	6,73	29,36	22,62
Septembre	18,72	9,36	0,26	2,32	0,02	6,76	27,28	20,52
Octobre	18,76	9,38	0,27	2,17	0,00	6,94	20,53	13,59
Novembre	19,31	9,66	0,26	2,44	0,01	6,95	27,12	20,17

(1) m_{charbon}^N : quantité d'azote apporté par le charbon,

(2) m_{coke}^N : quantité d'azote contenu dans le coke (valeur calculée),

(3) m_{goudrons}^N : quantité d'azote contenu dans les goudrons,

(4) $m_{\text{NH}_3}^N$: quantité d'azote contenu dans l'ammoniac,

(5) m_{HCN}^N : quantité d'azote contenu dans l'acide cyanhydrique,

(6) $m_{\text{gaz th.}}^N$: $m_{\text{charbon}}^N - (m_{\text{coke}}^N + m_{\text{goudrons}}^N + m_{\text{NH}_3}^N + m_{\text{HCN}}^N)$,

(7) $m_{\text{gaz mes.}}^N$: quantité d'azote contenue dans le gaz de cokerie (valeur industrielle),

(8) $m_{\text{gaz}}^{N \text{ excès}}$: $m_{\text{gaz mes.}}^N - m_{\text{gaz th.}}^N$.

Tableau III- 14 : Bilan massique en azote pour l'ensemble du système (Valdes, 2004) (Isler, 2005)

Pour les données industrielles, la quantité d'azote contenu dans le coke est inconnue. Pour pouvoir réaliser le bilan en azote, nous proposons une valeur approximative calculée à partir de l'étude de G. Breuer (cité par (Hill, 1945)). Selon cet auteur, dans le cas de la pyrolyse lente, la masse d'azote contenu dans le coke représente approximativement 50% _{massique} de la masse totale d'azote contenu dans le charbon. Cette hypothèse est confirmée par l'étude de Damm et Korten (cités par (Hill, 1945)).

Les études de (Loison, 1990) (Kambara, 1993) (Middleton, 1997) que nous avons analysées plus en détail, indiquent approximativement la même valeur. C'est pourquoi nous avons considéré cette valeur

comme représentative pour le cas de la pyrolyse dans un four à coke et elle sera utilisée pour calculer m^{N}_{coke} .

La valeur industrielle approximative de la quantité d'azote contenu dans l'ammoniac ($m^{N}_{\text{NH}_3}$) est déterminée à partir :

- de la consommation moyenne d' H_2SO_4 ,
- du débit moyen d'eau traité, soit $20 \text{ m}^3/\text{h}$ (en supposant un taux d'utilisation des installations de 100%) et de la concentration en $[\text{NH}_3]$ dans ces eaux,
- de la concentration en $[\text{NH}_3]$ en sortie, égale à $0,17 \text{ g/Nm}^3$.

La quantité d'azote contenu dans l'acide cyanhydrique (m^{N}_{HCN}) est calculée à partir de la concentration en $[\text{HCN}]$ dans les eaux.

En comparant la colonne (6) et la colonne (7) nous observons clairement un excès d'azote diatomique dans le gaz. Si nous comparons maintenant la colonne (8) et la colonne (10) nous observons que la présence d'air parasite ($m^{N}_{\text{equ. O mes.}}$) dans le circuit d'évacuation du gaz ne suffit toutefois pas à expliquer les différences observées.

C'est pourquoi, nous en avons conclu qu'il y a une autre source de pollution du système par de l'air. Cette pollution doit avoir lieu dans une zone très chaude du système dans laquelle intervient une oxydation locale de la matière en présence d'oxygène atmosphérique.

Cette hypothèse est de nature à expliquer la présence d'une quantité supplémentaire importante d'azote (notée $m^{N}_{\text{comb. gaz}}$) dans le gaz par rapport à $m^{N}_{\text{equ. O mes.}}$.

Nous avons considéré que cette pollution se passe dans le four (du fait de la non étanchéité des portes, par exemple). Nous supposons que l'oxygène réagit alors exclusivement avec le carbone de la partie solide (semi-coke ou coke) et n'oxyde pas les éléments contenus dans la partie gazeuse.

Le volume d'air parasite ($V^{\text{air comb.}}$) entrant dans la zone du four peut être calculé en fonction de $m^{N}_{\text{comb. gaz}}$.

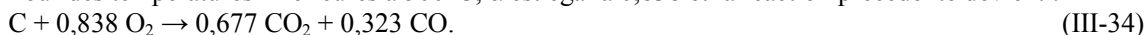
$$V^{\text{air comb.}} = \frac{m^{N_{\text{comb.}}}_{\text{gaz}} \cdot 22,4}{0,79 \cdot 28} \quad (\text{III-32})$$

Il est difficile d'apprécier la température de la zone du four où a lieu l'oxydation du carbone. Pour une simplification du calcul nous avons donc considéré cette température approximativement égale à 500°C .

En s'appuyant sur la loi d'Arthur (Tomeczek, 1994), nous pouvons calculer les produits de la réaction :

$$\text{C} + \alpha \text{O}_2 \rightarrow (2\alpha-1) \text{CO}_2 + 2(1-\alpha) \text{CO}. \quad (\text{III-33})$$

Pour des températures inférieures à 500°C , α est égal à 0,838 et la réaction précédente devient :



NB : Suite à une recherche bibliographique portant sur les études relatives à la formation des cyanures lors de la pyrolyse des charbons, nous considérons que les données industrielles pour ce composant doivent être traitées avec un maximum de précautions. Nous précisons aussi que ces valeurs n'affectent pas significativement le résultat final de $m^{N_{\text{excès}}}_{\text{gaz}}$. Par ailleurs, certaines données relatives aux cinq mois analysés ne sont pas disponibles.

Dans le tableau III-14 nous présentons le volume d'air parasite (entrant dans le four) ainsi calculé à partir de $m^{N\text{ comb}}_{\text{gaz}}$ et les quantités de CO et CO₂ produites du fait de la réaction (III-34).

Données [kg]	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
	$m^{\text{O}}_{\text{gaz mes.}}$	$m^{\text{N}}_{\text{equ. O mes.}}$	$m^{\text{N}}_{\text{comb.}}$ (8)-(10)	$m^{\text{O}}_{\text{equ. comb.}}$	$m^{\text{CO}}_{\text{comb.}}$	$m^{\text{CO}_2}_{\text{comb.}}$	$m^{\text{C}}_{\text{conso.}}$	$m^{\text{air parasite}}_{\text{total}}$ (9)+(10)+(12)+(11)
Juillet	1,90	6,29	11,78	3,56	1,20	3,95	1,59	23,53
Août	2,75	9,11	13,52	4,08	1,38	4,53	1,83	29,46
Septembre	1,51	5,01	15,51	4,69	1,58	5,20	2,10	26,72
Octobre	1,75	5,79	7,80	2,36	0,79	2,61	1,05	17,69
Novembre	2,22	7,35	12,82	3,87	1,31	4,30	1,73	26,26

(9) $m^{\text{O}}_{\text{gaz mes.}}$: quantité d'oxygène contenu dans le gaz de cokerie (valeur mesurée sur l'installation industrielle),

(10) $m^{\text{N}}_{\text{equ. O mes.}}$: quantité d'azote lié à l'oxygène dans le gaz (hypothèse d'une pollution par de l'air parasite),

(11) $m^{\text{N}}_{\text{comb.}}$: $m^{\text{N}}_{\text{comb.}} = m^{\text{N excès}}_{\text{gaz}} - m^{\text{N}}_{\text{equ. O mes.}}$,

(12) $m^{\text{O}}_{\text{equ. comb.}}$: quantité d'oxygène lié à la pollution par de l'air parasite au niveau du four,

(13) $m^{\text{CO}}_{\text{comb.}}$: quantité de monoxyde de carbone formé (relation III-34),

(14) $m^{\text{CO}_2}_{\text{comb.}}$: quantité de dioxyde de carbone formé (relation III-34),

(15) $m^{\text{C}}_{\text{conso.}}$: quantité de carbone consommé (relation III-34),

(16) $m^{\text{air parasite}}_{\text{total}}$: masse d'air parasite pour l'ensemble du système.

Tableau III- 15 : Calcul des quantités de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone formés, ainsi que de carbone consommé liées à la consommation d'oxygène parasite

Les valeurs mesurées pour le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone seront désormais corrigées par les valeurs calculées dans le tableau III-14.

Nous expliquons maintenant la raison pour laquelle des corrections ont également été nécessaires concernant la composition du coke (tableau III-12).

Nous avons considéré que 1% de la masse de carbone et de soufre est perdue par combustion du coke entre les étapes de défournement et d'extinction. Cette combustion se passe conformément aux réactions simplifiées suivantes.



En tenant compte du fait que 0,8% de la masse totale du coke est perdue lors de l'extinction humide, les corrections sur les masses de carbone et de soufre du coke sont faites comme indiquées sur la figure III-13.

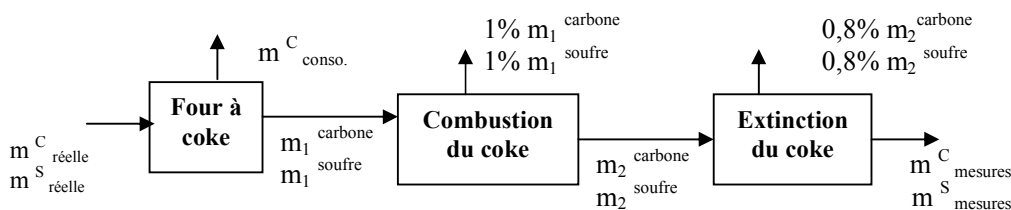


Figure III- 13 : Pertes de matière au niveau du coke

$$m_C^{\text{réelle}} = m_C^{\text{conso.}} + m_C^{\text{mesures}} / (0,99 \cdot 0,992) \quad (\text{III-37})$$

$$m_S^{\text{réelle}} = m_S^{\text{mesures}} / (0,99 \cdot 0,992) \quad (\text{III-38})$$

$m_C^{\text{réelle}}$ et $m_S^{\text{réelle}}$ sont les masses de carbone et de soufre qui se trouvent réellement dans le coke présent dans le four.

La masse de coke qui se forme réellement dans le four ($m_{\text{coke}}^{\text{formé}}$) est donnée par la relation :

$$m_{\text{coke}}^{\text{formé}} = (m_{\text{coke}}^{\text{mesures}} / 0,992) + 0,99 \cdot m_{\text{C}}^{\text{conso.}} + 0,01 \cdot (m_{\text{C}}^{\text{réelle}} + m_{\text{S}}^{\text{réelle}}), \quad (\text{III-39})$$

où $m_{\text{coke}}^{\text{mesures}}$ est la valeur de la masse de coke mesurée.

III.4.3 Analyse comparative des résultats

Après avoir expliqué la raison des corrections apportées aux valeurs industrielles, nous revenons maintenant sur les résultats présentés dans les tableaux III-10 et III-11. Pour tester la robustesse du modèle, des simulations ont été effectuées (Annexe III, tableaux A-III-2 et A-III-3) pour d'autres types de mélanges (août-novembre 2004). En ce qui concerne les résultats du modèle pour les cinq simulations, des erreurs relatives supérieures à 10% sont enregistrées pour CO, CO₂, N₂, H₂S, NH₃, les goudrons, l'eau de carbonisation, la masse de soufre dans le coke, la masse de sulfate d'ammonium et la masse des huiles légères. Nous proposons ci-dessous des explications pour ces erreurs.

Comme nous pouvons l'observer dans les tableaux A-III-2 et A-III-3 (Annexe III), les corrections faites sur les mesures de quantité de monoxyde de carbone ne conduisent pas toujours à une diminution des erreurs relatives. Par contre les corrections sur les mesures de quantité de dioxyde de carbone assurent une amélioration significative des erreurs relatives. Toutefois les erreurs relatives enregistrées pour CO, CO₂, NH₃, les goudrons et les huiles légères sont à rapprocher des incertitudes liées aux relations adoptées.

Les corrections faites sur la masse d'azote contenu dans le gaz, suite à la pollution par de l'air parasite, diminuent fortement les erreurs, mais celles-ci restent toutefois importantes (approximativement 30%). Ces erreurs proviennent de la différence entre la masse d'azote contenu dans le gaz calculée et celle corrigée. Cette différence est systématiquement d'environ deux kg. L'origine de cet écart semble être une surestimation de la teneur en azote dans le coke calculée dans le modèle par la relation (III-30). Cela a en effet une conséquence directe sur la teneur en azote dans le gaz, calculée par différence en utilisant le bilan en azote.

Parmi les causes d'erreur identifiées pour le sulfure d'hydrogène et pour la teneur en soufre du coke on peut citer :

- Le non bouclage du soufre pour les données industrielles,
- Il a en effet été observé que, même après correction de la teneur en soufre dans les gaz, il reste un écart entre les flux entrant et sortant.
- La formule adoptée pour la répartition du soufre contenu dans le charbon entre le coke et le gaz,
 - Le rapport de répartition de H₂S entre le gaz et l'eau de carbonisation, fixé à 2/3.
- En tenant compte du fait qu'il s'agit d'une comparaison de valeurs faibles (un à deux kg de H₂S) ces erreurs n'ont pas été considérées comme remettant en cause notre démarche.

Comme nous l'avons déjà précisé, l'eau de carbonisation est calculée dans le modèle, en fonction de l'oxygène restant encore dans le système après la formation de tous les constituants du gaz.

Selon R. Loison et coll. (Loison, 1990) l'eau de carbonisation est déterminée par différence entre l'eau recueillie à la sortie du four et l'humidité du charbon. Les valeurs industrielles pour l'eau de carbonisation fournies par (Isler, 2005) ne sont pas mesurées mais calculées par différence entre les flux de matière entrant et sortant du système. Ainsi l'eau de carbonisation "concentre" toutes les erreurs liées au mauvais bouclage de la matière.

Les approximations réalisées pour le calcul des différents constituants (NH₃, HCN...) ou les données manquantes (HCl) influencent le calcul de la masse d'eau de carbonisation par différence (basé sur le bilan matière). Selon les essais de R. Loison et coll. en four industriel, pour la même plage de TMV du charbon, l'eau mesurée est comprise entre 18 et 22 kg/t_{ch. sec} (Loison, 1990). Parmi les valeurs de D. Isler, la seule valeur qui s'écarte sensiblement de cet intervalle correspond au mélange de novembre (tableau A-III-3, Annexe III).

Il faut également signaler que la masse de sulfate d'ammonium est donnée en incluant l'humidité ce qui explique le fait que les valeurs industrielles sont systématiquement supérieures à celles calculées.

En tenant compte de ces observations, il faut rester prudent sur les conclusions à tirer des écarts observés.

Commentaire

Parmi les données industrielles disponibles, on ne trouve pratiquement jamais de bilan matière (en termes de flux élémentaires) qui boucle complètement. Les installations industrielles ne sont pas des systèmes parfaits ; les dysfonctionnements (fuites, pollution par l'air, etc.) sont inévitables. Par suite, les approximations et les erreurs faites sur les mesures peuvent fausser les bilans matière du système.

Notre modèle est un système parfait qui ne prévoit pas a priori "les accidents" pouvant intervenir pendant le fonctionnement de l'installation industrielle. C'est pourquoi nous pensons qu'une des sources majeures des erreurs observées dans la comparaison des résultats a pour origine le non bouclage des bilans matière calculés pour les données industrielles. Parmi les causes de non bouclage des bilans matière, on peut citer (Loison, 1990) :

- 1) Les pertes à l'enfournement qui ont été estimées à 0,5 ou 1%,
- 2) Les pertes de coke par combustion entre le défournement et l'extinction,
- 3) Les écarts de température et de pression du gaz entre le prélèvement et le compteur du circuit d'échantillonnage qui tendent à fausser la détermination des débits et par suite, le rendement en sous-produits,
- 4) Les fuites et la pollution de l'air au niveau des portes du four et au niveau du circuit de traitement du gaz.

En tenant compte de ces différents éléments, nous pouvons conclure que les corrections faites sur la composition du gaz (mesures) sont justifiées.

L'expérience que nous avons acquise grâce au traitement des nombreuses données industrielles, nous permet d'affirmer que les erreurs relatives enregistrées sont probablement liées aux incertitudes sur les mesures réalisées sur sites. Après avoir identifié et expliqué les sources d'erreurs, nous considérons que les résultats du modèle sont satisfaisants pour les performances exigées du modèle.

Ayant la certitude de la pollution du système par de l'air parasite, et afin d'éviter le calcul lourd des corrections sur les données industrielles, une solution serait bien évidemment d'introduire dans le modèle le débit d'air parasite. La difficulté réside toutefois dans la valeur à utiliser pour ce débit, car celui-ci est fortement dépendant de la performance du réseau de transport du gaz et il varie d'une usine à l'autre.

L'inventaire final des émissions est rassemblé dans le tableau III-15.

Source	Type d'émission [kg/t _{ch. sec}]							
	CO ₂	NO _x	CO	SO _x	Particules	COV	NH ₃	H ₂ S
Combustion gaz BF	661	0,85*	6,69	0,04	0,06*	-	-	-
Torchère	6,08	-	-	0,063	-	-	-	-
Emissions diffuses*	-	0,12	0,57	1,23	3,68	1,52	-	-
Combustion du coke**	25,78	-	-	0,082	-	-	-	-
Extinction humide*	-	0,22	0,12	0,14	0,02	0,007	0,001	0,02
Total	692,86	1,19	7,38	1,55	3,76	1,53	0,001	0,02

* Valeurs provenant de la littérature

** Valeurs moyennes calculées pour les mélanges de charbons de juillet à novembre de Seraing
 Pour le passage de l'unité [kg/t_{coke}] à l'unité [kg/t_{ch. sec}], le rendement en coke est pris égal à 796 kg/t_{ch. sec} (moyenne de la production de coke à Seraing pour les mois de juillet à novembre).

Tableau III- 16 : Inventaire final des émissions liées à la cokerie calculées par le modèle ou provenant de la bibliographie [cf. tableau A-III-4, Annexe III]

III.5 Conclusions

A partir de la délimitation des frontières du système pour une cokerie classique, nous avons mis en évidence la faisabilité d'un modèle représentatif pour le procédé de cokéfaction. Ce travail nous a permis, en premier lieu, d'effectuer les bilans de matière et d'énergie et d'avoir ainsi un aperçu de la totalité des émissions relatives à l'étape de cokéfaction.

Tout d'abord, le modèle nous permet de quantifier les rejets liés au chauffage du four à coke. Ensuite, à partir d'une composition élémentaire (C, H, N, S, O) du charbon, du taux de matières volatiles, du taux d'humidité, de la teneur en cendres et pour une composition des goudrons imposée, nous avons calculé le débit de gaz de cokerie et sa composition. Le modèle permet également de calculer la masse de coke et sa composition élémentaire, les masses des goudrons, des huiles légères et de l'eau de carbonisation.

En ce qui concerne le bilan thermique, la répartition des flux (pertes énergétiques par les fumées, par le produit et les sous-produits, pertes de surface, etc.) est cohérente avec l'expérience.

Compte tenu de la précision recherchée, les résultats obtenus sont assez proches des mesures sur sites industriels et nous pouvons conclure que le modèle est représentatif de la cokerie.

Les difficultés majeures rencontrées pour ce modèle ont été liées à la disponibilité et à la représentativité des données industrielles. Des informations contradictoires ont été trouvées ((Merrick, 1977) (Merrick, 1983) (Loison, 1990) (Isler, 2005)) pour la caractérisation du même flux dans des conditions opératoires similaires. Par ailleurs, les informations étaient insuffisantes pour bien comprendre les mécanismes de formation de l'eau de carbonisation et de partage de H_2S entre le gaz et l'eau ammoniacale.

Des améliorations sont également envisageables pour le modèle en termes de description de la composition des huiles légères.

Les simulations faites pour des différents types de mélanges de charbons, nous ont permis de tester la robustesse du modèle et de quantifier les incertitudes par une étude de sensibilité aux paramètres.

CHAPITRE IV

MODELISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU HAUT FOURNEAU POUR L'ANALYSE DE L'ICV

IV.1 Présentation du haut fourneau

Le haut fourneau est une structure d'environ 25 mètres de hauteur et de 8 à 14 mètres de diamètre (au creuset) destiné à l'élaboration de la fonte (cf. figure IV-1). De son fonctionnement dépend celui des autres unités situées en aval (convertisseur, coulée continue et laminoir), ainsi que la qualité des produits obtenus. Le haut-fourneau occupe donc une place essentielle dans l'organisation d'une usine sidérurgique.

Le "gueulard" est la partie supérieure du haut-fourneau par laquelle sont enfournées les matières premières (coke et aggloméré disposés en couches alternées) et par où s'échappe le gaz de haut fourneau.

La "cuve" - partie tronconique - correspond à l'endroit où la charge descend en rencontrant le courant de gaz chaud ascendant. La charge subit en même temps un réchauffement qui la conduit à une réduction à l'état de wüstite.

Le "ventre" est la partie où le haut-fourneau atteint sa largeur maximale. La charge pré-réduite dans la cuve termine sa réduction à l'état de fer. La zone de fusion du fer se trouve à ce niveau.

Le "creuset" est le récipient cylindrique garni de réfractaires où sont recueillis la fonte et le laitier liquides qui sont séparés par décantation. Sur le pourtour de la partie supérieure du creuset se trouvent les tuyères permettant d'injecter le vent servant à la combustion. Le bas du creuset comporte plusieurs trous de coulée servant à l'évacuation des liquides.

Les "cowpers" servent à chauffer le vent avant que celui-ci soit introduit dans le haut fourneau au niveau des tuyères. Le chauffage du vent se fait de façon cyclique :

- Le ruchage à l'intérieur du cowper accumule de la chaleur durant la période de chauffage grâce à la réaction de combustion du gaz (mélange de gaz de haut fourneau (gaz BF) avec du gaz de convertisseur (gaz BOF) et/ou du gaz de cokerie (gaz CO)) avec de l'air au niveau du brûleur ;
- Durant la période suivante, un débit de vent important ($\approx 1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$), provenant des turbosoufflantes passe à travers le cowper, entraînant le chauffage du vent ($\approx 1200^\circ\text{C}$) et le refroidissement du ruchage.

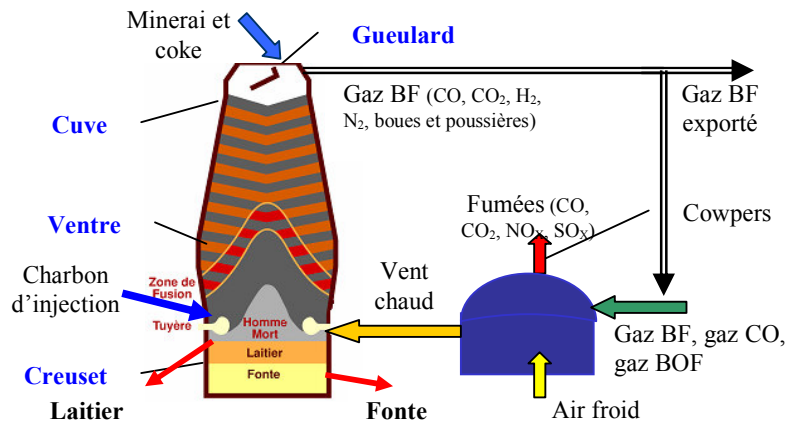


Figure IV- 1 : Vue schématique du haut fourneau

Le haut-fourneau permet d'élaborer la fonte ; il s'agit d'un réacteur à contre courant. L'aggloméré, essentiellement composé d'hématite et de magnétite, le coke et des additions diverses sont chargés au gueulard. De l'air chaud et un combustible d'appoint (charbon) sont soufflés par les tuyères. L'air chaud brûle le charbon injecté ainsi qu'une partie du coke afin de produire de la chaleur et fournir le gaz réducteur qui agit sur les oxydes de fer de la charge minérale. Le minerai de fer réduit, fond et descend dans le creuset. Le reste de la charge forme le laitier qui se sépare de la fonte par différence de densité et va s'accumuler au-dessus de cette dernière dans le creuset. En dessous de la zone de fusion, le coke est le seul matériau solide existant dans le fourneau.

IV.2 Présentation du modèle

Dans ce chapitre nous montrons comment nous avons repris le modèle de haut fourneau existant, développé à Arcelor Research par F. Henard (Henard, 2004) afin de l'adapter à nos besoins.

Ce modèle "traduit" sous Aspen le modèle mathématique du haut fourneau (MMHF) développé sous Fortran 77 par Y de Lassat et coll. (de Lassat, 1996).

Pour des hypothèses bien définies, ce modèle algébrique calcule les grandeurs caractéristiques du point de fonctionnement de l'appareil répondant aux conditions suivantes :

- équilibre des bilans de matières et d'énergie du haut fourneau,
- respect des conditions aux limites pour les deux zones que sont la zone d'élaboration et la zone de préparation.

Pour nos besoins, le modèle de haut fourneau doit nous permettre de réaliser un inventaire de matière et d'énergie, un calcul le plus détaillé possible des émissions engendrées et la prise en compte d'un nouveau schéma de fonctionnement du haut fourneau : le recyclage du gaz de gueulard.

Le recyclage permet en effet de valoriser le gaz de gueulard comme réducteur dans le haut fourneau lui-même, après captage du CO_2 , ce qui permet de réduire la consommation de carbone (coke et charbon). Le recyclage du gaz est un des scénarii analysés dans le cadre du projet ULCOS, en vue de la réduction des émissions de CO_2 .

Les améliorations les plus importantes apportées au modèle existant sont : le calcul de la composition du laitier et la modélisation du système de chauffage du vent (cowpers) afin de calculer les émissions liées à la combustion du mélange des gaz de haut fourneau, de cokerie et de convertisseur.

Comme pour les autres modèles que nous avons développés sous Aspen, le modèle, une fois amélioré, est testé pour l'usine de référence de Sollac-Fos.

Précisons que l'analyse de tous les phénomènes chimiques et physiques s'appuie sur l'étude des bilans massiques et énergétiques. La simulation de procédés sous Aspen est exécutée en utilisant des calculs séquentiels comportant des modules (réacteurs, échangeurs...) contenant des sous-ensembles d'équations décrivant les spécifications et les caractéristiques de chaque module.

Pour mieux faire comprendre la démarche adoptée, le modèle est découpé en deux sous-systèmes :

- Le réacteur haut fourneau qui représente la partie la plus complexe et qui traite la plupart des réactions impliquées,
- Les cowpers qui représentent la principale source d'émission effective.

IV.2.1 Le réacteur haut fourneau

Le haut fourneau est un réacteur continu fonctionnant en régime permanent. Il assure un contre courant de gaz et de phases condensées échangeant de la matière et de l'énergie (cf. figure IV-2).

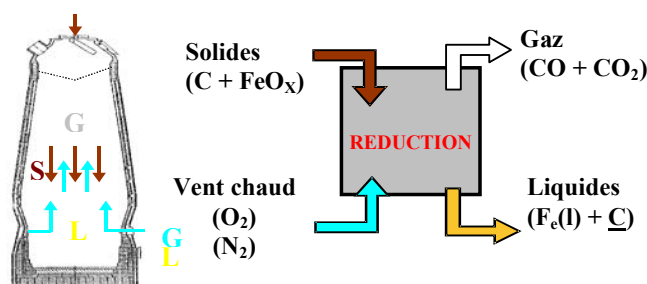


Figure IV- 2: Principe de la réaction au cœur du haut-fourneau

Le modèle repose sur une hypothèse principale : du point de vue de l'échange thermique, le haut fourneau peut-être découpé en trois parties (cf. figure IV-3) :

- Une partie supérieure d'échanges thermiques intenses où les solides, coke et minerai, enfournés froids, sont portés à la température de 950°C. La réduction des oxydes de fer, hématite et magnétite, débute dans cette zone dès que la température atteint 450°C.
- Une partie médiane quasiment isotherme, à une température proche de 950°C, qui occupe une certaine partie de la cuve et dans laquelle la réduction des oxydes de fer progresse jusqu'à la wüstite. Lorsque la réductibilité de la charge est suffisante, il s'y développe en plus de la zone de réserve thermique ($T = Cte$) une zone de réserve chimique caractérisée par un ralentissement de la vitesse de réduction du minerai. Cette zone n'étant pas importante pour les bilans thermiques, il n'est pas nécessaire de l'identifier dans le modèle.
- Une partie inférieure d'échanges thermiques et chimiques où les oxydes de fer issus de la zone de réserve thermique sont réduits à l'état de fer avant la fusion. On assiste également à la réduction des éléments d'alliage (Si, Mn, P), à la carburation et à la montée en température de la fonte et du laitier.

L'existence de la zone de réserve thermique est une conséquence du comportement du coke qui refroidit rapidement les gaz chauds remontant dans l'appareil par la réaction de régénération, encore appelée réaction de Boudouard.

Le présent modèle considère une coupure du haut fourneau délimitant deux zones :

- la zone de préparation (partie "supérieure" ci-dessus),
- la zone d'élaboration (qui regroupe en fait les parties "médiane" et "inférieure" ci-dessus).

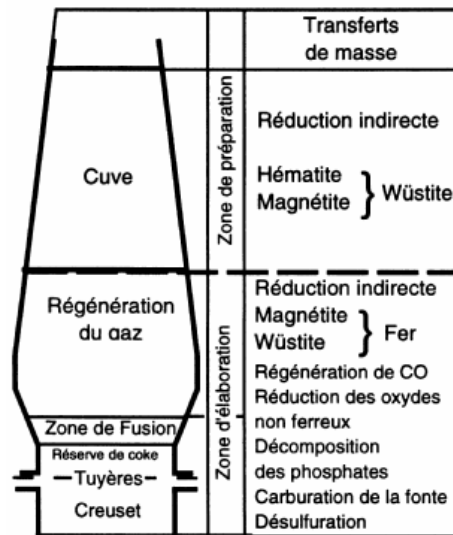


Figure IV- 3: Description schématique du haut fourneau

Dans les paragraphes suivants nous présentons les réactions physico-chimiques qui sont prises en compte pour ces deux zones.

a) La zone de préparation

La zone de préparation, zone supérieure du haut fourneau a le double rôle de préchauffer les charges à la température de la zone de réserve et de pré-réduire les oxydes de fer jusqu'à la wüstite (ceci grâce à la mise en contact avec les gaz chauds provenant de la zone d'élaboration).

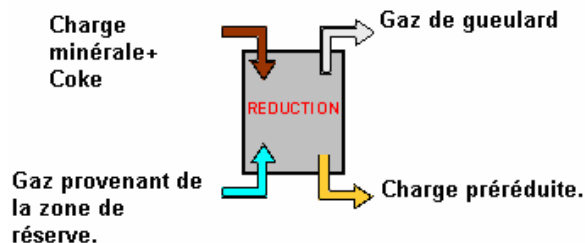
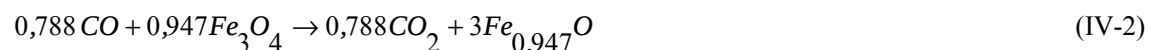


Figure IV- 4 : Représentation de la zone de préparation par un réacteur à contre-courant

Dans le haut fourneau, H_2 et CO sont des agents réducteurs. CO provient de la combustion du coke et du charbon et H_2 provient de la réduction de l'humidité et du charbon. A mesure que le gaz se rapproche du gueulard, du fait de la réduction des oxydes de fer, on assiste à une oxydation de CO en CO_2 et de H_2 en H_2O . Il aurait été très difficile de modéliser dans le détail les deux réactions de réduction (par CO et H_2) en les considérant en parallèle. Ainsi, dans le modèle, la réduction est simulée par les réactions (IV-1) et (IV-2). En parallèle, on tient compte de la réaction du gaz à l'eau.



En réalité la charge minérale n'est pas exclusivement sous forme d'hématite et des restes de magnétite et/ou de wüstite peuvent être présents.

C'est pourquoi deux réactions sont ajoutées au modèle:



En considérant ces réactions comme totales, ceci permet d'avoir une charge constituée exclusivement d'hématite. Il faut toutefois retenir que ces deux réactions n'ont pas de sens physique et qu'elles sont considérées ici par souci de simplification.

Lorsque la réductibilité de la charge est suffisante, le fer quitte la zone de préparation réduit à l'état de wüstite et en équilibre avec le gaz. Généralement, la réduction des oxydes supérieurs n'est pas assez rapide pour permettre d'atteindre ces conditions idéales et lorsque le gaz a une composition correspondant à l'équilibre wüstite-fer, la charge contient encore un reste de magnétite qui peut être caractérisée par le défaut d'idéalité Oméga. Oméga traduit donc un excès d'oxydation du fer par rapport à la wüstite et il fixe ainsi la composition de la charge en sortie de la zone de préparation.

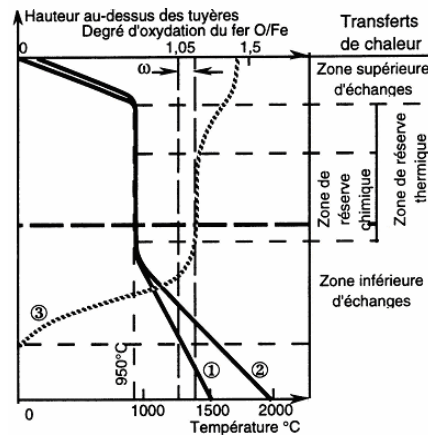
$$w = -1,056 + \frac{nO}{nFe}, \quad n = \text{nombre de moles} \quad (IV-5)$$

Dans le modèle, Oméga, l'écart à l'idéalité pour la réduction de la charge minérale, est imposé égal à 0,015 en sortie de la zone de préparation. Cette valeur a été choisie pour rendre compte des teneurs en CO et CO₂ dans le gaz de gueulard. La réaction (IV-1) est considérée comme totale par rapport à l'hématite et le taux de conversion de la réaction (IV-2) est calculé de manière à satisfaire oméga.

La zone de préparation est définie par les conditions aux limites suivantes (sur le bas de la zone de préparation) :

- Charge quittant la zone de préparation réduite à l'état de wüstite avec un écart d'idéalité caractérisé par Oméga,
- Températures des gaz et des solides égales à la température de la zone de réserve ($\approx 950^\circ\text{C}$).

Il est prouvé expérimentalement que la température de la zone de réserve est de 950°C . Le gaz entrant dans la zone de préparation et provenant de la zone d'élaboration doit donc être refroidi à 950°C (comme le montre la courbe n° 2 de la figure IV-5) tandis que les solides de la zone de préparation doivent être réchauffés à 950°C avant de parvenir à la zone d'élaboration (cf. courbe 1, figure IV-5).



La courbe n° 3 représente le degré d'oxydation de la charge. Il évolue entre les valeurs 1,473 (mélange d'hématite et de magnétite à l'entrée de la zone de préparation) et 0 (la fonte en sortie de creuset).

Figure IV- 5 : Courbes d'échauffement de la charge (1) et des gaz (2)

NB : $\frac{nO}{nFe}$ représente le degré d'oxydation de la charge et il est noté $Y_{\text{zéro}}$ P. Lorsque oméga=0, le degré d'oxydation de la charge qui sort de la zone de préparation vaut 1,056, ce qui correspond à la wüstite ($Fe_{0,947}O$).

Le rendement de la réaction de conversion de l'hydrogène au gueulard RH_2 constitue une contrainte de la zone de préparation sur les sorties de gaz et il fixe les teneurs relatives des différents composants du

$$\text{gaz (CO, CO}_2\text{, H}_2\text{, H}_2\text{O et N}_2\text{)} : \frac{nH_2O_{\text{gueulard}}}{nH_2O_{\text{gueulard}} + nH_{2\text{gueulard}}} = RH_2$$

La réaction de conversion de l'hydrogène au gueulard peut s'écrire :



Le taux de conversion de cette réaction est calculé de manière à satisfaire le rendement RH_2 au gueulard (fixé par l'équilibre fer-wüstite à l'entrée de la zone d'élaboration), $RH_2 = 0,45$ (de Lassat, 1996).

La zone de préparation est également le siège d'autres réactions faisant intervenir les composants de la charge, dont :

- L'évaporation de l'humidité du coke et des matières minérales,
- La décomposition des carbonates et des hydrates de fer.

Par mesure de simplification, le modèle ne traite pas ces deux dernières décompositions.

