



Une école de l'IMT

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES

Valorisation de la matrice minérale issue du traitement hydrométallurgique alcalin des laitiers sidérurgiques "inox" et aciers spéciaux

Fernando PEREIRA

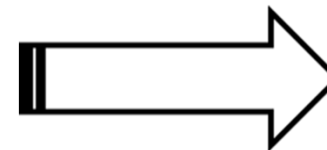
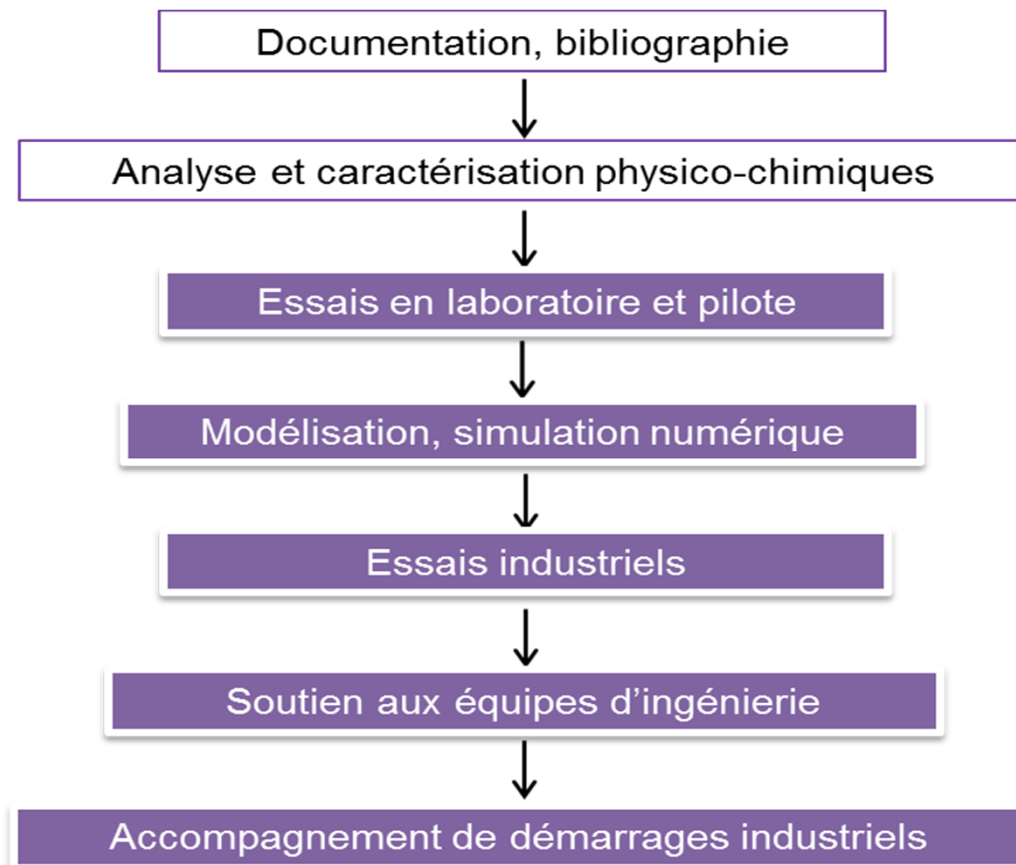
Colloque international "Eau, Déchets et Développement Durable" (E3D)

24 mars 2018 - Hammamet (Tunisie)

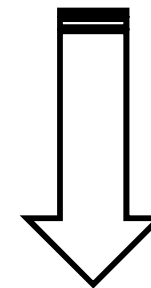


EXPÉRIENCE DANS TOUTES LES ÉTAPES D'UN PROJET R&D

- Docteur **Mines Saint-Étienne** et 15 ans d'expérience, majoritairement, en industrie [Millennium Inorganic Chemicals, "Centre technologique international de la Terre et de la Pierre" (CTP) [Belgique], SOREPLA Industrie].
- **21 M€** en gestion de projet (**13,1 M€** en coordination) [2005-2018].



Développement de procédés d'abattement (minéralurgie, hydrométallurgie) de la pollution minérale et/ou organique (sur matrice minérale)



Recyclage et **valorisation** matière

PÔLES DE COMPÉTENCES

Minéralurgie, minéralogie

Caractérisation, préparation et enrichissement

Valorisation en voie "matériaux"

Développement de nouvelles filières et/ou applications

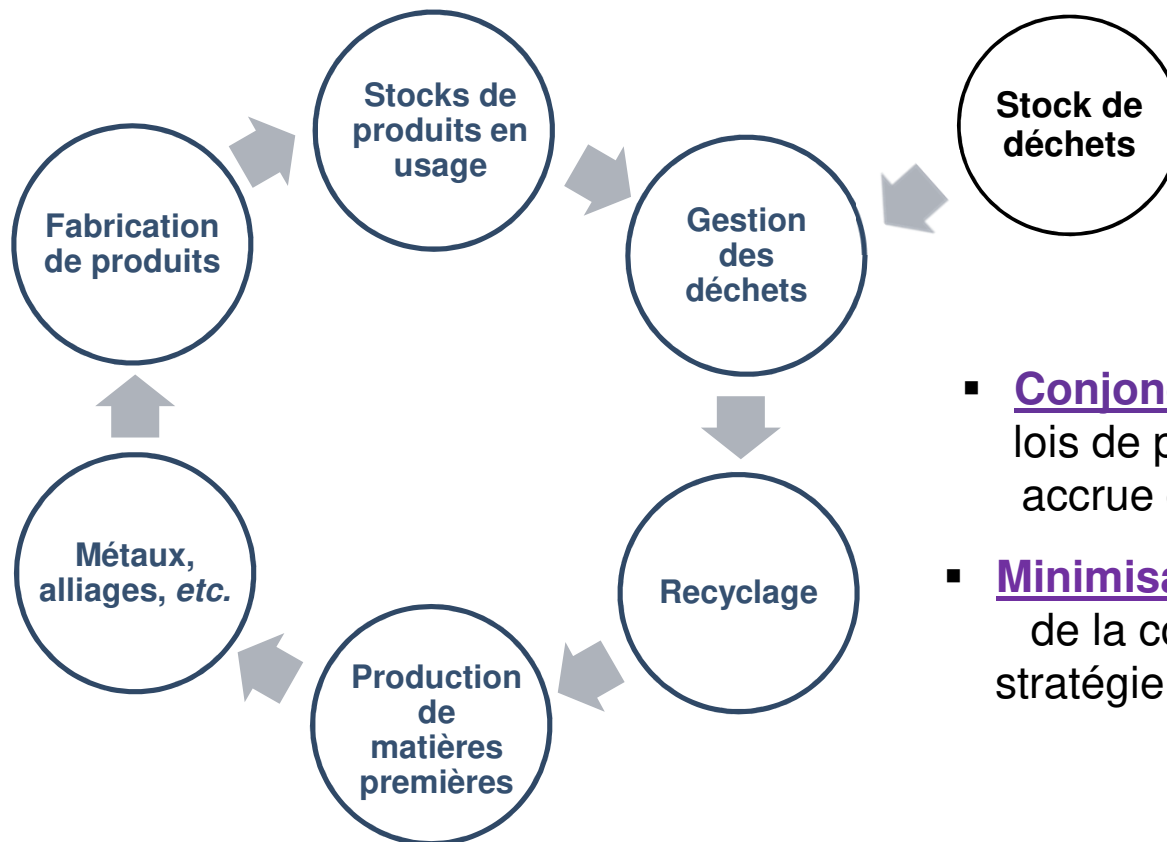
Mine et métallurgie extractive

Hydrométallurgie

Traitement des matières minérales solides par voie liquide

Avec l'appui d'expertises complémentaires transverses : analyses chimiques, réglementation HSE, conception et construction d'outils de pilotage, modélisation.

Assurer l'approvisionnement durable en ressources minérales constitue un enjeu stratégique tant pour l'économie française qu'européenne.



- **Conjoncture actuelle** - prix élevé de l'énergie, lois de plus en plus rigoureuses, sensibilisation accrue du public à l'égard de l'environnement.
- **Minimisation du volume de déchets** (réduction de la consommation, recyclage/valorisation) : stratégie de gestion des déchets plus écologique que le contrôle de la pollution.

Boucle de recyclage selon le rapport "Critical Materials for the European Union" du groupe de travail ad hoc de la Commission Européenne.

