

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 19200

⑤④ Procédé pour la valorisation d'une scorie métallurgique.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 21 C 5/36; B 22 D 7/00, 11/00.

②② Date de dépôt..... 2 octobre 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Belgique, 3 octobre 1980, n° 885.542.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 14 du 9-4-1982.

⑦① Déposant : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES — CENTRUM VOOR RESEARCH
IN DE METALLURGIE, association sans but lucratif — Vereniging zonder winstoogmerk,
résidant en Belgique.

⑦② Invention de : Jacques Piret.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Jean Lemoine,
12, bd de la Liberté, 59800 Lille.

La présente invention se rapporte à un procédé pour la valorisation de scories métallurgiques, et spécialement de scories métallurgiques obtenues lors de l'affinage de fonte hématite par voie pneumatique dans un convertisseur.

Les scories métallurgiques produites par l'affinage d'une fonte non phosphoreuse selon le procédé dans lequel on souffle de l'oxygène industriellement pur dans le convertisseur, ne trouvent, actuellement, que des débouchés limités.

Ces débouchés sont essentiellement, soit l'agriculture, où à cause de sa teneur importante en CaO , cette scorie est utilisée en faible quantité pour amender la terre, soit l'introduction dans la charge des hauts fourneaux, comme fondant et porteur de fer, mais en quantité limitée, à cause de la présence d'impuretés gênantes (phosphore, alcalis) contenues dans ces scories. On utilise également ces scories pour la construction des routes, mais des difficultés surviennent quand la teneur en chaux de ces scories est trop élevée (gonflement). Le surplus important de scorie non utilisée est en général mis en terril, solution qui présente, entre autres inconvénients, celui de nécessiter des dépenses en pure perte, puisque le matériau est considéré comme irrécupérable.

Dans le but de valoriser ces scories, le demandeur a déjà préconisé d'ajouter à la scorie liquide des

porteurs d'alumine et de silice (cendres volantes de centrales thermiques, éventuellement du laitier de haut fourneau, de préférence liquide). Ces additions ont pour effet de transformer la scorie liquide en liant métallurgique. On

5 ajoute encore un réducteur suffisamment énergique pour réduire la majeure partie du FeO et du MnO à l'état métallique et au cours de cette réduction, on insuffle de l'oxygène dans l'atmosphère gazeuse se dégageant de la scorie.

La présente invention a également pour objet

10 de valoriser les scories métallurgiques susmentionnées, mais dans un autre but, à savoir de préparer au moyen de ces scories un produit avantageusement broyé pouvant être utilisé comme poudre de coulée continue ou entrer avec intérêt dans la composition de poudre de couverture pour

15 lingotière de coulée continue. Une telle poudre est automatiquement du type profond.

Le procédé, objet de la présente invention, est essentiellement caractérisé en ce que de la scorie métallurgique produite lors d'une opération d'affinage

20 pneumatique de fonte dans un convertisseur est mélangée sous forme préféremment liquide avec :

a. des cendres volantes en provenance de centrales thermiques au charbon, du schiste éventuellement de houille, des produits ou déchets silico-alumineux, du laitier de haut

25 fourneau préféremment liquide, isolément ou en mélange.

b. de la silice pure ou du sable faiblement alumineux, c'est-à-dire vérifiant la relation $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} \leq 0,17$, les proportions entre les deux constituants repris sous a. et b. étant telles que la teneur totale en silice soit inférieure à 70 % et de
5 préférence supérieure à 30 %, de préférence encore supérieure à 40 %,

en ce que le mélange ainsi constitué est tout d'abord soumis à une opération de chauffage avantageusement au moyen d'un brûleur approprié, de manière à maintenir le mélange à l'état liquide,
10 puis à une opération de réduction sous arc électrique avec apport d'éléments porteurs de carbone, le mélange étant après réduction, refroidi de préférence par coulée dans un liquide tel que de l'eau, tandis que l'on peut recueillir par décantation les sous-produits métalliques, par exemple sous forme de fonte
15 ferro-manganitique, etc...