La chaleur nécessaire à l'échauffement des charges est prélevée sur l'enthalpie du gaz délivré par la zone inférieure. Cette chaleur sensible étant surabondante, cela assure au gueulard une température des gaz supérieure à la température d'enfournement des solides et même une température supérieure à 100°C pour éviter la condensation de l'eau.

b) La zone d'élaboration

La zone d'élaboration du haut fourneau est un échangeur thermique et chimique à contre courant. Elle reçoit par le haut les matières pré-réduites issues de la zone de préparation et génère de la fonte et du laitier (figure IV-6).

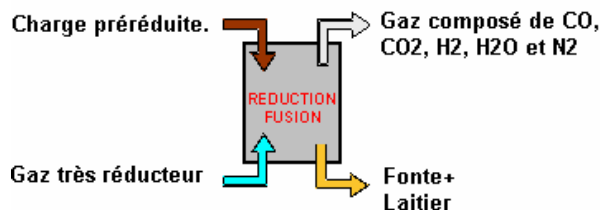


Figure IV- 6 : Représentation de la zone d'élaboration par un réacteur à contre-courant

Dans cette zone, la combustion au niveau des tuyères délivre un gaz très réducteur composé uniquement de CO, H₂ et N₂ à haute température (plus de 2000°C). Ce gaz assure l'apport thermique nécessaire à l'échauffement, la fusion et l'élaboration finale des produits liquides. Par son pouvoir très réducteur, il assure aussi l'extraction de l'oxygène des oxydes.

En suivant les solides à partir de la zone de réserve, le déroulement de l'élaboration est représenté de la manière suivante :

- si la charge contient encore des restes de magnétite, ceux-ci sont totalement réduits à l'état de wüstite :



- le gaz réducteur est partiellement régénéré (réaction de régénération) :



Le coke refroidit rapidement les gaz chauds par cette réaction de régénération. Le dioxyde de carbone, en présence de carbone, n'est pas stable aux hautes températures et donne du CO. La conséquence de la réaction de Boudouard est l'existence de la zone de réserve thermique.

Cette réaction est très fortement endothermique et elle ne peut se dérouler avec une cinétique significative qu'à des températures élevées. C'est cette température élevée ($\approx 950^\circ\text{C}$) qui fixe le "niveau thermique" de la cuve. Le taux de conversion du CO_2 dans la réaction de régénération est calculé en imposant les teneurs relatives en CO et CO_2 dans le gaz sortant de la zone d'élaboration. C'est en pratique le degré d'oxydation du gaz à la sortie de la zone d'élaboration qui est fixé à

$$\text{l'équilibre wüstite - fer : } \frac{n\text{CO}}{n\text{CO} + n\text{CO}_2} = 0,298$$

et qui fixe le ratio CO/CO_2 .

➤ la wüstite est totalement réduite selon les réactions :



et les solides sont chauffés jusqu'à la fusion.

Les taux de conversion de ces réactions sont calculés en imposant la composition du gaz à la sortie de la zone d'élaboration (ce qui correspond à l'entrée du gaz dans la zone de préparation). Comme indiqué ci-dessus, cette composition correspond à l'équilibre wüstite - fer. En utilisant une démarche identique à celle utilisée pour la réaction de régénération du CO, le taux de conversion de la réaction

entre la wüstite et l'hydrogène (réaction IV-9) est tel qu'il satisfait : $\frac{n\text{H}_2}{n\text{H}_2 + n\text{H}_2\text{O}} = 0,382$ à 950°C . La

réaction (IV-10) est par contre totale par rapport à la wüstite, CO étant en large excès.

Au niveau des tuyères, le charbon injecté est gazéifié en présence de l'oxygène de suroxygénation ou du vent, suivant la réaction :



Le gaz très réducteur à la sortie de la zone des tuyères et à l'entrée de la zone d'élaboration ne contient donc plus que CO, H_2 et N_2 . Ainsi, l'hydrogène contenu dans le charbon n'est donc pas oxydé.

Le coke qui parvient à la zone des tuyères brûle suivant la même réaction. Enfin, l'humidité présente dans le vent est réduite selon la réaction :



Ces deux réactions sont totales par rapport au carbone et à l'eau.

Parallèlement à ces réactions se déroulent diverses réactions annexes conduisant à la formation du laitier et fournissant les éléments d'alliage de la fonte :

➤ la décomposition des phosphates contenus dans la charge selon la réaction :



➤ la réduction des oxydes non ferreux par le carbone, fournissant les éléments d'alliage de la fonte, selon les réactions :



L'avancement de ces quatre réactions est tel que les teneurs en éléments d'alliage de la fonte soient respectées. La masse et la composition élémentaire de la fonte (Fe, C, Mn, P, Si, S) sont en effet imposées.

Le soufre présent dans le coke est transféré au laitier suivant la réaction :



Cette réaction est totale par rapport au soufre restant (après retrait du soufre nécessaire à la constitution de la fonte). La prise en compte du soufre dans la composition de la fonte représente une des améliorations apportées au modèle existant.

- Les réactions de formation du laitier à partir des composants de la charge. La chaux libre et la silice contenue dans les cendres des combustibles et les charges non agglomérées s'incorporent au laitier avec des effets thermiques qui ne sont pas pris en compte :



En ce qui concerne le laitier, la seule contrainte est la température finale de sortie du haut fourneau imposée égale à la température de la fonte. La composition du laitier est donnée par le groupe de réactions (IV-13) à (IV-20) et par la masse et la composition de la gangue.

Dans le modèle, la teneur en fer du laitier, qui peut être estimée à 0,35%_{massique} (de Lassat, 1996), a été négligée. Dans les évolutions ultérieures du modèle il sera souhaitable de tenir compte de cette teneur en fer du laitier pour le calcul du bilan fer.

Toutes les réactions et relations traduisant la production de la fonte et du laitier sont maintenant décrites.

Comme nous l'avons observé, le haut fourneau est modélisé par deux groupes de réacteurs représentant la zone de préparation et la zone d'élaboration. Ces réacteurs n'étant pas parfaitement adiabatiques, on affecte donc dans chacune de ces zones des pertes thermiques exprimées en MJ. Les pertes thermiques généralement affectées résultent de mesures moyennes effectuées sur site. Elles représentent 161 MJ/t_{fonte} pour la zone de préparation et 420,5 MJ/t_{fonte} pour la zone d'élaboration (de Lassat, 1996).

Il faut souligner que la formation des poussières et des boues de haut fourneau n'a pas été prise en compte dans le modèle. Ce calcul reste donc une étape importante à prendre en compte dans les perspectives du présent travail.

IV.2.2 Les cowpers

Du point de vue du flux énergétique, 1788 MJ sont consommés pour le chauffage du vent nécessaire à la production d'une tonne de fonte (Arcelor-Research, 2004). Le chauffage peut être réalisé avec différents combustibles gazeux suivant les disponibilités de l'usine. A Sollac Fos, le chauffage est réalisé à partir d'un mélange de gaz de haut fourneau, de gaz de cokerie et de gaz de convertisseur. Selon (Sollac-Fos, 1998), le besoin énergétique est satisfait par 63,5% de gaz BF, 22,2% de gaz BOF et 14,3% de gaz CO. En tenant compte de la composition chimique du mélange, les réactions impliquées dans la combustion sont :



Pendant la combustion, le NH₃ est oxydé en NO et N₂ (Desroches-Ducarne, 1998). La recherche bibliographique effectuée ne nous a pas permis de faire une estimation concernant la formation de ces deux éléments. Par suite, dans le modèle, nous n'avons tenu compte que de la réaction IV-25, en considérant que le NH₃ est totalement oxydé en N₂ pendant la combustion.

Nous avons également supposé que, pendant la combustion, le HCl contenu dans le gaz de haut fourneau ne subit aucune transformation.

IV.3 Les entrées du modèle

Nous allons présenter dans ce chapitre les entrées de chacun des deux sous-systèmes "haut fourneau" et "cowpers". On peut classer ces grandeurs en trois grandes catégories :

1. les flux de matières qui caractérisent la charge entrante du haut fourneau, ceux-ci étant spécifiques à chaque usine,
2. les paramètres de fonctionnement,
3. les grandeurs imposées telle que la masse ou/et la composition élémentaire d'un constituant.

IV.3.1 Les entrées du modèle pour le sous-système "haut fourneau"

Nous avons regroupé dans le tableau IV-1 tous les flux massiques caractéristiques du haut fourneau de Sollac-Fos. En fonction des besoins du modèle, certains de ces flux massiques sont considérés comme des entrées du modèle pour le premier sous-système (réacteur haut fourneau).

Type de matière	Données industrielles	Unité
Minerai >42% Fe	110,71	kg
Aggloméré	1 375,38	kg
Boulettes (CaO+MgO)/SiO ₂ > 0,5	136,13	kg
Fonte solide	3,20	kg
Charge minérale totale	1 625,42	kg
Coke	331,55	kg
Charbon	150,75	kg
Oxygène	45	Nm ³
Vent	908	Nm ³

Tableau IV- 1 : Données industrielles pour le haut fourneau de l'usine de Sollac-Fos (Arcelor-Research, 2004)

Dans l'Annexe IV, tableau A- IV-1 nous présentons les compositions chimiques et les caractéristiques de chacune de ces entrées. En tenant compte du fait que certaines données spécifiques à l'usine de référence ne sont pas disponibles pour le besoin du modèle, des données d'autres usines ont parfois été utilisées et quelques approximations ont été faites.

Nous présentons ci-dessous les approximations et les hypothèses faites ainsi que les paramètres de fonctionnement imposés dans le modèle.

Pour la charge minérale on définit :

-Y_{zéro} P = 1,473 : degré d'oxydation de la charge minérale (atome O/atome Fe) à l'entrée du haut fourneau,

-H_{charge} = 5 kg/t_{fonte} : eau enfournée du fait de l'humidité des charges minérales,

-T_{charge} = 25°C : température d'enfournement de la charge.

Les compositions des boulettes et du minerai ont été assimilées à la composition de l'aggloméré. La composition de l'aggloméré est celle obtenue par le modèle d'agglomération pour Sollac Fos (résultat du modèle Aspen). La composition de la fonte solide est considérée comme étant 100% Fe.

La masse des oxydes de fer dans la charge minérale est calculée (en considérant les teneurs en Fe₂O₃ et Fe₃O₄ de l'aggloméré) de telle façon que le haut fourneau génère une tonne de fonte. On considère connues la teneur massique en fer dans la fonte (% Fe_{fonte}), la masse de fer apportée par les cendres

($m_{\text{Fe}}^{\text{cendres}}$) et éventuellement par la fonte solide ($m_{\text{Fe}}^{\text{fonte solide}}$). Ce calcul est fait en utilisant la fonction "design spec" définie par la formule :

$$m_{\text{ox.Fe}} = \frac{\frac{\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 159,6922}{2} + \frac{\% \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 231,5386}{3}}{55,847} \cdot (1000 \cdot \% \text{Fe}^{\text{fonte}} - m_{\text{Fe}}^{\text{fontesolide}} - m_{\text{Fe}}^{\text{cendres}}), \quad (\text{IV-27})$$

où % Fe_2O_3 et % Fe_3O_4 représentent les teneurs massiques de ces composants dans la charge ferrière (nous appelons charge ferrière les composés métalliques de la charge minérale).

En ce qui concerne la masse de la gangue (les composants non métalliques de la charge minérale), celle-ci est calculée selon la relation :

$$m_{\text{gangue}} = m_{\text{ox.Fe}} \cdot \left(\frac{1 - w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - w_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_3\text{O}_4} \right), \quad (\text{IV-28})$$

où $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ et $w_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ représentent les concentrations en Fe_2O_3 et Fe_3O_4 de la charge minérale (exprimées en titre massique).

La masse et la composition élémentaire de la fonte, c'est-à-dire les teneurs massiques en Fe, C, Si, Mn, P et S sont imposées (par une fonction "design spec") (cf. tableau IV-2) :

Fonte	Fe	C	Mn	P	Si	S
[% massique]	94,56	4,7	0,25	0,074	0,4	0,017

Tableau IV- 2 : Composition de la fonte à la sortie du haut fourneau (Arcelor-Research, 2004)

Pour le coke on définit :

- la composition du coke, c'est-à-dire les teneurs en C, H, N, S, cendres et humidité (Annexe IV, tableau A-IV-1),
- le Pouvoir Calorifique Inférieur du coke (PCI) est une donnée expérimentale du modèle (PCI = 30,08 MJ/kg),

La masse de coke est contrôlée de telle sorte que la température de la fonte soit atteinte. Ainsi, la température finale de la fonte (T=1484°C) (Arcelor-Research, 2004) est une entrée du modèle et la masse de coke représente un résultat du modèle.

Pour le charbon pulvérisé (Pulverized Coal Injection), on définit :

- la composition du charbon, c'est-à-dire les teneurs en C, H, O, N, S et cendres (Annexe IV, tableau A-IV-1). L'humidité du charbon est considérée comme nulle.
- la masse de charbon injectée en kg (tableau A-IV-1),
- le PCI du charbon, qui est une donnée d'entrée. Pour la présente simulation il est pris égal à 31,26 MJ/kg.

La température du charbon pulvérisé à l'entrée du haut fourneau est prise égale à 80°C (Henard, 2004).

Le gaz de transport des injections représente un courant gazeux essentiellement constitué d'azote. Il assure le transport du charbon injecté dans le haut fourneau au niveau des tuyères. Dans la présente simulation le flux gazeux d'injection a été pris égal à 2,1 $\text{Nm}^3/\text{t}_{\text{fonte}}$. (Henard, 2004).

Le vent est injecté au niveau des tuyères pour permettre la combustion du charbon et du coke. On introduit dans le modèle les paramètres suivants :

- La température du vent (1162°C) (Arcelor-Research, 2004),
 - L'humidité du vent exprimée en grammes de vapeur par tonne de fonte.
- L'humidité du vent est de 16,3 $\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{vent}}$, c'est-à-dire une valeur approximative de 14,8 $\text{kg}/\text{t}_{\text{fonte}}$ (Arcelor-Research, 2004).

Le débit du vent est calculé de telle sorte que, au niveau des tuyères, le gaz produit ne contienne aucune trace d'oxygène mais uniquement du CO , H_2 et N_2 . Par conséquent, le volume total du vent est une sortie du modèle.

Au niveau des tuyères, on injecte du charbon, du vent et de l'oxygène de suroxygénation pour augmenter la teneur en oxygène du vent. On renseigne le modèle sur :

- la température du gaz de suroxygénation (T_{surox}),

- le volume d'oxygène à injecter (tableau IV-1).

Dans le modèle, la température T_{surox} est imposée comme étant égale à la température du vent, c'est-à-dire 1162°C.

IV.3.2 Les entrées du modèle pour le sous-système "cowpers"

Comme nous l'avons précisé, le chauffage du vent à Sollac Fos est fait par la combustion d'un mélange de gaz de haut fourneau, de gaz de cokerie et de gaz de convertisseur. Pour obtenir une température du vent de 1162°C, la combustion du gaz doit fournir une énergie de 1788 MJ (Arcelor-Research, 2004) qui est assurée par (en % de l'énergie totale) : 63,5% de gaz de haut fourneau, 22,2% de gaz de convertisseur et 14,3% de gaz de cokerie (Sollac-Fos, 1998). Sur la figure IV-7, nous présentons le schéma du modèle développé sous Aspen pour cette étape.

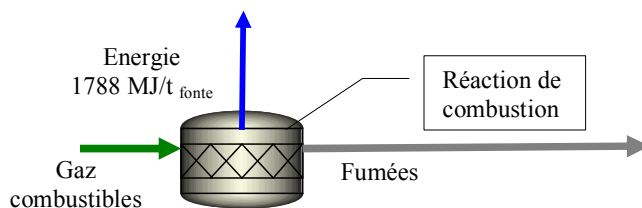


Figure IV- 7 : Schéma du modèle mis en œuvre pour le sous-système "cowpers"

Les données d'entrée du modèle sont : la composition de chaque type de gaz utilisé et l'énergie de combustion. Les données de sortie sont : les débits de chaque type de gaz, le débit et la composition des fumées ainsi que l'air de combustion nécessaire. Les compositions des gaz sidérurgiques utilisés telles qu'elles sont présentées dans l'Annexe IV, tableau A-IV-1, correspondent aux résultats des modèles de la cokerie et du convertisseur développés sous Aspen. Selon (de Lassat, 2005) 3,4% du total du gaz de gueulard produit est brûlé à la torchère.

IV.3.3 Gestion des polluants pour le sous-système "haut fourneau"

Le chlore dans la charge totale enfournée est apporté par l'aggloméré et par certains types de charbon utilisés pour l'injection. A la température élevée du haut fourneau, cet élément se volatilise et il est entraîné par le gaz. Dans le gaz, le chlore peut se condenser provoquant ainsi la corrosion du système de refroidissement du gaz. Il peut réagir avec l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique qui attaque le système d'épuration du gaz. Par manque d'informations et pour simplifier le modèle, le chlore est considéré comme évoluant dans le gaz sous forme de HCl.

Les métaux lourds comme le Ni, le Co et le Cu proviennent principalement de la charge minérale. Dans le haut fourneau ces trois éléments sont réduits et se retrouvent dans la fonte (Wakelin, 1999). En fonction de la basicité du laitier et de la température d'opération, **le chrome** peut être réduit dans la fonte jusqu'à 50-60% (Wakelin, 1999).

Le plomb est présent dans le haut fourneau en quantités infimes. Il est apporté par certains types de minerais de fer. Le plomb fondu n'est pas soluble dans la fonte. Du fait de son point de fusion très bas, le plomb se vaporise en grande partie et il est oxydé sur des particules fines qui s'échappent du système de traitement du gaz.

Le plomb est présent dans le haut fourneau en quantités infimes. Il est apporté par certains types de minerais de fer. Le plomb fondu n'est pas soluble dans la fonte. Du fait de son point de fusion très bas, le plomb se vaporise en grande partie et il est oxydé sur des particules fines qui échappent au système de traitement du gaz (Wakelin, 1999). De plus l'oxyde de plomb est relativement volatil ce qui facilite encore le départ du plomb dans le gaz.

Le zinc est le métal lourd qui complique le plus la conduite du haut fourneau. Du point de vue de son comportement chimique, le Zn est réduit et il se volatilise à une température inférieure à la température

de la fonte. Le Zn vaporisé peut s'absorber aux parois du haut fourneau en réagissant avec les réfractaires et il peut être libéré ultérieurement et s'échapper avec les poussières du haut fourneau. En raison de ce comportement, la teneur en zinc de la charge totale doit être maintenue inférieure à 0,4 kg/t fonte (Wakelin, 1999). En pratique, la plupart des hauts fourneaux européens limitent leur enfournement en zinc à 150 g/t fonte.

Pour gérer la totalité des métaux lourds, le modèle inclut un réacteur qui assure la séparation de la masse totale des métaux lourds de la charge. Ce réacteur a le rôle "d'une réserve de métaux lourds" qu'il faudrait distribuer entre la fonte, le laitier et le gaz (en sachant que les poussières ne sont pas modélisées). Il nous manque toutefois les éléments nécessaires pour effectuer cette répartition avec précision.

IV.3.4 Synthèse des entrées et des sorties du modèle

Pour synthétiser toutes les informations, nous présentons dans le schéma suivant les données imposées et les grandeurs calculées par le modèle.

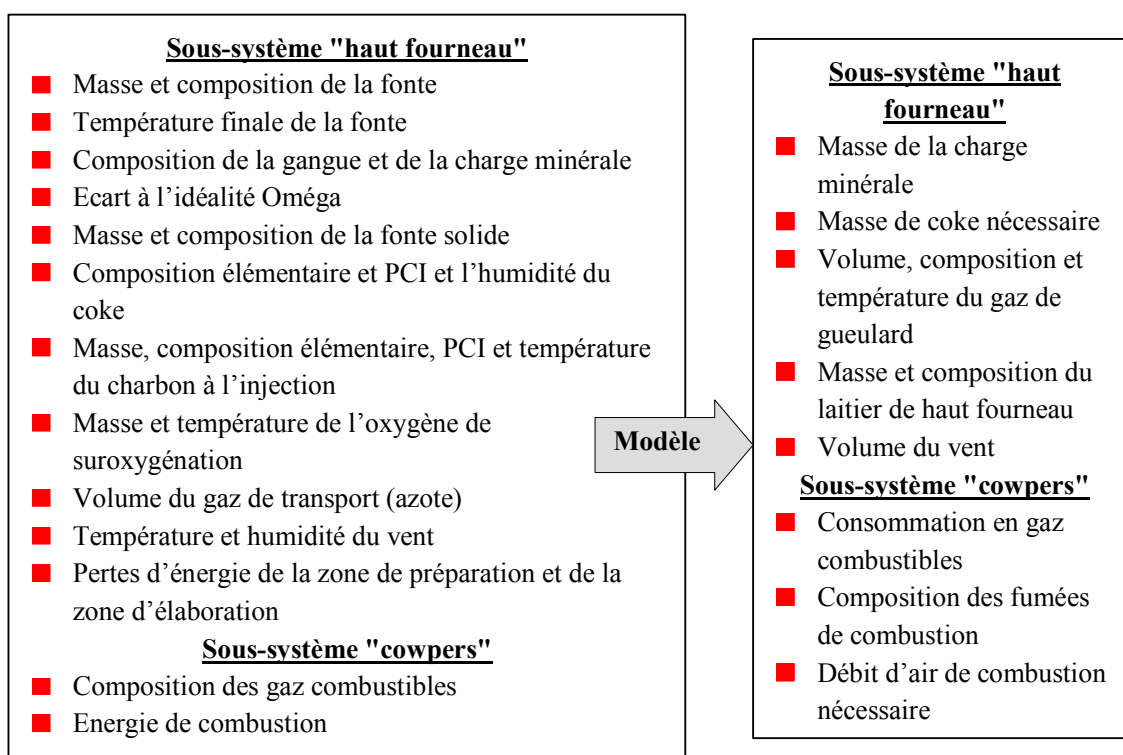


Figure IV- 8 : Synthèse des entrées et sorties du modèle

Le "flowsheet" Aspen pour le modèle de haut fourneau est présenté sur la figure A-IV-1, Annexe IV.

Remarque :

La consommation **d'énergie électrique** à Sollac-Fos pour produire une tonne de fonte est de 33 kWh/t aggro. (Quièvre-court, 2003). Cette valeur ne contient pas l'énergie électrique consommée par les soufflantes du vent chaud. Pour certaines usines, cette consommation est comprise entre 45 et 70 kWh/t fonte (Quièvre-court, 2003). A Sollac-Fos les soufflantes sont en effet alimentées avec de la vapeur, ce qui explique que la consommation en énergie électrique soit moins importante. Dans ce cas il serait donc nécessaire de tenir compte de l'électricité consommée pour produire la vapeur.

NB : Pour des raisons de clarté, nous n'avons donné qu'une description simplifiée du modèle et tous les détails n'ont pas été présentés.

IV.4 Résultats du modèle et comparaison avec les données industrielles

Après avoir fait une présentation de la stratégie de modélisation (hypothèses et approximations adoptées), nous présentons dans le tableau IV-3 les résultats obtenus. En s'appuyant sur les données de Sollac-Fos, il est également possible de faire une analyse comparative entre les résultats du modèle et les données industrielles.

Produits	Valeurs expérimentales	Valeurs calculées	Erreurs relatives [%]
Laitier [kg/t fonte]	304	328	7,9
Composition [% massique sec]	-	-	-
CaO	42,85	43,42	1,3
MgO	8,04	9,05	12,6
Al ₂ O ₃	11,34	10,85	4,3
SiO ₂	35,46	33,06	6,8
S	0,92	0,98	6,8
K ₂ O	0,36	0,13	17,4
Na ₂ O	0,23	0,19	70
Mn	0,17	0,20	17,6
CaO/ SiO ₂	1,21	1,31	8,3
Gaz de gueulard [Nm³/t fonte]	1461	1453	0,5
Température du gaz [°C]	118	85	28
Composition [% vol.]			
CO	22,6	22,2	1,8
CO ₂	23,6	22,6	4,2
H ₂	4,1	5,2	26,8
N ₂	49,7	50,1	0,8
Rendement en CO du gaz [CO/(CO+CO ₂)]	0,49	0,50	2
Rendement en H ₂ du gaz [H ₂ /(H ₂ +H ₂ O)]	dm	0,47	-
Teneur en HCl du gaz [mg/Nm ³]	-	64,7	-
Charge minérale [kg/t fonte]	1625	1632	0,4
Coke (sec) [kg/t fonte]	332	319	3,9
Vent [Nm³/t fonte]	908	938,3	3,3
Réserve métaux lourds [kg/t fonte]	-	0,282	-

Tableau IV- 3 : Analyse comparative des résultats

Pour assurer le chauffage du vent, les cowpers ont besoin de 369 Nm³ de gaz de haut fourneau, 38 Nm³ de gaz de convertisseur et 14 Nm³ de gaz de cokerie. La combustion de ces gaz génère l'émission de 391,8 kg CO₂/t fonte, de 200 g SO₂/t fonte, et de 30 g HCl/t fonte. La combustion du gaz de purge implique l'évacuation à la cheminée de 44,9 kg CO₂/t fonte et de 3 g HCl/t fonte.

L'analyse comparative des résultats du modèle n'est pas aisée. Tout d'abord, il faut préciser que le modèle existant a été construit dans une optique qui permet l'amélioration de la mise au mille du haut fourneau (masse de coke, charge ferrière, vent). Au départ, le modèle ne visait pas un calcul détaillé de tous les coproduits (composition du laitier, teneur en soufre de la fonte...) et des émissions. Ainsi, à partir d'un nombre non négligeable de paramètres déjà définis et en faisant quelques modifications sur l'ensemble des calculs, le modèle a été amélioré.

Dans un premier temps, nous essayerons d'analyser les valeurs calculées et d'expliquer la cause des écarts avec les valeurs de Sollac-Fos. Les erreurs relatives entre les résultats du modèle et les valeurs de référence sont majoritairement inférieures à 10%. Il faut toutefois avoir à l'esprit qu'il s'agit d'une comparaison avec des données industrielles moyennes et que cela peut être une source potentielle d'erreurs.

Pour la composition du laitier, les teneurs en MgO , K_2O , Na_2O et Mn s'écartent légèrement des valeurs industrielles. Ces éléments sont apportés principalement par les cendres du coke et du charbon et par la gangue de l'aggloméré. En tenant compte du fait qu'il s'agit d'une comparaison de valeurs faibles (environ un kg), ces erreurs ne doivent pas être considérées comme remettant en cause la démarche. Ces erreurs sont strictement liées aux approximations faites sur les compositions élémentaires principalement pour la gangue de l'aggloméré. Pour la composition chimique de l'aggloméré, nous avons utilisé celle issue du modèle développé pour l'usine d'agglomération avec les données d'entrée de Sollac-Fos. Une autre approximation a été faite en considérant que la charge minérale est totalement représentée par l'aggloméré, sa composition chimique étant donc celle de l'aggloméré.

Ces approximations expliquent également que la charge ferrière apportée par l'aggloméré et la fonte solide (939,8 kg) soit insuffisante pour assurer la teneur en fer de la fonte (94,56 %) et que le modèle soit amené à réajuster cette valeur pour respecter le bouclage en fer.

Le besoin en coke pour assurer une température de la fonte de $1484^{\circ}C$ à la sortie du réacteur est de 319 kg. La valeur industrielle n'est que faiblement différente de ce résultat. Le léger écart observé peut provenir de la valeur de Oméga utilisée, de la non prise en compte des poussières ainsi que de la valeur expérimentale du PCI du coke.

En ce qui concerne la composition du gaz de gueulard, une erreur supérieure à 10% est constatée pour la teneur en hydrogène du gaz. Parmi les paramètres qui influencent la teneur en hydrogène du gaz, on peut souligner :

- le rendement en hydrogène au gueulard RH_2 , donné par la réaction du gaz à l'eau,
- le volume d'oxygène de suroxygénation,
- le PCI du coke.

Dans la pratique industrielle, pour des conditions opératoires normales, la teneur en hydrogène du gaz peut atteindre 4,8% vol. sec, valeur proche de celle que nous avons obtenu. Dans ces conditions, l'écart entre la valeur calculée et la valeur industrielle n'est pas de nature à remettre en cause notre démarche de calcul.

Les teneurs en CO , CO_2 et N_2 du gaz calculées par le modèle sont, quant à elles, en bon accord avec les valeurs industrielles.

L'écart observé pour la température du gaz de gueulard peut avoir pour origine une éventuelle sous-estimation du volume de l'oxygène de suroxydation. La valeur du PCI du coke influe également sur ce résultat.

Il est en effet important de souligner que les valeurs utilisées pour le : PCI du coke et Oméga influencent directement la composition et la température finale du gaz de gueulard, ainsi que la masse de coke nécessaire. Ces valeurs, qui sont des données expérimentales, peuvent être difficiles à obtenir.

IV.5 Conclusions

Dans ce chapitre, notre objectif était de montrer les modifications apportées au modèle de haut fourneau existant pour l'adapter au calcul des émissions engendrées par ce système.

Ces modifications ont été apportées au modèle développé initialement par (Henard, 2004), en particulier pour calculer la teneur en soufre de la fonte et la composition élémentaire du laitier. Des réactions chimiques et des corrélations ont été également ajoutées afin de pouvoir calculer des polluants comme HCl . Faute d'informations, la valeur calculée pour HCl n'est toutefois pas confirmée par des données industrielles.

Nous avons aussi développé un modèle simplifié pour le sous-système "cowpers" afin de calculer les émissions engendrées par son fonctionnement. Pour l'instant, seules les émissions de CO_2 , SO_2 et HCl ont été calculées. Une maîtrise plus approfondie de la combustion des gaz sidérurgiques permettrait de calculer d'autres émissions comme le CO et les NOx . Comme amélioration possible du modèle, nous pouvons mentionner également la prise en compte de la teneur en fer du laitier.

Par la suite, il serait intéressant, de calculer la masse des poussières de haut fourneau et de réaliser une distribution représentative des métaux lourds entre la fonte, le laitier et le gaz de gueulard.

CHAPITRE V

MODELISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU CONVERTISSEUR A OXYGENE ET DU LAMINOIR A CHAUD POUR L'ANALYSE DE L'ICV

V.1 Présentation du convertisseur à oxygène

V.1.1 Généralités

La transformation de la fonte en acier est appelée "conversion" et s'effectue par oxydation des éléments dissous dans le fer liquide ou solide. La fonte du haut fourneau contient un certain nombre d'éléments (C, Si, Mn, Ti, P et S) provenant des matières premières. L'opération d'affinage a pour objectif de diminuer les teneurs de ces éléments dans des fourchettes prédéfinies. Le réacteur appelé convertisseur (voir figure V-1) est constitué essentiellement d'une coque en acier, garnie intérieurement de briques réfractaires. Le volume intérieur est largement supérieur au volume de fonte à traiter, d'environ 7 à 12 fois plus grand, pour confiner la plus grande partie des projections de métal qui se produisent pendant le soufflage d'oxygène ou les éventuels gonflements du laitier dans les périodes de moussage. Il y a différents types de soufflage d'oxygène : soufflage par le haut, soufflage par le fond et soufflage mixte (soufflage par le haut et par le fond). Pour l'usine Sollac-Fos, le soufflage est du type mixte et l'oxygène est soufflé au moyen d'une lance placée au-dessus du bain métallique. Pour un bon brassage du bain métallique, un gaz inerte (azote ou argon) est injecté par la base du convertisseur.

La chaleur dégagée par les réactions d'affinage est suffisante pour compenser les pertes thermiques, pour échauffer et fondre toutes les additions nécessaires aux opérations métallurgiques et pour amener le métal à une température supérieure à sa température initiale.

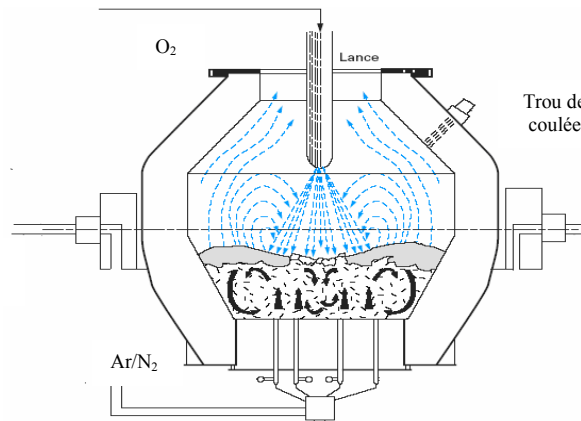


Figure V- 1 : Schéma d'un convertisseur à oxygène (Astier, 1998)

Les matières premières introduites dans le convertisseur sont (Béranger, 1994) :

- la fonte liquide dont la composition est présentée en Annexe V, tableau A-V-1. Elle arrive au convertisseur à une température approximative de 1370°C.

- des additions contenant du fer (minerais et ferrailles, fonte solide...) introduites généralement à la température ambiante, destinées à ajuster le bilan thermique, pour obtenir la température d'acier visée. Suivant les circonstances il est possible de privilégier le minerai de fer comme agent refroidissant à la place des ferrailles.
- des additions pour constituer le laitier et ajuster sa composition ; elles sont constituées de chaux et de dolomie cuite (CaO - MgO). La chaux est utilisée pour favoriser le transfert dans le laitier du silicium et du phosphore contenus dans l'acier. La teneur en phosphore de l'acier est en effet un des critères de qualité du produit. La chaux permet de contrôler également la basicité du mélange (qui influe sur les réactions d'oxydation) en réagissant avec la silice. La dolomie permet de saturer le laitier en magnésie afin de limiter l'usure des réfractaires. Le laitier est essentiellement constitué de chaux et de silice.
- l'oxygène est injecté par une lance multi trous ou par des tuyères immergées. La présence d'oxygène dans l'acier liquide est due à la dissolution au cours du soufflage d'une certaine quantité de ce gaz dans l'acier. En pratique industrielle, la quantité d'oxygène nécessaire devant être injectée est calculée à partir de la composition de l'acier liquide et à travers des règles de priorité d'oxydation des éléments présents.
- L'injection d'azote sert à favoriser le brassage du bain métallique. Une partie de ce gaz inerte peut se dissoudre dans le bain liquide et le reste se retrouve dans le gaz de convertisseur.

En ce qui concerne le soufflage d'oxygène par la lance et l'azote injecté par le fond de convertisseur, leurs caractéristiques varient d'une coulée à l'autre. Par exemple, le convertisseur de l'usine de Sollac-Fos a les caractéristiques suivantes : les consommations moyennes d'oxygène, d'azote et d'argon par an (1998) et par tonne d'acier liquide sont respectivement de 47,8 Nm³/t_{acier} (O₂), 3,7 Nm³/t_{acier} (N₂) et de 0,31 Nm³/t_{acier} (Ar) (Sollac-Fos, 1998).

Le fonctionnement d'un convertisseur suppose également la consommation d'énergie électrique, de gaz combustible (gaz mixte), de fuel domestique et de vapeur. Les ordres de grandeur de ces consommations moyennes annuelles (1998) sont donnés dans le tableau V-1 (Sollac-Fos, 1998), ainsi qu'un autre exemple relatif aux consommations d'oxygène, d'azote et de vapeur, pour le même convertisseur et pour l'année 2002 (A.T.S, 2002) (Quièvre-court, 2003).

Type de produit	Source	
	Sollac-Fos, 1998	A.T.S, 2002
Gaz mixte	40,2 MJ/t _{acier}	-
Fuel domestique	2,82 MJ/t _{acier}	-
Vapeur	18,5 kg/t _{acier}	43 kg/t _{acier}
Oxygène	47,8 Nm ³ /t _{acier}	52 Nm ³ /t _{acier}
Azote	3,7 Nm ³ /t _{acier}	9 Nm ³ /t _{acier}
Argon	0,31 Nm ³ /t _{acier}	0,51 Nm ³ /t _{acier}
Energie électrique	-	35 kWh/t _{acier}

**Tableau V- 1 : Consommation moyenne annuelle pour l'usine de Sollac-Fos (Sollac-Fos, 1998)
(A.T.S, 2002) (Quièvre-court, 2003)**

Trois produits principaux sont identifiés à la sortie du convertisseur : **l'acier liquide, le laitier et le gaz**. Le gaz quitte le réacteur à une température comprise entre 1600 et 1800°C par une hotte de captage et est canalisé vers l'installation de refroidissement et dépoussiérage. La chaleur sensible du gaz peut être récupérée dans une chaudière avant que le gaz soit envoyé vers une installation de dépoussiérage. Les poussières récupérées peuvent être recyclées totalement ou partiellement au niveau de ce procédé.