- **HARSCO Corporation** - société spécialisée dans les services industriels et les produits d'ingénierie (Camp Hill, Pennsylvanie).
- **Stratégie de croissance rentable et durable** - diversification des activités de sorte à poursuivre sa croissance dans le recyclage des métaux, à assurer l'approvisionnement à long terme et à développer l'offre de matériaux stratégiques.
- Division de services d'usinage (services de **récupération de métaux**, services de **traitement de scories et de déchets métalliques** et services connexes offerts aux aciéristes du monde entier).
- Développement d'une **filière de valorisation** entraînant "zéro déchet": valorisation de la quasi-totalité des co-produits issus des filières de production de laitiers sidérurgiques.

UN PROJET, DES PARTENAIRES

- **Projet à forte connotation technologique et environnementale.**
- **Durée: 36 mois (Budget : 2 800 000 €).**
- **Thématiques du traitement et de la valorisation de laitiers d'aciérie.**
- **Proposition de solutions durables, intégrées et économiquement rationnelles** répondant à l'ensemble de la problématique posée par ces matières.

- **Mené en partenariat avec :**



HARSCO
METALS & MINERALS



epur nature



irstea



Groupe
BOISSET

- **Pôles de compétitivité sollicités pour la labellisation:**



AXELERA
Conjuons
chimie et environnement



**POLE
RISQUES**

GÉNÉRALITÉS (1/2)

- **Laitier sidérurgique** : matériau aux caractéristiques physico-chimiques différentes.

Type de production	Outils de fusion	Charge du four	Réactifs ajoutés	Laitier obtenu	Quantité de laitier (kg/t)
Fonte	Haut-fourneau	Minerai de fer	Chaux (fondant) Coke (combustible)	Laitier de haut-fourneau	250-300
Acier	Convertisseur	Fonte et ferrailles de récupération	Chaux Oxygène	Laitier d'aciérie de conversion	100
Acier inoxydable	Four électrique	Ferrailles et ferroalliages	Chaux Oxygène	Laitier d'aciérie électrique	70
	Convertisseur AOD ("Argon Oxygen Decarburization")	Acier liquide	Oxygène	Laitier d'AOD	90
			Argon Chaux Chaux	Laitier de poche	10

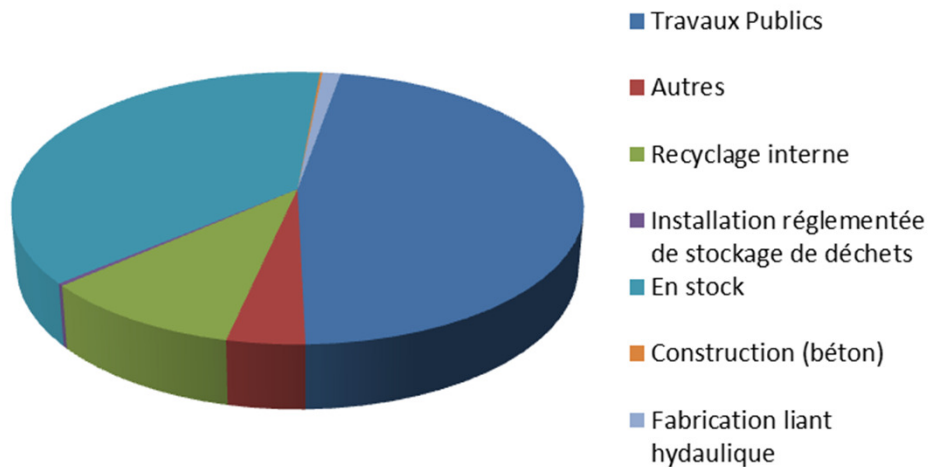
- L'**acier inoxydable** et les aciers spéciaux, couramment dénommés **aciers "inox"** ou **"inox"**, sont produits en fondant des ferrailles recyclées et des métaux d'alliage dans des fours électriques.

- **Inoxydabilité** : addition de chrome dans la matrice.
- Ajout d'autres éléments en fonction des performances recherchées :
 - **Ni** : en général, amélioration des propriétés mécaniques ;
 - **Mo** ou **Ti** : amélioration de la stabilité de l'alliage pour des températures autres que l'ambiante ;
 - **V** ou **W** : accompagnés d'une augmentation de la teneur en chrome pour obtenir la résistance aux hautes températures au contact d'une flamme (aciers réfractaires).
- **Problématique** : l'addition de Ni entraîne une perte des propriétés magnétiques des laitiers sidérurgiques qui empêche tout traitement visant la récupération des métaux par des procédés conventionnels de séparation magnétique.

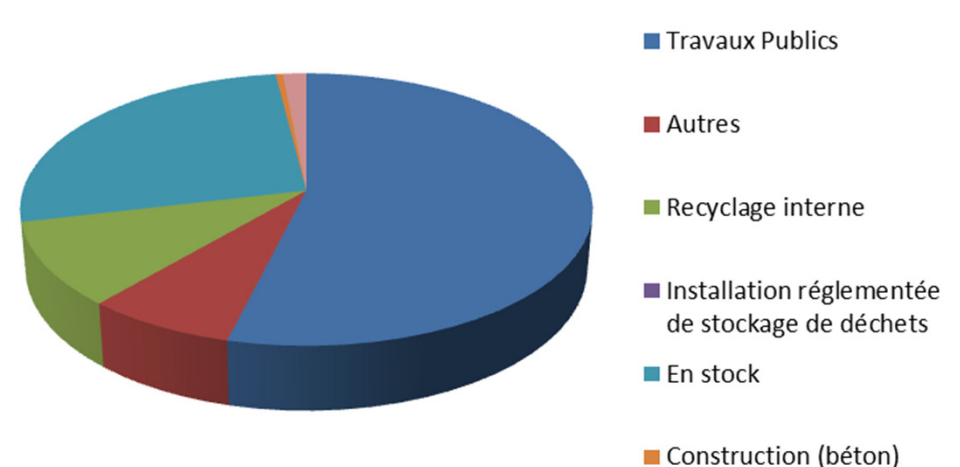
VALORISATION DES LAITIERS

- Modes de **valorisation** développés depuis les années 1930 : filières à faible valeur ajoutée avec des contraintes opérationnelles fortes [source : "Centre Technique de Promotion des Laitiers" (CTPL), 2015].

Destination des laitiers d'aciéries en 2013



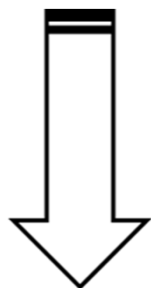
Destination des laitiers d'aciéries en 2014



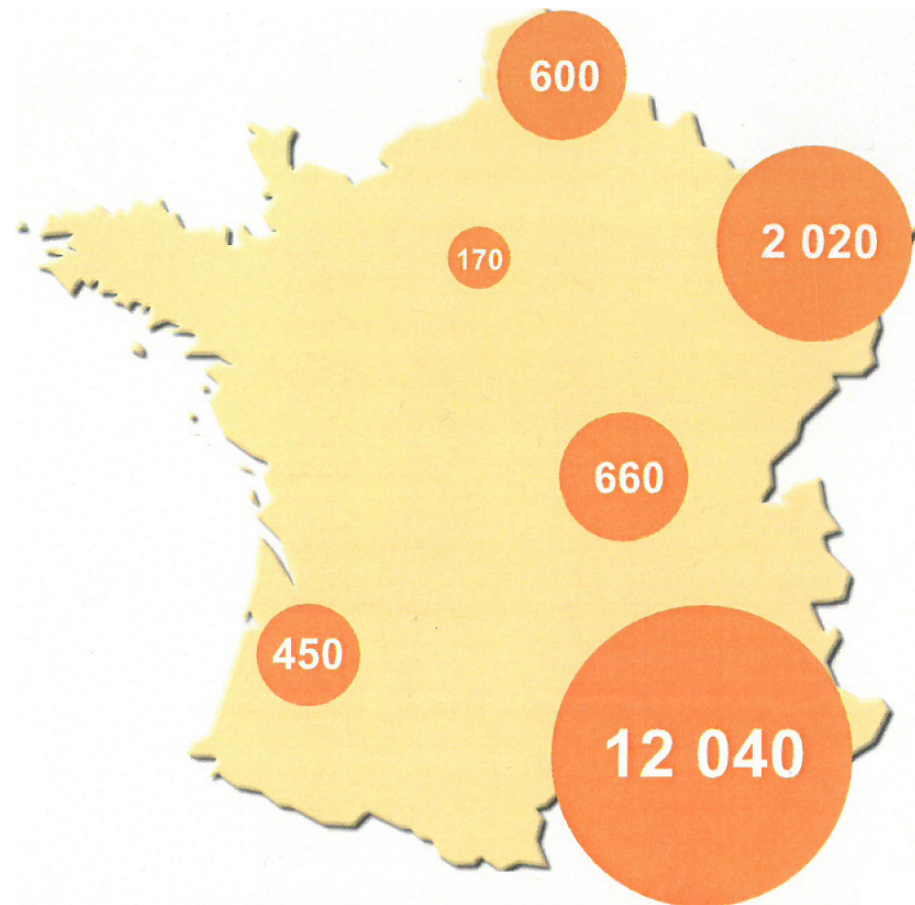
- Production** : 1 974 040 T (2013), 1 971 590 T (2014);
Stocks estimés : 15 167 655 T (2013), 15 938 730 T (2014).