Suivant l'invention, l'opération de chauffage peut être effectuée sous apport de fondants, tels que par exemple du spath-fluor, des alcalis, du Li_2O , du B_2O_3 , isolément ou en mélange, ce qui a pour effet d'une part, d'accélérer la fusion et
20 d'autre part de fournir un produit directement utilisable en coulée continue. Les éléments réducteurs porteurs de carbone peuvent être solides, liquides ou gazeux, pulvérulents, isolément ou en mélange. Ces fondants peuvent également être ajoutés à la fin de l'opération de réduction. Eventuellement, les deux modes
25 d'ajouts peuvent être utilisés.

Après solidification du mélange réduit, refroidi, celui-ci est finement broyé et présentant une composant avantageuse pour l'utilisation envisagée, peut être employé sans
autre manipulation comme poudre de couverture pour lingotière
30 de coulée continue.

Il a d'autre part été trouvé également avantageux de mélanger la dite poudre avant utilisation, avec des composés sensibles à la pyrolyse, avec dégagement gazeux, tel que du CaCO_3 ou carbonés tel que du graphite.

L'exemple ci-après permettra de mieux comprendre le processus de préparation de la poudre susmentionnée.

On dispose d'une scorie LD comportant :

5 41,6 % CaO
 15,3 % SiO₂
 5,3 % MgO
 21 % Fe total, sous forme oxydée, dans sa quasi totalité, le solde étant constitué de divers composants.

Sur le diagramme ternaire Al₂O₃ - SiO₂ - (CaO + MgO),
 10 une telle scorie contient :

- en (CaO + MgO) : $\frac{41,6 + 5,3}{41,6 + 15,3 + 5,3} = 75,4 \%$
 - en SiO₂ : $\frac{15,3}{41,6 + 15,3 + 5,3} = 24,6 \%$

Elle est représentée par le point 1 (appelé LD idéal) sur le dit diagramme ternaire. Une tonne de cette scorie
 15 contient donc 469 kg de (CaO + MgO) et 153 kg de SiO₂.

On dispose également de cendres volantes comportant :

 47 % de SiO₂
 32 % de Al₂O₃
 3 % de CaO,
 20 le solde étant constitué de divers composants.

Rapportées au diagramme ternaire Al₂O₃ - SiO₂ - (CaO + MgO), les teneurs en ces trois constituants sont respectivement :

 57,4 % de SiO₂
 39 % de Al₂O₃
 25 3,6 % de CaO.

De telles cendres sont ainsi représentées sur le diagramme par le point 2 (appelé cendres volantes idéales).

D'autre part, on sait expérimentalement qu'une poudre de couverture de bonne qualité ne doit normalement pas dépasser une teneur en alumine de 10 %. Dans le présent exemple, le
 30 rapport CaO/SiO₂ est de l'ordre de 0,8; pour des poudres de bonne qualité, ce rapport peut varier dans des proportions relative-

ment larges. Compte tenu de ce que l'ajout de sable va contribuer à diminuer la teneur en alumine du mélange primaire, on peut estimer que la teneur en alumine de ce mélange primaire (scorie LD + cendres volantes) soit de l'ordre de 12 %, ce qui permet de déterminer le point A sur la droite 1 - 2, représentatif du mélange à réaliser.

Les quantités de CV_{idéales} et LD_{idéale} à mettre en oeuvre pour réaliser ce mélange sont déterminées de façon connue par la règle des segments mesurés sur le diagramme.

10 Dans le cas présent, on aura donc :

$$\frac{CV_{idéales}}{LD_{idéale}} = \frac{\overline{1.A}}{\overline{A.2}} = \frac{23,5}{53,5} = 0,439 \text{ ou } \frac{43,9}{100}$$

soit donc 43,9 kg de CV_{idéales} pour 100 kg de LD_{idéale}, ce qui

correspond à $\frac{43,9}{0,82} = 53,6$ kg de CV_{réelles} et $\frac{100}{0,622}$ kg de

$$15 LD_{réelles} = 161 \text{ kg.}$$

Si l'on envisage maintenant d'ajouter de la silice (SiO₂ pur) au mélange primaire représenté par le point A, on cherche à obtenir un mélange final contenant 10 % d'alumine, ce qui, sur la droite reliant le point A au point 3 (correspondant à 100 % 20SiO₂), nous amène au point 4.