Le rapport fonte/ferrailles enfournées dans un convertisseur varie d'une usine à l'autre suivant les circonstances économiques. Même si l'enfournement des ferrailles est maximal, un peu de minerai est utilisé pour des raisons de commodité de fonctionnement et pour un meilleur ajustement du bilan

thermique. Les bilans matière d'un convertisseur pour un enfournement minimal ou maximal de ferraille sont présentés dans le tableau V-2.

Entrées [kg/t_{acier}]	Enfournement de ferrailles minimal	Enfournement de ferrailles maximal
Fonte liquide	926	850
Ferrailles	121	212
Minerai	30	3
Chaux	24	22
Dolomie	7	5
Oxygène	62,8 (44 Nm ³ /t _{acier})	64,2 (45 Nm ³ /t _{acier})
Sorties		
Acier	1000	1000
Laitier	51	46
Gaz	(82 Nm ³ /t _{acier})	(75 Nm ³ /t _{acier})
Poussières	12	12
Projections	4	4

Tableau V- 2 : "Flux" de matières d'un convertisseur pour deux cas d'enfournement (Béranger, 1994)

Cependant, en dehors des considérations économiques, le choix des "agents refroidissants" a un effet important sur la thermique (Rivas, 2003). Toutes les réactions d'oxydation des éléments dissous dans la fonte et le fer, par l'oxygène pur, sont très fortement exothermiques. L'énergie produite est supérieure à celle nécessaire pour élever la température de la fonte (1350-1400°C) à la température désirée pour l'acier (1650-1665°C) et pour échauffer et dissoudre dans le laitier les additions de chaux et de dolomie. L'énergie supplémentaire est utilisée pour fondre les ferrailles et/ou pour réduire et fondre du minerai de fer et de manganèse.

Des exemples de bilans thermiques, pour un convertisseur soufflé par le haut et pour les deux cas d'enfournement vus précédemment (tableau V-2), sont présentés dans le tableau V-3.

Entrées [MJ/t_{acier}]	Enfournement de ferrailles minimal	Enfournement de ferrailles maximal
Enthalpie de la fonte liquide	1142	1045
Oxydation du C (CO)	538	491
Oxydation du Mn	8	7
Oxydation du P	22	19
Oxydation du Si	82	76
Oxydation du Fe	45	40
Combustion (CO en CO ₂)	10	94
Incuits de la chaux	-2	-2
Réduction du minerai	-149	-15
Total entrées	1788	1755
Sorties		
Enthalpie de l'acier liquide	1408	1408
Enthalpie du laitier	114	100
Enthalpie des gaz	193	174
Pertes thermiques	73	73
Total sorties	1788	1755

Tableau V- 3 : Bilans thermiques pour un convertisseur soufflé par le haut (Béranger, 1994)

V.1.2 Types d'émissions engendrées

Pendant le fonctionnement d'un convertisseur classique, deux sources d'émissions gazeuses sont enregistrées.

La première source, et la plus importante, est le gaz de convertisseur issu du processus de conversion de la fonte en acier. Ce gaz est constitué essentiellement de monoxyde de carbone et il est utilisé comme gaz combustible après avoir quitté le réacteur. Cette source est complètement contrôlée.

Une autre source d'émissions, celle-ci non contrôlée, est liée à l'étape d'enfournement des ferrailles dans le convertisseur. Les ferrailles contiennent en effet à la fois des matériaux plastiques résiduels et différents produits combustibles. Le contact entre les ferrailles et la fonte liquide entraîne la combustion des résidus combustibles. Après le dépoussiérage, les fumées de combustion sont captées par une hotte et évacuées vers l'extérieur.

V.1.3 Caractérisation physico-chimique de la conversion à l'oxygène

Les principales réactions développées dans un convertisseur sont les réactions d'affinage de la fonte. Les réactions d'affinage sont des réactions d'oxydation très rapides provoquées par la mise en contact de l'oxygène avec le métal liquide. Quel que soit le mode d'injection de l'oxygène, à son impact avec le métal liquide, les éléments dissous (C, Si, Mn, P) sont oxydés jusqu'à la consommation complète de l'oxygène ainsi qu'inéluctablement une partie du fer.

Dès le début de l'opération, le fer s'oxyde partiellement du fait de sa forte concentration dans le bain. C'est le FeO formé qui oxyde ensuite le silicium, le manganèse, le phosphore et le carbone (SOLLAC, 1976). Du fait de la solubilité réduite de l'oxyde de fer dans le bain métallique, une fois cette dernière atteinte, l'oxyde restant monte à la surface du bain favorisant la formation du laitier.

Le silicium de la fonte s'oxyde de façon irréversible et au bout de quelques minutes sa teneur dans le métal devient très faible. La silice formée se retrouve dans le laitier. La chaux présente dans le bain métallique réagit avec le dioxyde de silicium pour former le silicate dicalcique.

L'oxydation du manganèse et du silicium est simultanée. L'oxyde de manganèse se retrouve dans le laitier. En fin d'opération, une partie du MnO est décomposée et le manganèse repasse dans le bain.

La formation d'anhydride phosphorique P_2O_5 n'est possible qu'en présence de chaux réactive. Il se forme alors des phosphates de chaux qui peuvent être par exemple le phosphate tricalcique $P_2O_5(CaO)_3$.

Dès la fin de la désilication, l'oxygène contenu dans le FeO réagit avec le carbone pour former du monoxyde de carbone. Cette réaction est la plus importante vis-à-vis de la quantité d'oxygène mise en œuvre. Elle provoque les dégagements gazeux. Dans le cas d'une lance à oxygène émergée, une partie du CO est oxydé en CO_2 . Cette réaction est appelée post-combustion et une partie seulement de l'énergie fournie est récupérée par le gaz.

Le soufre est amené dans le convertisseur principalement par la fonte. Il se retrouve dans le métal sous forme de sulfure de fer. A des températures très élevées (1600-1800°C) et lorsque le laitier est basique, il est possible de réaliser dans le convertisseur également une désulfuration de la fonte. La désulfuration est d'autant plus importante que la basicité du laitier augmente.

La réduction de l'oxyde de fer Fe_2O_3 apporté par le minerai de fer est supposée assurée par le carbone (Huber, 2005).

L'une des principales différences métallurgiques entre les procédés à soufflage d'oxygène par le haut et ceux à soufflage par le fond, réside dans l'évolution de la teneur en oxyde de fer du laitier pendant l'affinage. Dans la figure ci-dessous (figure V-2) nous présentons l'évolution schématique de la teneur en fer dans le laitier pendant l'affinage au convertisseur.

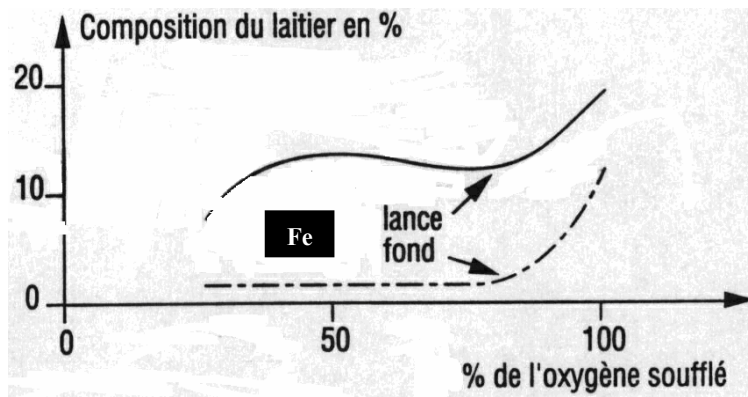


Figure V- 2 : Evolution schématique de la teneur en fer dans le laitier pendant l'affinage (Béranger, 1994)

Selon la figure V-2, on constate que la teneur en oxyde de fer du laitier en fin d'affinage (100% de l'oxygène soufflé) est de :

- 20% dans le cas d'un soufflage par lance,
- 12% dans le cas d'un soufflage par le fond.

Sur la figure V-3, nous présentons également l'évolution des proportions de carbone et de phosphore présents dans le métal.

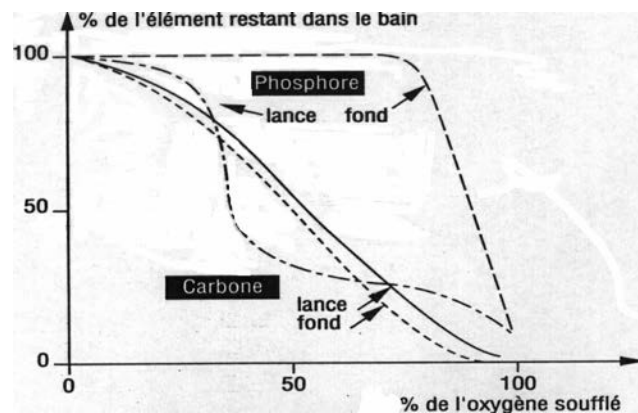


Figure V- 3 : Evolution des teneurs en carbone et en phosphore pendant l'affinage du bain métallique (Béranger, 1994)

Dans les procédés à soufflage d'oxygène par le haut et par le fond, en fin d'affinage, 10,4% du phosphore total reste dans le bain métallique (Béranger, 1994).

Normalement la réaction d'oxydation du carbone a lieu jusqu'à la consommation totale du carbone contenu dans le bain métallique. Mais si la quantité de carbone décroît fortement dans le bain métallique, la quantité d'oxyde de fer augmente dans le laitier provoquant des pertes importantes de fer. C'est pourquoi, dans la pratique, on arrête la réaction d'oxydation dès que la teneur en carbone dans le bain métallique atteint un seuil préalablement fixé. On parle de teneur d'équilibre du carbone (Vacu, 1975).

V.2 Présentation du modèle de convertisseur

Compte-tenu de notre objectif, le modèle simplifié sous Aspen doit permettre la réalisation d'un inventaire de matière et d'énergie complet pour le convertisseur de référence.

Tout d'abord, nous imposons la masse et la composition visée pour le produit "acier" (tableau V-4) en l'exprimant sous forme de flux massiques élémentaires (en utilisant la fonction "design spec" dans Aspen). Les données d'entrée utilisées dans le modèle sont celles de la coulée n° 27815 de l'usine de Sollac-Fos (Sollac-Fos-Convertisseur, 2004).

Acier liquide	Fe	C	Mn	S	P	O ₂
[% massique]	99,78	0,033	0,094	0,01	0,014	0,072

Tableau V- 4 : Composition de l'acier liquide à la sortie du convertisseur (Sollac-Fos-Convertisseur, 2004).

La composition de l'acier présentée ci-dessus est recalculée pour assurer un bouclage à 100%. Pour ce calcul, nous n'avons pas tenu compte de la teneur en azote de l'acier en faisant l'hypothèse que sa présence est exclusivement liée au contact entre l'air et l'acier après que ce dernier ait quitté le convertisseur.

Après détermination des flux élémentaires nécessaires à la formation de l'acier, le flux matière qui "reste disponible" intervient dans les réactions physico-chimiques qui caractérisent la conversion à l'oxygène, permettant ainsi de calculer la masse et la composition des autres produits (gaz, laitier et poussières).

Par la suite, le modèle est structuré en deux sous-systèmes : le convertisseur et le système de traitement du gaz de convertisseur. Nous présentons en premier lieu le convertisseur qui est le système analysé le plus complexe.

V.2.1 Le convertisseur

Dans les paragraphes suivants, nous présentons la façon dont sont prises en compte dans le modèle les réactions qui décrivent les phénomènes physico-chimiques pour la formation du laitier, du gaz et des poussières.

a) La formation du laitier

Dès le début du soufflage, le fer de la fonte s'oxyde progressivement sous l'impact du jet d'oxygène. En réalité, l'oxydation du carbone par l'oxyde de fer commence avant la fin de l'oxydation du fer de la fonte. Il est cependant difficile de préciser à quel moment commence l'oxydation du carbone. Dans le modèle nous avons donc choisi de modéliser le système des réactions d'une façon simplifiée en considérant que l'élément oxydant est l'oxygène et non l'oxyde de fer.



Pour la formation du laitier, les éléments Si, Mn et P sont totalement oxydés par l'oxygène. Les taux de conversion par rapport au Si disponible (réaction V-1), au Mn disponible (réaction V-3) et au P disponible (réaction V-4) sont pris égaux à 1.

Pour les réactions (V-2) et (V-5), les taux de conversion par rapport à SiO₂ et P₂O₅ sont égaux à 1. L'oxyde de calcium est en effet un élément apporté par le flux d'entrée et il n'est pas, en pratique, le réactif limitant de ces réactions. La formation de SO₂ est totale par rapport au soufre restant ($m^S_{\text{matières enfournées}} - m^S_{\text{acier}}$). $m^S_{\text{matières enfournées}}$ représente la masse de soufre apportée par les matières d'enfournement et m^S_{acier} représente la masse de soufre imposée dans l'acier.

De la même façon, les réactions (V-7) et (V-8) sont totales par rapport à SO₂ et FeS.

Le fer oxydé dans le laitier est sous forme FeO et Fe₂O₃. D'une manière générale, on constate que le degré d'oxydation du fer est égal à 0,33, ce qui signifie que 1/3 (en nombre de moles) du Fe est sous forme Fe³⁺ (Huber, 2005).

Sur la base de ce constat, le taux de conversion de Fe₂O₃ dans la réaction (V-9) est calculé en fixant le rapport massique $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/m_{\text{FeO}}$ dans le laitier :

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/m_{\text{FeO}} = 0,25 \cdot (M^{\text{mol}}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/M^{\text{mol}}_{\text{FeO}}), \quad (\text{V-11})$$

où $M^{\text{mol}}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ et $M^{\text{mol}}_{\text{FeO}}$ sont les masses molaires respectivement de Fe₂O₃ et de FeO.

La masse de fer contenu dans l'acier étant imposée, le fer n'ayant pas participé aux réactions est affecté au laitier sous forme d'oxyde de fer. Ainsi, la réaction (V-10) est totale par rapport au fer restant. Les autres composés tels que CaO, MgO, Al₂O₃, TiO₂ apportés par les flux d'entrée se retrouvent dans le laitier.

b) La formation du gaz

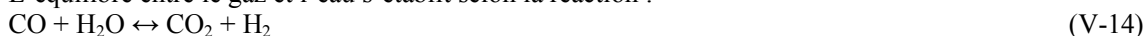
Les flux massiques et les compositions des matières enfournées (fonte, légères*, minéral, etc.) et de l'acier étant imposés dans le modèle, un bilan matière sur **le carbone** donne la quantité de carbone disponible pour les autres sorties.

Après déduction de la masse de carbone retenue dans la composition de l'acier (imposée), on suppose que la masse totale de carbone restante ($m^C_{\text{matières enfournées}} - m^C_{\text{acier}}$) se retrouve dans le gaz de convertisseur sous forme de CO et de CO₂, suite aux réactions (simplifiées) d'oxydation du carbone de la fonte par l'oxygène (réactions V-12 et V-13).



La répartition du carbone en CO et CO₂ est donnée par le taux de combustion, $\text{TCS} = [\text{CO}_2]/([\text{CO}_2] + [\text{CO}])$. Ce rapport est souvent annoncé voisin de 10% (Meyer, 1990) et cette valeur peut être considérée comme caractéristique de la réaction d'oxydation du carbone (Sollac-Fos-Convertisseur, 2004). Pour le modèle, le rapport molaire $[\text{CO}_2]/([\text{CO}_2] + [\text{CO}])$ dans le gaz de convertisseur est donc imposé égal à 0,1.

La présence de **vapeur d'eau** dans le gaz est liée exclusivement à l'humidité des produits enfournés. Dans le modèle, l'humidité des produits enfournés (Annexe V, tableau A-V-1) participe aux réactions. L'équilibre entre le gaz et l'eau s'établit selon la réaction :



Cette réaction entraîne la formation d'hydrogène en petite quantité. Dans le modèle, le taux de conversion de la réaction pour la formation d'hydrogène est calculé en utilisant l'expression :

$$\text{TCH} = \frac{u \cdot \text{TCS}}{1 + \text{TCS} \cdot (u - 1)}, \quad \text{où} \quad u = 10^{1,53 - \frac{1655}{T_g}}, \quad T_g : \text{température finale du gaz [K]} \quad (\text{V-15})$$

Pour une température finale du gaz de 1500°C et pour un TCS égal à 0,1, le TCH calculé est égal à 0,31. C'est cette valeur qui a été introduite dans le modèle afin de calculer le rapport molaire $\text{TCH} = [\text{H}_2]/([\text{H}_2] + [\text{H}_2\text{O}])$ dans le gaz de convertisseur.

* On appelle "légères" les ferrailles sous forme de produits minces.

L'azote, dont le rôle est de brasser le bain métallique, est considéré comme n'étant pas impliqué dans les réactions chimiques. Ainsi, le flux d'azote sortant est égal au flux d'azote entrant.

Des calculs faits à Sollac-Fos ont montré que **le soufre** total apporté par la matière première est partagé entre les différents flux sortants de la manière suivante (Huber, 2005) : 68% dans l'acier ; 13% dans le laitier et 19% dans le gaz. Cette dernière valeur n'est pas mesurée mais calculée pour boucler le bilan en soufre. Il faut garder à l'esprit qu'il s'agit d'une répartition moyenne et qu'elle n'est valable que pour une installation du type de celle de Sollac-Fos. En tenant compte du fait que, dans notre modèle, la teneur en soufre de l'acier est une valeur imposée, nous avons recalculé la répartition du soufre restant ($m^S_{\text{matières enfournées}} - m^S_{\text{acier}}$) entre le laitier et le gaz. Ainsi, 41% du soufre restant se trouve dans le laitier et 59% dans le gaz. Nous avons également considéré que le soufre se trouve dans le gaz de convertisseur sous forme de SO_2 .

c) La formation des poussières

Le gaz entraîne avec lui diverses particules : projections d'émulsions et poussières très fines. Les plus grosses retombent dans le convertisseur, les autres constituent les fumées rousses qui, dans le cas de l'affinage à l'oxygène, sont composées de particules très fines (Meyer, 1990). Selon le même auteur, au bec du convertisseur, le gaz contient de 40 à 150 g de poussières par Nm^3 (soit 3,3 kg/t_{acier} à 12,4 kg/t_{acier}) constituées essentiellement de fer plus ou moins oxydé. En fonction du taux de ferrailles enfournées et du type de soufflage (par le haut ou par le bas) la quantité de poussières peut atteindre 22 kg/t_{acier} (Birat, 2003). Selon A. Guezennec (Guezennec, 2004), les émissions de poussières sont comprises entre 10 à 15 kg/t_{acier} et elles contiennent beaucoup de grosses particules sphériques dont la composition correspond à celles du métal et/ou du laitier. Il faut bien préciser que le terme "poussières de convertisseur" englobe à la fois des projections de métal, de laitier, des espèces volatiles (comme Zn, Pb, Bi, Cd...) et des envols (de chaux, de dolomie et de minerai) (Huber, 2005). En fonction de leur origine, les poussières sont regroupées en :

- **poussières secondaires** qui sont émises lors du chargement du convertisseur, des refoulements pendant le soufflage, du transvasement de l'acier et du décrassage ;
- **poussières principales (grenues et fines)** survenant pendant l'affinage de la fonte (poussières entraînées par le gaz, scories de la désiliciation et de la déphosphoration à la chaux).

Selon (Hanrot, 2006), sur le total des poussières de convertisseur 44% représentent les grenues, 51% les fines et 5% les poussières secondaires.

Une vaste campagne expérimentale effectuée à Arcelor Research a permis de quantifier les différentes contributions à la formation des poussières (hors matières volatiles) dans le convertisseur (figure V-4).

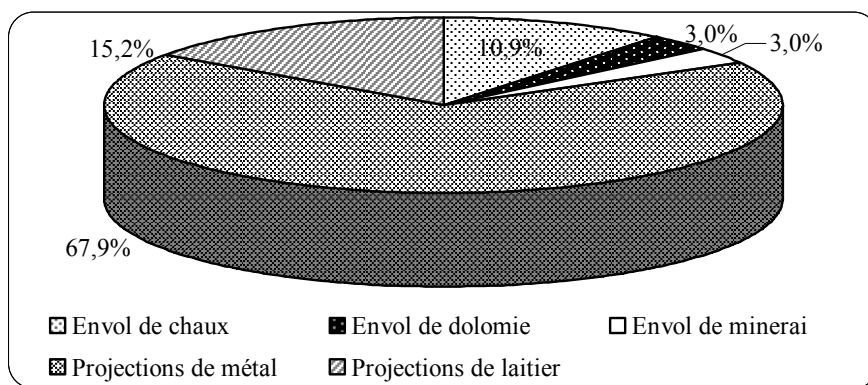


Figure V- 4 : Différentes contributions (exprimées en pourcentages massiques) à la formation des poussières de convertisseur (Huber, 2005)

Concernant les matières volatiles, les campagnes de mesures faites à l'usine de Dunkerque (Hanrot, 2006) montrent que les métaux lourds tels que le zinc, le cadmium et le plomb sont intégralement volatilisés et se retrouvent dans les poussières. La répartition du zinc entre les différents types de poussières est donnée sur la figure V-5.

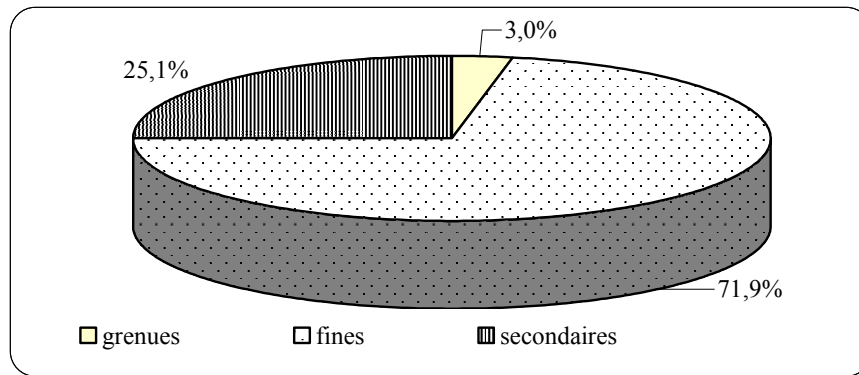


Figure V- 5 : Répartition du zinc entre les différents types de poussières pour l'usine de Dunkerque (Hanrot, 2006)

Selon F. Hanrot (Hanrot, 2006), nous pouvons considérer que le cadmium et le plomb se répartissent dans les poussières d'une manière similaire au zinc.

En tenant compte de ces résultats expérimentaux, nous avons calculé une composition élémentaire approximative des poussières de convertisseur en imposant la masse des envols et des projections ($m^{\text{env. et proj.}}$) en kg/t_{acier produit}. Ce calcul est possible en faisant les approximations suivantes :

- la masse de chaux enfournée subissant un envol direct est de $0,109 \cdot m^{\text{env. et proj.}}$ et la composition chimique élémentaire de ces poussières est donc celle de la chaux,
- la masse de dolomie enfournée subissant un envol direct est de $0,03 \cdot m^{\text{env. et proj.}}$ et la composition chimique élémentaire de ces poussières est donc celle de la dolomie,
- la masse de minerai enfournée subissant un envol direct est de $0,03 \cdot m^{\text{env. et proj.}}$ et la composition chimique élémentaire de ces poussières est considérée comme étant celle du minerai,
- la masse des projections de métal est de $0,68 \cdot m^{\text{env. et proj.}}$ et la composition chimique élémentaire des poussières associées est simplement prise égale à celle de l'acier,
- la masse des projections de laitier est de $0,15 \cdot m^{\text{env. et proj.}}$ et la composition chimique élémentaire de ces poussières est donc celle du laitier.

L'étude de la composition chimique moyenne élémentaire des matériaux enfournés nous permet d'identifier leurs teneurs en métaux lourds. Nous pouvons en première approximation considérer que les métaux lourds sont apportés principalement par les "légères" chargées au convertisseur. Il s'agit dans ce cas essentiellement du zinc mais avec une teneur variable et assez difficile à déterminer (Huber, 2005). C'est pourquoi nous retiendrons pour nos calculs une valeur moyenne de 1%_{massique} en zinc dans les "légères". Pour calculer la masse de poussières dans le modèle, nous utilisons la relation suivante (V-16) :

$$m^{\text{poussières}} = \sum k \cdot m^{\text{env. et proj.}} + \sum q \cdot m^{\text{env. et proj.}} + m^{\text{volatils}}, \quad (\text{V-16})$$

ou "k" et "q" représentent le pourcentage des envols et respectivement des projections. m^{volatils} représente la masse des métaux volatilisés dans les poussières.

NB : Pour le moment, seule la teneur en zinc des "légères" est précisée et donc, dans le modèle, le seul métal lourd considéré est le zinc.

Observation

En dehors de leur présence dans les poussières, nous ne disposons d'aucune information concernant le partage des métaux lourds entre le laitier et le métal.

Pour rester rigoureux nous avons prévu dans le modèle un réacteur qui a le rôle de collecter les métaux lourds comme le cuivre, le nickel etc., éventuellement apportés par les enfournements et qui ne se volatilisent pas. Compte tenu du fait que nous ne disposons pas d'information sur le partage de ces espèces entre les différentes sorties du convertisseur, nous considérons que la totalité du nickel et du cuivre se retrouve dans l'acier.

Finalement, la masse totale des poussières calculée par la relation (V-16) est distribuée en fonction de l'origine des poussières : 44% grenues, 51% fines et 0,05% poussières secondaires. Cette répartition moyenne a été obtenue expérimentalement sur le site industriel de Dunkerque (Hanrot, 2006). La répartition des métaux lourds (m^{volatils}) entre les trois types des poussières est faite en reprenant les chiffres de la figure V-5.

d) Le besoin en oxygène

Nous présentons maintenant la façon dont nous calculons le besoin en oxygène. Cette valeur correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour abaisser les teneurs en carbone, silicium, phosphore, manganèse et soufre du bain jusqu'aux valeurs souhaitées (c'est-à-dire les teneurs de ces éléments dans l'acier). Parmi les réactions présentées, sept réactions "demandeuses" d'oxygène sont identifiées. Il s'agit des réactions : (V-1), (V-3), (V-4), (V-6), (V-10), (V-12) et (V-13).

En incluant dans le modèle Aspen quelques lignes très simples en fortran, nous calculons ainsi les quantités d'oxygène nécessaires aux réactions mentionnées ci-dessus, en respectant les conditions imposées (c'est-à-dire les taux de combustion et les taux de conversion des éléments). Ainsi la masse totale d'oxygène nécessaire ($m_{\text{total}}^{\text{O}_2}$) est la somme de toutes les masses partielles d'oxygène intervenant dans les diverses réactions. Pour ce calcul, nous avons tenu compte de la masse d'oxygène apportée par la fonte et de la masse d'oxygène qui reste dans l'acier.

V.2.2 Le traitement du gaz de convertisseur

Depuis plusieurs années, il est devenu économiquement rentable de récupérer l'énergie du gaz de convertisseur (709 à 817 MJ/t d'acier). Cependant, 30% de la production totale du gaz est brûlé aux torchères du fait d'une capacité insuffisante des centrales sidérurgiques (sources A.T.S.) (Meyer, 1990).

Pour des raisons de sécurité (risques d'explosion), le dépoussiérage humide est actuellement le système le plus utilisé dans les usines françaises, celui-ci permettant de respecter la norme française de 80 mg de poussières /Nm³ (Meyer, 1990). L'inconvénient principal du dépoussiérage humide vient du fait que l'on récupère les poussières sous forme de boues.

Dans le modèle, le système de dépoussiérage est modélisé par un réacteur de type "séparateur". La masse des poussières qui s'échappe dans le gaz de convertisseur est calculée selon la relation (V-17).

$$m_{\text{gaz}}^{\text{poussières}} = \frac{80 \cdot D^{\text{gaz}}}{1000} \text{ [g/t}_{\text{acier}}\text{]}, \quad (\text{V-17})$$

où $m_{\text{gaz}}^{\text{poussières}}$ représente la masse des poussières qui s'échappe dans le gaz et D^{gaz} (Nm³/t_{acier}) est le débit de gaz de convertisseur calculé par le modèle.

Nous imposons également qu'une proportion de 7% de la production de gaz de convertisseur est brûlée à la torchère (de Lassat, 2005).

V.3 Données d'entrée du modèle

Le schéma de la figure V-6 met en évidence quelles sont les entrées et les sorties du modèle.

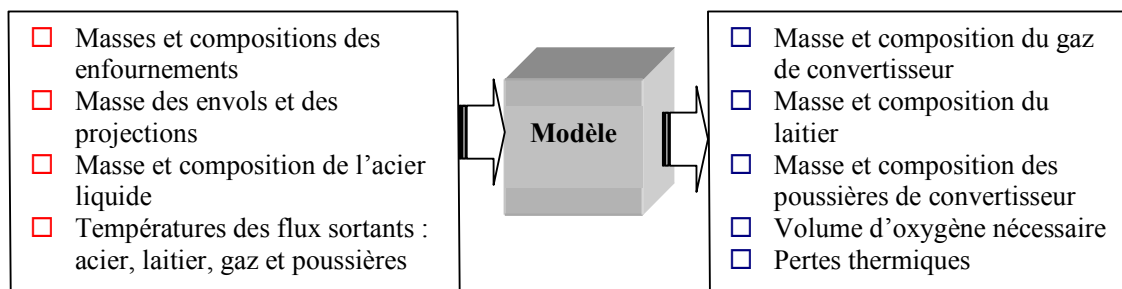


Figure V- 6 : Synthèse des entrées et sorties du modèle de convertisseur

Les principales entrées du modèle sont les flux massiques et les compositions chimiques élémentaires des produits enfournés dans le convertisseur : fonte liquide, fonte solide, "légères", chaux, dolomie, scories, minerai et azote, ainsi que la consommation en réfractaires. Les autres entrées du modèle sont les envols et les projections issus du convertisseur (tableau V-5).

Nature	"Flux" massique
Fonte liquide	905,9 kg/t _{acier}
Fonte solide	41,2 kg/t _{acier}
"Légères"	115,1 kg/t _{acier}
Minerai de fer	21,1 kg/t _{acier}
Réfractaires	2,4 kg/t _{acier}
Chaux	29,6 kg/t _{acier}
Dolomie	9 kg/t _{acier}
Scories	18,2 kg/t _{acier}
Azote	0,12 kg/t _{acier}
Total	1208,72 kg
Produit	Masse
Acier	1000 kg
Laitier	80,8 kg/t _{acier}
Envols et projections	17,6 kg/t _{acier}

Tableau V- 5 : Flux de matière de la coulée n° 27815 de Sollac-Fos (Sollac-Fos-Convertisseur, 2004)

Dans l'Annexe V, tableau A-V-1 nous présentons la composition chimique élémentaire pour chaque constituant listé dans le tableau V-5. Ces compositions sont fournies par (Sollac-Fos-Convertisseur, 2004) et elles sont valables pour la coulée n° 27815 de Sollac-Fos. Dans la même annexe (tableau A-V-2) sont également présentées les compositions chimiques élémentaires des matières sortantes (acier, laitier, gaz et poussières) pour la même coulée. Le "flowsheet" Aspen pour le modèle de convertisseur est présenté sur la figure A-V-1 (Annexe V).

En ce qui concerne le calcul du bilan thermique, nous considérons que tous les flux sortants du convertisseur: gaz (y compris les poussières), acier et laitier, quittent le système à la température de l'acier ($T=1665^{\circ}\text{C}$). En réalité, le gaz sort à une température comprise entre 1600 et 1800°C.

La réaction la plus exothermique est la réaction d'oxydation du carbone qui fait monter la température du bain métallique jusqu'à 1665°C (température de l'acier). Nous considérons que toutes les réactions "en amont" de la réaction d'oxydation du carbone ont lieu à la température de la fonte ($T=1372^{\circ}\text{C}$). Il s'agit des réactions (V-1) à (V-6) et (V-9) présentées dans le paragraphe V.2.1. Les réactions qui suivent la réaction d'oxydation du carbone, c'est-à-dire les réactions (V-7), (V-8) et (V-10), sont modélisées à la température maximale atteinte dans le bain métallique, soit 1665°C.

V.4 Résultats du modèle

V.4.1 Présentation des résultats du modèle

Les résultats du modèle et les valeurs de référence (coulée 27815 de Sollac-Fos) sont présentés dans le tableau V-6.

Produits	Données coulée 27815 de Sollac- Fos	Calcul	Erreurs relatives [%]
Laitier [kg/t acier]	80,8	82,1	1,6
Composition [% massique]	-	-	-
CaO	50,41	48,41	4
MgO	7,90	7,84	0,8
SiO ₂	14,32	13,39	6,5
Al ₂ O ₃	0,34	0,31	8,8
P ₂ O ₅	2,10	1,94	7,6
Fe total	16	18,01	12,6
MnO	3,58	3,55	1,4
S (CaS)	0,18	0,05	72
TiO ₂	0,01	0,01	0
O (FeO)	5,34	6,02	12,7
Gaz de convertisseur* [Nm³/t acier]	82,9	83,3	0,5
Composition [% vol.]	-	-	-
CO	87,25	87,35	0,1
CO ₂	9,87	9,71	2
H ₂ O	1,91	1,92	0,5
N ₂	0,13	0,12	7,7
H ₂	0,84	0,86	2,4
SO ₂	-	0,05	-
Oxygène soufflé [kg/t acier]	66,16	66,44	0,4
Poussières [kg/t acier]	-	18,76	-

*Gaz de convertisseur en amont de la torche

NB : La composition des poussières fournie par le modèle est présentée dans le tableau V-10, paragraphe V.4.2

Tableau V- 6 : Analyse comparative des résultats du modèle de convertisseur et des valeurs de référence

La masse totale des poussières calculée est de 18,76 kg se répartissant en 7,78 kg de grenues ; 1,17 kg de poussières secondaires et 9,81 kg de fines. Les émissions à la cheminée issues de la combustion de 7% du gaz produit qui est brûlé à la torche représentent 11,1 kg de CO₂ et 8 g de SO₂.

Dans le tableau V-7 nous présentons le bilan thermique calculé par le modèle. Celui-ci est comparé à un bilan thermique provenant de la bibliographie.

Entrées	Bilan thermique calculé [MJ/t _{acier}]
Enthalpie de la fonte liquide	1053
Oxydation du C (CO)	391
Oxydation de Mn, P, Si	168
Oxydation du Fe	47
Combustion (CO en CO ₂)	101
Total entrées	1760
Sorties	
Enthalpie de l'acier liquide	1352
Enthalpie du laitier	129
Enthalpie du gaz	215
Enthalpie des poussières	26
Pertes d'énergie	38
Total sorties	1760

Tableau V- 7 : Bilan énergétique calculé pour la coulée n° 27815 de Sollac Fos

En comparant le bilan thermique calculé au bilan fourni par la littérature (tableau V-3), nous observons que les résultats sont du même ordre de grandeur.

Les pertes d'énergie correspondent à une valeur calculée par différence de sorte que le bilan thermique soit respecté. L'écart par rapport à la valeur de la bibliographie peut provenir du fait que la température finale du gaz (y compris les poussières) est considérée égale à la température de l'acier (1665°C).

V.4.2 Analyse comparative des résultats

Les erreurs relatives entre les résultats du modèle et les valeurs de référence sont dans leur majorité inférieures à 10%. Les seules exceptions sont observées pour les teneurs en fer, en soufre et en oxygène du laitier.

En ce qui concerne les valeurs expérimentales du bilan en fer pour la coulée 27815 de Sollac-Fos (tableau V-8), celles-ci sont par contre parfaitement cohérentes et le bilan boucle de façon très satisfaisante.

Entrée [kg/t _{acier}]			Sortie [kg/t _{acier}]		
Flux massique	Valeurs expérimentales	Valeurs du modèle	Flux massique	Valeurs expérimentales	Valeurs du modèle
Total produits enfournés	1025,18	1025,18	acier	997,77	997,77
			laitier	12,93	14,67
			poussières	14,96	12,74
			Total	1025,66	1025,18

Tableau V- 8 : Bilan en fer pour le convertisseur : valeurs expérimentales et valeurs calculées

Dans le laitier, le fer se trouve sous forme d'oxydes de fer : FeO et Fe₂O₃. La teneur en oxygène du laitier et la teneur en fer représentent alors la participation de ces deux composants à la masse totale d'oxydes de fer.