STOCKS DE LAITIERS

- Existence de stocks considérables à l'échelle nationale (plus de 15 MT).
- Principaux **stocks de laitiers d'aciérie "inox"** :
 - **Dorian** (Firminy) : 700 000 T ;
 - **Layat** (Firminy) : 375 000 T ;
 - **Ardoise** (Avignon) : 6 000 000 T.



7 000 000 T de matières valorisables disponibles immédiatement.



Stock de laitiers sidérurgiques en France (en milliers de tonnes) à fin 2014 (source : CTPL, 2015).

UNE OPPORTUNITÉ (EN 2014)

- **Laitiers "inox"** - matrices minérales artificielles renfermant principalement des silicates et de la chaux :
 - de 45 à 55 % de **CaO** ;
 - de 25 à 35 % de **SiO₂** ;
 - de 2 à 7 % de **MgO** ;
 - de faibles teneurs en alumine.
- Spécificité : **métaux** (± 5 %) et **oxydes métalliques** (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mo, Ti et Fe) en quantités non négligeables (± 6 %).
- Du fait de la tension sur les métaux en 2014, les laitiers inox représentaient une **opportunité de tout premier plan** de par la valeur des métaux qu'ils renferment (**potentiel de récupération de près de 600 000 T, estimation chiffrée à 168 M€**).

MOTIVATIONS DU PROJET

- **Gestion de ces coproduits** : nécessité de trouver une solution quant à leur devenir qui soit satisfaisante tant d'un point de vue environnemental qu'économique.
- **Procédé spécifique mécanique actuel** : broyage très fin du laitier et séparation du métal de la partie minérale par tamisage, séparation densimétrique et magnétique (récupération de près de 99,7 % du métal contenu dans le laitier).
- **Fraction métallique résiduaire** : empêche toute valorisation de la matrice minérale dans des filières à forte valeur ajoutée alors que sa composition riche en alcalino-terreux en fait un matériau attrayant pour les utilisateurs potentiels.

DÉVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ DE RUPTURE

- Insertion d'une phase d'**hydrométallurgie pure** (succession d'étapes chimiques permettant de valoriser les éléments métalliques contenus tout en préservant simultanément les caractéristiques essentielles de la matrice minérale en vue d'une valorisation optimum) à l'intérieur du procédé mécanique actuel de traitement.
- **Innovation** : mise en œuvre d'**opérations unitaires sélectives** calées sur la nature chimique et/ou minéralurgique des métaux non ferreux contenus dans les laitiers.
- **Approche scientifique** : adaptation du milieu de lixiviation sélectif et des méthodes de complexation, séparation et récupération (optimisation des taux d'extraction des oxydes métalliques sans dissoudre inutilement les secondaires).

ÉTAPES DU PROJET

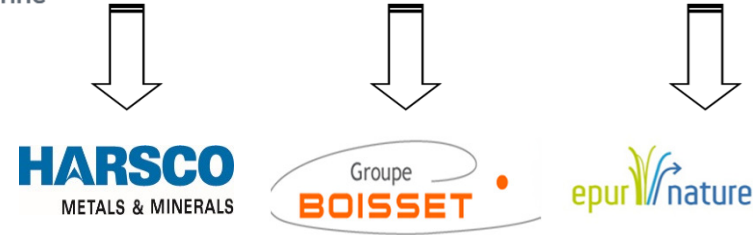
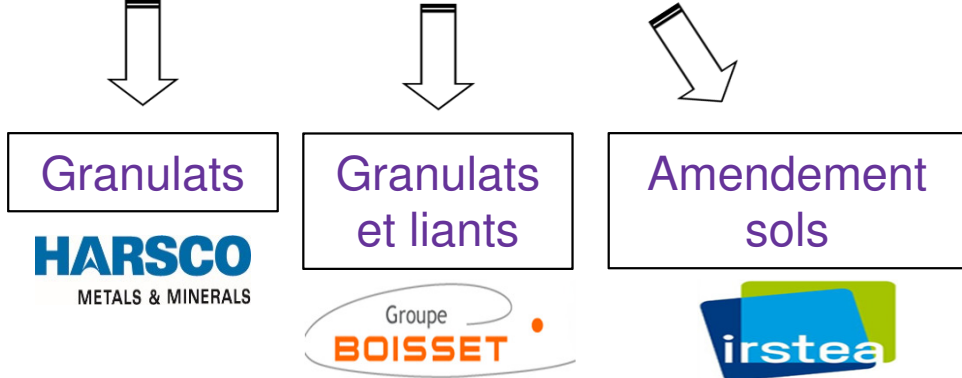
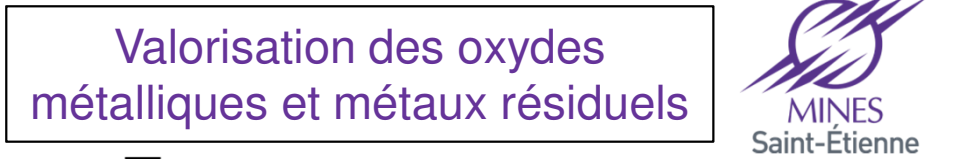
- **Étude de ces matériaux** et **développement d'un procédé de rupture** à l'échelle laboratoire basé sur des principes hydrométallurgiques visant à extraire et restituer une fraction conséquente des oxydes métalliques résiduaire contenus dans ces laitiers.
- Mise au point de **protocoles de caractérisation** et d'**outils de validation** de **technologies environnementales implémentées**.
- **Création de nouvelles filières de valorisation** dans les secteurs de l'agriculture, des bâtiments et travaux publics, du traitement des eaux, *etc.*
- **Conception, construction et gestion d'une plate-forme industrielle de traitement et de valorisation** au cœur du bassin stéphanois sur base d'un pré-modèle global technico-économiquement viable.

Guides SETRA

Paramètres	Guides SETRA			
	SETRA 2011	Type 1	Type 2	Type 3
As	2	0,6	0,6	0,6
Ba	100	36	25	25
Cd	1	0,05	0,05	0,05
(Cr)_{total}	10	4	2	0,6
(Cr)_{hexavalent}	-	1,2	0,6	-
Cu	50	3	3	3
Hg	0,2	0,01	0,01	0,01
Mo	10	5,6	2,8	0,6
Ni	10	0,5	0,5	0,5
Pb	10	0,6	0,6	0,6
Sb	0,7	0,08	0,08	0,08
Se	0,5	0,5	0,4	0,1
Zn	50	5	5	5
Fluorures	150	60	30	13
Chlorures	15000	10000	5000	1000
Sulfates	20000	10000	5000	1300
Fractions solubles	60000	-	-	-

Critères d'acceptabilité de matériaux alternatifs pour une utilisation en technique routière
(en mg/kg de matière sèche lixiviée).

SYNOPSIS DU PROJET



EFFICACITÉ PROCÉDÉ ATTENDUE



Laitiers INOX

5% Métal
6% oxydes
86% Silicates
3% eau



Extraction des
métaux

HARSCO
METALS & MINERALS



Matrice minérale

0,01% Métal
5,4% oxydes
80% Silicates
15% eau



Extraction des oxydes
Préservation de la matrice

TARANIS HM



Matrice minérale traitée

0,01% Métal
0% oxydes
85% Silicates
15% eau

L'émergence et la pérennisation de nouvelles filières de "valorisation matière" appliquées aux laitiers permettraient de répondre à de **multiples enjeux de développement durable** :

■ **Au regard des enjeux sociaux et sociétaux**

- diminution des tensions et facilitation de la gestion des conflits autour des zones de stockage ;
- création d'emplois dans les nouvelles filières industrielles de valorisation.

