

LAITIERS

sidérurgiques

N°112

Octobre 2020



page 10

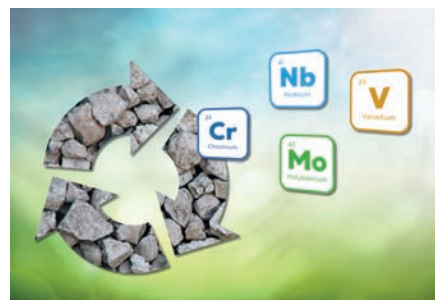
EN MARCHE
VERS UNE FILIÈRE
Zéro déchet

page 6

Actualaitiers

page 26

Des laitiers
aux ressources multiples



page 32

Que sont devenus
les laitiers en 2018 ?

CTPL

CENTRE TECHNIQUE
ET DE PROMOTION
DES LAITIERS SIDERURGIQUES

est



Laitiers sidérurgiques ou laitiers stratégiques ?

La rédaction de l'éditorial de la revue est un exercice auquel je me sou mets, habituellement, deux fois par an et ce depuis plus de 20 ans... C'est toutefois la première fois que cette rédaction a lieu pendant une période aussi incertaine, tant au plan sanitaire qu'économique. Je pense, en effet, que même si la gravité de la Covid-19 n'est pas de même ampleur que la grippe espagnole au début du siècle passé, les moyens de médiatisation actuels lui ont donné une résonnance comparable dans le monde entier et si le confinement général n'est, pour l'instant, qu'un souvenir, notre mode de vie actuel ne pourra rester ce qu'il a été jusqu'à ce début d'année.

En effet, cette pandémie a engendré des questionnements nouveaux quant à nos modes de vie et notre relation avec la planète. La nécessité, à terme, de remettre en question nos façons de consommer est devenue incontournable. La prise en compte des impacts environnementaux consécutifs à ces choix, déjà bien présente dans nos vies quotidiennes, s'affiche maintenant clairement en tête de nos priorités actuelles.

A ce titre, les deux articles du présent numéro de notre revue sont bien représentatifs de cette évolution. En effet si, jusqu'à présent, les articles ont été largement consacrés au passage progressif des laitiers sidérurgiques « déchets » stockés en crassiers, vers les laitiers sidérurgiques « matières premières de qualité » (granulats, liants hydrauliques, amendements agricoles, etc.) économisant de précieuses ressources naturelles, les projets Chromic et Hypass, en traitant de la récupération des métaux qu'ils contiennent - tout en conservant

les filières de d'utilisation des matières inertes résiduelles - témoignent de la recherche actuelle d'optimisation de la valorisation des laitiers. Nous réalisons maintenant qu'ils pourraient contribuer, dans le futur, à notre indépendance en métaux dont les gisements échappent de plus en plus à notre contrôle et constituent de ce fait un enjeu stratégique.

Cette approche est particulièrement intéressante puisque l'un des principaux freins à la valorisation de certains laitiers d'aciérie comme ressource minérale alternative est leur teneur intrinsèque en ces métaux potentiellement « stratégiques ».

Il n'en demeure pas moins qu'il s'agira là d'un exercice d'arbitrage économique et politique excessivement délicat entre trois paramètres :

- le coût énergétique des traitements nécessaires (grillage et broyage),
- l'économie du marché mondial des métaux considérés,
- le rendement d'extraction des métaux, donc la finesse des matières inertes résiduelles et la réduction de leurs champs d'usage.

Si la récupération des métaux mentionnés devient réellement un enjeu stratégique pour notre économie, les instances concernées devront procéder à des arbitrages difficiles pour assurer une production énergétique la plus économique possible, la levée des freins culturels à l'usage des laitiers en tant que matériaux alternatifs et tout cela dans le respect d'une politique environnementale de plus en plus exigeante.

Jacques Reynard
Président du CTPL



page **10** En marche vers une filière « **zéro déchet** »

Le recyclage des coproduits industriels contenant des métaux lourds est devenu une préoccupation majeure en raison notamment de l'intérêt économique croissant lié à la valorisation des métaux.