Parmi les causes d'erreur possibles pour **les teneurs en fer et en oxygène du laitier**, on peut citer :

- 1) La formule (V-16) adoptée pour le calcul de la masse de poussières qui sous-estime la teneur en fer des poussières (valeur calculée de 12,74 kg par rapport à la valeur expérimentale de 14,96 kg).
C'est ainsi que, dans le modèle, l'écart sur la masse de fer (2,2 kg) se retrouve dans le laitier.
- 2) Le partage $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ dans le laitier qui est pris égal à 0,33.

Si la teneur en fer du laitier est de 16 %_{massique} et le rapport $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ (en moles) égal à 0,33, la teneur en oxygène du laitier devrait être égale à 5,34%_{massique}. Cette valeur est confirmée et donc l'hypothèse faite sur le partage du fer est juste. L'écart entre la valeur calculée de la teneur en oxygène du laitier et la valeur expérimentale est strictement lié à l'erreur sur la teneur en fer du laitier.

En ce qui concerne les caractéristiques du laitier, un contenu en fer d'environ 18% en fin d'affinage est conforme au graphique de la figure V-2.

Pour la teneur en soufre, l'écart observé a probablement pour origine le non bouclage du bilan soufre entre les valeurs expérimentales relatives aux entrées et celles relatives aux sorties (tableau V-9).

Entrée [g de S/t _{acier}]			Sortie [g de S/t _{acier}]		
Flux massique	Valeurs expérimentales	Valeurs du modèle	Flux massique	Valeurs expérimentales	Valeurs du modèle
Total produits enfournés	205,3	205,3	acier	100	100
			laitier	146	40,44
			poussières	5,3	4,33
			gaz	0	60,5
			total	251,3	205,3

Tableau V- 9 : Bilan en soufre pour le convertisseur : valeurs expérimentales et valeurs calculées

L'écart entre la masse de soufre entrant (205,3 g/ t_{acier}) et la masse de soufre sortant (251,3 g/ t_{acier}) est en effet important, ce qui provient probablement du fait que la teneur en soufre des produits enfournés est sous-estimée, ceci étant dû à l'absence d'analyse en soufre pour certains enfournements. De plus, la teneur en soufre du gaz n'est pas disponible pour la coulée analysée. Cette incertitude sur les valeurs expérimentales nous conduit à ne pas remettre en cause notre démarche.

En ce qui concerne l'humidité du gaz et sa teneur en hydrogène, les valeurs calculées sont très satisfaisantes. Cela confirme le fait que l'approximation adoptée pour la réaction entre le gaz et l'eau (relation V-15) n'a pas un effet majeur sur les résultats du modèle. Faute de données, la teneur en dioxyde de soufre du gaz ne peut pas être vérifiée.

On constate également que **la masse d'oxygène soufflé** (tableau V-6) est tout à fait satisfaisante en comparaison avec la valeur expérimentale.

La composition chimique **des poussières de convertisseur** peut en fait varier fortement d'une coulée à l'autre comme l'illustre le tableau V-10. Les valeurs données dans ce tableau correspondent à une composition calculée avec le modèle Bilafo en utilisant des données de Sollac-Fos (coulée 27815), aux valeurs relatives à une autre coulée d'origine non précisée, et finalement à une composition moyenne pour Sollac-Fos (Sollac-Fos-Convertisseur, 2004). Pour la composition moyenne des poussières, aucune information concernant les coulées, le nombre d'échantillons prélevés, la date, etc. n'est disponible. Compte tenu du fait que la teneur en métaux lourds des produits enfournés n'est pas disponible (à l'exception du zinc), le calcul de la fraction volatile dans les poussières est simplifié.

[% _{massique}]	Fe	C	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Zn	PbO	G
Sollac-Fos Bilafo	85	0,84	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	8,1
Sollac-Fos moyenne	53	3,1	-	1,5	-	16	2,5	1	0,07	0,03-0,23	-	-
Sollac-Fos non précisé	64,5	0,84	0,03	0,36	0,06	2,5	0,1	0,8	0,22	2,25	0,2	-
Modèle	67,95	0,03	0,02	1,9	0,08	18,52	2,2	0,5	0,29	6,14	-	-

G : gangue

Tableau V- 10 : Composition chimique des poussières de convertisseur (Sollac-Fos-Convertisseur, 2004)

Les hypothèses effectuées et les approximations du modèle doivent bien évidemment inciter à considérer ces chiffres avec prudence. Toutefois les ordres de grandeur obtenus sont généralement proches des mesures effectuées sur des échantillons de poussières de convertisseur. Un écart important est cependant observé pour les teneurs en carbone et en zinc.

Ces écarts ont pour origine une surestimation de la teneur en zinc des ferrailles (1%) et une sous-estimation des masses des envols de minerai et des projections métalliques.

L'incertitude sur les compositions expérimentales étant assez importante, la composition des poussières calculée a été considérée comme plausible par les spécialistes d'Arcelor Research.

V.4.3 Validation du modèle

Pour tester la robustesse et la validité du modèle nous avons réalisé le calcul, avec le modèle, pour la coulée Fos_2, 22/1/2004. Les valeurs sont fournies par l'A.T.S (A.T.S, 2002). Les données d'entrée sont présentées dans le tableau V-11.

Produit	Masse
Fonte liquide	937,1 kg/t _{acier}
Fonte solide	41,9 kg/t _{acier}
Ferrailles internes	38,7 kg/t _{acier}
Ferrailles externes	30,5 kg/t _{acier}
Pit scrap (déchets)	22 kg/t _{acier}
Minerai	22,5 kg/t _{acier}
Scories	19,1 kg/t _{acier}
Réfractaires	0,2 kg/t _{acier}
Chaux	36 kg/t _{acier}
Dolomie	11,4 kg/t _{acier}
Oxygène	47,42 Nm ³ /t _{acier} (67,76 kg/t _{acier})
Azote*	9,2 Nm ³ /t _{acier} (11,5 kg/t _{acier})
Argon**	0,5 Nm ³ /t _{acier} (0,88 kg/t _{acier})
Total	1239,54 kg/t_{acier}

*La coulée "Fos_2, 22/1/2004" est très spécifique car le débit d'azote de 9,2 Nm³/t_{acier} n'est pas habituel dans la pratique industrielle (Sollac-Fos-Convertisseur, 2004).

**L'argon est un gaz inerte qui joue ici le même rôle de brassage que l'azote.

Tableau V- 11 : Données d'entrée pour la validation du modèle (A.T.S, 2002)

La composition élémentaire de l'acier visée pour cette coulée, ainsi que la composition du laitier et du gaz, sont présentées dans l'Annexe V, tableau A-V-2. La composition chimique élémentaire des produits enfournés dans le convertisseur n'étant pas fournie par (A.T.S, 2002), nous avons pris les valeurs de la coulée 27815 de Sollac-Fos (Annexe V, tableau A-V-1) en espérant que cette hypothèse n'affecte pas trop la qualité de cette étape de validation.

Les flux massiques de ferrailles internes, de ferrailles externes et de déchets, ne sont pas introduits directement dans le modèle mais au travers du flux massique de "légères". La composition chimique élémentaire de ce flux est gardée identique à celle du tableau A-V-1.

Dans le tableau V-12, nous présentons les résultats de cette nouvelle simulation. Une particularité de cet essai est que les pertes en acier sont de 8,9 kg. Dans le modèle nous avons tenu compte de cette valeur ce qui se traduit par un flux massique total de 1008,9 kg d'acier produit.

Produits	Données <i>Coulée Fos_2, 22/1/2004</i>	Valeurs calculées	Erreurs relatives [%]
Laitier [kg/t_{acier}]	88,3	85,21	3,5
Composition [%_{massique}]	-	-	
CaO	51,9	55,5	6,9
MgO	5,8	6,2	6,9
SiO ₂	13,3	13,3	0
Al ₂ O ₃	0,8	0,3	63
P ₂ O ₅	1,9	2	5,5
Fe	16,2	14,5	10,5
MnO	4,8	3,4	29
S	0,01	0,03	-
O	5,4	4,9	9,3
Gaz de convertisseur [Nm³/t_{acier}]	95,2	95,4	0,2
Composition [%_{vol.}]	-	-	
CO	81,5	78,4	3,8
CO ₂	7,4	8,7	18
H ₂ O	0,9	1,9	-
N ₂	9,7	9,7	0
H ₂	-	0,8	-
Ar	0,5	0,5	0
SO ₂	-	0,02	-
Emissions torchère			
CO ₂	-	11,4	-
SO ₂	-	0,005	-
Poussières	-	19,52	-
Oxygène soufflé [kg/t_{acier}]	68,4	66,5	2,8

Tableau V- 12 : Analyse comparative des résultats pour la validation du modèle de convertisseur

Les erreurs relatives calculées entre les résultats du modèle et les valeurs mesurées sont significatives pour les teneurs en oxyde d'aluminium, oxyde de manganèse, l'humidité et la teneur en CO du gaz. Celles-ci peuvent provenir :

- 1) des approximations adoptées pour la composition élémentaire des entrants (absence d'un jeu de données cohérentes),
- 2) du manque de données au niveau de la composition élémentaire des entrants (teneur en métaux lourds, en soufre, etc.),
- 3) du non bouclage du bilan matière pour le cas de référence "coulée Fos_2, 22/1/2004",
- 4) du taux de combustion pour la répartition du carbone en CO et CO₂ dans le gaz.

Dans la pratique industrielle il est en effet difficile de réaliser un bouclage parfait pour le flux total de matière du fait des incertitudes de mesures. Le modèle assurant un bouclage parfait du bilan matière, certains écarts constatés sont inéluctables.

V.5 Modélisation physico-chimique du laminoir à chaud pour l'analyse de l'ICV

V.5.1 Présentation du laminoir à chaud

Le laminoir à chaud est le dernier atelier pris en compte dans notre étude. Dans la filière de fabrication d'acier, il se situe immédiatement après le convertisseur et la coulée continue. Cette dernière n'a pas été considérée dans notre étude. La brame, qui est un métal brut de solidification, est soumise à une opération de mise en forme par laminage à chaud. Cette opération est un traitement thermomécanique puisque l'on combine un cycle thermique et une déformation du métal.

Principalement, le laminage des brames est une réduction d'épaisseur par passage du produit entre deux cylindres en mouvement de rotation inverse. Le produit de laminage entraîné par effet de frottement est la bobine de tôle à chaud (en anglais, coil).

La déformation du produit nécessite un apport d'énergie. Cet apport est assuré par le passage des brames dans un four de réchauffage, situé en amont du laminoir. La chaîne four - laminoir s'appelle **le train continu à chaud** et il est présenté schématiquement sur la figure V-7.

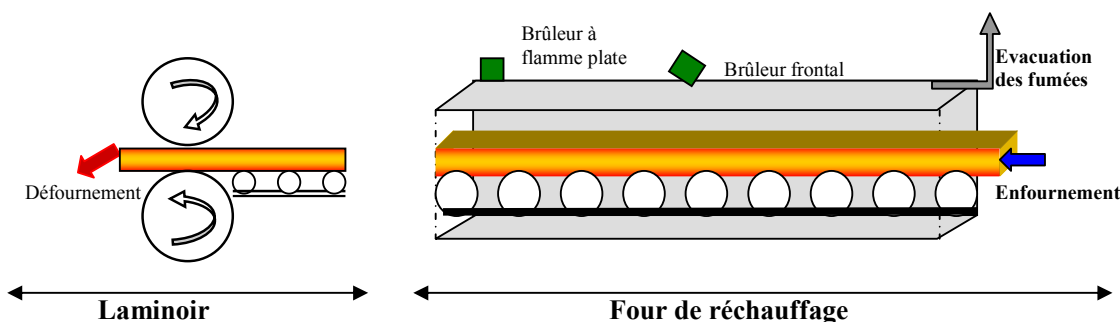


Figure V- 7 : Vue générale d'un train continu à chaud

Les dimensions d'un four sont d'environ 35 à 55 m de long et de 8 à 15 m en largeur. La fonction la plus importante du four est d'élever la température de l'acier dans une fourchette qui permet sa mise en forme avec des taux de déformation importants.

Les brames, pesant de 5 à 30 tonnes et longues de 4 à 14 m, sont enfournées soit à la température ambiante ($\sim 15^{\circ}\text{C}$) soit tièdes ($\sim 400^{\circ}\text{C}$) et parfois chaudes ($\geq 700^{\circ}\text{C}$). La température de réchauffage dépend des caractéristiques du laminoir, de la durée du cycle de laminage et des dimensions des produits. Elle se situe aux environs de 1250°C .

Dans les usines intégrées, les fours sont alimentés par des gaz sidérurgiques (gaz de haut fourneau, gaz de cokerie et gaz de convertisseur). Une condition à respecter est d'avoir une valeur du PCI du gaz combustible assez élevée et homogène. C'est pourquoi, pour le chauffage des brames dans le four, un gaz mixte (mélange de gaz de haut fourneau avec du gaz naturel) est généralement utilisé. Pour améliorer le rendement thermique du four, l'air de combustion est préchauffé jusqu'à 650°C dans un échangeur de chaleur dans lequel les fumées de combustion passent avant d'être rejetées à la cheminée. Ainsi le rendement thermique du four est approximativement de 65% (Béranger, 1994).

La puissance de chauffe nécessaire pour amener une tonne d'acier à la température de 1200°C , avec un rendement de combustion d'environ 65% est de $1260 \text{ MJ/t}_{\text{acier}}$ pour une température d'enfournement de 20°C . Si la température d'enfournement est de 700°C , alors le besoin énergétique est de $660 \text{ MJ/t}_{\text{acier}}$ (Béranger, 1994). En fonction du type de produit obtenu, les laminoirs à chaud consomment entre 93 et $251 \text{ kWh/t}_{\text{acier}}$ d'énergie électrique (Quièvrecourt, 2003).

Lorsqu'une brame est réchauffée au four, la formation, puis la fusion ou le détachement de l'oxyde de fer de sa peau fait diminuer sa masse, c'est ce qu'on appelle les pertes au feu. Celles-ci sont estimées à 2% de la masse du lingot. Dans certains cas, il peut toutefois y avoir augmentation de poids du fait de l'oxydation. Après le laminage, le produit est refroidi à l'eau pour l'amener à la température souhaitée pour la mise en bobine.

V.5.2 Types d'émissions engendrées

Pendant le fonctionnement d'un laminoir, les émissions engendrées sont celles issues de la combustion du gaz pour le réchauffage des brames. Il s'agit donc d'une source d'émission contrôlée. Selon les données fournies par l'A.T.S (Quièvre-court, 2003), les émissions de CO₂ varient entre 92 et 210 kg/t _{acier laminé à chaud} en fonction de la nature du produit (billettes, barres, bandes, plaques...) et du gaz utilisé. Selon (I.I.S.I, 1998) les émissions de CO₂ sont de 100,5 kg/t _{acier} pour une consommation énergétique de 930 MJ (assurée principalement par du gaz naturel). Les émissions de CO sont d'environ 372,8 g/t _{acier}, celles de SO₂ de 68,3 g/t _{acier} et celles de NO_x sont estimées à 182,1 g/t _{acier}. Du fait qu'il s'agit des émissions liées à la combustion, leur nature est donc fortement dépendante du type de combustible utilisé.

V.5.3 Présentation du modèle de laminoir

Pour la modélisation d'un train continu à chaud, seul le four de réchauffage est pris en compte. Les phénomènes physico-chimiques considérés sont ceux caractérisant la combustion du gaz pour le réchauffage des brames.

Dans la plupart des cas, le gaz combustible utilisé est un mélange de gaz de cokerie et de gaz naturel. Selon (Sollac-Fos, 1998) le mélange est constitué de 66,1% de gaz de cokerie, 2,6% gaz de haut fourneau et de 31,3% de gaz naturel (valeurs moyennes annuelles). Compte tenu de la composition chimique de ce mélange, les réactions de combustion qui caractérisent cette étape sont :



En imposant la température d'enfournement des brames (20°C), la température de réchauffage (1200°C) et le rendement thermique du four (65%), le modèle calcule l'énergie de combustion.

En considérant que cette énergie est apportée par un gaz constitué par 66,1% de gaz de cokerie, 2,6% gaz de haut fourneau et 31,3% de gaz naturel, le modèle calcule alors le débit de chaque type de gaz utilisé. Les autres données de sortie sont : le débit et la composition des fumées ainsi que le débit d'air de combustion nécessaire.

Pour assurer une oxydation complète des gaz, il est nécessaire de prévoir aux brûleurs un certain excès d'air de combustion. A titre indicatif, on admet souvent, suivant les installations, une teneur moyenne en oxygène dans les fumées de l'ordre de 1,5 à 2,5% (SOLLAC, 1976).

Nous avons considéré que la combustion est complète (sans imbrûlés gazeux) avec excès d'air (e). Dans notre modèle l'excès d'air de combustion a été calculé pour une teneur en oxygène de 2% dans les fumées (e = 9,23%).

Les entrées du modèle sont donc les compositions chimiques des gaz et leur ratio dans le mélange, la masse (1027 kg) et la composition de l'acier (tableau V-4). La composition utilisée pour le gaz naturel est la suivante : 1,15% CO₂, 90,64% CH₄, 2,08% N₂, 4,97 C₂H₆, 0,87% C₃H₈, 0,26% C₄H₁₀, 0,05% C₅H₁₂. La composition du gaz de cokerie est celle obtenue avec le modèle de cokerie en utilisant comme données d'entrée celles de l'usine de Sollac-Fos.

Le "flowsheet" Aspen pour le modèle de laminoir à chaud est présenté sur la figure A-V-2 (Annexe V).

V.5.4 Présentation des résultats du modèle

Les résultats de la simulation faite pour une tonne d'acier sont présentés dans le tableau V-12.

Résultats	Modèle	Données industrielles
Energie de combustion	1360	1317
CO ₂ [kg/t acier laminé]	65,22	dm
SO ₂ [g/t acier laminé]	524	dm
HCl [g/t acier laminé]	1	
Volume des fumées [Nm ³ _{sec} / t acier laminé]	304	dm

dm : données manquantes

Tableau V- 13 : Résultats du modèle pour le "laminage à chaud"

Pour assurer l'énergie de combustion de 1360 MJ/ t_{acier laminé}, la consommation en gaz combustibles calculée par le modèle est de 10,7 Nm³ de gaz naturel et de 43,66 Nm³ de gaz de cokerie et 11,27 Nm³ gaz de haut fourneau. L'air de combustion nécessaire calculé (9,23 % d'excès d'air) est de 357 Nm³. Comme nous pouvons l'observer, seul le calcul de l'énergie de combustion a pu être comparé aux données industrielles. En considérant que cette valeur est cohérente, et à partir des facteurs d'émission du gaz naturel (2,045 kg/Nm³), du gaz de cokerie (0,845 kg/Nm³) et du gaz de haut fourneau (0,835 kg/Nm³) (Quiévre-court, 2003), nous avons estimé que les émissions de CO₂ pour le laminage à chaud sont d'environ 68,2 kg/t_{acier laminé}. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle calculée par le modèle.

V.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré que la mise en œuvre d'un modèle numérique simplifié pour le convertisseur permet de réaliser les bilans de matière et d'énergie de cette unité industrielle. Par ailleurs, le modèle développé est capable de donner avec une précision satisfaisante le débit et la composition du gaz de convertisseur, la masse et la composition du laitier ainsi qu'une estimation de la composition des poussières. L'analyse comparative entre le bilan matière calculé et le bilan matière de référence donne des résultats satisfaisants.

Malgré le manque de données pour l'atelier de laminage, nous avons développé un modèle simplifié du four de réchauffage. Ce modèle nous permet de calculer l'énergie nécessaire pour le réchauffage de brames ainsi que les émissions de CO₂ de SO₂ et HCl.

Il serait intéressant, par la suite, de modéliser le phénomène de combustion de certains déchets intervenant lors de l'enfournement des ferrailles dans le convertisseur car celui-ci est à l'origine d'un flux non-contrôlé d'émissions. Pour cela, nous devons toutefois disposer de données supplémentaires comme les flux de matières résiduelles contenues dans les ferrailles et leurs compositions chimiques moyennes.

Pour le futur, il serait également intéressant de prendre en compte la valorisation de la chaleur sensible du gaz de convertisseur.

CHAPITRE VI

UTILISATION DES MODELES AVEC LA BASE DE DONNEES "DE REFERENCE" PROPOSEE DANS LE CADRE DU PROJET "ULCOS"

Notre premier objectif dans ce chapitre est de tester le comportement des modèles en réalisant, pour chaque unité, des simulations avec des données d'entrée correspondant à une base de données "de référence" développée au sein du projet ULCOS, et en comparant nos résultats avec ceux fournis par cette même base.

Un deuxième objectif, qui est en même temps l'objectif final de notre travail, est de prouver la maturité de la démarche adoptée pour la réalisation de l'inventaire de la filière classique de production d'acier. Cet objectif sera réalisé en mettant en œuvre le logiciel GaBi 4 (cf. paragraphe I-3).

La base de données "de référence" (en anglais "benchmark") a été développée dans le cadre du projet européen ULCOS dans le but de répondre à la demande d'un jeu des données cohérent qui soit représentatif d'une usine sidérurgique actuelle. Les discussions au sein d'ULCOS ont montré qu'il était difficile de retenir une usine spécifique comme représentative de l'ensemble des usines sidérurgiques européennes. C'est pourquoi il a été décidé de définir une usine "virtuelle" basée sur les moyennes européennes des usines utilisant des technologies représentatives d'un bon fonctionnement actuel. Les données relatives à cette usine virtuelle constituent une base construite sur Excel qui assure la cohérence des données en termes de bilan en carbone et en énergie.

La base de données donne également une estimation des émissions de CO₂ pour la filière classique de production d'acier. Ainsi, en fonction de la teneur en carbone des flux de matières en entrée, la base propose des valeurs "de référence" des émissions de CO₂ pour chaque unité de production.

Pour notre étude, cette base de données "de référence" a été fournie par le sous-projet SP9 (de Lassat, 2005). Ainsi, notre modèle reprend l'ensemble des données d'entrée proposées par le sous-projet SP9 et les résultats des modèles sont comparés avec les données de sortie. En termes d'émissions, seules les émissions de CO₂ sont disponibles pour comparaison.

Il est important de préciser que certaines données d'entrée nécessaires pour les modèles ne sont pas disponibles dans les fichiers du SP9. Il s'agit de la composition chimique des flux de matière et de différents paramètres tels que le taux de matières volatiles et le taux de cendres des charbons, etc. En conséquence nous avons cherché ces informations dans la littérature spécialisée, en essayant de rester proche des conditions imposées.

Pour répondre aux besoins des modèles, nous avons également utilisé la base de données caractérisant la mise au mille moyenne pour les usines d'agglomération et pour les hauts fourneaux européens (Arcelor-Research, 2004). L'utilité de cette base vient du fait qu'elle fournit les compositions élémentaires des produits et coproduits de ces deux catégories d'usines, ainsi que plusieurs paramètres (températures des flux d'entrée ou de sortie, humidité de la charge, teneur en Fe⁺⁺ de l'aggloméré, etc.).

Le "bon comportement" des modèles dans la phase de comparaison des résultats obtenus avec ces simulations sera considéré comme étant une étape de validation de l'approche adoptée pour la réalisation de l'ICV de la filière classique de production d'acier.

Le deuxième objectif, consistant à prouver la maturité de la démarche basée sur le couplage ACV-modélisation physico-chimique des systèmes, implique la mise en œuvre du logiciel GaBi 4. Ce

logiciel est utilisé pour formaliser l'inventaire calculé avec les modèles Aspen. Il permet en particulier le passage de l'unité de référence à l'unité fonctionnelle du système (une tonne de bobines laminées à chaud). Ainsi nous allons mettre en œuvre deux flowsheet GaBi 4 complets pour la filière sidérurgique classique :

- un premier basé sur l'inventaire calculé avec les modèles en utilisant les données d'entrée de l'usine de Sollac-Fos,
- un deuxième basé sur l'inventaire calculé avec les modèles en utilisant les données d'entrée correspondant à la base de données "de référence" (données du SP9).

Un flowsheet GaBi 4 pour la base de données de l'I.I.S.I (I.I.S.I, 1998) nous a été fourni par nos partenaires du projet ULCOS (SP9-WP2).

Finalement, l'analyse comparative des résultats issus de GaBi 4 pour ces trois bases de données nous permettra de conclure quant à la validité de la démarche.

Tout d'abord, nous présentons ci-dessous les résultats des simulations faites avec chacun des modèles en utilisant les données d'entrée issues du SP9 (que nous appellerons "données du SP9" dans la suite du texte) en prenant soin de préciser les estimations faites.

VI.1 Le modèle de l'usine d'agglomération

VI.1.1 Données d'entrée

Pour l'usine d'agglomération les principales entrées du modèle sont : l'énergie utile pour l'allumage, les compositions et quantités des enfournements, le titre massique en Fe^{++} de l'aggloméré, la teneur en oxygène des fumées de cuisson.

Pour des raisons de simplification quelques paramètres tels que la température moyenne des flux sortants et la teneur en oxygène des fumées de cuisson ont été considérés identiques au cas de l'usine Sollac-Fos.

Selon la base de données des moyennes européennes pour l'années 2002 relative à l'usine d'agglomération (Arcelor-Research, 2004), la teneur en Fe^{++} de l'aggloméré est de 5,79%. Cette valeur a été prise en compte pour la présente simulation.

Les flux massiques d'entrée sont donnés dans le tableau VI-1.

Nature de l'entrée [kg/ t _{agglo}]	Quantité	Teneur en carbone
Minerai de fer	818,19	0,03 % _{mas.}
Fines d'aggloméré*	90	0,01 % _{mas.}
Fines de minerai calibré	14,6	0,03 % _{mas.}
Fines de retour à chaud	340	0,01 % _{mas.}
Battitures	14,46	0,2 % _{mas.}
Poussières de gaz de haut fourneau	5,5	35 % _{mas.}
Castine	128	12 % _{mas.}
Chaux	9	0,7 % _{mas.}
Olivine	21	0,01 % _{mas.}
Fines de coke	32,5	88 % _{mas.}
Poussier de coke	4,73	86 % _{mas.}
Anthracite	11,27	81 % _{mas.}
Humidité [6,3%]	77,27	0
Gaz de cokerie (allumage)	75 MJ/t _{agglo.}	12,16 kg/GJ
Electricité [kWh/t _{agglo.}]	35	-

* Fines de criblage obtenues au pied du haut fourneau

Tableau VI- 1 : Données d'entrée pour le modèle d'agglomération

Pour permettre la simulation, quelques approximations ont été faites pour les compositions et les quantités de matières enfournées. Tout d'abord les flux massiques des fines d'aggloméré et des fines de minerai calibré sont considérés comme un flux unique de 104,6 kg de fines d'aggloméré. La masse de fines de retour à chaud (fines de criblage provenant du tri effectué en sortie de chaîne) n'étant pas connue en termes de moyennes européennes (données du SP9), nous l'avons prise égale à 340 kg (Arcelor-Research, 2004) comme pour la simulation de l'usine de Sollac-Fos. Les compositions du minerai de fer, des fines de retour d'aggloméré et des fines de retour à chaud sont également celles utilisées dans le modèle "agglomération" pour la simulation de l'usine de Sollac Fos.

Les compositions des déchets (battitures et poussières de haut fourneau) sont données dans l'Annexe VI (tableaux A-VI-1 et A-VI-2). Les principaux constituants sont donnés en mg/kg déchets.

En sachant que la composition du poussier de coke est approximativement la même que celle du coke, la masse totale de combustible est prise égale à 37,23 kg de coke. En prenant comme base la teneur en carbone du coke proposée dans la base de données du SP9 (88 % C), nous pouvons utiliser la composition élémentaire du coke fournie par le modèle "cokerie" avec les données d'entrée du SP9 (voir sous-chapitre VI-2). Le taux de matières volatiles du coke est pris par défaut égal à 1%. La composition de l'antracite est la même que celle utilisée dans le modèle "agglomération" de Sollac-Fos (Annexe II, tableau A-II-2). Les compositions des cendres sont celle proposée par E. Hess pour l'antracite (Annexe II, tableau A-II-2) et celle proposée dans le tableau A-VI-3 (Annexe VI) pour le coke. Pour l'allumage, la composition du gaz de cokerie est celle issue du modèle "cokerie" pour les données du SP9 (voir tableau VI-7 dans le sous-chapitre VI-2).

VI.1.2 Résultats de la simulation

Compte-tenu des approximations faites, nous proposons une simulation pour une tonne d'aggloméré et pour les données d'entrée présentées dans le tableau VI-1. Les résultats sont présentés dans le tableau VI-2.

Résultats	Données SP9	Modèle Aspen
Aggloméré [kg/t _{agglo.}]	1000	1000
Fines de retour à chaud [kg/t _{agglo.}]	-	363
Gaz de cokerie (allumage) [Nm ³ /t _{agglo.}]	3,64	3,63
Fumées [Nm ³ /t _{agglo.}]*	-	1316,74
Déchets totaux [kg/t _{agglo.}]	-	3,55
Emissions totales de CO ₂ [kg/t _{agglo.}]**	220,74	215,79

* Mesurées sur sec

** Les émissions totales de CO₂ prennent en compte la masse de CO₂ équivalente au CO.

Tableau VI- 2 : Résultats du modèle "agglomération"

Comme nous pouvons l'observer dans le tableau ci-dessus, pour les émissions de CO₂, la valeur moyenne issue des données du SP9 confirme le résultat du modèle.

La masse des fines de retour à chaud calculée par le modèle est en fait de 363 kg/t_{agglo.} et est donc légèrement supérieure à la masse des fines à chaud en entrée estimée à 340 kg/t_{agglo.}. L'origine de cet écart semble être une sous-estimation de la masse totale des entrants dans les données du SP9.

Pour l'installation de traitement des fumées, les masses des additifs nécessaires sont : 31 g/t_{agglo.} de chaux éteinte, 1,23 kg/t_{agglo.} d'eau et 20 g/t_{agglo.} de charbon actif. La composition finale des fumées (calculée en aval de l'installation de traitement) et leur charge en polluants sont présentées dans le tableau VI-3.

Composition des fumées d'agglomération [% vol. sec]	Modèle Aspen
O ₂	14,60
CO	1,25
CO ₂	7,09
N ₂	77
Type de polluant	Modèle Aspen
NO [g/t agglo.]	431
CH ₄ [g/t agglo.]	75
SO ₂ [g/t agglo.]	291
HCl [g/t agglo.]	1
Pb [g/t agglo.]	3,4
Hg [mg/t agglo.]	44
Cd [mg/t agglo.]	58
Poussières [g/t agglo.]	1,01

Tableau VI- 3 : Composition finale des fumées d'agglomération

La composition élémentaire de l'aggloméré calculée par le modèle est donnée dans le tableau A-VI-4, Annexe VI. Sur la figure VI-1, cette composition est comparée à la composition moyenne européenne fournie par (Arcelor-Research, 2004).

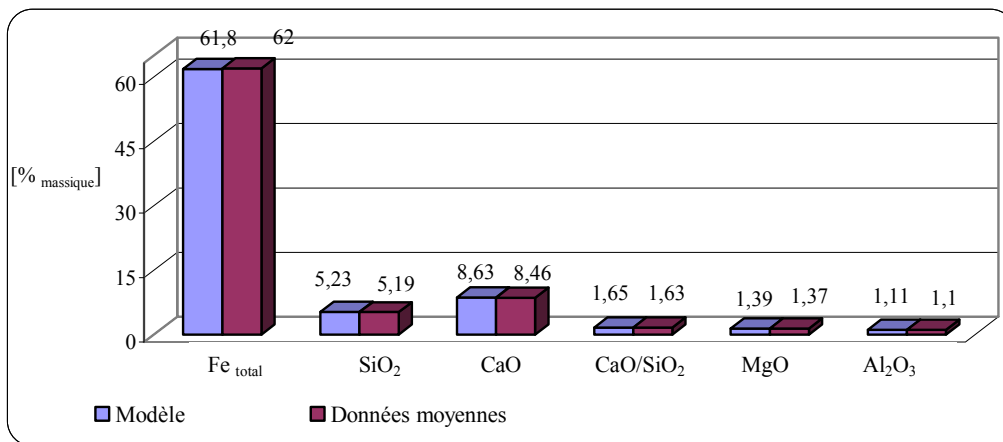


Figure VI- 1 : Analyse comparative des résultats pour la composition de l'aggloméré

Comme nous pouvons l'observer, la composition de l'aggloméré obtenue par le modèle est comparable à la moyenne européenne.

VI.2 Le modèle de la cokerie

VI.2.1 Données d'entrée

Les données d'entrée pour le modèle de la cokerie sont (cf. chapitre III) : l'énergie de chauffage, le type de combustible, la masse, la composition du mélange de charbons sur sec, le TMV, le taux de cendres et l'humidité de la charge.

Dans la base des données du SP9, les données d'entrée disponibles sont listées dans le tableau VI-4.

Nature de l'entrée	Quantité	Teneur en carbone
Charbon	1275 kg/t _{coke}	80,5% _{mas.}
Gaz de cokerie	252 MJ/t _{coke}	12,16 kg/GJ
Gaz de haut fourneau	3318 MJ/t _{coke}	74,2 kg/GJ
Electricité	43 kWh/t _{coke}	-

Tableau VI- 4: Données d'entrée disponibles pour le modèle de la cokerie (de Lassat, 2005)

Il est également nécessaire de fournir au modèle la composition du mélange de charbon utilisé, mais cette information n'est pas disponible dans la base de données du SP9. C'est pourquoi nous avons défini un mélange de charbons à coke "virtuel" tel qu'il soit en accord avec la teneur en carbone du mélange proposé par le SP9, étant entendu que c'est ce paramètre qui influe le plus sur les émissions de CO₂.

C'est ainsi que nous avons extrait de la littérature deux types de charbons à coke ayant une teneur en carbone de 80,5%. Il s'agit des charbons Polonais T34 et MOS 3 utilisés par la cokerie de Seraing (Isler, 2005). Pour la présente simulation, la composition élémentaire du charbon ainsi que la teneur en cendres et l'humidité, ont ainsi été pris égaux à ceux d'un mélange de charbons Polonais T34 (50%) et MOS 3 (50%). Ces informations sont détaillées dans le tableau VI-5.

Composition du mélange*	C	H	N	S	O	Cl	Cendres	Total	Humidité
[% massique]	80,5	4,64	1,72	0,75	4,93	0,12	7,35	100	6,75

* Composition élémentaire du mélange de charbons sur sec et hors matières volatiles

Tableau VI- 5 : Principales caractéristiques du mélange de charbons Polonais T34 (50%) et MOS 3 (50%)

En ce qui concerne, le taux de matières volatiles, il faut rappeler que celui mesuré en laboratoire pour les différents mélanges de charbons est supérieur au TMV réel, du fait de la complexité des liaisons chimiques des éléments constituants. Ainsi, pour la production de coke métallurgique, seuls les mélanges de charbons dont le TMV réel est compris entre 22% et 25% sont utilisés (Isler, 2005).

C'est pourquoi, nous avons utilisé dans le modèle un TMV virtuel du mélange égal à 24% (valeur moyenne) et non la valeur réelle du mélange "virtuel" proposé ci-dessus, car celle-ci aurait été trop éloignée de la réalité industrielle. La composition des cendres (Annexe VI, tableau A-VI-3) est celle mesurée pour le mélange considéré mais ramenée à 100%.

Pour le chauffage du four à coke, le calcul des produits de combustion du mélange de gaz de cokerie et de gaz de haut fourneau est similaire à celui décrit précédemment. La simulation est faite pour les compositions de gaz obtenues par les modèles Aspen "cokerie" et "haut fourneau" et en utilisant les données d'entrée du SP9 (voir le tableau VI-7 et la figure VI-2).

VI.2.2 Résultats de la simulation

Tout d'abord nous présentons les résultats en termes de flux massiques (tableau VI-6), puis de compositions du gaz de cokerie et du coke.

Produits de cokéfaction	Données SP9	Modèle Aspen	Erreurs relatives [%]
Coke [kg]	1000	1000	0
Poussiers de coke [kg/t _{coke}]	16	5,82	64
Goudrons [kg/t _{coke}]	37	35,07	5,2
Gaz de cokerie* [Nm ³ /t _{coke}]	393,1	410	4,3
Huiles légères (C ₆ H ₆ équ.)	11,65	12,1	3,9
Sulfate d'ammonium	-	11,70	-
Eaux ammoniacales** [kg/t _{coke}]	-	138,08	-
Gaz de torchère (2,2 %) [Nm ³ /t _{coke}]	8,84	9,09	4,4

* Le débit de gaz est donné sur sec.