■ **Au regard des enjeux environnementaux**

- limitation du stockage définitif de matériaux possédant encore le statut de déchets ;
- reconquête de la qualité des milieux naturels et renfort de la biodiversité ;
- limitation de l'extraction de ressources naturelles par la production de matériaux de substitution.

■ **Au regard des enjeux économiques**

- offre de solutions moins onéreuses que d'autres matériaux naturels disponibles ;
- renfort de la compétitivité par la diminution du coût de traitement et l'intégration d'une approche environnementale de gestion des sites de stockage ;
- développement de nouvelles filières industrielles de valorisation ;
- réponse à la pénurie actuelle de matières premières en travaux publics dans le respect de l'environnement.

CRASSIER DE DORIAN



- **Superficie** : 2,5 ha (Harsco Metals & Minerals, 2011).
- **450 000 tonnes** de produits sidérurgiques.
- **Gestion** : Aubert & Duval (groupe Eramet).
- **Épaisseur** : entre 3 et 4 m sur 1 ha [données LECES (Laboratoire d'Études et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique)] et de l'ordre de 15 m sur le reste de l'emprise, soit un volume de 260 000 m³ [données ANTEA (2008)].
- **Végétalisation** par l'espèce Robinier faux Acacia.

Étude historique (ANTEA, 2008) : le crassier renferme principalement des laitiers de haut-fourneaux (production entre 1915 et 1929), des laitiers d'aciéries de conversion et d'aciéries électriques mélangés à des réfractaires usés, des crasses de charbon de fours Martin (cendres et mâchefers), des matériaux de démolition, de la chaux issue de générateurs d'acétylène et des sables de fonderie.

- **Laitier de type "rocheux"**, dont le mode de refroidissement lent permet la cristallisation de phases solides.
- **Campagne d'échantillonnage** du laitier de Dorian réalisée en juillet 2014 sur le site d'Imphy à partir d'un stock existant, **résultant du traitement mécanique** (tamisage, séparation densimétrique, séparation magnétique) du matériau brut ensuite mélangé et stocké en tas en extérieur.
- **Matrice minérale** : aspect d'un sable grisâtre foncé de granulométrie comprise entre 63 μm et 5 mm [données "Association Française des Opérateurs sur COproduits industriels" (AFOCO), 2011].
- Deux grands ensembles de techniques d'analyses utilisés:
 - **caractérisation des phases minérales et des propriétés texturales** des minéraux (diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage) ;
 - **composition chimique** des échantillons de laitiers, de minéraux et de solutions (fluorescence de rayons X, spectrométrie d'émission atomique à source plasma).

CARACTÉRISATION CHIMIQUE

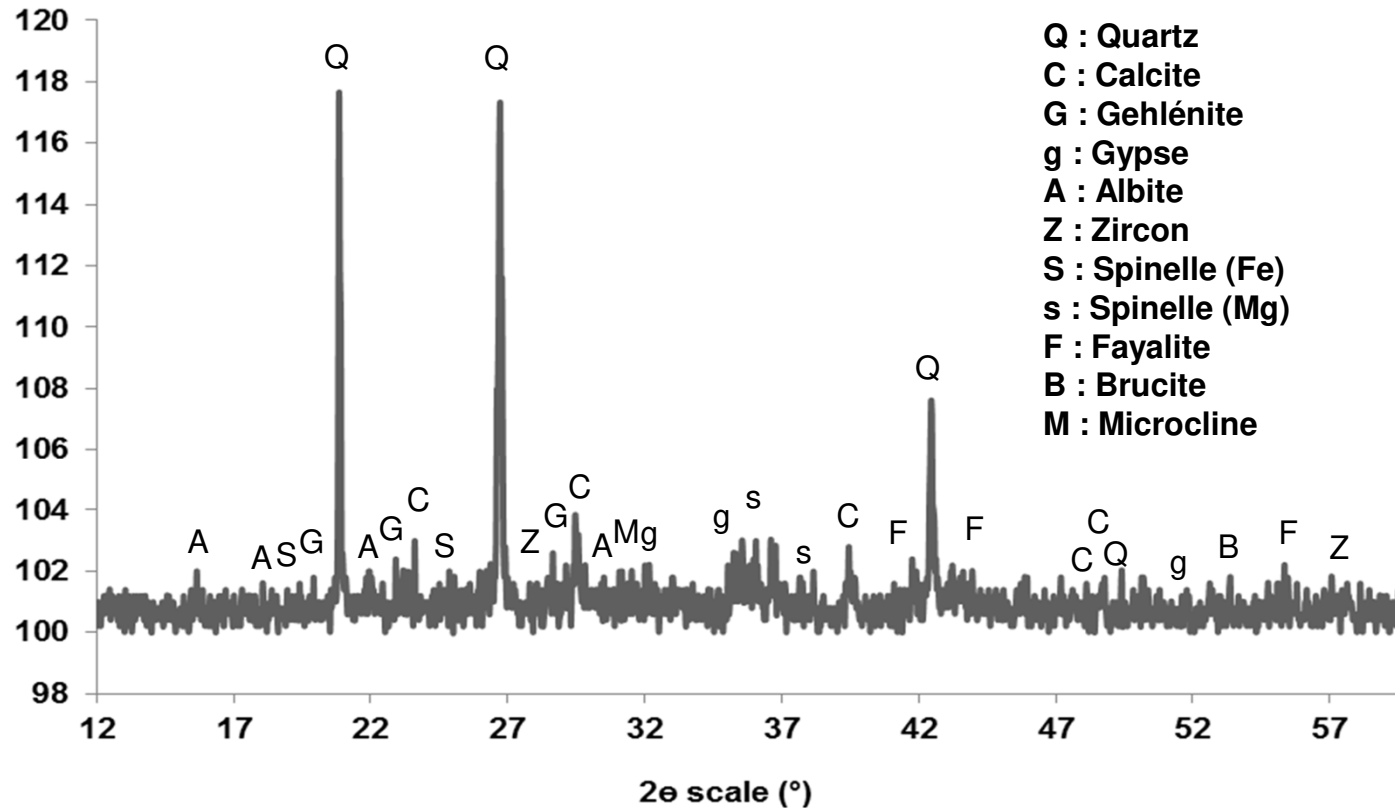
Constituant	SiO₂	CaO	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	MnO	Na₂O	K₂O	P₂O₅
Teneur (en %)	40,31	13,20	9,76	15,18	5,49	1,918	0,30	0,64	0,10
Constituant	Cr₂O₃	TiO₂	NiO	CuO	Co₃O₄	V₂O₅	LOI (*)		
Teneur (en %)	3,33	0,49	0,216	0,032	0,029	0,102	9,73		

Composition chimique globale de la matrice minérale de Dorian déterminée par **fluorescence de rayons X**.

Élément	Ca	Al	Fe	Mg	Mn	Na	K	P	S	Ti
Teneur (en %)	9,56	4,82	10,2	3,69	1,31	0,22	0,52	0,048	0,20	0,31
Élément	Mo	W	V	Zn	Zr	Sr	Sb	Co	Cu	Ba
Teneur (en ppm)	580	435	599	350	200	114	21	227	255	613
Élément	Ni	Pb								
Teneur (en ppm)	1530	308								