L'objectif du projet HYPASS, démarré en 2018, est de développer une démarche technologique innovante permettant simultanément la récupération des métaux d'intérêt stratégique contenus dans la matrice minérale des laitiers, et une gestion plus écologique des anciens « crassiers » sidérurgiques. Le but ultime du projet est de développer, en aval de la production des laitiers, une procédure de gestion « zéro déchet » se voulant autant que possible viable et acceptable tant d'un point de vue économique qu'environnemental.

Cet article fait le point sur le projet, son avancement et ses premières conclusions, très prometteuses.

N. KANA - A. SERON - F. PEREIRA - N. MENAD - S. HO-VAN - J.P. BARON

Des laitiers aux ressources multiples



Le chrome, le vanadium, le molybdène et le niobium sont des métaux stratégiques pour les industries européennes qui sont trop souvent dépendantes de sources d'approvisionnement hors d'Europe.

Alors que les laitiers sidérurgiques renferment ce type de substances, leurs filières de valorisation actuelles ne prévoient pas leur récupération... et c'est bien dommage !

Financé par la Commission Européenne, le projet CHROMIC vise à étudier des procédés innovants pour récupérer ces métaux contenus dans les laitiers sidérurgiques, tout en développant une filière de valorisation pour la matrice résiduelle.

Cette matrice représentant généralement plus de 90% du matériau initial, il est indispensable de mettre en place des procédés permettant sa valorisation dans un contexte d'économie circulaire durable.

K. BRU - N. MENAD

Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM)

Que sont devenus les laitiers en 2018 ?

Comme chaque année et pour la quatorzième année, le Centre Technique et de Promotion des Laitiers sidérurgiques (CTPL) a lancé en 2019 l'enquête nationale relative aux flux de laitiers sidérurgiques produits sur le territoire national en 2018. Cette enquête vise également à recueillir les données relatives à leurs principales filières d'utilisation par différents secteurs industriels.

Pascal LECONTE - CTPL

LAITIERS SIDÉRURGIQUES

74^{ème} année

Revue éditée et diffusée gratuitement par le CTPL

Directeur de la publication

Jérémy DOMAS,
Délégué Général

Rédacteur en chef

Shahinaz SAYAGH,
Directrice

Rédaction

CTPL
Site ArcelorMittal de Fos
Aile 2 - Bureau 130
13776 Fos-sur-Mer cedex

Siège social du CTPL

6, rue André Campra
Immeuble Le Cézanne
93212 La Plaine
Saint-Denis cedex
www.ctpl.info

Conception - Réalisation

BC Consultants :
01 30 74 09 00

Les articles publiés
n'engagent que la
responsabilité de leurs
auteurs.

Crédit photos : Adobe
Stock, CTPL,

N° ISSN 1166 - 3138

Dépôt légal :

2^{ème} semestre 2020

Fonctionnement du CTPL

Réunions du CA et de l'AG du CTPL

Compte tenu des conditions sanitaires en vigueur au cours du second trimestre, les dernières réunions du Conseil d'Administration (CA) et de l'Assemblée Générale (AG) du CTPL se sont déroulées par correspondance. Le CA a eu lieu le mercredi 15 avril 2020, et la tenue virtuelle de l'AG a été considérée le vendredi 29 mai 2020.

L'occasion de faire un point d'avancement avec nos Administrateurs et d'informer l'ensemble de nos Adhérents sur les actions techniques, réglementaires et normatives réalisées au cours de l'année 2019, et de leur proposer les principaux axes de travail et pistes de réflexion, ainsi que les aspects budgétaires envisagés pour l'exercice 2020.

La prochaine réunion du Conseil d'Administration se tiendra au mois de décembre 2020.