** Eaux chargées en polluants après l'étape de traitement du gaz.

Tableau VI- 6 : Analyse comparative entre les produits de cokéfaction calculés par le modèle et les données du SP9

Le débit de gaz de cokerie donné dans le tableau VI-6 ("Données SP9") est calculé à partir de la production de gaz donné en MJ (8093 MJ) et du PCI du gaz (20,589 MJ/Nm³) (de Lassat, 2005).

L'importance de l'erreur constatée sur la masse de poussières de coke est peut-être liée à la prise en compte de la perte en coke par combustion entre les étapes de défournement et d'extinction.

Le débit de gaz fourni par le modèle est calculé après prélèvement du gaz brûlé à la torchère. Le tableau VI-7 présente sa composition, qui est comparée à celle proposée par le SP9.

Composition du gaz de cokerie [% vol. sec]	Données SP9	Modèle Aspen
CO	4,91	6,15
CO ₂	1,52	1,40
H ₂	62,85	62,14
N ₂	2	0,95
CH ₄	24,7	26,77
C ₂ H ₆	1,15	0,39
C ₂ H ₄	2,01	1,81
C ₅ H ₁₂	0,86	-
H ₂ S	-	0,36
NH ₃	-	0,02

Tableau VI- 7 : Comparaison de la composition finale du gaz de cokerie calculée avec celle proposée par le SP9 (de Lassat, 2005)

Comme nous pouvons l'observer, la composition du gaz calculée est relativement proche de celle de référence. Les différences observées entre ces valeurs sont liées principalement aux approximations du modèle mais aussi au fait que l'on compare des valeurs moyennes. Par ailleurs, dans notre modèle, le composant C₅H₁₂ n'est pas calculé.

La composition du coke calculée par le modèle est la suivante: 88,16% C, 0,56% H, 0,59% S, 1,36% N et 9,33% de cendres.

Les émissions calculées par le modèle sont présentées dans le tableau VI-8. Dans le même tableau nous avons comparé les émissions de CO₂ issues du modèle à celles proposées par le SP9 (à partir du bilan carbone sur les flux de matières en entrée).

Emissions [kg/t_{coke}]	Données SP9	Modèle Aspen
CO ₂ (chauffage batteries)	925,77	851,97
CO ₂ (torchère)	7,93	7,01
CO ₂ (non contrôlé)*	-	32,82
CO (chauffage batteries)	-	8,62
Emissions totales de CO ₂ **	933,7	905,3
SO ₂ (total)	-	0,22
HCl (total)	-	0,18

*Issues de la combustion du coke entre les étapes de défournement et d'extinction du coke

** Les émissions totales de CO₂ prennent en compte la masse de CO₂ équivalent au CO.

Tableau VI- 8 : Emissions totales calculées pour la cokerie

Le gaz de cokerie brûlé à la torchère représente 2,2% du total produit (de Lassat, 2005). Les émissions de SO₂ sont liées à la combustion du coke à l'air libre, à la torchère et au chauffage du four. Celles de HCl sont liées uniquement au chauffage du four.

Les débits de gaz nécessaires pour répondre au besoin énergétique sont calculés en tenant compte de la combustion incomplète même en présence d'excès d'air (cf. modèle "cokerie"). Ainsi, pour assurer un besoin énergétique de chauffage de 3570 MJ/t_{coke}, il est nécessaire de brûler 17,7 Nm³ de gaz de cokerie et 986 Nm³ de gaz de haut fourneau.

VI.3 Le modèle de haut fourneau

VI.3.1 Données d'entrée

Les flux massiques nécessaires pour la simulation relative au haut fourneau en utilisant les données du SP9 sont présentés dans le tableau VI-9.

Nature de l'entrée	Quantité	Teneur en carbone
Aggloméré [kg/t _{fonte}]	992,23	-
Minerai calibré [kg/t _{fonte}]	150	-
Boulettes [kg/t _{fonte}]	435	-
Charbon [kg/t _{fonte}]	194,64	80,6 % _{massique}
Gaz CO (cowper) [MJ/t _{fonte}]	473	12,16 kg/GJ
Gaz HF (cowper) [MJ/t _{fonte}]	1107	74,2 kg/GJ
Oxygène haute pression [Nm ³ /t _{fonte}]	51	-
Azote [Nm ³ /t _{fonte}]	4,25	-
Electricité [kWh/t _{fonte}]	91,2	-

Tableau VI- 9 : Données d'entrée pour le modèle de haut fourneau

Pour simplifier les calculs, la composition chimique de la charge minérale a été considérée comme étant équivalente à la composition de l'aggloméré.

La composition de l'aggloméré est celle obtenue avec le modèle "agglomération" en utilisant les données du SP9 (tableau A-VI-4, Annexe VI). Des corrections de composition ont toutefois été faites pour les teneurs en MnO=0,258% et P₂O₅=0,092% (Wakelin, 1999). La composition corrigée est ensuite ramenée à 100%. Ces corrections ont été nécessaires du fait des teneurs insuffisantes de ces composants par rapport au besoin du haut fourneau (lorsque le bilan matière n'est pas satisfait, Aspen délivre en effet un message d'erreur et le calcul est impossible ; il est donc nécessaire d'assurer le bouclage du bilan matière). La nécessité de cette légère correction, par rapport à l'ensemble du jeu de

données considéré, est probablement due à une sous estimation de ces composants dans le minerai de fer.

La composition du coke (88% C) correspond à la fois à la composition donnée par SP9 et à celle donnée par le modèle "cokerie" en utilisant le mélange de charbons polonais T34 et MOS 3. La composition des cendres reste inchangée (tableau A-VI-3). Pour le charbon d'injection nous avons utilisé la composition du mélange Polonais T34 (50%) et MOS 3 (50%), car la teneur en carbone (80,5% C) correspond à celle de référence. La température du charbon à l'injection est considérée égale à 80°C.

Comme cela a été précisé dans le chapitre IV, le modèle nécessite d'imposer la composition élémentaire de la fonte. Cette composition correspond à la moyenne européenne donnée par (Arcelor-Research, 2004) : 94,64% Fe, 4,402% C, 0,53% Si, 0,32% Mn, 0,072% P et 0,036% S (%_{mas.}). La température de la fonte à la sortie du haut fourneau est imposée à la valeur moyenne de 1480°C (Arcelor-Research, 2004). L'humidité du vent est prise égale à 15,2 g/Nm³ et la température du vent au niveau de tuyères est prise égale à 1142°C (Arcelor-Research, 2004).

Pour la présente simulation Oméga a été pris égal à - 0,01.

En ce qui concerne le chauffage du vent, les gaz de cokerie et de haut fourneau utilisés ont les compositions données par les modèles correspondants en utilisant les données du SP9.

Comme reporté dans le tableau VI-9, la consommation totale d'électricité est de 91,2 kWh/t_{fonte}. Cette valeur englobe la consommation d'électricité du "haut fourneau" lui-même ainsi que celle des soufflantes à vent. D'après les données issues du SP9, 20 kWh/t_{fonte} d'énergie électrique sont toutefois récupérés.

C'est pourquoi, pour la suite du calcul du bilan d'énergie électrique, nous allons considérer que la consommation d'énergie électrique pour l'atelier "haut fourneau" n'est que de 71,2 kWh/t_{fonte}, c'est-à-dire la différence entre le besoin réel et l'énergie récupérée.

VI.3.2 Résultats de la simulation

Nous avons résumé dans le tableau VI-10 les principaux flux massiques donnés par le modèle. Dans le même tableau, nous faisons une comparaison entre ces résultats et les valeurs disponibles dans la base de données du SP9.

Résultats	Données SP9	Modèle Aspen	Erreurs relatives [%]
Fonte [kg/t _{fonte}]	1000	1000	0
Laitier [kg/t _{fonte}]	260	292	8,1
Poussières [kg/t _{fonte}]	10	-	
Boues [kg/t _{fonte}]	5	-	
Gaz de gueulard* [Nm ³ /t _{fonte}] (Température du gaz [°C])	1425,90 (135)	1468,45 (132)	3 (2,2)
Charge minérale [kg/t _{fonte}]	1577,23	1606,44	1,9
Coke [kg/t _{fonte}]	286,72	284	0,9
Vent [Nm ³ /t _{fonte}]	868,8	941,48	8,4

* Le débit de gaz de gueulard (sur sec) est calculé après prélèvement du gaz brûlé à la torche.

Tableau VI- 10 : Résultats du modèle de haut fourneau relatifs aux flux de matière sortants

Les résultats fournis par le modèle sont tout à fait satisfaisants. La masse de coke calculée par le modèle est proche de la valeur moyenne. La faible différence observée provient a priori de la non prise en compte des poussières et des boues de haut fourneau.

Sur la figure VI-2 nous présentons la composition du gaz de gueulard fournie par le modèle. Cette composition est comparée à celle proposée par le SP9.

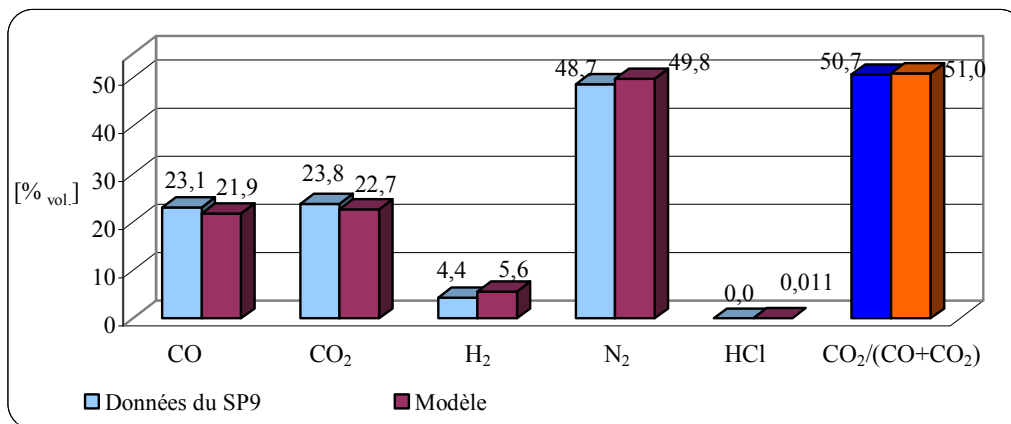


Figure VI- 2 : Composition du gaz de haut fourneau

Comme nous pouvons l'observer, la composition du gaz de gueulard calculée sur sec est voisine de celle proposée par le SP9 et le rapport $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{CO})$ dans le gaz que nous avons obtenu par le calcul est confirmé par celui issu de la composition fournie par le SP9. Le rapport $\text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})$ calculé est de 48,6 % mais celui-ci ne peut pas être comparé à la valeur issue des données du SP9 car l'humidité du gaz de référence n'est pas connue.

Concernant la différence entre la teneur en hydrogène du gaz calculée et la valeur donnée par le SP9, des éléments ont été donnés dans le chapitre IV relatif au modèle de haut fourneau.

Sur la figure VI-3, la composition du laitier calculée par le modèle est comparée à la composition moyenne européenne proposée par (Arcelor-Research, 2004).

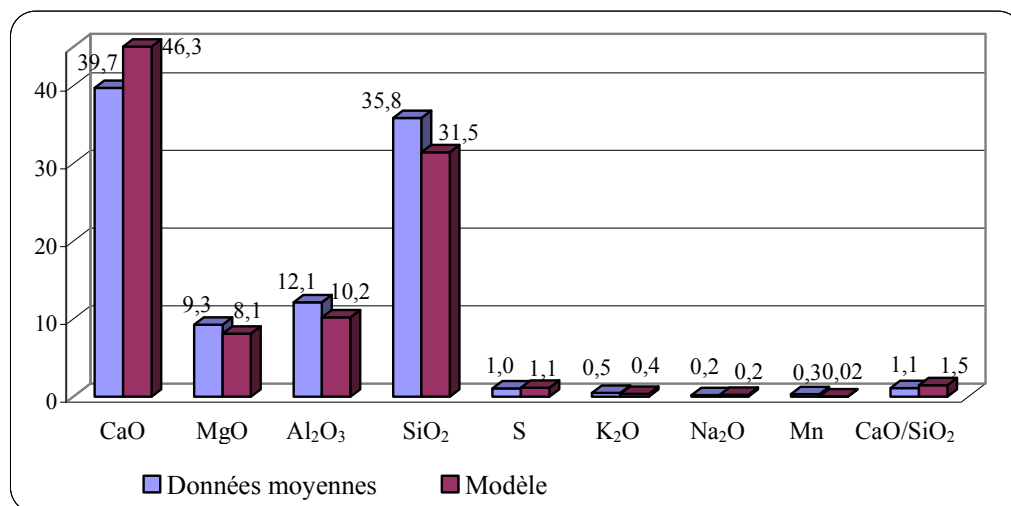


Figure VI- 3 : Composition du laitier de haut fourneau

Pour la composition du laitier, les différences entre les valeurs calculées et les moyennes européennes sont significatives. L'origine principale de ces différences réside dans les approximations faites pour la composition de la charge minérale (approximée à la composition de l'aggloméré). Il faut en effet

préciser que la gangue de la charge minérale est le flux principal "responsable" de la formation du laitier et que la composition chimique de la gangue varie d'un produit à l'autre, que ce soit les boulettes, l'aggloméré ou le minerai calibré. Des explications justifiant ces différences ont été données dans le chapitre IV.

A partir des compositions des gaz sidérurgiques et du besoin énergétique des cowpers, le modèle calcule les débits de gaz nécessaires pour le chauffage du vent : $25,6 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{fonte}}$ de gaz de cokerie et $328,5 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{fonte}}$ de gaz de haut fourneau.

Les résultats du modèle en termes d'émissions liées au chauffage du vent et à la combustion du gaz de gueulard à la torchère (3,4 % de la production totale) (de Lassat, 2005) sont présentés dans le tableau VI-11.

Résultats [kg/t _{fonte}]	Données SP9	Modèle Aspen	Erreurs relatives
CO ₂	332,1	352,9	9,6
SO ₂	-	0,264	-
HCl	-	0,07	-

Tableau VI- 11 : Résultats du modèle de haut fourneau relatifs aux émissions

Pour les émissions de CO₂, la différence entre la valeur calculée et les données du SP9 est liée au fait que, dans le modèle, nous tenons compte du gaz brûlé à la torchère. En effet, pour le cas du haut fourneau, la base de données du SP9 ne tient pas compte de cette source d'émission de CO₂.

VI.4 Le modèle de convertisseur

VI.4.1 Données d'entrée

Les entrées du modèle de convertisseur (en termes de flux massiques), fournies par la base de données du SP9, sont présentées dans le tableau VI-12.

Nature des "flux"	Quantité
Fonte liquide [kg/t _{acier}]	885
Fonte solide [kg/t _{acier}]	18,5
Ferrailles internes [kg/t _{acier}]	29,52
Ferrailles externes [kg/t _{acier}]	135,31
Minerai de fer [kg/t _{acier}]	10
Castine [kg/t _{acier}]	0,5
Chaux [kg/t _{acier}]	43,5
Dolomie [kg/t _{acier}]	9
Gaz de cokerie [MJ/t _{acier}]	85
Azote [Nm ³ /t _{acier}]	3
Argon [Nm ³ /t _{acier}]	0,5
Total entrées	1206,96
Electricité [kWh/t _{acier}]	25

Tableau VI- 12 : Données d'entrée pour le modèle de convertisseur

La composition de la fonte liquide est la même que celle imposée dans le modèle du haut fourneau en utilisant les données du SP9. Les compositions élémentaires des autres entrants, ainsi que la température finale des sortants sont les mêmes que celles utilisées dans le modèle de convertisseur mis en œuvre pour simuler le cas de Sollac-Fos (Annexe V, tableau A-V-1). La composition visée pour le

produit "acier" n'est pas disponible dans la base de données des moyennes européennes. C'est pourquoi nous avons imposé dans le modèle la composition de l'acier produit à Sollac-Fos et présentée dans le tableau V-4, chapitre V.

Nous avons également imposé à 22 kg/t_{acier} la quantité des envois et des projections de convertisseur, présente dans les poussières produites (de Lassat, 2005). Le gaz brûlé à la torchère représente 7% de la production totale du gaz de convertisseur. La composition du gaz de cokerie utilisée est la même que celle obtenue avec le modèle de la cokerie en utilisant les données du SP9 (tableau VI-7).

VI.4.2 Résultats de la simulation

Le tableau VI-13 présente les masses de laitier, de poussières et le volume de gaz de convertisseur calculé après prélèvement du gaz brûlé à la torchère, pour une tonne d'acier produit. Dans le même tableau, nous présentons également le débit d'oxygène nécessaire pour l'oxydation de la charge.

Nature des "flux"	Données SP9	Modèle Aspen	Erreurs relatives [%]
Laitier [kg/t _{acier}]	96,00	73,5	23,5
Poussières [kg/t _{acier}]	-	23,66	-
Gaz de convertisseur * [Nm ³ /t _{acier}]	70,32	73,16	4,0
Oxygène [kg/t _{acier}]	72,31	65,1	10

* Valeur calculée sur sec

Tableau VI- 13 : Analyse comparative des résultats pour le modèle de convertisseur

Pour la masse de laitier, la différence entre la valeur calculée et la valeur proposée par le SP9 semble provenir d'une sous-estimation du flux total de matière entrant dans le convertisseur. En effet, la masse totale des entrants n'est pas suffisante pour produire 96 kg de laitier. Ce résultat met en évidence le fait que, dans certains cas, les flux de matières proposés par le SP9 pour le scénario de "l'usine virtuelle" ne satisfont pas correctement les bilans matières.

Les émissions totales calculées par le modèle sont présentées dans le tableau VI-14.

Emissions	Données SP9	Modèle Aspen
CO ₂ (fumées) [kg/t _{acier}]	46,51	0,87
CO ₂ (torchère) [kg/t _{acier}]	8,60	10,15
Emissions totales de CO ₂ [kg/t _{acier}]	55,11	11,02
SO ₂ (fumées) [g/t _{acier}]	-	30

Tableau VI- 14 : Emissions totales calculées par le modèle de convertisseur

Dans le modèle, les deux sources de CO₂ sont : la combustion du gaz de cokerie (85 MJ) et la combustion du gaz à la torchère (7% du total du gaz produit). La différence entre la valeur calculée et la valeur du SP9 est très importante. A priori, la valeur de 55,11 kg CO₂/t_{acier} proposée par le SP9 inclut probablement une autre source de CO₂.

Nous pensons effectivement que la masse de CO₂ proposée par le SP9 ne provient pas uniquement d'un calcul du bilan carbone (comme pour les autres cas), mais qu'elle englobe d'autres émissions, par exemple les émissions diffuses libérées pendant l'enfournement et le transvasement de l'acier dans la poche. Compte tenu du fait que notre modèle ne prend pas en compte les émissions diffuses, nous avons introduit directement dans GaBi 4 la valeur donnée par le SP9, c'est-à-dire 55,11 kg CO₂/t_{acier}.

Comme l'illustre la figure VI-4, il s'avère que la composition du gaz de convertisseur calculée par le modèle est également assez différente de la composition proposée par le SP9.

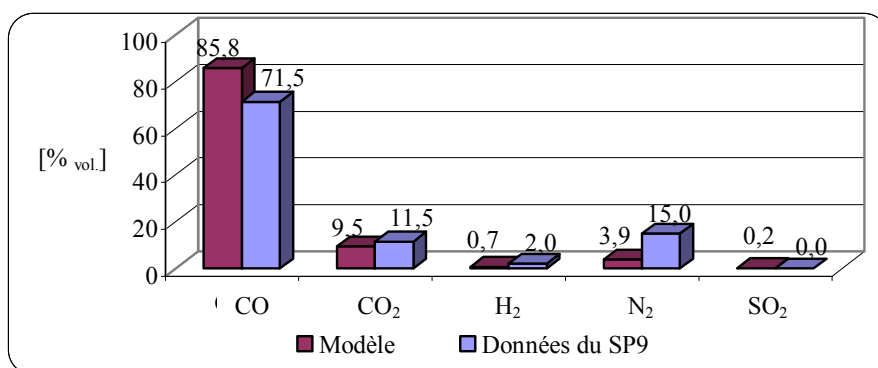


Figure VI- 4 : Analyse comparative des résultats pour la composition du gaz de convertisseur

Nous observons une différence importante entre la teneur en azote du gaz calculée et la valeur de référence. Si la teneur en azote du gaz est de 15%, le débit d'azote soufflé devrait être de 11 Nm³/t acier (0,15 x 75,62 Nm³ de gaz produit). Dans les données d'entrée, le débit d'azote soufflé n'est que de 3 Nm³/t_{acier} (tableau VI-12).

D'après différentes sources bibliographiques (Fruehan, 1998) (Birat, 2003) (Meyer, 1990) (Huber, 2005), dans la pratique industrielle, le débit d'azote soufflé reste inférieur à 1 Nm³/t_{acier}. Compte tenu de ces observations, la valeur proposée par le SP9 semble difficilement comparable à notre calcul.

La différence observée provient a priori de la prise en compte, dans les données du SP9, d'entrées d'air parasite dans le système de traitement du gaz de convertisseur. Si cette pollution intervient après le refroidissement du gaz, celui-ci devrait toutefois contenir aussi de l'oxygène. Si la pollution intervient par contre dans une zone où le gaz se trouve encore à haute température, l'oxygène de l'air entrera en réaction avec les autres constituants, en particulier avec l'hydrogène. Précisons que de tels phénomènes sont difficilement contrôlables. C'est pourquoi, dans notre modèle, les entrées d'air parasite ne sont pas prises en compte.

La surestimation de la teneur en azote dans le gaz a de plus comme conséquence directe la dérive des teneurs des autres constituants puisqu'ils sont donnés en pourcentages volumiques. De plus, le PCI du gaz calculé par le modèle est légèrement supérieur (10,72 MJ/Nm³) à celui proposé par le SP9 (9,24 MJ/Nm³).

Nous rappelons qu'aucune donnée industrielle n'est disponible pour la teneur en dioxyde de soufre du gaz. Dans le tableau VI-15 nous présentons la composition du laitier de convertisseur obtenue par le modèle.

Composition du laitier	[% massique]
S	0,16
SiO ₂	13,45
CaO	58,3
Al ₂ O ₃	0,16
MgO	4,3
FeO	11,38
Fe ₂ O ₃	6,32
MnO	4,09
TiO ₂	0,01
P ₂ O ₅	1,63

La teneur en fer total est de 11,5%.

Tableau VI- 15 : Composition du laitier de convertisseur calculée

A partir de différentes sources disponibles, nous présentons dans le tableau A-VI-5 (Annexe VI) une gamme de variations possibles pour la composition du laitier de convertisseur.

Il apparaît que la composition du laitier obtenue par le modèle est en bon accord avec les données de la littérature. Toutefois, nous remarquons que :

- Les teneurs en TiO_2 et Al_2O_3 du laitier sont sous-estimées,
- La teneur en CaO est surestimée, cela étant strictement liée à la faible masse de laitier.

VI.5 Le modèle de laminoir à chaud

VI.5.1 Données d'entrée

Le principal flux d'entrée utilisé pour le modèle simplifié du laminoir est la masse d'acier, égale à 1022,4 kg. La composition de l'acier est celle imposée dans le modèle de convertisseur. Selon le SP9, le besoin en énergie est assuré par le gaz de cokerie (92,7 %) et par le gaz de haut fourneau (7,3 %). Comme pour les simulations précédentes, les compositions des gaz utilisées sont celles obtenues par les modèles correspondants en utilisant les données du SP9.

La consommation d'énergie électrique est de 86 kWh (de Lassat, 2005), mais ce "flux" n'est pas pris en compte dans le modèle.

VI.5.2 Résultats de la simulation

Pour produire une tonne d'acier laminé à chaud (UF), le modèle calcule l'énergie totale de combustion, les masses et les types d'émissions engendrées par la combustion des gaz sidérurgiques. Les résultats obtenus sont comparés avec les données moyennes disponibles dans le tableau VI-16.

Nature des "flux"		Données SP9	Modèle	Erreurs relatives
Acier [$\text{kg/t}_{\text{acier laminé}}$]		1000	1000*	-
Gaz de cokerie [$\text{MJ/t}_{\text{acier laminé}}$]		1279	1257	1,7
Gaz de haut fourneau [$\text{MJ/t}_{\text{acier laminé}}$]		101	98	3
Déchets d'oxycoupage		26,5	22,4**	15,5
Emissions totales	CO_2 [$\text{kg/t}_{\text{acier laminé}}$]	84,42	71,87	15
	SO_2 [$\text{g/t}_{\text{acier laminé}}$]	-	633	-
	HCl [$\text{g/t}_{\text{acier laminé}}$]	-	5	-

* Valeur imposée

** Valeur calculée par différence entre les masses d'acier en entrée et en sortie (1000 kg d'acier laminé)

Tableau VI- 16 : Analyse comparative des résultats pour le modèle de laminoir à chaud

Comme nous pouvons le remarquer dans le tableau ci-dessus, la simulation donne des résultats satisfaisants. L'écart observé pour la masse des déchets d'oxycoupage a probablement pour origine le non bouclage du bilan matière pour les données industrielles (1022,4 kg en entrée et 1026,5 kg en sortie).

L'écart observé pour les émissions de CO_2 a pour origine :

- la différence entre le besoin en énergie calculé ($1355 \text{ MJ/t}_{\text{acier laminé}}$) et celui proposé par le SP9 ($1580 \text{ MJ/t}_{\text{acier laminé}}$),
- la différence entre les compositions élémentaires des gaz sidérurgiques calculées par le modèle et les compositions issues des données du SP9.

VI.6 Conclusions concernant les résultats fournis par les modèles en utilisant la base de données "de référence" du SP9

Cette première partie du chapitre était consacrée à l'utilisation des modèles Aspen avec des données d'entrée issues de la base "de référence" du SP9, et caractérisant une "usine virtuelle". Ainsi, des simulations ont été faites en utilisant les données d'entrée (en termes de flux massiques) fournies par cette base de données et les résultats ont été comparés avec les données de sorties provenant de la même base. Les comparaisons ont été possibles en termes de flux de produits et de sous-produits, ainsi qu'en termes d'émissions de CO₂. Nous avons montré que les résultats obtenus par les modèles sont proches des valeurs proposées par la base de données "de référence". Lorsque des écarts étaient observés, ceux-ci ont été expliqués.

Il est important de préciser que ces simulations nous ont également permis de tester la cohérence des données du SP9. Nous avons ainsi mis en évidence le fait que, dans certains cas, les flux de matières proposés par la base du SP9 ne satisfont pas les bilans matières, le seul bilan assuré correctement étant celui du carbone.

VI.7 Intégration dans GaBi 4 des résultats des simulations obtenus en utilisant les données du SP9 et de l'usine de Sollac-Fos

Comme nous l'avons déjà précisé dans l'introduction de ce chapitre, un objectif essentiel de notre travail est de tester la validité de la démarche adoptée pour réaliser l'inventaire de la filière classique de production d'acier. Dans cet esprit, nous présentons ci-dessous, une comparaison des inventaires issus de GaBi 4 pour les trois cas suivants :

- 1) pour un inventaire calculé à l'aide des modèles Aspen en utilisant les données de l'usine de Sollac-Fos,
- 2) pour un inventaire calculé à l'aide des modèles Aspen en utilisant les données du SP9 (projet ULCOS),
- 3) pour un inventaire réalisé directement à partir de la base de données de l'I.I.S.I.

C'est ainsi, à titre d'illustration, que les résultats des simulations Aspen obtenus en utilisant les données du SP9 ont été introduits dans le logiciel GaBi 4 comme le montre la figure VI-5. Le logiciel GaBi 4 nous permet en effet de passer très facilement des inventaires calculés par les modèles et rapportés à des unités de référence différentes (tonne d'aggloméré, de charbon sec, de fonte, etc.), à un inventaire global concernant l'unité fonctionnelle du système.

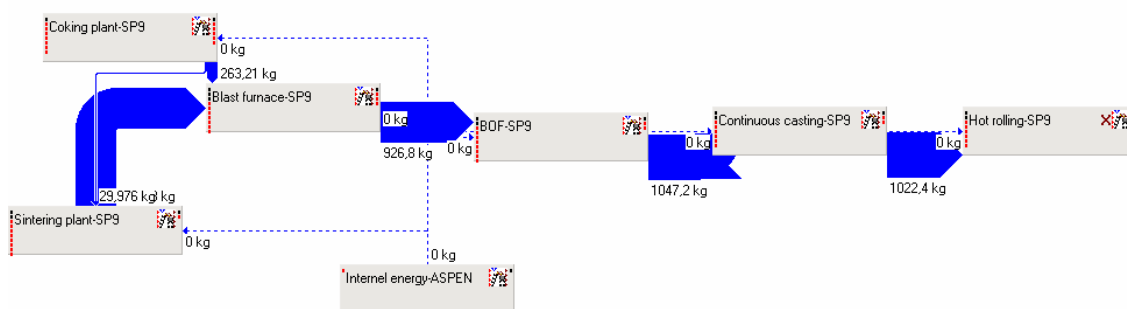


Figure VI- 5 : Représentation schématique dans GaBi 4 de la filière classique de production d'acier

Les premiers résultats de cette application sont les flux des principaux produits (aggloméré, coke, fonte, acier liquide...) nécessaires pour obtenir une tonne de bobines laminées à chaud (unité fonctionnelle). Les valeurs calculées par GaBi 4 sont présentées dans le tableau VI-17. Dans le même tableau une comparaison est faite entre ces résultats, ceux obtenus avec les données de l'usine Sollac-Fos (Sollac-Fos, 1998) (Quièvre-court, 2003) et les données fournies par l'I.I.S.I (I.I.S.I, 1998).

Entrée [kg/UF]	Sollac-Fos	SP9	I.I.S.I
Aggloméré	1403	942	908
<i>Boulettes</i>	139	412	480
<i>Minerai de fer¹</i>	162	11	157
<i>Minerai calibré</i>	0	142	-
Coke	324	299²	376³
<i>Charbon d'injection</i>	154	184	96
Fonte⁴	1020	946	970
<i>Ferrailles</i>	127	175	168
Acier liquide	1077	1047	1034
Brames	1027	1022	-
Bobines laminées	1000	1000	1000

¹ utilisé dans le haut fourneau et dans le convertisseur

² 30 kg/UF sont utilisés à l'agglomération

³ 32 kg/UF sont utilisés à l'agglomération

⁴ y compris la consommation en fonte solide

Tableau VI- 17 : Flux massiques des produits participant à la production d'une tonne de bobines laminées à chaud

Sur la figure VI-6 sont présentées les émissions de CO₂ fournies par GaBi 4 en utilisant les données de l'usine de Sollac-Fos, du SP9 et de l'I.I.S.I. Ces émissions sont calculées pour l'usine intégrée de production d'acier (frontières du système "porte à la porte") sans prendre en compte, dans une première étape, le système de production interne d'énergie électrique. Pour le cas de l'usine de Sollac-Fos et pour les données du SP9, les émissions de CO₂ sont issues des modèles Aspen.

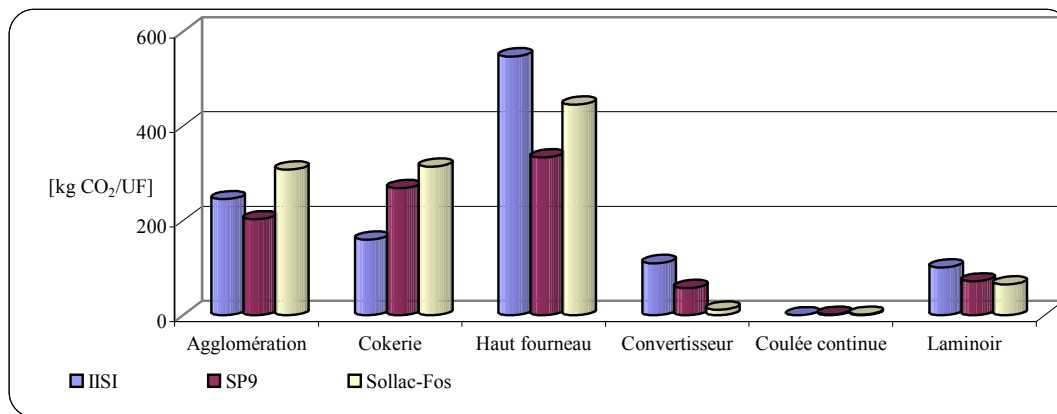


Figure VI- 6 : Comparaison des émissions de CO₂ pour la filière classique de production d'acier hors production interne d'énergie électrique (de Lassat, 2005) (I.I.S.I, 1998) (Sollac-Fos, 1998) (Quièvre-court, 2003)

Les émissions de CO₂ pour l'usine intégrée de production d'acier, hors production interne d'énergie électrique, sont : 1146,7 kg/UF (cas de Sollac-Fos) ; 937 kg/UF (cas simulé avec les données du SP9) et 1165 kg/UF (données de l'I.I.S.I).

Les émissions de CO₂ (hors production interne d'énergie électrique) calculées par le SP9 sont d'environ 973 kg/UF. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur calculée avec les modèles en utilisant les données d'entrée du SP9 (937 kg/UF), ce qui nous conforte quant à la validité de notre démarche.

Dans la plupart des cas, les variations observées sur la figure VI-6 sont liées aux différences dans les flux massiques utilisés pour la production d'une tonne de bobines laminées à chaud (UF) (tableau VI-17).

Pour le haut fourneau et pour la cokerie les différences observées sont liées principalement au choix des combustibles utilisés : gaz de haut fourneau ou gaz de cokerie.

Les différences observées pour le convertisseur ont pour origine :

- pour les données du SP9 : la prise en compte des émissions diffuses, qui ne sont pas calculées pour le cas de Sollac-Fos,
- pour les données de l'I.I.S.I : la combustion sur site d'une grande partie du gaz de convertisseur produit.

Pour le laminoir à chaud, les émissions de CO₂ pour l'usine de Sollac- Fos sont proches de celles calculées avec les données du SP9. En effet, dans les deux cas, le besoin énergétique des fours de réchauffage est assuré principalement par du gaz de cokerie. Pour la base de données de l'I.I.S.I le gaz utilisé est principalement le gaz naturel. Cela explique le fait que les émissions de CO₂ soient plus importantes pour le cas de l'I.I.S.I que pour les deux autres cas. Il faut en effet préciser que le choix des gaz sidérurgiques influence beaucoup la masse des émissions de CO₂ calculées pour chaque sous-système.

Les informations fournies par GaBi 4 nous permettent de rapporter la consommation d'énergie électrique (en MJ_e) de chaque sous-système à l'unité fonctionnelle. Sur la figure VI-7 nous présentons comme exemple le cas simulé avec les données du SP9.

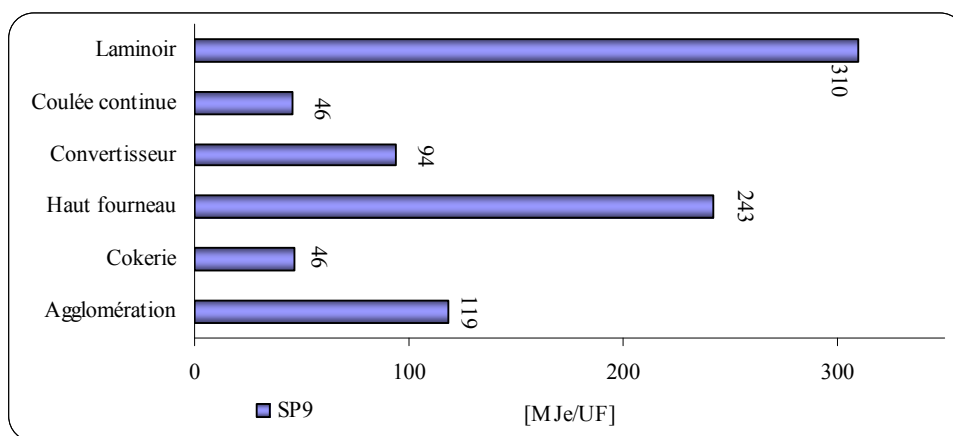


Figure VI- 7 : Consommation d'énergie électrique pour l'usine intégrée classique de production d'acier

Le besoin en énergie électrique de la filière de production d'acier pour le cas simulé avec les données du SP9 est donc de 858 MJ_e/UF. Pour les autres cas, les résultats de GaBi 4, en termes d'électricité nécessaire sont : 884 MJ_e/UF pour le cas de Sollac-Fos et 797 MJ_e/UF pour les données de l'I.I.S.I.