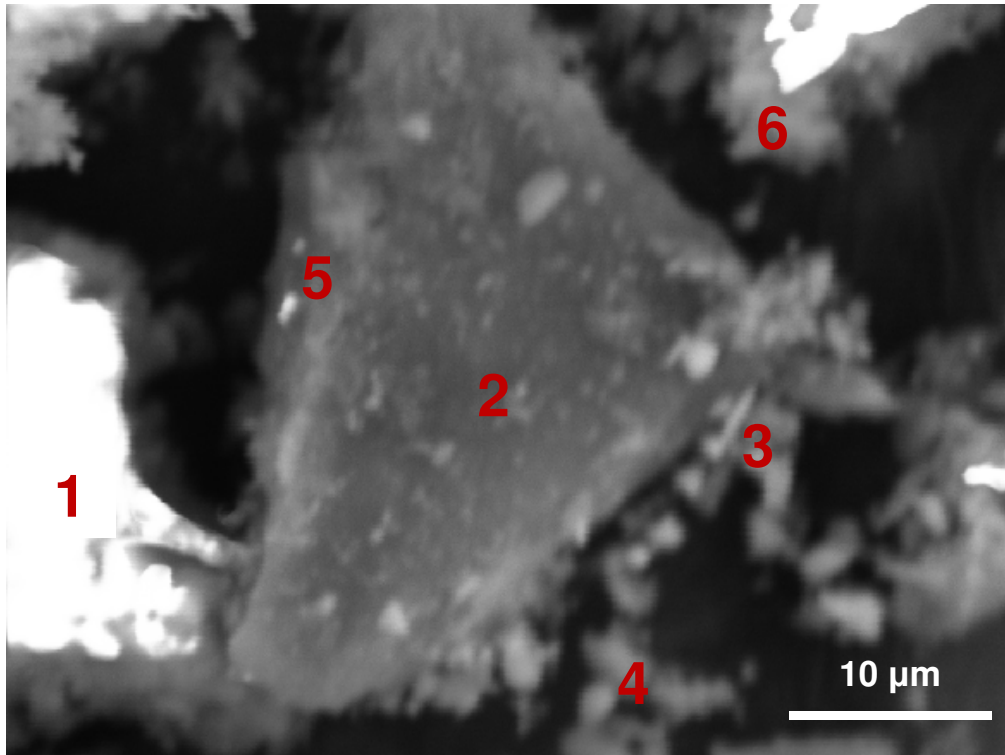
Composition chimique de la matrice minérale (majeurs et éléments traces métalliques) de Dorian déterminée par **spectrométrie d'émission optique à source plasma ICP/OES**.

CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE



- Principales phases cristallines : quartz SiO_2 et calcite CaCO_3 ;
- Présence, dans une moindre mesure, de minéraux du groupe de la ménilite (gehlénites), de feldspaths (plagioclases de type albites et/ou microclines), de divers minéraux du groupe des spinelles, de phases hydratées (gypses, brucites), de zircon et de silicates de fer (fayalites).

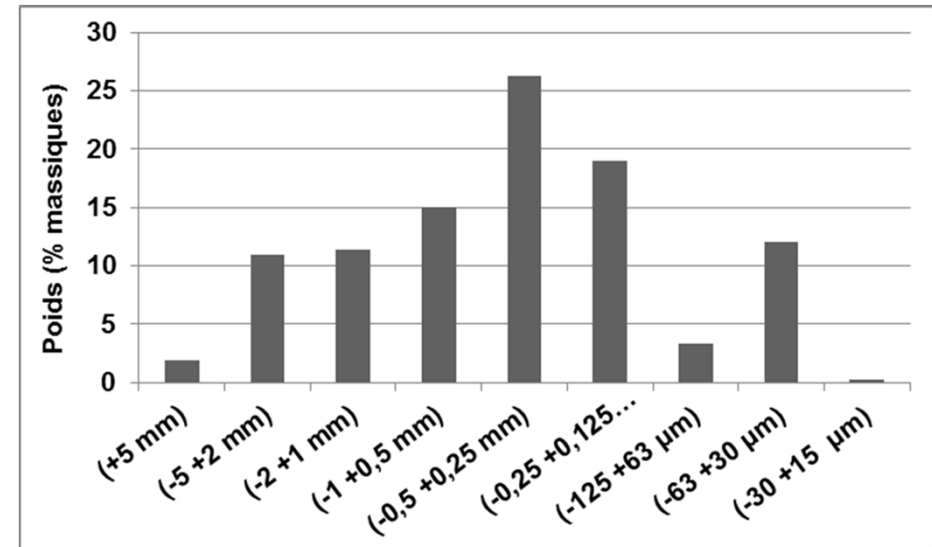
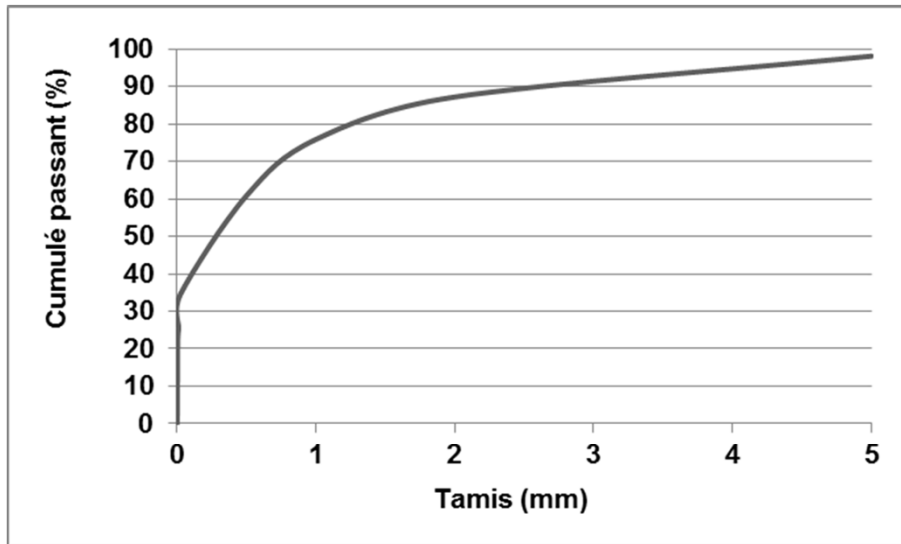
CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE



- Caractéristiques de texture très similaires - cristaux de quartz et de calcite se trouvant le plus fréquemment libérés.
- Observation d'agglomérats de plusieurs minéraux en très grandes quantités.
- Grains de composition mixte formés essentiellement par des minéraux du groupe de la mélilite (points 1, 2, 3 et 5).
- Présence de spinelles magnésiens de type $MgAl_2O_4$ (point 4) et de ferrosilicium (point 6).
- Nombreux métaux en inclusions dans les minéraux de la matrice minérale.

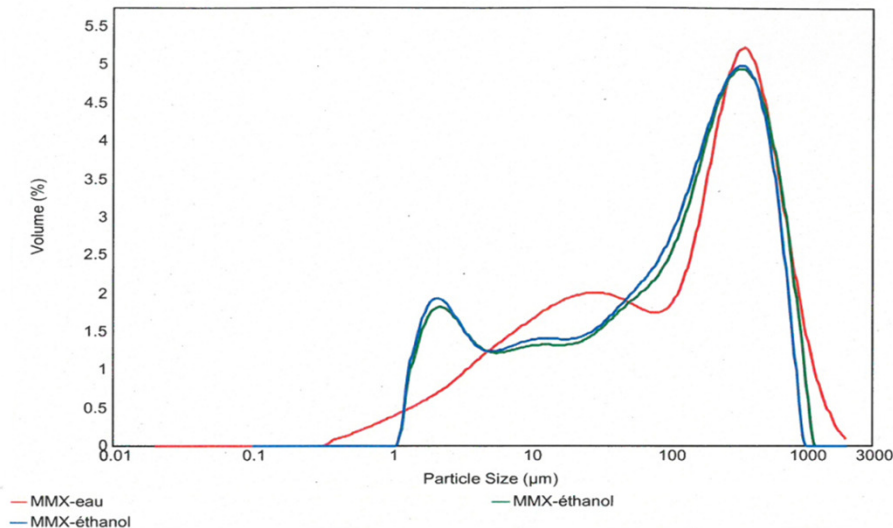
Vision, au microscope électronique à balayage, de la section non polie des particules d'un échantillon de la matrice minérale du laitier de Dorian.

DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE



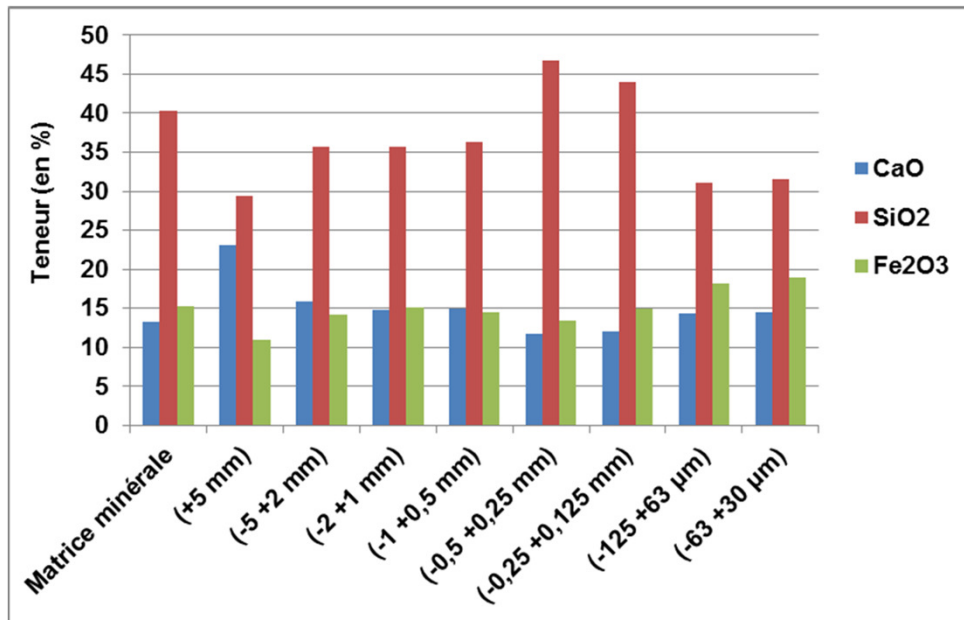
Distribution granulométrique d'une aliquote de la matrice minérale du laitier de Dorian (tamisage/Malvern MS).