Les proportions relatives du mélange primaire et de silice sont données par la règle des segments, à savoir :

$$\frac{\text{mélange A}}{SiO_2} = \frac{\overline{4.3}}{\overline{A.4}} = \frac{58}{13,8} = \frac{420}{100}$$

25 Il s'ensuit que, reprenant les données du début, on aura pour 1 tonne de scorie LD réelle $1000 \cdot \frac{53,6}{161} \cdot 0,82 = 273$ kg de cendres volantes idéales, ce qui correspond à 895 kg de mélange A idéal, à mélanger avec $\frac{895 \times 100}{420} = 213$ kg de silice.

Les matières introduites pour constituer le mélange 30 final réel représenté en A seront donc :

1000 kg de scorie LD:

333 kg de cendres volantes = $\frac{273}{0,82}$

213 kg de silice,

soit 1545 kg hors desquels il faut décompter 309 kg de produits
5 métalliques (fonte -ferro-manganèse...) décantés au cours de la
formation du mélange fondu, ce qui donne en fin de compte 1236 kg
de mélange réel obtenu.

Ce mélange, après trempe à l'eau, est broyé à moins
de 50 μ , et l'on y ajoute du CaCO_3 et du graphite dans les pro-
10 portions ci-après :

62,8 kg de mélange broyé

28 kg de CaCO_3

9,2 kg de graphite, ces deux derniers consti-
tuants étant également broyés à moins de 50 μ , le tout corres-
15 pondant à 100 kg de poudre de couverture, directement utilisable
comme telle.

Il n'est pas inutile de remarquer que grâce aux
cendres volantes, la poudre contient naturellement 0,16 % de
 Na_2O et 0,5 % de K_2O . Une quantité supplémentaire d'alcalis et
20 éventuellement de CaF_2 , de Li_2O de B_2O_3 peut être ajoutée à la
phase fondue ou après refroidissement (dans ce dernier cas, après
broyage correspondant à moins de 50 μ), pour obtenir finalement
une teneur finale de 1,6 % en Na_2O ; 0,3 % en K_2O et 3,6 % en F^- ,
à quoi répond une poudre de couverture considérée comme de qualité
25 pour la coulée continue de l'acier.

Le présent procédé peut être appliqué quel que soit
le type de convertisseur utilisé pour la production de la scorie,
c'est-à-dire aussi bien les convertisseurs à fond plein que les
convertisseurs à soufflage par le fond.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la valorisation d'une scorie métallurgique, c a r a c t é r i s é en ce que de la scorie métallurgique produite lors d'une opération d'affinage pneumatique de fonte dans un convertisseur est mélangée sous forme préféremment liquide avec :
- a. des cendres volantes en provenance de centrales thermiques au charbon, du schiste éventuellement de houille, des produits ou déchets silico-alumineux, du laitier de haut fourneau, préféremment liquide, isolément ou en mélange,
 - b. de la silice pure ou du sable faiblement alumineux, c'est-à-dire vérifiant la relation $\frac{Al_2O_3}{SiO_2} \leq 0,17$, les proportions entre les deux constituants repris sous a. et b. étant telles que la teneur totale en silice soit inférieure à 70 % et de préférence supérieure à 30 %, de préférence encore supérieure à 40 %, en ce que le mélange ainsi constitué est tout d'abord soumis à une opération de chauffage avantageusement au moyen d'un brûleur approprié, de manière à maintenir le mélange à l'état liquide, puis à une opération de réduction sous arc électrique avec apport d'éléments porteurs de carbone, le mélange étant après réduction, refroidi de préférence par coulée dans un liquide tel que de l'eau, tandis que l'on peut recueillir par décantation les sous-produits métalliques, par exemple sous forme de fonte ferromanganitique, etc...

2. Procédé suivant la revendication 1, c a r a c t é r i s é en ce que l'opération de chauffage est effectuée sous apport de fondants, tels que par exemple

du spath-fluor, des alcalis, du Li_2O , du B_2O_3 , isolément ou en mélange.

3. Procédé suivant les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'au cours et de préférence en fin d'opération de réduction, on ajoute des fondants, tels que par exemple du spath-fluor, des alcalis, du Li_2O , du B_2O_3 , isolément ou en mélange.

4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'après refroidissement, ledit mélange est broyé en une poudre, de préférence à moins de 50μ .

5. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on mélange ladite poudre avant utilisation, avec des composés sensibles à la pyrolyse, avec dégagement gazeux tel que du CaCO_3 ou carbonés, tel que du graphite.

1/1