Il faut préciser que ces consommations ne concernent pas les ateliers annexes de l'usine, tels que les ateliers de préparation de la charge, de production de la vapeur, de la chaux, etc.

La production d'une tonne de bobines laminées à chaud par la filière classique s'accompagne de la production de gaz combustibles (gaz de cokerie, gaz de haut fourneau et gaz de convertisseur) qui sont valorisés dans la filière comme apport énergétique. Dans le tableau VI-18 nous présentons la production et la consommation interne des gaz sidérurgiques pour chaque base de données analysée.

Nature du gaz [Nm ³ /UF]	Sollac-Fos		SP9		I.I.S.I*	
	Prod.	Conso.	Prod.	Conso.	Prod.	Conso.
Gaz de cokerie	132,42	60,40	122,51	98,86	84,44	46,51
Gaz de haut fourneau	1477,84	731,29	1385,98	654,13	981,9	104,35
Gaz de convertisseur	81,72	35,68	75,96	0,00	37,43	26,66
Total	1691,98	827,38	1584,45	752,99	1103,8	177,5

*Valeurs calculées à partir des PCI moyens des gaz sidérurgiques (source A.T.S) (Quièvrecourt, 2003)

Tableau VI- 18 : Production et consommation interne des gaz sidérurgiques

Les consommations internes des gaz sidérurgiques concernent exclusivement ici les principaux procédés définis par les frontières du système. Pour le calcul indiqué dans le tableau VI-8, les consommations de gaz des ateliers annexes ne sont pas prises en compte.

La consommation interne des gaz de l'usine de Sollac-Fos concerne des fractions assez voisines de gaz de cokerie, de gaz de convertisseur et de gaz de haut fourneau.

Pour la filière décrite par les données du SP9, le besoin énergétique est fourni principalement par du gaz de cokerie et de façon plus marginale du gaz de haut fourneau. Selon les calculs réalisés par le SP9, la production totale de gaz sidérurgiques pour la filière classique est la suivante : 117,8 Nm³/UF de gaz de cokerie, 1356,7 Nm³/UF de gaz de haut fourneau et 68,2 Nm³/UF de gaz de convertisseur. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles calculées par GaBi 4 et présentées dans le tableau VI-18 (colonne "SP9-Prod."). Les différences observées sont cohérentes avec les écarts constatés sur les débits de gaz (tableaux VI-6, VI-10 et VI-13).

Pour le cas de l'I.I.S.I., 71% du gaz de convertisseur produit est consommé en interne et 55% du gaz de cokerie. La plus grande partie du gaz de haut fourneau est valorisée à la centrale électrique.

Comme nous pouvons l'observer, la production des gaz est supérieure à la consommation interne de l'usine intégrée. Nous appellerons excès de gaz sidérurgiques la différence entre la production des gaz et leur consommation interne pour couvrir le besoin en énergie de l'usine (sauf l'énergie électrique). Nous présentons sur la figure VI-8 l'excès de gaz calculé par GaBi 4.

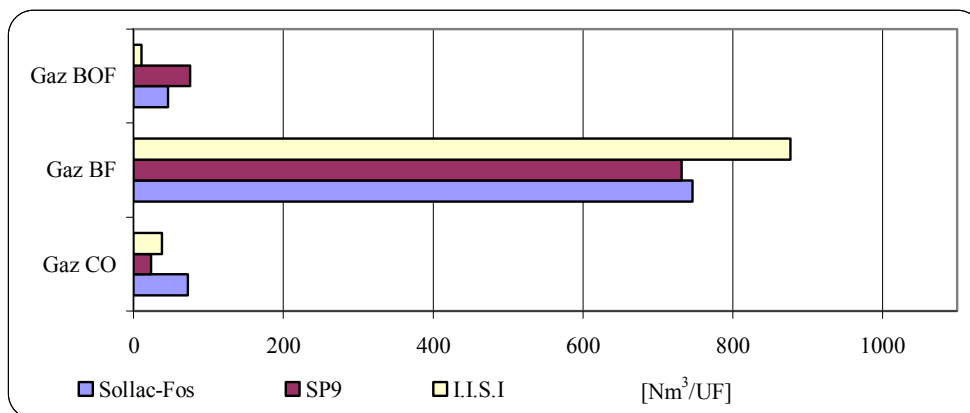


Figure VI- 8 : Excès de gaz sidérurgiques calculé avec GaBi 4

Sur la figure ci-dessus nous remarquons que les excès de gaz les plus importants concernent : le gaz de cokerie pour l'usine de Sollac-Fos, le gaz de convertisseur pour le cas simulé avec les données du SP9 et le gaz de haut fourneau pour les données de l'I.I.S.I.

Nous allons maintenant tenir compte de la consommation d'énergie électrique de chaque sous-système et des émissions liées à la production interne d'énergie électrique à partir des excès de gaz présentés sur la figure VI-8. Il faut préciser à nouveau que cette consommation d'énergie électrique ne concerne pas les ateliers annexes de l'usine.

Pour les trois cas analysés, la production d'énergie électrique dans une centrale valorisant des gaz sidérurgiques a été calculée par la relation :

$$\text{Energie électrique (MJ}_e\text{)} = Q_{\text{gaz}} \cdot \text{PCI}_{\text{gaz}} \cdot \eta_{\text{total centrale}} \quad (\text{VI-1})$$

Le rendement total de la centrale ($\eta_{\text{total centrale}}$) a été approximé à 35% en suivant les recommandations faites par nos partenaires du projet ULCOS-SP9.

Dans le cas de l'usine de Sollac-Fos et pour le cas simulé avec les données du SP9, l'énergie électrique produite à partir de l'excès de gaz, ainsi que les émissions de CO₂ impliquées par cette production, ont été calculées avec Aspen en tenant compte des compositions élémentaires des gaz. Ces compositions sont obtenues par les modèles Aspen pour les sous-systèmes correspondants.

Pour les données de l'I.I.S.I, la production d'énergie électrique est calculée par la même relation (VI-1), en tenant compte du fait que l'excès de gaz est donné en équivalent énergétique ($Q_{\text{gaz}} \cdot \text{PCI}_{\text{gaz}}$).

Les résultats obtenus avec Aspen en termes d'énergie électrique produite sont présentés sur la figure VI-9.

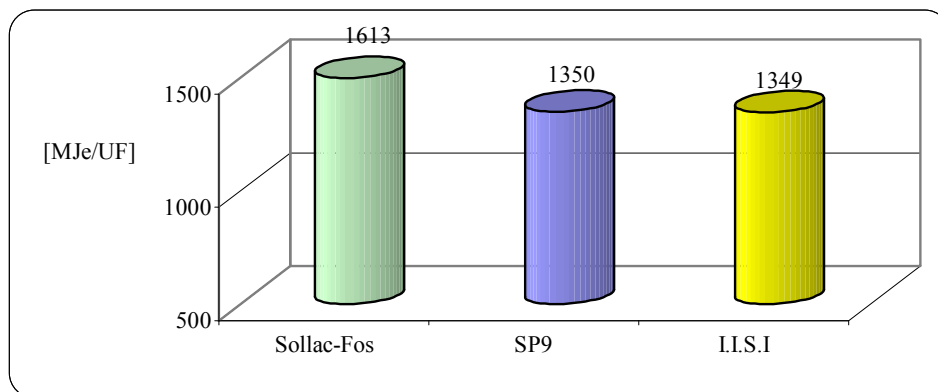


Figure VI- 9 : Production d'énergie électrique à partir des gaz sidérurgiques en excès

Comme nous pouvons l'observer, la production d'énergie électrique à partir des gaz en excès est plus importante pour l'usine de Sollac-Fos que pour les deux autres cas. Ce résultat est lié au fait que le besoin en fonte pour la production d'une tonne de bobines laminées à chaud est plus important dans le cas de l'usine de Sollac-Fos (1020 kg/UF, cf. tableau VI-17).

Pour la base de données de l'I.I.S.I le facteur d'émission de CO_2 pour la production d'électricité à partir de gaz de haut fourneau (79% du besoin énergétique total) et de gaz de cokerie (21% du besoin énergétique total) est considéré égal à 0,624 kg CO_2 /MJ_e produit. Ce facteur a été obtenu à partir de la production annuelle moyenne européenne d'électricité interne ($5,3 \cdot 10^9$ MJ/an) et des émissions de CO_2 ($3,3 \cdot 10^9$ kg CO_2 /an) qui y sont associés. Concernant ces émissions de CO_2 , nous n'avons pas d'informations pour savoir s'il s'agit d'une valeur mesurée ou estimée.

Les résultats fournis par Aspen en termes d'émissions de CO_2 liées à la production d'électricité (figure VI-9) sont présentés sur la figure VI-10.

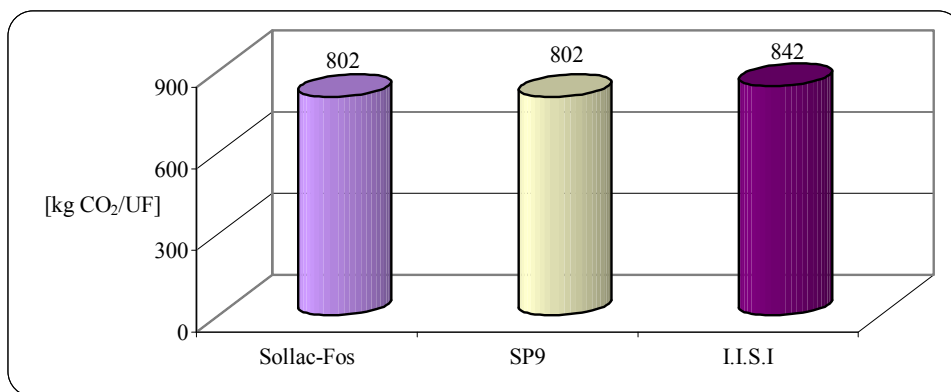


Figure VI- 10 : Emissions de CO_2 liées à la production d'énergie électrique à partir des gaz sidérurgiques

Les différences observées entre les valeurs calculées pour les émissions de CO_2 ont pour origine les différences entre les quantités de gaz sidérurgiques en excès disponibles ainsi que les différences dans les compositions (teneur en carbone) de ces gaz. Nous précisons à nouveau que les compositions des gaz sidérurgiques considérées pour le cas de Sollac-Fos et pour le cas simulé avec les données du SP9 ont été calculées avec les modèles Aspen.

Comme nous pouvons l'observer sur les figures VI-9 et VI-10, la production d'énergie électrique pour le cas de l'usine de Sollac-Fos est "moins polluante", c'est-à-dire que l'on produit plus d'énergie électrique (1613 MJ€/UF) avec une production totale de CO₂ d'environ 802 kg/UF. Dans le cas des données du SP9, les excès de gaz de haut fourneau et de gaz de convertisseur sont plus importants. Cela a comme conséquence une production plus faible d'électricité (1350 MJ€/UF) avec la même valeur des émissions de CO₂ (802 kg/UF).

Si le besoin en énergie électrique de la filière était intégralement assuré par l'énergie produite à partir des gaz sidérurgiques en excès, alors les émissions totales de CO₂ pour la filière de production d'acier seraient celles indiquées dans le tableau VI-19.

Emissions CO₂ [kg/UF]	Sollac-Fos	SP9	I.I.S.I
Usine	1147	937	1165
Production d'énergie électrique	440	510	498
Filière*	1587	1447	1663

* Filière de production définie par les frontières "porte à la porte"

Tableau VI- 19 : Calcul des émissions totales de CO₂ en prenant en compte les besoins en énergie électrique de l'usine (assuré par une partie des gaz sidérurgiques en excès)

Il est toutefois nécessaire de préciser que pour le calcul du besoin d'électricité de la filière, nous n'avons pas tenu compte de la consommation d'électricité de la centrale elle-même.

Comme nous pouvons l'observer (cf. tableau VI-20), le besoin total en énergie électrique de la filière (pour les frontières définies) est en fait inférieur à la production d'électricité à partir de l'excès de gaz.

Ainsi 729 MJ/t UF peuvent être exportés dans le cas de Sollac-Fos ; 492 MJ/t UF pour le cas simulé avec les données du SP9 et 552 MJ/t UF sur la base des données de l'I.I.S.I. Les émissions de CO₂ liées à cette énergie exportée sont respectivement d'environ 362 kg (Sollac-Fos), 293 kg (SP9) et 344 kg (I.I.S.I).

Unité [MJ€/UF]	Sollac-Fos	SP9	I.I.S.I
Besoin total en énergie électrique de la filière	884	859	797
Productions d'électricité à partir des gaz en excès	1613	1350	1349
Excès d'énergie électrique disponible	729	491	552

Tableau VI- 20 : Estimation de l'excès d'énergie électrique disponible

Si les frontières du système sont élargies (vers la production de vapeur, de chaux, la préparation de la charge, etc.) et si toute l'électricité produite avec les gaz sidérurgiques est consommée à l'intérieur des frontières du système, les émissions de CO₂ sont alors celles données dans le tableau VI-21.

Emissions de CO₂ [kg/UF]	Sollac-Fos	SP9	I.I.S.I
Filière*	1587	1447	1663
Ateliers annexes	362	293	344
Total	1949	1740	2007

Tableau VI- 21 : Estimation des émissions de CO₂ pour la filière élargie en prenant en compte la consommation d'énergie électrique des ateliers annexes

Il est bien évident que ce scénario ne peut être imaginé que pour une usine sidérurgique intégrée.

Il est important de préciser que certains ateliers annexes consomment également des gaz sidérurgiques, comme c'est le cas pour la préparation du charbon d'injection (haut fourneau). Cela signifie que les volumes de gaz sidérurgiques en excès disponibles pour la production d'énergie électrique (figure VI-8) sont en réalité plus faibles que ceux présentés ici. Par suite, la production d'électricité à partir des gaz en excès serait en réalité plus faible que celle calculée dans le tableau VI-20. De plus il faudrait tenir compte des pertes d'énergie électrique dans le système, estimées à environ 4% de la production totale à partir des gaz sidérurgiques (de Lassat, 2005). Ces différents éléments expliquent que, dans les données issues du SP9, la production totale d'électricité à partir des gaz en excès (1024 MJe/UF) soit beaucoup plus faible que celle calculée avec GaBi 4 (1350 MJe/UF, colonne "SP9", tableau VI-20).

Dans les perspectives de ce travail, il serait donc intéressant d'envisager une expansion des frontières du système vers la production des matières premières et les principaux ateliers annexes. Le complément d'inventaire devra alors être réalisé selon l'approche classique d'ACV (basée sur des données bibliographiques). Quelques calculs simplifiés ont déjà été faits par le SP9, avec de telles frontières pour évaluer les émissions de CO₂ et la consommation énergétique du système. D'après ces calculs, la filière de production d'acier est en fait légèrement en déficit d'énergie électrique, le besoin en électricité étant de 1290 MJe/UF. Ce résultat a une conséquence directe sur les émissions totales de CO₂ estimées à 1805 kg/UF (de Lassat, 2005). Compte tenu des éléments ci-dessus, nous pouvons considérer que la valeur calculée pour les émissions de CO₂ (1740 kg/UF) à partir des données du SP9 (VI-21) est proche de celle donnée par le SP9 (1805 kg/UF).

Un autre scénario intéressant à étudier est celui pour lequel :

- une partie du besoin en énergie électrique est assuré par des systèmes externes,
- des gaz en excès sont exportés vers des systèmes externes pour produire d'électricité.

Ce scénario décrit en effet le cas d'un système multi produits avec valorisation externe des coproduits. Ce cas pose alors un problème d'allocation et il sera donc nécessaire d'appliquer une des méthodes d'allocation présentées dans le chapitre I.

Dans ce travail de thèse, nous n'avons malheureusement pas analysé en détail les problèmes d'allocation liés aux coproduits de la sidérurgie. Seules quelques propositions ont été faites dans le premier chapitre pour le cas de la cokerie.

Pour la production interne d'électricité et l'export de l'énergie excédentaire, l'allocation peut être évitée en utilisant la méthode basée sur l'élargissement du système. Cette méthode permet de créditer le système de la charge environnementale correspondant à une production d'électricité équivalente dans une centrale classique.

Il est évident que les choix faits sur les méthodes d'allocation peuvent être l'objet de controverses. Les problèmes d'allocation nécessitent donc une analyse poussée que nous proposons également comme une des perspectives du présent travail.

VI.8 Conclusions

Ce chapitre était consacré à l'utilisation des modèles développés sous Aspen pour la filière classique de production d'acier.

Dans une première partie, des simulations ont été faites en utilisant les données d'entrée caractérisant une "usine virtuelle", fournies par le sous-projet SP9 (projet ULCOS.) Les résultats fournis par les modèles sont proches des données de sorties provenant de la base de données du SP9. Par ailleurs, nous avons montré que, pour certains cas, les flux de matières caractérisant "l'usine virtuelle" ne satisfont pas correctement les bilans matières. Cela met en évidence l'intérêt de notre démarche consistant à réaliser les inventaires à partir de modèles physico-chimiques. En effet, une telle démarche assure le bouclage des bilans de matière et d'énergie.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons développé sous GaBi 4 deux bases de données issues des modèles Aspen, l'une pour l'usine de Sollac-Fos et la deuxième pour un cas simulé avec les données du SP9. Ces bases nous ont permis de calculer les bilans de masse et d'énergie, rapportés à l'unité fonctionnelle, pour le système limité par des frontières de type "porte à la porte".

Grâce à l'utilisation de GaBi 4, nous avons comparé les émissions totales de CO₂, les volumes de gaz sidérurgiques produits et l'énergie électrique produite à partir des gaz en excès pour les trois cas considérés : celui de l'usine de Sollac-Fos, celui simulé à partir de la base de données du SP9 et celui correspondant aux données de l'I.I.S.I. L'analyse comparative des résultats issus de GaBi 4 nous a permis de montrer que, pour le cas d'une usine réelle (Sollac-Fos), la production de gaz sidérurgiques est légèrement supérieure au cas de "l'usine virtuelle" proposée par le SP9 et à la valeur issue de la base de données de l'I.I.S.I. Cela explique le fait que l'énergie électrique produite à partir de ces gaz en excès est également plus élevée dans le cas de l'usine de Sollac-Fos.

De façon générale, nous pouvons donc conclure que les résultats obtenus sont en bon accord entre eux. Ce constat nous conforte dans la validité de notre démarche consistant à réaliser l'ICV à partir de modèles physico-chimiques simplifiés.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS

L'objectif de cette étude était de proposer un couplage méthodologique entre la méthode de l'ACV et un logiciel de type flowsheeting en vue d'améliorer la qualité des données utilisées pour la réalisation de l'inventaire du cycle de vie de la filière classique de production d'acier. En utilisant le logiciel Aspen Plus, des modèles physico-chimiques simplifiés ont été ainsi développés pour chaque unité de cette filière. Ce travail s'inscrit dans une action de recherche conduite en partenariat entre le Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) et Arcelor Research dans le cadre du projet ULCOS dont l'objectif est de trouver des procédés innovants de production d'acier, pour réduire de 50% les émissions de CO₂.

Dans une première étape les informations, issues de la bibliographie, relatives à la méthodologie de l'ACV et aux logiciels informatiques utilisés (Aspen Plus et GaBi 4) ont été rassemblées. Nous avons présenté les étapes de l'ACV, ainsi que la démarche pour la réalisation du couplage méthodologique ACV – Aspen Plus. Nous avons défini les frontières du système analysé, c'est-à-dire l'usine sidérurgie intégrée classique, pour laquelle nous avons développé avec Aspen des modèles physico-chimiques simplifiés.

L'usine sidérurgique intégrée classique est en même temps "un système multifonction" et "un système de revalorisation". Selon la théorie de l'ACV, ces types de systèmes impliquent une procédure d'allocation des entrées et des sorties entre les différents coproduits et le système lui-même, qui doit être impérativement solutionnée. A partir de la bibliographie, nous avons proposé deux méthodes pour éviter les situations d'allocation, à savoir la méthode basée sur le découpage du système et la méthode basée sur l'élargissement du système. Nous avons également montré que, même si cela est préférable, les problèmes d'affectation ne peuvent pas toujours être évités. Pour une telle situation, nous avons retenu deux méthodes d'allocation : la méthode basée sur des indicateurs physiques et la méthode basée sur des indicateurs économiques.

La partie la plus importante de cette étude a été consacrée à la présentation des modèles physico-chimiques simplifiés pour l'usine sidérurgique intégrée classique, c'est-à-dire pour la cokerie, l'agglomération, le haut fourneau, le convertisseur et le laminoir à chaud. A partir d'une synthèse bibliographique pour chacun de ces ensembles considérés, nous avons identifié les procédés et les phénomènes mis en jeu, les flux principaux de matière et d'énergie, ainsi que les polluants les plus importants devant être calculés par les modèles. Cette synthèse bibliographique a également été utilisée, ultérieurement, pour la validation des modèles.

D'une manière générale, l'approche de modélisation adoptée pour chaque sous-système (c'est-à-dire chaque procédé considéré) a été basée sur des considérations physiques et chimiques et sur des observations expérimentales à l'échelle industrielle et/ou à l'échelle pilote.

Pour l'usine d'agglomération les sous-systèmes modélisés qui représentent en même temps les principales sources d'émission sont : le mélange et la nodulisation des produits, l'allumage, la chaîne d'agglomération, le refroidissement de l'aggloméré et le traitement des fumées de cuisson.

En modélisant les principaux phénomènes physico-chimiques comme la combustion, la décarbonatation, l'évaporation, etc., nous avons calculé les masses et les compositions chimiques de l'aggloméré, des fines de retour et des fumées d'agglomération. Pour ces dernières, leur composition chimique donne la charge en polluants notamment les compositions en CO₂, CO, NO, COV_{CH4} equ., SO₂, HCl, métaux lourds et poussières.

Les principales étapes modélisées pour la cokerie sont : la combustion du gaz de chauffage, la pyrolyse du charbon, l'extinction du coke et le traitement du gaz de cokerie.

A partir de la composition élémentaire (C, H, N, S, O, cendres) du charbon, du taux de matières volatiles, du taux d'humidité et pour une composition des goudrons imposée, nous avons calculé :

- les masses et les compositions du coke et du gaz de cokerie,
- les masses des goudrons, des huiles légères et de l'eau de carbonisation.

En modélisant la combustion du gaz de chauffage, nous calculons également les rejets liés au chauffage du four à coke, c'est-à-dire les émissions de CO_2 , CO et HCl.

Pour le haut fourneau, nous avons repris le modèle mathématique du haut fourneau existant, développé par Arcelor Research et pour lequel nous avons introduit plusieurs améliorations parmi lesquelles : la prise en compte de la teneur en soufre de la fonte, le calcul de la masse et de la composition du laitier, ainsi que la modélisation des cowpers.

En imposant la masse et la composition de la fonte, le modèle est capable de calculer les masses et les compositions du gaz de gueulard et du laitier. Pour le chauffage du vent dans les cowpers, nous avons calculé les émissions de CO_2 , HCl et SO_2 .

La modélisation des principales réactions d'oxydation provoquées par la mise en contact de l'oxygène avec le métal liquide dans le convertisseur, nous a permis de calculer les masses et les compositions du laitier et du gaz de convertisseur ainsi que le débit d'oxygène nécessaire. A partir des relations issues des expérimentations disponibles, nous avons calculé une composition approximative des poussières de convertisseur.

Finalement, le laminoir à chaud a été le modèle le plus simplifié. En modélisant la combustion des combustibles gazeux (gaz sidérurgiques et/ou gaz naturel) et pour une température de réchauffage des brames imposée, nous avons calculé l'énergie de réchauffage nécessaire ainsi que les émissions de CO_2 , SO_2 et HCl.

En ce qui concerne les bilans énergétiques, la répartition des flux (pertes énergétiques par les fumées, par le produit et les sous-produits, pertes de surface, etc.) est cohérente avec l'expérience pour chacun des modèles développés.

Par des tests de sensibilité effectués pour différents paramètres (teneur en soufre et en azote des combustibles, taux de matières volatiles, etc.) nous avons montré que les modèles sont "flexibles", c'est-à-dire qu'ils permettent de faire varier certaines données d'entrée en respectant les paramètres imposés.

Pour rester proche du contexte industriel, des simulations ont été réalisées avec des données provenant de l'usine de Sollac-Fos choisie comme usine de référence. Les analyses comparatives des résultats des modèles avec les données industrielles de cette usine étant satisfaisantes, ceci permet d'être confiant dans la pertinence des modèles développés.

Les difficultés majeures rencontrées pour la mise en œuvre de ces modèles ont été liées à la disponibilité et à la représentativité des données industrielles. Des informations contradictoires ont en effet été trouvées pour la caractérisation du même flux dans des conditions opératoires similaires. Ainsi, tout au long de cette étude, nous avons été amené à identifier l'origine de ces contradictions et à expliquer les écarts observés. Par suite, des itérations ont été nécessaires pour, d'une part prendre en compte certains phénomènes qui n'étaient pas considérés (par exemple les fuites, les pollutions du système avec de l'air parasite, etc.), d'autre part pour corriger certaines données industrielles en vue de les rendre cohérentes entre elles (par exemple en respectant le bouclage des bilans matière).

Le comportement des modèles a été testé en réalisant des simulations avec des données d'entrée issues de la base de données "de référence" développée dans le cadre du projet ULCOS. Cette base décrit une usine sidérurgique "virtuelle" conforme aux technologies représentatives d'un bon fonctionnement actuel. Elle a été fournie par nos partenaires du sous-projet SP9 dans le cadre du projet européen ULCOS. La phase de comparaison des résultats obtenus avec ces simulations nous a permis de mettre en évidence un "bon comportement" des modèles et de valider ainsi le couplage méthodologique adopté pour la réalisation de l'ICV de la filière classique de production d'acier.

Enfin, une dernière partie de cette étude a été consacrée à l'intégration dans GaBi 4 des résultats des modèles Aspen obtenus en utilisant, d'une part les données issues de la base de données du SP9, d'autre part celles de l'usine de Sollac-Fos. Ce logiciel nous a en effet permis de calculer les flux de produits nécessaires, des déchets et des polluants gazeux associés à la production d'une tonne de bobines laminées à chaud (unité fonctionnelle). Pour la base de données de l'I.I.S.I un flowsheet GaBi 4 a été fourni par nos partenaires du groupe SP9-WP2 dans le cadre du projet ULCOS.

Ainsi, nous avons pu faire une analyse comparative entre les résultats issus de GaBi 4 en utilisant les données de l'usine de Sollac-Fos, les données issues de la base "de référence" et de l'I.I.S.I. Ces comparaisons, faites pour les flux des principaux produits nécessaires (aggloméré, coke, fonte, acier liquide...), pour les émissions de CO₂ et pour la consommation d'énergie électrique, ont été très satisfaisantes et aucune difficulté majeure n'a pas été rencontrée pour expliquer les éventuels écarts observés.

L'application du couplage méthodologique proposé à la filière classique de production d'acier, nous a ainsi permis de mettre en évidence les avantages majeurs de cette approche.

Tout d'abord, une telle approche permet le contrôle total du bouclage des bilans de matière et d'énergie du système, difficilement réalisable avec des valeurs provenant de mesures sur des installations industrielles et/ou provenant de la littérature et/ou à partir des bases de données des logiciels d'ACV.

Le deuxième avantage, est qu'elle permet d'avoir accès aux données qui caractérisent des conditions particulières de fonctionnement du système et qui ne sont pas toujours disponibles. Le recyclage des coproduits, des gaz ou l'utilisation d'un nouveau mélange de combustibles sont des exemples de conditions particulières de fonctionnement qui peuvent ainsi être testées. La modélisation de la filière sidérurgique classique donne alors la possibilité de déterminer rapidement et avec une précision prédéfinie, les effets de choix techniques sur la productivité et sur l'impact environnemental.

Il est important de préciser aussi qu'un tel modèle génère un gain de temps significatif pour la réalisation de l'inventaire par rapport à la méthode classique d'ACV. Le fait que les émissions soient calculées à partir d'équations physico-chimiques, même simplifiées, donne une forte crédibilité à l'inventaire réalisé. Une telle démarche correspond aux exigences des normes ISO 14041.

Le "crédit de confiance" donné maintenant à cette démarche permet de travailler désormais sur de "nouvelles technologies" pour lesquelles le manque d'informations rend en effet impossible la réalisation de l'ICV.

PERSPECTIVES

Comme nous l'avons vu dans les conclusions de chacun des chapitres, un certain nombre de perspectives d'amélioration et de développement s'imposent à l'issue du présent travail. Parmi les plus importantes, nous rappelons ci-dessous les perspectives de recherche qui nous semblent les plus intéressantes.

En tenant compte du fait que, pour bien comprendre tous les mécanismes de formation des polluants, les informations disponibles actuellement ne sont pas suffisantes, des améliorations sont envisageables pour :

- le modèle de l'usine d'agglomération concernant la formation des poussières et les mécanismes d'émission de NO, des COV, des métaux lourds et des PCDD/F,
- le modèle de cokerie en termes de description de la composition des huiles légères et du partage de H₂S entre le gaz et l'eau ammoniacale,
- le modèle de haut fourneau concernant le calcul de la masse et composition des poussières de haut fourneau et la distribution des métaux lourds entre les différents flux de sortie,
- le modèle de convertisseur concernant le calcul de la masse des poussières de convertisseur.

Concernant la modélisation de la combustion des gaz sidérurgiques (ou d'un mélange de gaz), une meilleure description peut être mise en œuvre notamment pour le calcul des émissions de monoxyde de carbone et de monoxyde d'azote.

Enfin, pour la réalisation de l'ICV, il serait très intéressant de prendre en compte les problèmes d'allocations spécifiques à chaque sous-système analysé, et d'appliquer les méthodes que nous avons proposées.

Une perspective ambitieuse est l'application de cette approche méthodologique à d'autres technologies de rupture, cette dernière perspective assurerait une valorisation fructueuse de notre étude.

BIBLIOGRAPHIE

- A.T.S, (2002). Tableau de bord de la F.F.A., Association Technique de la Sidérurgie Française.
- Anthony D. B., Howard J. B., (1976). Coal devolatilisation and hydrogasification. *AIChE J.* 22 (4): 625.
- Arcelor-Research, (2004). Excel file Sinter & BF operation data for the various participating countries.
- Arion A., Florimond P., Marlière E., (1999). Influence du combustible sur les rejets dans les fumées à l'agglomération et sur les principaux résultats métallurgiques, *IRSID*: 49-59.
- Arion A., Florimond P., Marlière E., Berho F., Le Louër P., Neau P., Depasse R., (2002). Reduction of dioxin emissions by adding inhibitors in the sinter feed. *La Revue de Métallurgie.* 3: 258-265.
- Aspen Tech, (2001). Aspen Plus 11.1 User Guide. I. Aspen Technology. Cambridge, USA.
- Astier J., (1998). Nouveaux procédés d'aciérie-Procédé EOF. *Techniques de l'ingénieur.* M 7 672: 3.
- Avery N. C., Pooley F., Charles J., Leonard R., (1999). Techniques for real time prediction of ambient air quality in vicinity of large integrated steelworks. *Ironmaking and Steelmaking.* 6 (4): 299.
- Azapagic A., Clift R., (1999). Allocation of environmental burdens in multiple-function systems. *Journal of Cleaner Production.* (7): 101-119.
- Béranger G., Henry G., Sanz G., (1994). Le livre de l'acier. Techniques et documentations. Lavoisier.
- Berho F., Rigal C., (2001). Bilan Matière, Arcelor Research.
- Bill A., (2003). Air Pollution Control Regulatory & Technology. UNECE Ad Hoc Group of Experts on Coal in Sustainable Development. Geneva, Switzerland.
- Biococchi S., Ed. (1998). Les polluants et les techniques d'épuration des fumées. Cas des unités de destruction thermique des déchets.
- Birat J. P., Hanrot F., Hess E., (2003). Benchmarking report on CO₂ mitigation technologies in the Steel Industry. DScTN 2003/20, Arcelor Research.
- Bissell D. F., Longbottom J. A., (1986). Mt. Newman Lump iron ore - The economic raw material for direct reduction. *SEAISI, Malaysia*: 33-41.
- Bonte L., Buttiens K., Fournelle R., Merchiers G., Pieters M., (2001). A new coal injection installation for dioxin reduction at the Sidmar sinter plants. *Revue de Métallurgie.* 4 (3): 321-326.
- Borg M., Paulsen J., Trinius W., (2001). Proposal of a Method for Allocation in Building-Related Environmental LCA Based on Economic Parameters. *The International Journal of Life Cycle Assessment.* 6 (4): 219-230.
- Brêt P., (2000). Rapport mensuel environnement agglomération de juin 2000. Rejets agglomération. Bretenvi. Doc, Sollac-Fos, Arcelor.
- Brondeau J., (2004). Minerais et fondants. *Techniques de l'Ingénieur.* M 7 040: 4.
- Buda F., (2001). Caractérisation des Emissions Gazeuses à l'Agglomération (CEGA), Arcelor Research.

- C.I.T.E.P.A, (2002). Circulaire du 15 avril 2002 relative aux modalités de contrôle par l'inspection des installations classées des bilans annuels des émissions de gaz à effet de serre. NOR ATEP0210195C, Centre Interprofessionnel Technique d'étude de la Pollution Atmosphérique.
- C.P.M, (1996). Minéralogie des charbons, comportement à la pyrolyse et valeur d'usage de cokes. C. 7220-Ec/325. Forbach, Centre de Pyrolyse de Marienau.
- Clemente J. M., Sampaio d'Andréa C. H., da Silva O. F., Brandenberger Valente O., Liévana M., Rabelo deFaria G., (2005). Control of pollutants emissions and heat consumption of the CST coke oven. La revue de Métallurgie. juillet-août: 503-507.
- Courteille C., (1999). Modélisation du procédé d'agglomération sous Aspen Plus. Etude de faisabilité en vue de l'application au recyclage des fumées, Irsid - Groupe Usinor: 26-33.
- Daniëls B., (2002). Transition Path towards CO₂ emissions reduction in the steel industry. Utrecht University, Netherlands: 21-61.
- de Lassat Y., (2004). Données internes, Arcelor Research.
- de Lassat Y., (2005). Excel simulation frame for the calculation of CO₂ emissions, SP9 - WP1, ULCOS Project.
- de Lassat Y., Chiappini M., Malinger F., (1996). Notice de présentation et d'utilisation du modèle mathématique du haut fourneau. F. N. 3039. Arcelor Research.
- Desroches-Ducarne E., Dolignier J.-C., Marty E., Martin G., Delfosse L., (1998). Modelling of gaseous pollutants emissions in circulating fluidized bed combustion of municipal refuse. Fuel. 77 (13): 1404-1403.
- Dulcy C., LeLouër P., (1996). Bilan chlore à l'Agglomération, Arcelor Research: 5-21.
- Ekvall T., Finnveden G., (2001). System Allocation in ISO 14040 – a critical review. Journal of Cleaner Production. 2 (9): 197-208.
- F.F.A, (2004). Guide méthodologique pour l'évaluation des émissions dans l'air des installations de production et de transformation de l'acier, Fédération Française de l'Acier.
- Ferreira A. M., Harano E. L. M., Oliveira H. L., Medeiros M. A., Abreu G. C., Adrade M. W. M., Soella I., (2005). Emissions control evaluation at CST sintering machine stack. La Revue de Métallurgie. 8: 508-515.
- Fisher R., Hein M., (2001). Environmental Control of European Coking Plants at the Beginning of the 21st Century. Cokemaking International. 13 (1): 68-77.
- Fruehan R. J., (1998). The making, shaping and treating of steel. Steelmaking and refining volume: AISE Steel Foundation.
- GaBi 4, (2004). GaBi 4 Manual. Stuttgart, IKP of the University of Stuttgart: 15-21.
- Gaillet J. P., (1993). Généralités sur les réactions de combustion, Arcelor Research.
- Gaillet J. P., (2005). Données internes, Arcelor Research.
- Glarborg P., Miller J., (1994). Mechanism and modelling of hydrogen cyanide oxidation in a flow reactor. Combustion and flame. 475-484.