Répartitions massiques des diverses fractions de la matrice minérale du laitier de Dorian.

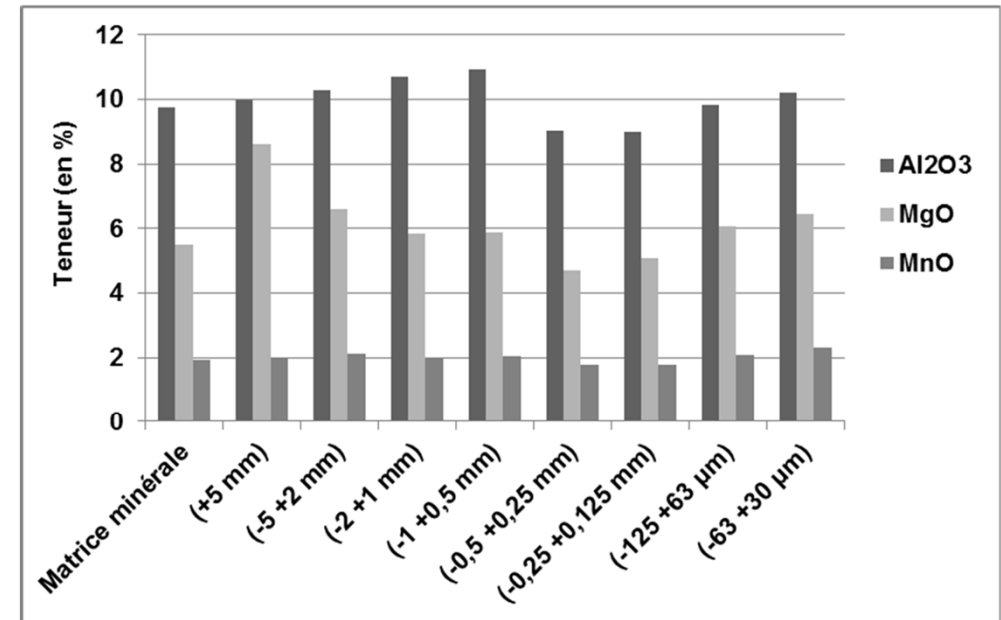


- **Distribution bimodale** (composition relativement hétérogène).
 - d_{50} de 140 μm .
- **Matrice minérale** : sable à grains semi-fins.

CARACTÉRISATION CHIMIQUE DES DIVERSES FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES

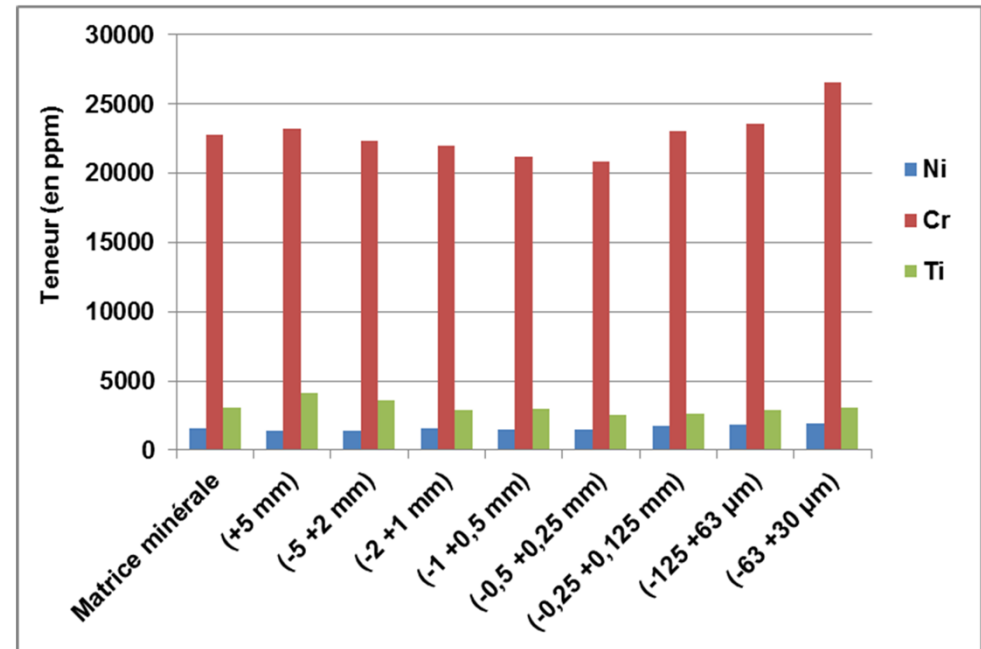
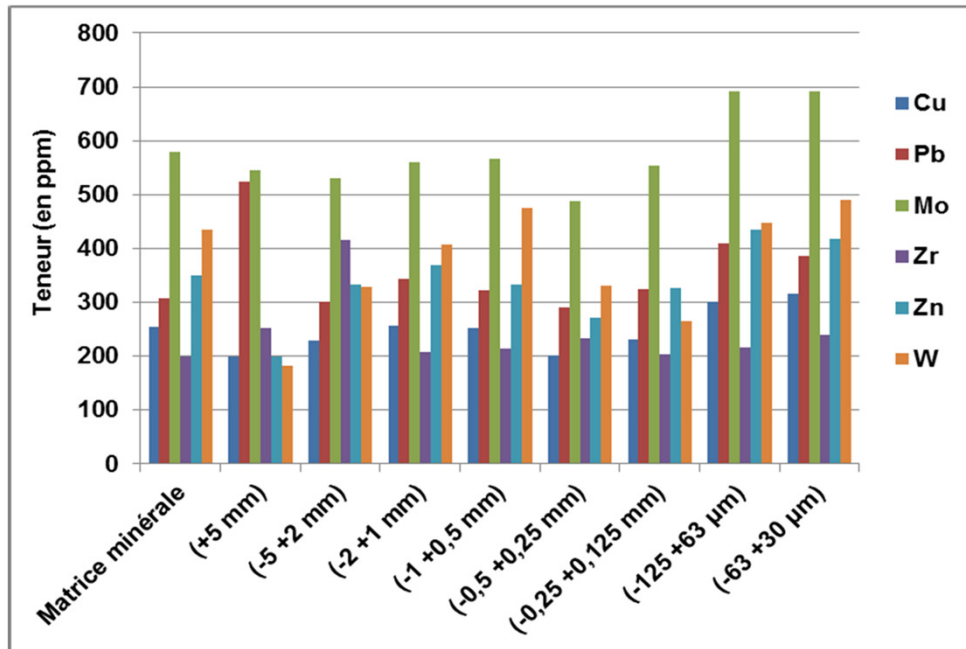


Compositions chimiques en oxydes majeurs (CaO, SiO₂, Fe₂O₃) de la matrice minérale du laitier de Dorian et des diverses fractions granulométriques (obtenues par tamisage) déterminées par fluorescence de rayons X.



Compositions chimiques en oxydes majeurs (Al₂O₃, MnO, MgO) de la matrice minérale du laitier de Dorian et des diverses fractions granulométriques (obtenues par tamisage) déterminées par fluorescence de rayons X.