- Goedkoop M., Spriensma R., (2000). The eco-indicator 99 - A damage oriented method for life cycle assessment. Leiden, Pré-consultants.
- Griffay G., (1988). Modélisation thermique globale du procédé de cokéfaction. (Aix-Marseille 1): 75 et 131.
- Guezennec A. G., (2004). La formation des poussières de four électrique d'aciérie: De la genèse des particules à leur évolution morphologique. INPL, Nancy: 5, 29, 193.
- Guinée J.-B., deBruijn H., vanDuin R., Huijbregts M. A. J., (2001). An operational guide to the ISO-standards. Leiden, CML: 137.
- Guinée J.-B., Heijungs R., Huppes G., (2004). Economic Allocation: Examples and Derived Decision Tree. The International Journal of Life Cycle Assessment. 9 (1): 23-33.
- Hanrot F., (1992). Analyse physico-chimique et modélisation de la pyrolyse de grains de charbon en four tournant. Nancy: 121, 143.
- Hanrot F., (2005). Données internes, Arcelor Research.
- Hanrot F., (2006). Données internes, Arcelor Research.
- Hein M., Stoppa H., Wuch G., (1996). Environmental protection and occupational health and safety for next century coke oven plants. Steel World. (1): 38-44.
- Henard F., (2004). Réduction des émissions de CO₂ de la sidérurgie: Etude du recyclage du gaz de gueulard de haut fourneau, IRSID & C.R.C.D/ Ecole des Mines de Nancy.
- Hess E., (2004). Slag recycling within the steel work: Modelling of internal processing routes, Arcelor Research: Aspen Plus.
- Hilaire P., (1990). Etude cinétique de la décomposition thermique de particules de charbon. Nancy, CNAM.
- Hill W. H., Lowry H. H., (1945). Recovery of ammonia, cyanogens, pyridine and other nitrogenous compounds from industrial gases. Chemistry of Coal Utilisation. New York, Wiley, 2: 1008-1135.
- Huber J. C., (2005). Données internes, Arcelor Research.
- Huppes G., (1994). A general method for allocation in LCA. European Workshop on Allocation in LCA, Leiden: 74-90.
- I.I.S.I, (1998). Worldwide LCI database for steel industry products. E. Ltd. Brussels, International Iron and Steel Institute.
- I.I.S.I, (2002). World Steel Life Cycle Inventory. Methodology Report. Brussels, International Iron and Steel Institute: 27.
- Iguchi Y., Narushima T., Izumi C., (2001). Calorimetric study on hydration of CaO-based oxides. Journal of Alloys and Compounds. 321 (2): 276-281.
- Ionel I., Ungureanu C., (1996). Termoenergetica si Mediu. Editura tehnica Bucuresti.
- Isler D., (2003). Données internes, Arcelor Research.
- Isler D., (2004). Données internes, Arcelor Research.

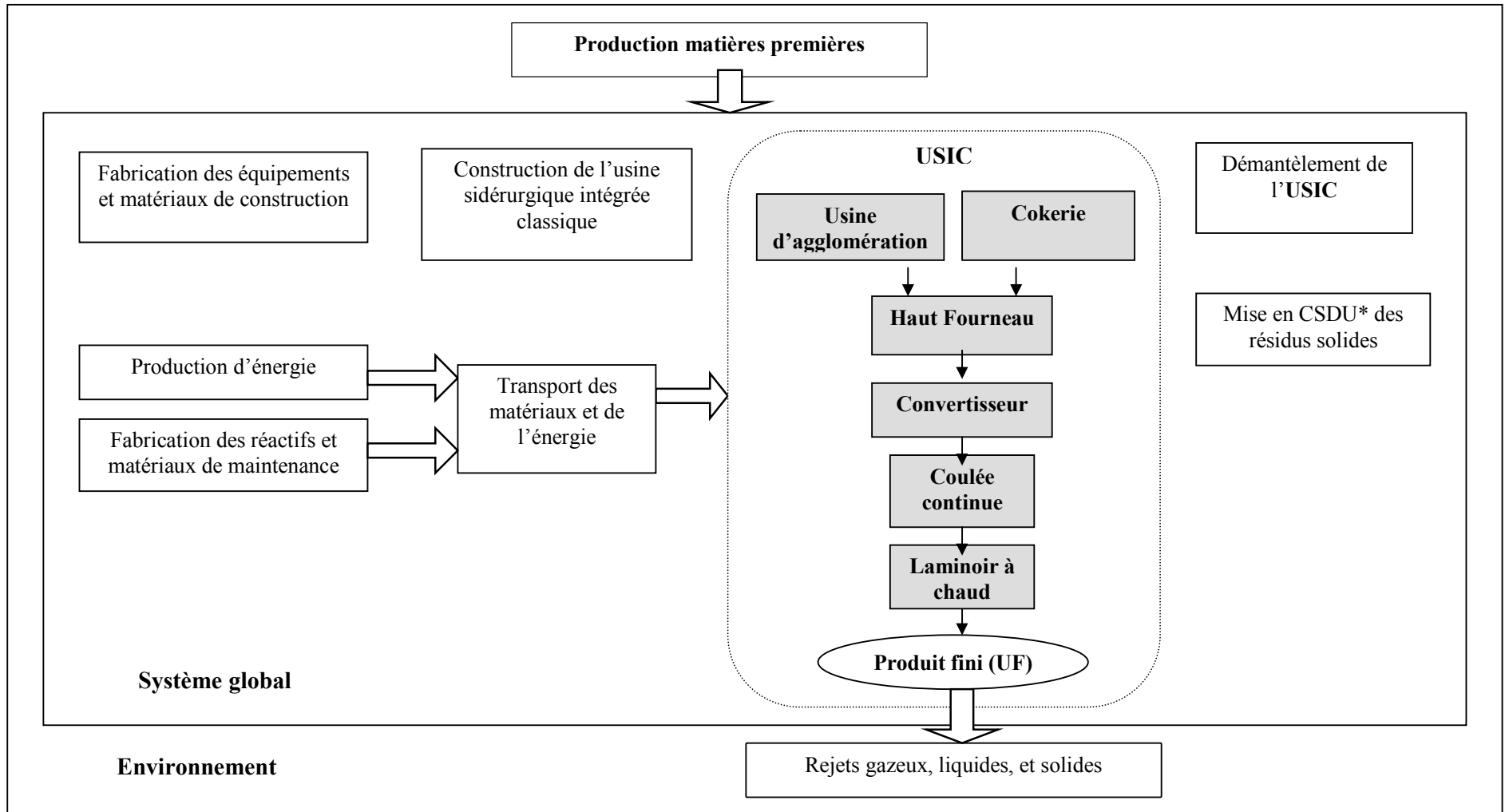
- Isler D., (2005). Données internes, Arcelor Research.
- ISO-14040, (1997). Environmental Management. Life Cycle Assessment. Principles and framework. Genève, International Organisation for Standard.
- ISO-14041, (1998). Environmental Management. Life Cycle Assessment. Goal and scope definition and inventory analysis. Genève, International Organisation for Standard.
- ISO-14042, (2000). Environmental Management. Life Cycle Assessment. Life cycle impact assessment. Genève, International Organisation for Standard.
- ISO-14043, (2000). Environmental Management. Life Cycle Assessment. Life cycle interpretation. Genève, International Organisation for Standard.
- Jensen A., Johnsson F. E., Andries J., Laughlin K., Read G., Mayer M., Baumann H., Bonn B., (1995). Formation and reduction of NO_x in pressurized fluidized bed combustion of coal. *Fuel*. 74 (11): 1555-1569.
- Kambara S., Takarada T., Toyoshima M., Kato K., (1995). Relation between functional forms of coal nitrogen and NO_x emissions from pulverized coal combustion. *Fuel*. 74 (9): 1247-1253.
- Kambara S., Takarada T., Yamamoto Y., Kato K., (1993). Relation between functional forms of coal nitrogen and formation of NO_x precursors during rapid pyrolysis. *Energy & Fuels*. 7 (6): 1013-1020.
- Kang W.-H., Hwang I., Park J.-Y., (2006). Dechlorination of trichloroethylene by a steel converter slag amended with Fe(II). *Chemosphere*. 62 (2): 285-293.
- Kim E.-H., Cho J.-K., Yim S., (2005). Digested sewage sludge solidification by converter slag for landfill cover. *Chemosphere*. 59 (3): 387-395.
- Kim E.-H., Lee D.-W., Hwang H.-K., Yim S., (2006). Recovery of phosphates from wastewater using converter slag: Kinetics analysis of a completely mixed phosphorus crystallization process. *Chemosphere*. 63 (2): 192-201.
- Kroher J., (2002). Analyse de Cycle de Vie appliquée à la sidérurgie, IRSID.
- Kusko H., Franklin W.-E., (1998). Analyse de Cycle de Vie, Réalisation de l'inventaire dans l'ACV. *Techniques de l'ingénieur*. G5 500: 3 - 4.
- Labouze E., Blanc I., Rousseaux P., Gaveglia V., (1998). Evaluation de la qualité des données d'inventaires des ACV. n° 96-1002/A- 1003/1A. Villeurbanne, Association RECORD: 4.
- LCA-EDF, (2001). Base des données SimaPro, Retrieved www.edf.com.
- Leppälahti J., Koljonen T., (1995). Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification. Literature review. *Fuel Processing Technology*. (43): 26-28.
- Li Y.-S., (1999). The use of waste basic oxygen furnace slag and hydrogen peroxide to degrade 4-chlorophenol. *Waste Management*. 19 (7-8): 495-502.
- Lin C. L., We M. Y., Yu W. J., (2005). Emission characteristics of organic and heavy metal pollutants in fluidized bed incineration during the agglomeration/defluidization process. *Combustion and Flame*. 143 (3): 139-149.
- Loison R., Foch P., Boyer A., (1990). Le coke. Qualité et production. Institut de recherches de la sidérurgie. Centre d'étude et recherches des charbonnages de France.

- Lowry H. H., (1945). Chemistry of Coal Utilization. 1: New York, Wiley.
- Märker, (2005). <http://www.maerker-gruppe.de/seiten/umwelt.html>.
- Marlière E., (1998). Classification des déchets. Rapport interne - Sollac-Fos-Environnement, Arcelor Research.
- Marlière E., (2005). Données internes, Arcelor Research.
- Meltzheim C., (1984). Nouvelle approche du bilan énergétique d'une cokerie. Revue de métallurgie - CIT. (6): 461-466.
- Menard Y., (2003). Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds. Institut National Polytechnique de Lorraine: 80-82.
- Merrick D., (1977). Metallurgical coke manufacture: A mathematical study. University of London, UK: 51-74.
- Merrick D., (1983). Mathematical models of the thermal decomposition of coal. Fuel. 62 (3): 534-539.
- Meyer D., (1990). Aciéries de conversion. Techniques de l'ingénieur. vol. M 7 650: 11, 17.
- Middleton S. P., Patrick J. W., Walker A., (1997). The release of coal nitrogen and sulphur on pyrolysis and partial gasification in fluidized bed. Fuel. 76 (13): 1195-1200.
- Moon J.-M., Eun J. H., Chung J. S., (2004). Allocation of process gases generated from integrated steelworks by an improved system expansion method. The International Journal of Life Cycle Assessment. (6): 1-7.
- Nakano M., Hosotani Y., Kasai E., (2005). Observation of behaviour of dioxins and some relating elements in iron ore sintering bed by quenching pot test. ISIJ International. 45 (4): 609-617.
- Nelles L., Toll H., Köhler I., (2000). CSQ - a Low Emission coke - Wet - Quenching System. Cokemaking International. (2): 41-45.
- Ohtsuka Y., Zhiheng W., Furimsky E., (1997). Effect of alkali and alkaline earth metals on nitrogen release during temperature programmed pyrolysis of coal. Fuel. 76 (14/15): 1361-1367.
- Okumura Y., Sugiyama Y., Okazaki K., (2002). Evolution prediction of coal-nitrogen in high pressure pyrolysis processes. Fuel. 81: 2317-2324.
- Patisson F., (1987). Modélisation physico-chimique et thermique de l'opération d'agglomération des minerais de fer. INPL, Nancy: 6-25.
- Petitnicolas L., Bheret P., Hess E., (2001). Modélisation du procédé d'agglomération sous Aspen Plus – Amélioration de la description de la combustion, CP/ Irsid.
- Petitnicolas L., Courteille C., Hess E., (2000). Modélisation du procédé d'agglomération, Irsid - F&A 00N3111/F: 19.
- Petitnicolas L., LeLouer P., (1999). Synthèse de la campagne Environnement, Arcelor Research: 31-33.
- Quièrecourt B., (2003). Tableau de bord "Energie" de la Fédération Française de l'Acier, Association Technique de la Siderurgie Française: 18.

- Raguin J., (1992). Protection de l'environnement. Technologie. Techniques de l'ingénieur. M 7 151: 2
- Raynolds M., Fraser R., Checkel D., (2000). The Relative Mass-Energy-Economic (RMEE) Method for System Boundary Selection. Part 2 – Selecting the boundary cut-off parameter and its relationship to overall uncertainty. The International Journal of Life Cycle Assessment. 5 (2): 96-104.
- Rebitzer G., Ekvall T., Frischknecht R., Hunkeler D., Norris G., Rydberg T., (2004). Life cycle assessment. Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications. Environment International. 30: 701-720.
- Rivas J. F., (2003). Développement d'un modèle prédictif du convertisseur, IRSID-Ecole des Mines de Nancy.
- Rousseaux P., (1993). Évaluation comparative de l'impact environnemental global du cycle de vie des produits. Institut National des Sciences Appliquées, Lyon: 276.
- Schlebusch W., Strohmeier G., Gerlach W., Schwalm T., (1998). Sintern und Pelletieren von Eisenerzen im technisch-wirtschaftlichen Vergleich. Stahl und Eisen. 118 (6): 115-121.
- Schmöle P., Lungen H.-B., (2005). Ecological hot metal production using the coke plant and blast furnace route. La Revue de Métallurgie. (3): 171-182.
- Schneider F., Chevalier J., Navarro A., (1998). Problèmes d'affectations dans les analyses de cycle de vie. Techniques de l'ingénieur. G5 505: 1-5.
- Schultmann F., Rentz O., Engels B., (2003). Flowsheeting-based simulation of recycling concepts in the metal industry. Journal of Cleaner Production. 12 (7): 737-751.
- Sevrain M., Leblanc O., (2001). Bilan matière, Arcelor Research.
- Sollac-Fos-Convertisseur, (2004). Données internes. Coulée Fos 27815. 25/8/2004, Arcelor Research.
- Sollac-Fos, (1998). Rapport Energétique, Arcelor Research.
- Sollac-Fos, (2000). Données internes, Arcelor Research.
- SOLLAC, (1976). Sidérurgie générale. Du minerai à l'Acier. Tome 1, PE - F Sollac.
- Stubington J. F., Sumaryono, (1984). Release of volatiles for large coal particles in a hot fluidized bed. Fuel. 63 (7): 1013.
- Suh Y.-J., (2002). Elaboration d'un guide pour l'amélioration et l'évaluation de la qualité d'inventaire de l'ACV. Institut National des Sciences Appliquées, Lyon: 17-27.
- Tillman A.-M., Ekvall T., Baumann H., Rydberg T., (1994). Choice of system boundaries in life cycle assessment. Journal of Cleaner Production. 2 (1): 21-28.
- Tomeczek J., (1994). Coal Combustion. Malabar, Florida, Krieger.
- U.S-Steel, (1998). Energy Use in the Steel Industry, I.I.S.I.
- U.S-Steel, (2000). Steel Industry of the Future; Energy and Environmental profile of the U.S. Steel Industry, Office of Industrial Technologies. U.S. Department of Energy.
- ULCOS-SP9, (2004). Projet ULCOS. Documents internes SP9. E. 977/Bn.

- Vacu S., Dragomir I., Oprea S., (1975). *Metalurgie Generala*. Bucuresti,
- Valdes H., (2004). Etude des composés soufrés du gaz d'une cokerie en vue du choix d'un procédé de désulfuration, Institut Gramme: 132-142.
- Vanderheyden B., Mathy C., (2001). Mathematical model of the sintering process taking into account different input gas conditions. *La Revue de Métallurgie*. 3: 251-257.
- Voelker B. M., (2005). Waste-to-Energy: Solutions for Solid Waste Problems for the 21st Century. www.p2pays.org/ref/09/08624.pdf.
- W.B.G, (1998). *Coke Manufacturing. Pollution Prevention and Abatement Handbook*, World Bank Group: 286-289.
- Wakelin D., (1999). The making, shaping and treating of steel. *Ironmaking volume*. AISE Steel Foundation.
- Wilson J. P., Wells J. H., (1950). *Coal, Coke and Coal Chemicals*. New York, McGraw-Hill.
- Yamada S., Kondo H., Shiraishi H., (1990). Anti-Pollution and waste heat recovery for sintering plant. *The Sixth International Iron and Steel Congress*. Nagoya Congress Centre, Japan.

ANNEXE I



* : Centre de Stockage Déchets Ultimes

Figure A-I- 1 : Frontières du système pour la production d'acier (USIC)

Sous-système	Coproduits	Valorisation	Allocation
Cokerie	Coke	Valorisation interne	oui
	Gaz de cokerie	Valorisation interne et externe	
	Goudrons	Valorisation interne et externe	
	Benzol	Valorisation externe	
	Sulfate d'ammonium	Valorisation externe	
	Acide sulfurique (98% pureté)	Valorisation interne	non
	Déchets	Recyclage en boucle fermée (interne), CTD	
	Petit coke	Valorisation interne	
	Fuel naphthaliné	Valorisation interne	
Agglomération	Aggloméré	Valorisation interne	non
	Fines de retour	Valorisation interne	
	Déchets	CTD	
Haut fourneau	Fonte	Valorisation interne	non
	Déchets	Recyclage en boucle fermée (interne), CTD	
	Gaz de HF	Valorisation interne et externe	oui
	Laitier	Recyclage en boucle ouverte (externe)	
Convertisseur	Acier liquide	Valorisation interne	non
	Scories	Recyclage en boucle fermée (interne), CTD	
	Déchets	Recyclage en boucle fermée (interne), CTD	
	Gaz de convertisseur	Valorisation interne et externe	oui
	Laitier	Recyclage en boucle ouverte (externe)	
Coulée continue	dm	dm	-
Laminoir à chaud	dm	dm	-

CTD : Centre de traitement, valorisation et stockage des déchets

dm : données manquantes

Tableau A-I- 1: Flux de coproduits spécifiques aux sous-systèmes caractéristiques de l'USIC

Facteur d'émission	Gaz de cokerie	Goudrons	Benzol
CO ₂	845 [g/Nm ³]	3390 [kg/t]	3365 [kg/t]

Tableau A-I- 2 : Facteurs d'émission de CO₂ en fonction du type de produit (Quièvrecourt, 2003)

Annexe II

Inventaire des flux pour l'usine d'agglomération					
Groupe	Type	Source bibliographique	Unité	Valeur	Commentaires
Rejets gazeux	Débit des fumées	IRSID-Fos, 1998	Nm ³ /t agglo.	1446	Débit des fumées calculé pour la combustion du gaz de cokerie (8% _{vol.} CO ₂ , 69,5 % _{vol.} , 22,5 % _{vol.} N ₂ et H ₂ O).
		Hess, 2004	Nm ³ /t agglo.	1884	Valeurs issues du modèle : 0,004% SO ₂ , 72,78% N ₂ , 6,13% H ₂ O, 4,31% CO ₂ , 0,71% CO, 16,05% O ₂ pour CO/(CO+CO ₂) = 0,142.
		Arion, 1999	Nm ³ /t agglo.	831-959	Débit des fumées sur sec pour des expériences en cuve. La valeur supérieure correspond aux essais pour des poussières de coke.
		Arcelor-DI, 2004	Nm ³ /t agglo.	1425	Le débit des fumées sur humide est de 1540 Nm ³ (source M. Kayser).
	CO ₂	Beranger, 1994	kg/t agglo.	145	-
		Arcelor-DI, 2004	Nm ³ /t agglo.	125	Soit 247,13 kg/ t agglo. (source M. Kayser).
		US Steel, 2000	kg/t acier	31,3	Les émissions entraînées par la combustion du gaz d'allumage n'ont pas été prises en compte (10 % du total du besoin énergétique). Valeur valable pour l'année 1998.
		Quièvre-court, 2003	kg/t agglo.	149,5	Valeur calculée en fonction du facteur d'émission de CO ₂ (3115 kg/t agglo.) pour les poussières de coke (PCI = 29,9 MJ/t poussier).
		Quièvre-court, 2003	kg/t agglo.	240	Valeur moyenne pour l'année 2002 (valeur expérimentale).
		Arion, 1999	kg/t agglo.	193-209	Valeurs calculées pour des essais expérimentaux en cuve.
		de Lassat, 2005	kg/t agglo.	236	Valeur calculée en fonction du bilan en carbone de l'unité.
		Kroher, 2002	kg/t agglo.	217,5	Valeur calculée pour l'usine de Florange en considérant l'oxydation totale du carbone en CO ₂ .
		I.I.S.I, 2005	kg/t agglo.	233,8	Valeur calculée au niveau du cycle de vie.
		Dulcy, 1996	% vol. sec	11,26-14,49	Intervalle de variation pour la pile 749 du 09/04/96 de Sollac-Fos
	CO	Arcelor-DI, 2004	Nm ³ /t agglo.	17-20	Soit 21,25 à 27 kg/t agglo. (source M. Kayser).
		Arion, 1999	kg/t agglo.	16,13-26,25	Valeurs calculées pour des mesures en cuve.
		Kroher, 2002	kg/t agglo.	32,7	Emissions moyennes de CO spécifiques aux usines d'Arcelor.
		Marlière, 2005	% vol. sec	0,7	Données CORUS, le débit des fumées est inconnu.
		Dulcy, 1996	% vol. sec	1,68-1,84	Intervalle de variation pour la pile 749 du 09/04/96 de Sollac-Fos.
	NO _x (en NO)	Arion, 1999	mg/Nm ³	326-389	Moyennes mensuelles des rejets de SO _x mesurés en cheminée sur la chaîne de Sollac-Fos, 1998.
		Kroher, 2002	kg/t agglo.	0,865	Valeur moyenne calculée pour les usines Arcelor.

Tableau A-II- 1 : Inventaire des émissions pour l'usine d'agglomération (1)

Inventaire des flux pour l'usine d'agglomération (suite du tableau A-II-1)					
Groupe	Type	Source bibliographique	Unité	Valeur	Commentaires
Rejets gazeux	SOx (en SO ₂)	Kroher, 2002	kg/t _{aggl.}	0,433	Valeur moyenne calculée pour les usines d'Arcelor.
		Arion, 1999	mg/Nm ³	380-556	Moyennes mensuelles des rejets de SOx mesurés en cheminée sur la chaîne de Sollac-Fos, 1998.
		I.P.T.S, 1999	mg/Nm ³	230- 370	Source (Arion, 1999).
	PCDD/F	Arion, 2002	ng TEQ/Nm ³	0,5-5	Variation des dioxines au niveau européen.
			μg/t _{aggl.}	8,89	1,83 μg/t _{aggl.} représente les dioxines et 7,06 μg/t _{aggl.} représente les furanes.
		Petitnicolas, 1999	ng TEQ/kg	75-185	Dioxines concentrées dans les poussières de cuisson. Valeur fournie par British Steel.
		Petitnicolas, 1999	ng I- TEQ/kg	60-240	Dioxines concentrées dans les poussières de cuisson. Valeur pour Sollac-Fos et Dunkerque.
		Petitnicolas, 1999	ng TEQ/Nm ³	0,5-3,5	Valeurs pour Sollac-Fos et Dunkerque.
	COV	US Steel, 2000	g/t _{acier}	4,5	Pas de précision au niveau des conditions pour lesquelles les calculs ou les mesures ont été faites. La valeur n'est pas dans les limites proposées par IPTS (20 à 150 mg éq CH ₄ /Nm ³).
		Arcelor-DI, 2004	mg/Nm ³	70	Les émissions de COV sont de 0,108 kg/ t _{aggl.} . La teneur en COVNM est de 40 mg/Nm ³ et celle en CH ₄ est de 30 mg/Nm ³ (source M. Kayser).
		IPTS, 1999	mg CH ₄ équ./Nm ³	20 à 150	Source (Arion, 1999).
		Arion, 1999	g/t _{aggl.}	62-878	Les valeurs caractérisent une usine avec produits de recyclage (poussières de haut fourneau...).
		Kroher, 2002	g/t _{aggl.}	1266	Valeur moyenne caractéristique des usines d'Arcelor. 80,13 g/t _{aggl.} représentent les COVNV et 1186 g/t _{aggl.} représentent le CH ₄ .
	HCl Métaux lourds	Marlière, 2005	mg/Nm ³	2-30	Données pour l'usine Sollac-Fos. Valeur calculée à partir de la valeur de 0,26 g/kg acier revêtu organiquement. Cette valeur représente la moyenne pour les usines d'Arcelor. Métaux lourds considérés : Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Zn.
		Kroher, 2002	g/t _{aggl.}	9,2	
		I.I.S.I, 2005	g/t _{aggl.}	3,459	
	Poussières	US Steel, 2000	g/t _{acier}	408	-
		Yamada, 1990	g/t _{aggl.}	100+760	100 g/t _{aggl.} teneur des poussières dans les fumées de cuisson à la cheminée, 762 g/t _{aggl.} teneur en poussières dans les fumées de refroidissement. La capacité de l'usine étant de 12000 t/jour.
		Arion, 1999	mg/Nm ³	500	Valeur calculée en amont des électrofiltres. La concentration moyenne en poussières à la cheminée est de 76 mg/Nm ³ .
		Sollac-Fos-DI, 2000	mg/Nm ³	76	Poussières mesurées à la cheminée. Soit 0,117 kg/t _{aggl.} pour un débit de fumées égal à 1540 Nm ³ /t _{aggl.}
		IISI, 2005	g/t _{aggl.}	71,88	Valeur calculée au niveau du cycle de vie pour les émissions fugitives.

Tableau A-II- 1: Inventaire des émissions pour l'usine d'agglomération (2)

[% massique]	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	CaCO ₃	P ₄ O ₁₀	CO ₂	H ₂ O _c ⁽¹⁾	Fe _t	P	Mn	Ct	N	H	O	S	Cl	Cendres
Minerai de fer ⁽²⁾	77,5	14	4,45	0,16	0,94	0,12	0,22	-	-	0,15	2,11	64,4	0,03	0,16	0,13	-	-	-	0,03	0,0075	-
Castine	2,84	-	0,25	0,52	0,65	-	-	95,06	-	-	0,64	2	0,01	0,02	-	-	-	-	-	0,0013	-
Chaux	0,98	-	1,44	2,36	0,72	0,03	92,36	-	-	0,56	1,33	0,67	0,19	0,02	-	-	-	-	-	0,0016	-
Olivine	8,16	-	41,32	48,13	0,5	0,09	0,12	-	-	0,28	1,2	5,81	0,01	0,06	0,12	-	-	-	-	0,0018	-
Fines de retour	64,83	17,75	5,02	1,73	1,19	-	8,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0089	-
Poussiers de coke ⁽³⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	82,6	1,01	-	-	0,63	0,03	15,73
Cendres coke	9,86	-	51,62	1,32	32,44	-	3,67	-	1,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Anthracite ⁽⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	82,56	0,85	1,61	1,13	0,73	0,03	13,09
Cendres charbon	13,61	-	55,39	1,59	22,49	-	3,71	-	3,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gaz de cokerie	H ₂	CH ₄	CO	N ₂	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	-	-	-	-	-	BTX	-	-	-	-	-	-	-	-
	61,63	24,8	5,86	2,4	1,6	2,25	0,8	-	-	-	-	-	0,66	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A-II- 2 : Caractéristiques et compositions des différents composants intervenant sur une chaîne d'agglomération (Marlière, 2005) (Hess, 2004)

- (1) H₂O_c : eau de constitution
- (2) La teneur en métaux lourds est en moyenne de 81,7 mg/kg
- (3) Le TMV est de 1,6%
- (4) Le TMV est de 5,09%

Produits de recyclage			Boues			Poussières		
Composition chimique	[mg/kg]	[g/masse totale de déchets]	Composition chimique	[mg/kg]	[g/masse totale de boues]	Composition chimique	[mg/kg]	[g/masse totale de poussières]
S	2852,00	96,97	Cyanures	248,33	3,48	S	2830,00	25,47
FeO	393569,94	13381,38	S	990,00	13,86	FeO	611580,66	5504,23
Al ₂ O ₃	65304,97	2220,37	FeO	36940,99	517,17	Al ₂ O ₃	5274,81	47,47
Ni	2425,20	82,46	Al ₂ O ₃	1984,71	27,79	Cr	116,17	1,05
Cr	1310,30	44,55	Ni	63,67	0,89	P ₂ O ₅	1244,40	11,20
P ₂ O ₅	622,73	21,17	Cr	68,00	0,95	Zn	391,33	3,52
Zn	32,60	1,11	P ₂ O ₅	780,23	10,92	Pb	62,33	0,56
Pb	42,80	1,46	Zn	34,00	0,48	MnO	3356,77	30,21
MnO	7326,76	249,11	Pb	36,33	0,51	SiO ₂	47299,44	425,69
SiO ₂	111492,65	3790,75	MnO	5518,17	77,25	TiO ₂	279,15	2,51
TiO ₂	864,13	29,38	Hydrocarbures	11,67	0,16	C	18566,67	167,10
C	1900,00	64,60	SiO ₂	16533,33	231,47	CaO	134103,67	1206,93
CaO	208296,42	7082,08	TiO ₂	11,57	0,16	MgO	14593,09	131,34
MgO	27496,62	934,89	C	337000,00	4718,00	Na	1400,00	12,60
Na	280,00	9,52	CaO	185453,33	2596,35	K	1608,33	14,48
K	559,00	19,01	MgO	7116,75	99,63	N	2,50	0,02
Cu	93,00	3,16	Na	170,00	2,38	-	-	-
Mo	10,00	0,34	-	-	-	-	-	-
Cd	10,00	0,34	-	-	-	-	-	-
V	70,00	2,38	-	-	-	-	-	-

Tableau A-II- 3 : Composition des produits de recyclage, des boues et des poussières (Marlière, 1998)

Résultats du modèle [kg/t _{aggl.}]	Fumées à la cheminée	Aggloméré	Fines de retour	Fumées de refroidissement	Déchets d'épuration
O ₂	280,36	0	0	1199,23	-
CO	21,06	0	0	0	-
CO ₂	186,54	0	0	0	-
N ₂	1294,99	0	0	3949,50	0,99
NO	0,33	0	0	0	-
H ₂ O	131,23	0	0	0	1,55
CH ₄	0,16	0	0	0	-
SO ₂	0,34	0	0	0	-
P ₂	0	0,19	0,08	0	-
HCl	0,001	0	0	0	-
S	0	0,28	0,11	< 0,001	< 0,001
Charbon actif	0	0	0	0	0,2
CaSiO ₃	< 0,001	109,56	44,31	0,08	0,01
Cl	0	0,06	0,03	< 0,001	trace
Fe ₂ O ₃	< 0,001	535,23	216,46	0,41	0,04
CaFe ₂ O ₄	< 0,001	144,02	58,24	0,11	0,01
MgO	< 0,001	17,85	7,22	0,01	0,001
Al ₂ O ₃	< 0,001	13,08	5,29	0,01	0,001
TiO ₂	trace	0,75	0,30	0,001	< 0,001
Fe ₃ O ₄	< 0,001	177,45	71,76	0,14	0,014
MnO	0	0,25	0,10	< 0,001	< 0,001
P ₂ O ₅	0	0,03	0,01	< 0,001	trace
Mn	< 0,001	0,97	0,39	0,001	< 0,001
Ni	trace	0,06	0,02	< 0,001	trace
Cr	trace	0,03	0,013	< 0,001	trace
Zn	trace	0,02	0,01	< 0,001	trace
Pb	0,003	0,02	0,007	< 0,001	trace
Na	trace	0,02	0,007	< 0,001	trace
K	trace	0,02	0,01	< 0,001	trace
Cu	trace	0,01	0,004	trace	trace
Mo	trace	< 0,001	< 0,001	trace	trace
V	trace	0,002	0,001	trace	trace
Cd	0,001	< 0,001	< 0,001	trace	trace
P ₄ O ₁₀	trace	0,09	0,04	trace	trace
Hg	trace	< 0,001	< 0,001	trace	< 0,001
Ca(OH) ₂	0	0	0	0	0,03*
CaSO ₄	0	0	0	0	0,57
CaCl ₂	0	0	0	0	0,04
Total	1783,78	1000	404,42	5149,49	3,28
Débit fumées humides [Nm ³ /t _{aggl.}]	1570,75	-	-	4000	-
Pertes d'énergie par refroidissement de l'aggloméré [MJ/t _{aggl.}]				422,44	-
Débit de gaz de cokerie [Nm ³ /t _{aggl.}]				2,64	-

* 1.1 excès de chaux éteinte

Tableau A-II- 4 : Résultats détaillés du modèle pour les données d'entrée de l'usine Sollac-Fos

[% massique]	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	CaCO ₃	P ₄ O ₁₀	MnO	P	Ct	N	H	O	S	Cl	Cendres
Minerai de fer	87,9	-	4,9	0,5	0,8	-	5,5	-	0,1	0,3	-	-	-	-	-	-	0,0075	-
Castine	0,09	-	0,05	0,6	0,06	-		99,18	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chaux	0,11	-	0,12	0,92	0,04	-	96,49	2,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Olivine	7,39	-	42,48	49,34	0,55	-	0,22	-	0,01	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-
Fines de retour	51,89	23,63	6,03	2,02	0,87	-	10,84	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Coke	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	88,42	1,09	0,3	0,6	0,65	-	8,94
Cendres coke	9,86	-	51,62	1,32	32,44	-	3,67	-	1,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gaz de cokerie	H ₂	CH ₄	CO	N ₂	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	-	-	-	BTX	-	-	-	-	-	-	-
	61,63	24,8	5,86	2,4	1,6	2,25	0,8	-	-	-	0,66	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A-II- 5 : Compositions des différents composants pour la validation du modèle (Hess, 2004)

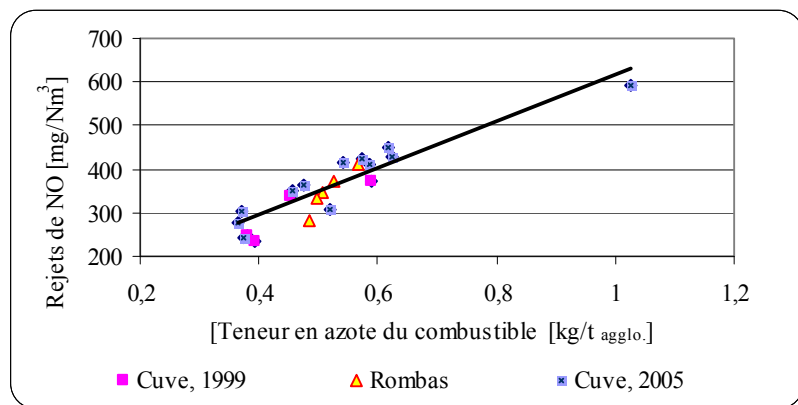


Figure A-II- 1 : Relation entre les rejets de NO et la teneur en azote du combustible (résultats en cours de validation)

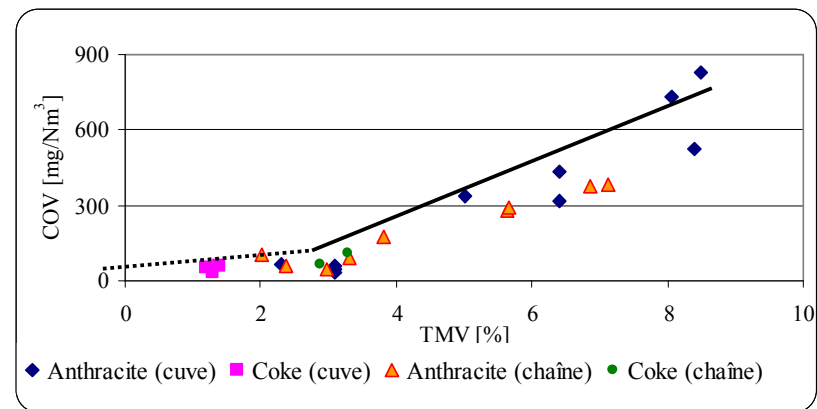


Figure A-II- 2 : Rejets de COV totaux en fonction du taux de matières volatiles du combustible

ANNEXE III

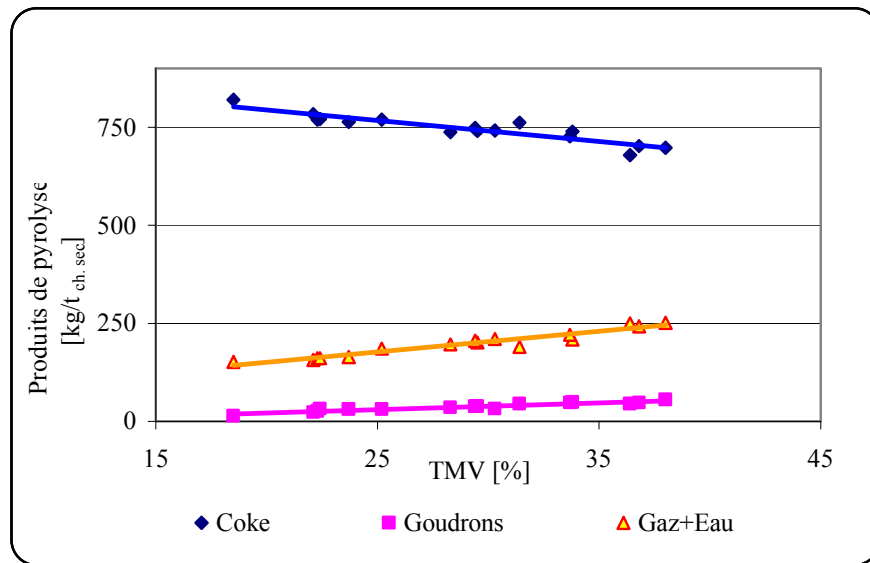


Figure A-III- 1 : Corrélation entre les masses de coke, de goudrons, de gaz et le TMV (sur sec) pour les essais en four industriel (Loison, 1990)

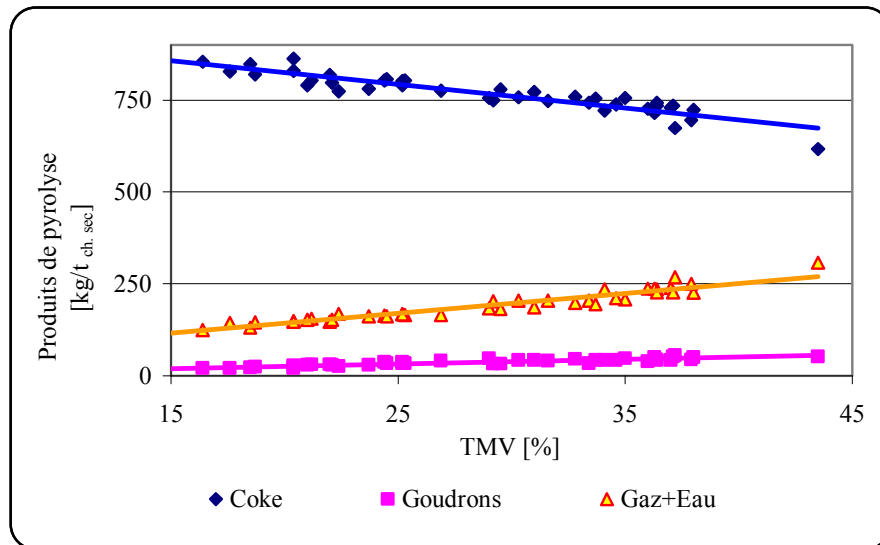


Figure A-III- 2 : Corrélation entre les masses de coke, de goudrons, de gaz et le TMV (sur sec) pour les essais en cornue Jenkner (Loison, 1990)

			Composition élémentaire des mélanges de charbons						
			sur sec						
Mélange [% _{massique}]	H ₂ O	TMV	Cendres	C	N	H	S	Cl	O
juillet	8,88	23,3	8,42	80,96	1,85	4,35	0,67	0,04	3,72
août	8,89	23,62	8,79	80,37	1,85	4,40	0,69	0,04	3,86
septembre	8,99	23,1	9,05	80,14	1,87	4,45	0,63	0,06	3,82
octobre	9,08	22,64	9,10	80,12	1,88	4,42	0,62	0,05	3,81
novembre	9,36	23,91	8,98	80,10	1,93	4,79	0,60	0,03	3,55

La fraction massique en oxygène n'est pas mesurée ; elle est calculée pour assurer le bouclage à 100% (Isler, 2005).