CARACTÉRISATION CHIMIQUE DES DIVERSES FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES

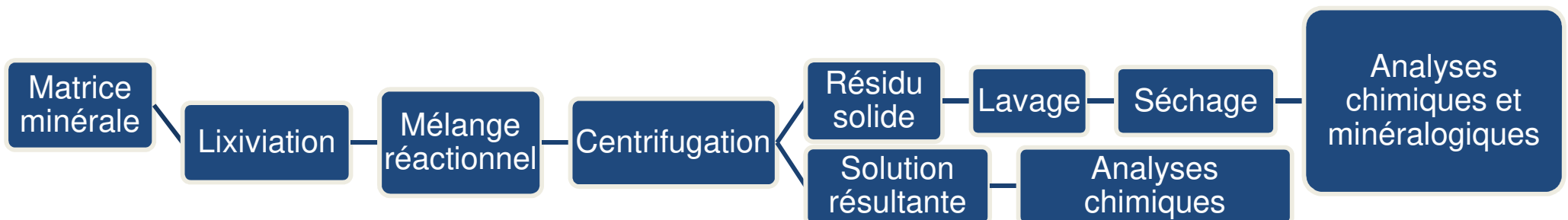


Compositions chimiques en éléments traces métalliques (Cu, Pb, Mo, Zr, Zn et W) de la matrice minérale du laitier de Dorian et des diverses fractions granulométriques (obtenues par tamisage) déterminées par spectrométrie d'émission optique à source plasma.

Compositions chimiques en éléments traces métalliques (Ni, Cr et Ti) de la matrice minérale du laitier de Dorian et des diverses fractions granulométriques (obtenues par tamisage) déterminées par spectrométrie d'émission optique à source plasma (Ni, Ti) et fluorescence de rayons X (Cr).

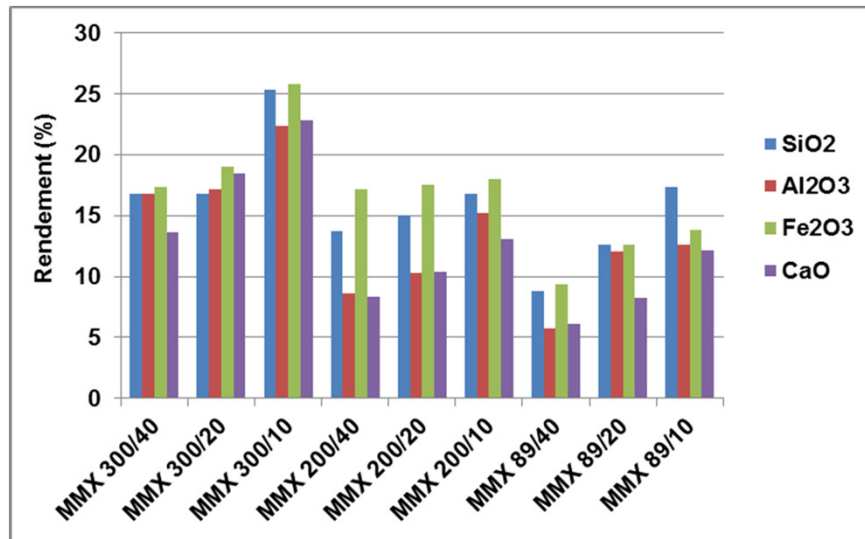
MÉTHODOLOGIE LIXIVIATION ALCALINE

- Les oxydes métalliques non ferreux à base de métaux stratégiques (Mo, Ni, Zn, Pb, Cr, W) ont rarement fait l'objet de traitements spécifiques.
- Dans le cas d'une volonté de préservation de la matrice minérale en vue d'une valorisation de cette dernière, le milieu acide est à proscrire (lixiviation importante de chaux, surconsommation de réactifs, *etc.*).
- Un intérêt décisif de développement de procédé hydrométallurgique par voie basique appliqué aux laitiers sidérurgiques "inox" serait de ne pas ou peu solubiliser le fer et de le rendre ainsi aisément éliminable du milieu réactionnel par simple séparation solide/liquide.

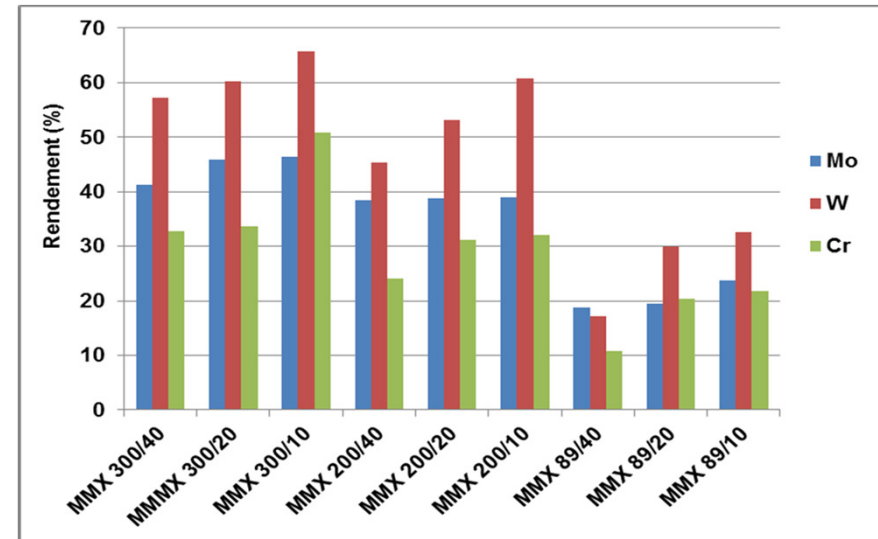
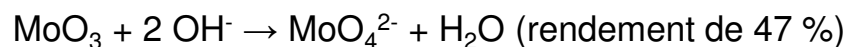
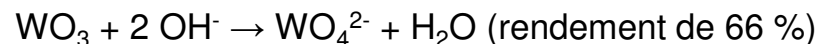
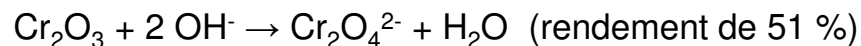
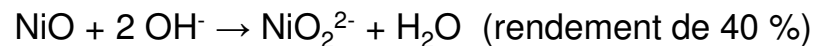
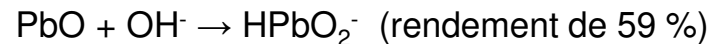
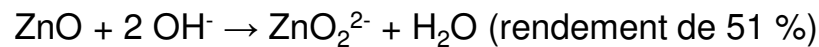


Méthodologie appliquée pour la lixiviation sodique à température ambiante de la matrice minérale du laitier de Dorian.

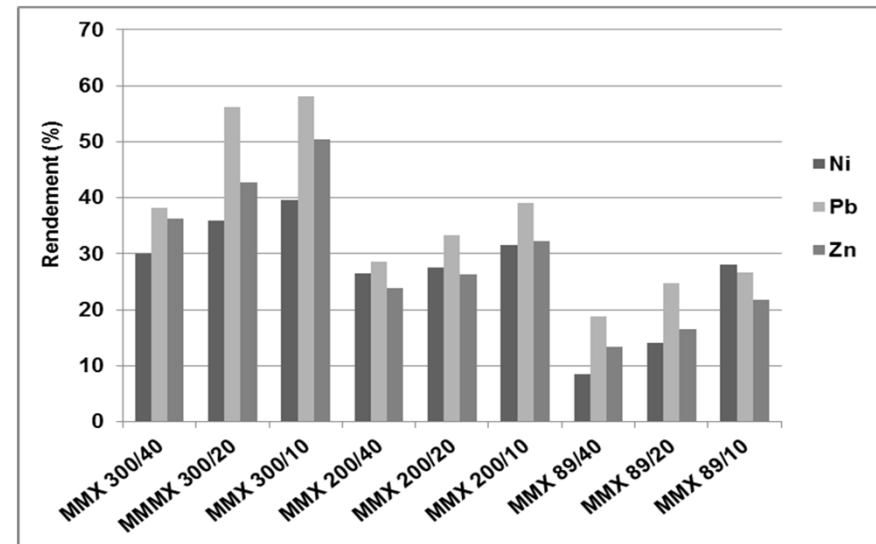
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AGENT LIXIVIAN ET DU RAPPORT S/L



Évolution des rendements de solubilisation de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ et CaO pour diverses concentrations en agent lixiviant et divers rapports S/L (analyses par fluorescence de rayons X).



Évolution des rendements de solubilisation des métaux lourds pour diverses concentrations en agent lixiviant et divers rapports solide/liquide (analyses par spectrométrie d'émission optique à source plasma, Cr : analyses par fluorescence de rayons X).



CONCLUSIONS

- Confirmation de l'applicabilité du traitement hydrométallurgique aux laitiers sidérurgiques "inox" au travers de l'étude de l'influence que peuvent avoir certains paramètres sur le processus de solubilisation des métaux et/ou oxydes métalliques.
- Préservation de la matrice minérale (silice SiO_2 et calcite CaCO_3 relativement peu lixiviées).
- Intérêt de développement de procédé hydrométallurgique par voie sodique: solubilisation moindre du Fe, ce qui le rend aisément éliminable du milieu réactionnel par simple séparation solide/liquide à l'issue de l'étape de lixiviation alcaline.
- Régénération de la solution lixiviante possible par simple addition de chaux au lixiviat permettant la précipitation simultanée des silicates et/ou carbonates susceptibles d'avoir été lixiviés.
- Rendements de solubilisation des éléments traces métalliques probants.

L'implantation (à l'échelle industrielle) en milieu alcalin d'un procédé hydrométallurgique de rupture de traitement et, de valorisation de laitiers "inox" n'a, à notre connaissance à ce jour, toujours pas connu de sanction pérenne et définitive, serait par conséquent nouvelle et unique et peut faire l'objet d'adaptations tout à fait novatrices.

"HYDROMETALLURGY AND PHYTOMANAGEMENT APPROACHES FOR STEEL SLAG MANAGEMENT" (HYPASS)

Résumé

Les quantités de laitiers sidérurgiques produites et les stocks disponibles sont considérables. La gestion de ces coproduits nécessite de trouver une solution quant à leur devenir qui soit satisfaisante tant d'un point de vue environnemental qu'économique. La recherche vise à proposer une solution intégrée, durable et économiquement rationnelle répondant à l'ensemble de cette problématique.

Elle inclut le développement de procédés physiques et hydrométallurgiques de récupération des métaux et oxydes métalliques par voie basique et l'évaluation des méthodologies de phytostabilisation, déjà expérimentées sur les laitiers sidérurgiques, pour les résidus secondaires issus de ces traitements. Le concept de solution intégrée reposera également sur le contrôle des impacts environnementaux et/ou l'étude de l'éco-compatibilité durable.

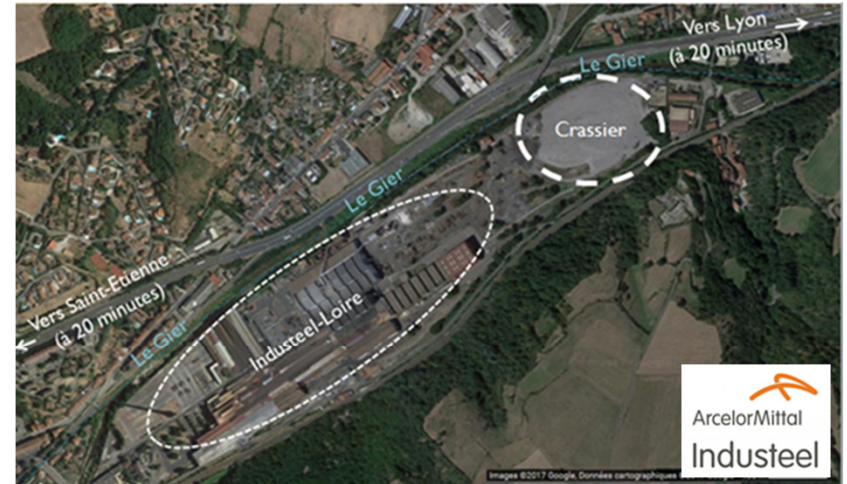
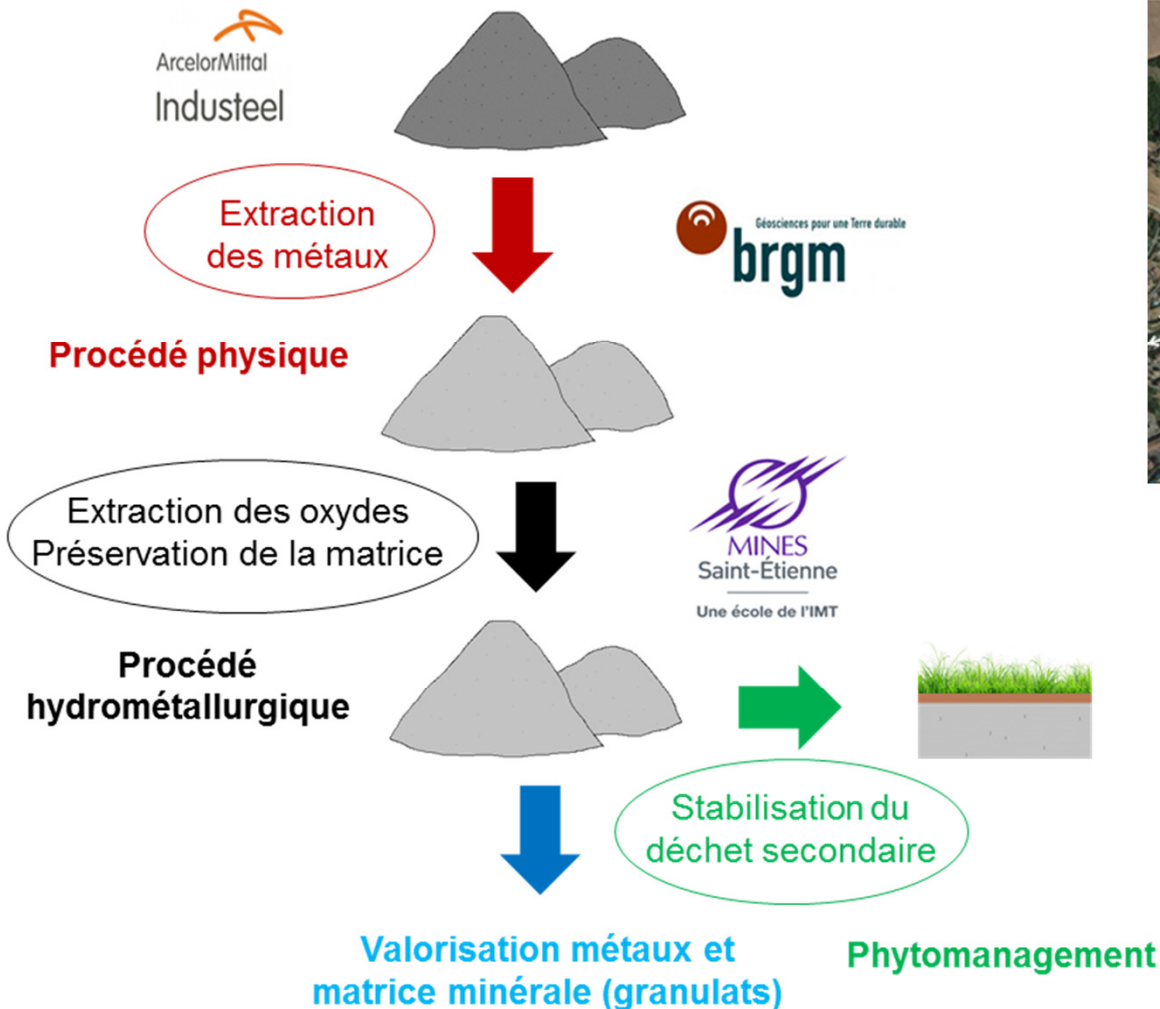
Par ailleurs, HYPASS envisage de répertorier et de cartographier les anciens crassiers, de réaliser des "Analyses de Cycle de Vie" (ACV) pour les différentes méthodes de valorisation et de construire un outil d'aide à la décision afin de faciliter l'identification des meilleures méthodes de traitement, tant d'un point de vue économique que purement environnemental.

Mots-clefs

Hydrométallurgie, phytomanagement, procédés unitaires, laitiers sidérurgiques, traitement, valorisation, développement durable, "Analyse de Cycle de Vie" (ACV), outil d'aide à la décision.

ENJEU GÉNÉRAL, VEROUS SCIENTIFIQUES ET TECHNOLOGIQUES

L'enjeu général est de valoriser des déchets sans en accroître la toxicité [aspect "Analyse de Cycle de Vie" (ACV)].



Verrous hydrométallurgiques : mise au point d'un procédé de lixiviation par voie basique, prédiction des propriétés des solides précipités.

Verrous en phytomanagement : végétalisation d'un substrat potentiellement phytotoxique, très basique, drainant, pauvre en éléments nutritifs et dépourvu de matière organique



Une école de l'IMT

Obrigado
pela vossa atenção



Merci de votre
attention

Vos questions ?