La composition des cendres des charbons est considérée constante. Cette composition est une moyenne pour tous les charbons utilisés à Seraing (Isler, 2005) : 53,85% SiO₂, 31,14% Al₂O₃, 6,61% Fe₂O₃, 2,79% CaO, 1,28% MgO, 0,13% MnO, 0,46% P, 0,89% Na₂O, 1,44% K₂O, 0,027% Zn, 1,39% TiO₂

Tableau A-III- 1 : Composition élémentaire des différents mélanges de charbons (chargement des mois de juillet à novembre 2004 pour la cokerie de Seraing)

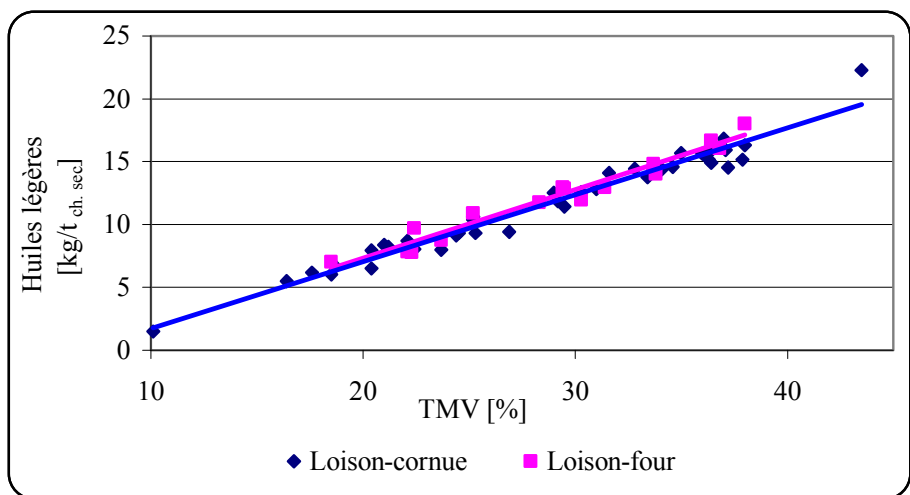
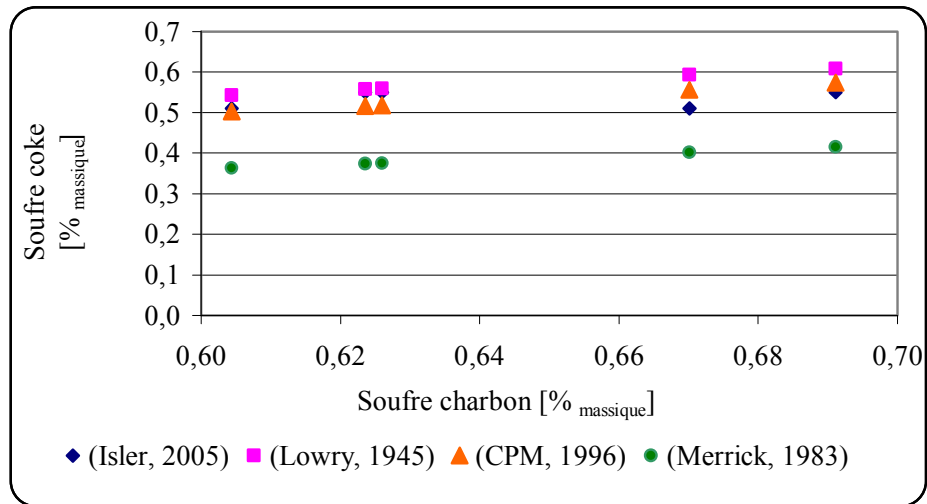


Figure A-III- 3 : Corrélation entre la masse d'huiles légères et le taux de matières volatiles du charbon pour les essais industriels et en cornue Jenkner (Loison, 1990)



(Isler, 2005) : données industrielles (mélanges de charbon juillet - novembre) ;

(Lowry, 1945) : $\% S_{\text{coke}} = 0,084 + 0,759 \cdot \% S_{\text{charbon}}$,

(CPM, 1996) : $\% S_{\text{coke}} = \frac{76 - (0,55 \cdot TMV)}{100 - TMV} \cdot \% S_{\text{charbon}}$,

(Merrick, 1983) : $\% S_{\text{coke}} = 0,006$.

Figure A-III- 4 : Comparaison entre les résultats des corrélations et les données industrielles pour traduire la dépendance du % massique de soufre dans le coke en fonction du % massique de soufre dans le charbon

Gaz de cokerie	Modèle août [kg/t _{ch. sec}]	Mesures août [kg/t _{ch. sec}]	Mesures corrigées [kg/t _{ch. sec}]	Erreurs relatives [%]	Modèle septembre [kg/t _{ch. sec}]	Mesures septembre [kg/t _{ch. sec}]	Mesures corrigées [kg/t _{ch. sec}]	Erreurs relatives [%]
CO	24,79	24,68	23,30	-6,42	24,15	26,04	24,46	1,28
CO ₂	8,81	13,35	8,82	0,14	8,53	12,77	7,57	12,64
O ₂	0,00	2,75	0,00	-	0,00	1,51	0,00	-
H ₂	18,42	17,81	17,81	3,42	18,48	19,55	19,55	5,49
N ₂	4,70	29,36	6,73	30,16	4,74	27,28	6,76	29,87
CH ₄	62,65	66,50	66,50	5,80	62,15	63,64	63,64	2,33
C ₂ H ₆	1,63	1,99	1,99	18,26	1,49	1,25	1,25	18,63
C ₂ H ₄	7,38	7,41	7,41	0,39	7,26	7,25	7,25	0,25
H ₂ S	1,64	1,25	-	31,02	1,47	1,15	-	28,04
Huiles légères	9,28	8,30	-	11,81	9,00	8,65	-	4,02
NH ₃	0,05	0,06	0,06	11,86	0,05	0,00	0,06	16,13
C ₁₀ H ₈	-	0,08	-	-	-	0,17*	-	-
Total (kg)	139,35	173,54	142,25	2,04	137,32	169,25	140,51	2,27
Volume (Nm ³)	331,32	350,00	329,84	0,45	330,26	365,00	344,88	4,24
Coke								
C	702,67	689,51	703,92	0,18	702,54	691,64	706,36	0,54
H	3,47	0,00	0,00	-	4,11	0,00	-	-
N	11,18	0,00	0,00	-	11,33	0,00	-	-
S	4,38	4,36	4,44	1,30	3,99	4,38	4,46	10,69
Cendres	87,88	87,47	87,88	0,00	90,34	89,90	90,34	0,00
Total (kg)	809,57	793,00	808,29	0,16	812,31	797,00	812,61	0,04
Goudrons	26,66	22,42	22,42	18,89	25,88	24,48	24,48	5,73
Eau de carb.	20,05	27,04	-	25,87	20,18	22,40	-	9,90
Sulfate d'ammonium	9,84	12,58	-	21,78	9,89	10,57	-	6,40

* valeur surprenante, non vérifier

Les erreurs relatives sont calculées par rapport aux mesures corrigées.

Tableau A-III- 2 : Comparaison des résultats du modèle avec les données industrielles (mélanges de charbons pour les mois d'août et septembre 2004)

Gaz de cokerie	Modèle octobre [kg/t _{ch.sec}]	Mesures octobre [kg/t _{ch.sec}]	Mesures corrigées [kg/t _{ch.sec}]	Erreurs relatives [%]	Modèle novembre [kg/t _{ch.sec}]	Mesures novembre [kg/t _{ch.sec}]	Mesures corrigées [kg/t _{ch.sec}]	Erreurs relatives [%]
CO	23,58	23,20	22,40	5,25	25,15	23,24	21,93	14,69
CO ₂	8,28	12,17	9,55	13,31	8,97	11,23	6,93	29,38
O ₂	0,00	1,75	0,00	-	0,00	2,22	0,00	-
H ₂	18,53	18,34	18,34	1,03	18,39	17,67	17,67	4,06
N ₂	4,77	20,53	6,94	31,34	4,78	27,12	6,95	31,27
CH ₄	61,71	61,87	61,87	0,25	62,92	62,16	62,16	1,22
C ₂ H ₆	1,37	1,48	1,48	7,95	1,70	1,56	1,56	8,92
C ₂ H ₄	7,16	7,50	7,50	4,47	7,44	7,88	7,88	5,52
H ₂ S	1,46	1,38	-	5,69	1,42	1,30	-	9,55
Huiles légères	8,75	8,06	-	8,56	9,44	8,01	-	17,82
NH ₃	0,05	0,00	0,07	20,00	0,05	0,06	0,06	5,26
C ₁₀ H ₈	-	0,03	-	-	-	0,05	-	-
Total (kg)	135,65	156,31	137,62	1,43	140,27	162,49	134,51	4,28
Volume (Nm ³)	329,37	340,00	328,81	0,17	331,80	338,00	320,36	3,57
Coke								
C	704,00	691,58	705,26	0,18	698,88	685,01	699,24	0,05
H	3,97	-	-	-	7,74	-	-	-
N	11,36	-	-	-	11,78	-	-	-
S	3,99	4,41	4,49	11,11	3,82	4,03	4,10	6,84
Cendres	90,98	91,72	90,98	-	89,78	89,30	89,78	-
Total (kg)	814,30	801,00	815,60	0,16	812,01	791,00	806,13	0,73
Goudrons	25,05	24,87	24,87	0,74	27,34	26,71	26,71	2,36
Eau de carb.	20,73	21,91	-	5,38	16,23	32,66	-	50,30
Sulfate d'ammonium	9,86	9,70	-	1,60	10,31	12,51	-	17,60

Les erreurs relatives sont calculées par rapport aux mesures corrigées.

Tableau A-III- 3 : Comparaison des résultats du modèle avec les données industrielles (mélanges de charbons pour les mois d'octobre et novembre 2004)

Inventaire des flux pour l'usine de cokéfaction						
Direction des flux	Groupe	Type	Source bibliographique	Unité	Valeur	Commentaires
Entrants	Energie	Gaz de combustion	Quièvre-court, 2003	MJ/t _{coke}	4332	Valeur moyenne (2002) pour les usines F.F.A.
			US Steel, 2000	MJ/t _{coke}	3165	Dont 2,8 10 ⁶ Btu de gaz de cokerie /t _{coke} et 0,2 10 ⁶ Btu gaz de haut fourneau/t _{coke} . Valeur moyenne pour une usine à coke américaine. La production de coke est de 15,567 10 ⁶ tonnes pour l'année 1998.
			Sollac, 1998	MJ/t _{coke}	3593	Valeur spécifique à l'année 1998. 218 MJ/t _{coke} représente le gaz de cokerie et 3375 MJ/t _{coke} le gaz de haut fourneau.
			Isler, 2004	MJ/t _{ch.sec}	2500	Dans ce cas, le débit du gaz BF calculé pour le chauffage du four à coke est de 736 Nm ³ /t _{ch.sec} .
		Electricité	Quièvre-court, 2003	KWh/t _{coke}	51	Valeur moyenne pour les usines F.F.A. Pour l'usine Sollac-Fos la consommation d'électricité est de 41 kWh/ t coke.
			I.I.S.I, 1998	kWh/t _{coke}	79	Valeur moyenne de sept installations.
			US Steel, 2000	kWh/t _{coke}	117	Valeur moyenne caractéristique des unités de cokéfaction américaines. La production de coke est de 16,144 10 ⁶ tonnes pour l'année 1997.
Sortants	Produit	Coke	Raguin, 1992	kg/ t _{ch.sec}	730	Valeur moyenne inférieure.
			Isler, 2005	kg/t _{ch.sec}	801	Valeur moyenne supérieure.
	Semi-produits	Gaz de cokéfaction	US Steel, 2000	MJ/t _{coke}	8229	Valeur moyenne calculée à partir d'une production de coke de 16,144 10 ⁶ tonnes pour l'année 1997 et d'une consommation de 20,17 10 ⁶ tonnes de charbon. La composition du gaz est la suivante : 46,5-57,9% H ₂ , 26,7-32,1% CH ₄ , 4,5-6,9% CO, 1,3-2,4% CO ₂ , 2-9,6% N ₂ , 0,5-5,2% hydrocarbures non-méthaniques, 0,5-4,5% H ₂ S, 0,2-0,9% O ₂ , 1,3-9% ammoniac, 23,1-39,2 g/m ³ BTX, 1,8-36 g/m ³ poussières.
			Beranger, 1994	kg/t _{ch.sec}	150	Ordre de grandeur.
			Raguin, 1992	kg/t _{ch.sec}	170	Ordre de grandeur.
		Goudrons	US Steel, 2000	MJ/t _{coke}	2005	Valeur moyenne calculée à partir d'une production de coke de 16,144 10 ⁶ tonnes pour l'année 1997 et d'une consommation de 20,17 10 ⁶ tonnes de charbon.
			Isler, 2005	kg/t _{ch.sec}	22,4	Valeur moyenne inférieure.
			Raguin, 1992	kg/t _{ch.sec}	40	Valeur moyenne supérieure.
		Huiles légères	US Steel, 2000	MJ/t _{coke}	528	Valeur moyenne calculée à partir d'une production de coke de 16,144 10 ⁶ tonnes pour l'année 1997 et d'une consommation de 20,17 10 ⁶ tonnes de charbon.
			Raguin, 1992	kg	12	Valeur moyenne en équivalent benzol.
		Eau de carbonisation	Beranger, 1994	kg/t _{ch.sec}	25	Valeur moyenne inférieure.
			Raguin, 1992	kg/t _{ch.sec}	42	Valeur moyenne supérieure.
		Poussiers	US Steel, 2000	MJ/t _{coke}	2743	Valeur moyenne calculée à partir d'une production de coke de 16,144 10 ⁶ tonnes pour l'année 1997 et d'une consommation de 20,17 10 ⁶ tonnes de charbon.

Tableau A-III- 4 : Inventaire des émissions pour la cokerie (1)

Inventaire des flux pour l'usine de cokéfaction (suite du tableau A-III-4)						
Direction des flux	Groupe	Type	Source bibliographique	Unité	Valeur	Commentaires
Sortants	Rejets	CO ₂	Sollac-Fos, 1998	kg/t _{ch.sec}	662	Valeur calculée à partir de la théorie de la combustion du gaz BF : 25,1% volume CO ₂ dans les fumées. Pour un volume calculé de 1333 Nm ³ les émissions de CO ₂ sont de 334,58 Nm ³ .
			US Steel, 2000	kg/t _{coke}	177	Emissions liées au chauffage du four à coke avec du gaz de cokerie. Cette valeur comprend aussi les émissions de CO ₂ liées à la production d'énergie électrique utilisée par l'unité de cokéfaction.
			Quièvre-court, 2003	kg/t _{coke}	614,6	Valeur calculée en fonction du facteur d'émission de CO ₂ pour le gaz BF (835 g/ Nm ³) et du PCI (2,98 MJ/Nm ³). Le débit du gaz BF calculé est de 736 Nm ³ . Cette valeur représente la combustion du gaz BF seulement.
			Quièvre-court, 2003	kg/t _{coke}	850	Valeur moyenne pour l'année 2002 (valeur industrielle).
			Kroher, 2002	kg/t _{acier}	247,3	Résultats obtenus avec TEAM pour l'usine de Florange.
			Kroher, 2002	kg/t _{acier}	309	Résultats fournis par F. Hanrot pour l'usine Sollac-Fos.
			I.I.S.I, 2000	kg/t _{coke}	533,7	Pour un rendement en coke de 800 kg/ t _{charbon} , les émissions de CO ₂ sont de 427 kg/t _{charbon} .
		CO	US Steel, 2000	kg/t _{coke}	0,712	Emissions fugitives.
			de Lassat, 2005	kg/t _{coke}	8,1	Valeur spécifique à l'usine Sollac-Fos (92% gaz BF au chauffage).
			Kroher, 2002	kg/t _{acier}	2,1	Une tonne d'acier revêtu organiquement.
			Fisher, 2001	kg/t _{coke}	1,25	Valeur moyenne pour toutes les cokeries européennes.
			Nelles, 2000	g/t _{coke}	120-180	Emissions liées à l'extinction humide du coke.
			I.I.S.I, 2000	kg/t _{coke}	3,29	Pour un rendement en coke de 800 kg/ t _{charbon} , les émissions de CO sont de 2,63 kg/t _{charbon} .
		NOx	Isler, 2004	mg/ Nm ³	300	La valeur caractérise la combustion de gaz BF. Pour la combustion du gaz de cokéfaction, l'émission de NO est de 340 mg/Nm ³ .
			Gaillet, 2005	mg/ MJ	340	Cette valeur est donnée en fonction de l'apport énergétique lié à la combustion du gaz BF. Pour la combustion du gaz de cokéfaction le NO est de 275 mg/MJ.
			Kroher, 2002	kg/t _{acier}	0,214	Une tonne d'acier revêtu organiquement.
			US Steel, 2000	kg/t _{coke}	0,445	Emissions liées au chauffage du four à coke avec du gaz de cokerie y compris les émissions fugitives (0,426 kg/t _{coke}).
			Fisher, 2001	kg/t _{coke}	0,738	Valeur moyenne pour toutes les cokeries européennes.
			I.I.S.I, 2000	kg/t _{coke}	1,027	Pour un rendement en coke de 800 kg/ t _{charbon} , les émissions de NOx sont de 0,822 kg/t _{charbon} .

Tableau A-III- 4 : Inventaire des émissions pour la cokerie (2)

Inventaire des flux pour l'usine de cokéfaction (suite du tableau A-III-4)						
Direction des flux	Groupe	Type	Source bibliographique	Unité	Valeur	Commentaires
Sortants	Rejets	SO _x	US Steel, 2000	kg/t coke	2,223	Emissions liées au chauffage du four à coke avec du gaz BF (0,49 kg/t coke) y compris les émissions fugitives (1,73 kg/t coke). Dans le cas de la combustion du gaz de cokéfaction une émission de 1,32 kg/t coke s'ajoute à la valeur présentée.
			Kroher, 2002	kg/t acier	0,06	Une tonne d'acier revêtu organiquement.
			Fisher, 2001	kg/t coke	0,375	Valeur moyenne pour toutes les cokeries européennes.
			I.I.S.I, 2000	kg/t coke	0,778	Pour un rendement en coke de 800 kg/ t charbon, les émissions de SO _x sont de 0,622 kg/t charbon.
		H ₂ S	I.I.S.I, 2000	g/t coke	35,79	Pour un rendement en coke de 800 kg/ t charbon, les émissions de H ₂ S sont de 28,63 g/t charbon.
			Nelles, 2000	kg/t coke	20-30	Emissions liées à l'extinction humide du coke.
		COV	US Steel, 2000	kg/t coke	2,82	Emissions liées au chauffage du four à coke avec du gaz de cokerie y compris les émissions fugitives (1,914 kg/t coke).
			Kroher, 2002	kg/t acier	0,03	Une tonne d'acier revêtu organiquement.
			I.I.S.I, 2000	kg/t coke	0,182	Pour un rendement en coke de 800 kg/ t charbon, les émissions de COV sont de 0,145 kg/t charbon. Les émissions de CH ₄ sont de 80,22 g/t coke.
		NH ₃	Nelles, 2000	g/t coke	0,4	Emissions liées à l'extinction humide du coke
			I.I.S.I, 2000	g/t coke	5,14	Pour un rendement en coke de 800 kg/ t charbon, les émissions de NH ₃ sont de 4,11 g/t charbon.
		HCN	I.I.S.I, 2000	g/t coke	0,11	Pour un rendement en coke de 800 kg/ t charbon, les émissions de HCN sont de 0,088 g/t charbon.
		Poussières	US Steel, 2000	kg/t coke	0,417	Indépendamment du gaz utilisé pour le chauffage du four.
			US Steel, 2000	kg/t coke	4,625	Emissions fugitives
			Fisher, 2001	kg/t coke	0,238	Valeur moyenne pour toutes les cokeries européennes
			Nelles, 2000	kg/t coke	10-20	Emissions liées à l'extinction humide du coke
			I.I.S.I, 2000	kg/t coke	0,189	Pour un rendement en coke de 800 kg/ t charbon, les émissions de poussières sont de 0,151 kg/t charbon.
		Métaux lourds	I.I.S.I, 2000	g/t coke	0,13	Pour un rendement en coke de 800 kg/ t charbon, les émissions de métaux lourds sont de 0,103 g/t charbon.
		BTX	I.I.S.I, 2000	g/t coke	7,06	Pour un rendement en coke de 800 kg/ t charbon, les émissions de BTX sont de 5,65 g/t charbon.
		H ₂ SO ₄	I.I.S.I, 2000	g/t coke	0,15	Pour un rendement en coke de 800 kg/ t charbon, les émissions de H ₂ SO ₄ sont de 0,12 g/t charbon.

Tableau A-III- 4 : Inventaire des émissions pour la cokerie (3)

ANNEXE IV

Produit [% _{massique}]	Composition chimique élémentaire des différents produits																		
Aggloméré	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	S	Cl	Ni	Cr	Zn	Pb	Cu	Na	K	V+Mo+Hg
	64,056	17,71	5,656	9,01	1,785	1,308	0,075	0,258	0,092	0,028	0,006	0,006	0,003	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,004
Charbon (sur sec)	C	H	N	S	Cl	O	Cendres		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	80,1	4,49	1,85	0,51	0,051	3,898	9,1		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Coke (sur sec)	C	H	N	S	H ₂ O	Cendres		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	87,7	0,6	1,27	0,68	3,84	9,75		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cendres	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Zn		-	-	-	-	-	-	-
	6,58	53,59	2,78	0,13	30,99	1,27	1,38	1,05	0,89	1,32	0,03		-	-	-	-	-	-	-
Gaz [% _{vol}]	Composition chimique élémentaire																		
Gaz de cokerie	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₆ H ₆	H ₂ S	NH ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	6,14	1,4	61,36	26,55	1,09	1,80	0,4	0,83	0,41	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gaz de convertisseur	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	SO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	89,05	9,9	0,88	0,12	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

La composition de l'aggloméré et celle obtenue pour Sollac Fos par le modèle d'agglomération (résultat du modèle Aspen). Les teneurs en MnO et P₂O₅ ont été corrigées (valeurs maximales) pour répondre aux contraintes du modèle de haut fourneau (cf. chapitre VI.3.1 pour la justification des corrections effectuées) (Wakelin, 1999).

La composition moyenne du charbon Gonnyella est celle qui à été retenue pour caractériser le charbon utilisé à Sollac-Fos.

La composition du coke et celle obtenue avec le modèle Aspen de la cokerie pour une simulation réalisée avec des données de Sollac-Fos.

La même composition a été utilisée pour les cendres du coke et du charbon.

Les compositions des gaz correspondent aux résultats des modèles Aspen obtenus avec les données de Sollac-Fos. Pour la composition du gaz BOF, nous n'avons pas tenu compte de la teneur en poussières calculée (85,5 mg/Nm³).

Tableau A-IV- 1 : Composition chimique élémentaire des différents produits entrants et sortants du haut fourneau (Isler, 2005) (Wakelin, 1999)

ANNEXE V

Produit	Composition chimique élémentaire																					
[% massique]	Fe	C	Mn	Si	S	P	O ₂	Cu	Zn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	H ₂ O	CO ₂ ^{NR}	P ₂ O ₅	N ₂	CO	CO ₂	H ₂
Fonte liquide	94,62	4,59	0,26	0,43	0,013	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fonte solide ¹	94,18	4,37	0,21	0,34	0,05	0,08	0,41	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Légères	98,0	0,07	0,30	-	0,02	0,02	0,59	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Minerai ²	65,92	0,22	0,19	-	0,01	0,05	-	-	-	1,68	1,26	0,05	0,03	0,04	-	6,27	-	-	-	-	-	-
Réfractaires	1,00	5,00	-	-	-	-	-	-	-	0,50	-	2,50	91,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chaux	0,09	-	-	-	0,07	-	-	-	-	0,02	-	95,82	0,30	-	-	1,40	2,30	-	-	-	-	-
Dolomie	-	-	-	-	0,06	-	-	-	-	0,02	0,11	60,12	36,93	-	-	2,76	-	-	-	-	-	-
Scories	16,52	-	-	-	0,08	-	10,81	-	-	12,52	-	51,06	6,01	-	3,00	-	-	-	-	-	-	-
Acier	99,78	0,03	0,09	-	0,01	0,01	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,002	-	-	-
Gaz [% vol.]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,69	-	-	0,13	87,25	9,87	1,06
Laitier	16,00	-	-	-	0,18	-	5,34	-	-	14,32	0,34	50,41	7,90	0,01	3,58	-	-	2,10	-	-	-	-
Poussières	85,00	0,84	-	-	0,03	-	6,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

CO₂^{NR} représente le dioxyde de carbone non réactif (considéré comme ne réagissant pas dans le modèle).

¹ la présence de 0,05% de Cu dans la fonte solide n'est pas représentative. C'est pourquoi le Cu n'a pas été pris en compte dans le modèle.

² le fer dans le minerai est sous la forme Fe₂O₃.

Tableau A-V- 1 : Composition chimique élémentaire des différents produits entrants et sortants du convertisseur (Sollac-Fos-Convertisseur, 2004)

Produit [% massique]	Fe	C	Mn	S	P	O	Ar	CO	CO ₂	H ₂ O	N ₂	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO
Acier (T=1669°C)	99,832	0,046	0,092	0,015	0,015	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
Gaz (T=1669°C)	-	-	-	-		-	0,5	81,5	7,4	0,9	9,7						
Laitier (1669°C)	16,18	-	-	0,01	-	5,4	-	-	-	-	-	51,84	5,79	13,28	0,8	1,9	4,79

Tableau A-V- 2 : Composition élémentaire des différents produits entrants et sortants du convertisseur pour la coulée Fos_2, 22/1/2004 (A.T.S., 2002)

Annexe VI

Composition des battitures	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cu	MnO	Ni
[mg/kg]	910 159,5	6400	27 200	1 555	27 580	65	389,3	380	4 805,25	175
[g/14,46 kg]*	13 160,91	92,54	393,31	22,49	398,81	0,94	5,63	5,49	69,48	2,53

* La masse des composants analysés ne représente au total que 14,15 kg sur les 14,46 kg de battitures.

Tableau A-VI- 1 : Composition des battitures (Marlière, 1998)

Composition des poussières de haut fourneau	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na	K	FeO	Cr	MnO	Zn	Pb	TiO ₂
[mg/kg]	5 400	122,14	10 842,86	35 980	10 365	567,99	700	750	352 501	33	1 250,88	737	175	262,57
[g/5,5 kg]**	29,7	0,67	59,64	197,89	57,01	3,12	3,85	4,13	1 938,76	0,18	6,88	4,05	0,96	1,44

** La masse des composants analysés ne représente au total que 2,31 kg sur les 5,5 kg de poussières de haut fourneau.

Tableau A-VI- 2 : Composition des poussières de haut fourneau (Marlière, 1998)

Composition des cendres	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Zn
[% massique]	9,80	5,79	46,63	28,84	2,76	0,16	1	1,39	2,24	1,37	0,03

Tableau A-VI- 3 : Composition élémentaire des cendres des charbons Polonais T34 et MOS 3 (Isler, 2005)

Composition	Cl	S	CaSiO ₃	Fe ₂ O ₃	CaFe ₂ O ₄	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₃ O ₄	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	ML
[% massique]	0,01	0,03	10,11	48,59	14,40	1,39	1,11	0,10	23,99	0,18	0,07	0,01	0,005	0,01

Tableau A-VI- 4 : Composition élémentaire de l'aggloméré calculée par le modèle "agglomération"

Composition [% massique]	Pohang Iron and Steel Co. Ltd – Korea¹		POSCO²	China Steel³ Corporation	Japan, industry⁴	
SiO ₂	11,6	12,2	9,97	13-16	9	12,9
CaO	40,5	38,5	40,1	45-52	51,6	45,1
MgO	8,9	8,9	7,68	4-6	5,05	5,86
Al ₂ O ₃	2,4	1,65	1,09	0,9-1,7	1,28	1,59
Fe ₂ O ₃	25,9	27,9	12,2	1-8	-	-
TiO ₂	-	-	-	0,4-0,9	1	0,72
MnO	-	-	4,06	4-7	3,33	4,66
S	-	-	-	0,1-0,2	-	-
FeO	-	-	21,9	5-20	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	1,6-2,1	0,73	0,91
Fe _{total}	-	-	-	-	19,2	19,8

Tableau A-VI- 5 : Compositions de laitiers de convertisseur (Kim, 2005)¹ (Kim, 2006)¹ (Kang, 2006)² (Li, 1999)³ (Iguchi, 2001)⁴

RESUME

Ce travail est consacré au développement d'un couplage méthodologique entre la méthode d'Analyse de Cycle de Vie (ACV) et un logiciel de génie de procédés (Aspen Plus), en vue d'améliorer la qualité des données de l'Inventaire du Cycle de Vie (LCV) de la filière classique de production d'acier.

La nouvelle approche développée est destinée à la réalisation de l'inventaire pour un système défini à partir de modèles physico-chimiques simplifiés. Ainsi, à l'aide du logiciel Aspen Plus, nous avons mis en œuvre la modélisation de chaque sous-système considéré dans les frontières de la filière classique de production d'acier : cokerie, agglomération, haut fourneau, convertisseur et laminoir à chaud. L'approche de modélisation adoptée a été basée sur des considérations physiques et chimiques et sur des observations expérimentales à l'échelle industrielle et/ou à l'échelle pilote pour chaque sous-système.

Les modèles permettent le calcul de la plupart des émissions engendrées par le système : CO₂, CO, NO, SO₂, COV, HCl, H₂S, poussières et métaux lourds ainsi que des déchets. La validation des modèles a été faite par comparaison des résultats calculés avec des mesures expérimentales disponibles pour des sites industriels. De plus, le comportement des modèles a été testé en réalisant des simulations en utilisant une base de données "de référence" définie dans le cadre du projet européen ULCOS (Ultra Low CO₂ Steelmaking).

Il est montré que cette approche méthodologique assure le contrôle total du bouclage des bilans de matière et d'énergie du système, difficile à réaliser à partir des données provenant exclusivement de mesures industrielles et/ou de la littérature. De plus, le fait que les émissions soient calculées sur des considérations physico-chimiques, conduit à donner une forte crédibilité à l'inventaire réalisé.

Mots-clés : Analyse du Cycle de Vie, Inventaire du Cycle de Vie, filière classique de production d'acier, modélisation physico-chimique des systèmes, émissions.

ABSTRACT

This work was devoted to a new methodological framework, which combines the Life Cycle Assessment (LCA) method and the process simulation software (Aspen Plus), in order to improve the quality of data used for carrying out the Life Cycle Inventory (LCI) of the classical steelmaking route.

The new approach adopted in the present work, is to carry out the inventory of the defined system via simplified physical-chemical models. Using Aspen Plus software, we have developed simplified physical-chemical models for each of the subsystem defined by the boundaries of the classical steelmaking route: coking plant, sintering plant, blast furnace, basic oxygen furnace and hot rolling. The modelling strategy was based on physical and chemical considerations and on the experimental observations made on an industrial and/or a pilot scale for each subsystem.

The models allow for calculation of the principal pollutants evolved by the system such as CO₂, CO, NO, SO₂, COV, HCl, H₂S, dust, heavy metals and solid waste. The models validation was made by comparing the calculated results with experimental data given by the industrial sites. Furthermore, the maturity of the models was tested through simulations using data coming from the "benchmark" data base defined in the frame of ULCOS project (Ultra Low CO₂ Steelmaking).

Through the models simulation, it was proved that this methodological framework assures the total control of mass and heat balances of the system which is difficult to achieve when using only data from industry and/or literature. However, the fact that the emissions calculated within the models are based on physical-chemical considerations gives a strong credibility to the life cycle inventory.

Key-words: Life Cycle Assessment, Life Cycle Inventory, classical steelmaking route, physicochemical modelling, emissions.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jacques BOURGOIS, Professeur, Centre SITE ENSM de St Etienne, Saint-Etienne

Monsieur Yves FAUTRELLE, Professeur, EPM-MADYLAM, ENSHM de Grenoble, Saint Martin d'Hères

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame IOSIF Ana-Maria

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Modélisation physico-chimique de la filière classique de production d'acier pour
l'analyse de l'Inventaire du Cycle de Vie"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Science et ingénierie des matériaux »

Fait à Vandoeuvre, le 31 octobre 2006

Le Président de l'IN.P.L.,

L. SCHUFFENECKER

Par délégation
Le Secrétaire Général,

J.Y. RIVIERE