Nomination de la nouvelle Directrice Technique du CTPL : Shahinaz SAYAGH

Le Centre Technique et de Promotion des Laitiers sidérurgiques vient de nommer Shahinaz Sayagh au poste de Directrice Technique. Elle succède ainsi à Pascal Leconte, qui avait quitté ses fonctions en octobre 2019.

Shahinaz SAYAGH est Ingénieure diplômée de la faculté de Tlemcen (Algérie) en « Génie Civil option voies et ouvrages d'art ». Elle est titulaire d'un DEA de l'Ecole Centrale de Paris en « Mécanique des sols » et d'un Doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées en « Structures et Matériaux ». Ses travaux de recherches ont été effectués au sein de la Division développement durable du LCPC (actuel IFSTTAR) à Nantes entre 2004 et 2007.

Elle a tout d'abord été attachée d'enseignements et de recherches à l'Ecole Centrale de Nantes entre 2007 et 2008. Puis, elle a occupé le poste de chef de projet au CTMNC entre 2008 et 2020, où elle était en charge des affaires réglementaires et normatives dans le domaine de l'environnement, de la santé et de la mise sur le marché des produits de construction en pierre naturelle.

Elle a intégré le CTPL le 20 avril dernier. Elle est basée au siège de Saint-Denis, dans les locaux d'Arcelor-Mittal France. Nous lui souhaitons pleine réussite dans ses nouvelles fonctions et la réalisation de ses missions pour accompagner et apporter le support nécessaire à nos Adhérents.

International

Conseil d'Administration d'EUROSLAG

Au cours des 12 derniers mois, plusieurs réunions du Conseil d'Administration d'EUROSLAG se sont tenues : le mardi 1^{er} octobre 2019, le mercredi 27 novembre 2019 au siège du FEHS de Duisburg, puis par correspondance compte tenu des conditions sanitaires le jeudi 26 mars 2020.

L'objectif était de réunir les Administrateurs et experts pertinents afin d'échanger sur les principes de base d'une réorganisation technique, administrative et financière pour optimiser les actions d'EUROSLAG. Cela

a conduit à l'élaboration d'une proposition avancée qui a été présentée et discutée avec l'ensemble des Membres de l'association.

M. Jérémie DOMAS y a participé afin de faire valoir l'expérience du CTPL et l'approche que la France soutiendrait lors de ces travaux.

Réunion de l'Assemblée Générale d'EUROSLAG

Une réunion de l'ensemble des Adhérents de l'Association européenne des producteurs et opérateurs de laitiers sidérurgiques, EUROSLAG, s'est tenue le jeudi 28 novembre 2019 au FEHS à Duisburg. L'occasion pour le CTPL de faire le point avec l'ensemble des acteurs européens de la profession des laitiers

sur les problématiques normatives et réglementaires, mais aussi d'échanger sur les actions techniques en cours au sein des Etats Membres de l'UE.

Réunion des Groupes de Travail d'EUROSLAG

Compte tenu des conditions économiques et sanitaires du moment, la réunion des experts et des groupes de travail d'EUROSLAG s'est tenue le mercredi 1^{er} juillet 2020 par visioconférence. Celle-ci a permis de faire un point sur la situation de la sidérurgie en Europe au sortir du pic de la crise de la Covid-19, et des conséquences pour les différentes filières de gestion des laitiers.

Conférence EUROSLAG

La 10^{ème} conférence européenne sur les laitiers, organisée par EUROSLAG, s'est tenue en Grèce à Thessalonique du 9 au 11 octobre 2019. Elle a été organisée en partenariat avec le Centre de recherches universitaires Aristote de Thessalonique et l'entreprise AEIFOROS, spécialisée dans la valorisation des co-produits industriels.

A cette occasion, le CTPL a présenté une publication et un poster pour promouvoir les actions menées en France par la profession au cours de ces dernières années.

Le prochain rendez-vous à noter dès à présent sur vos agendas, se tiendra à Cologne en Allemagne du 5 au 8 octobre 2021. L'occasion de venir partager vos expériences, et de rencontrer la communauté des experts internationaux impliqués dans la gestion et la valorisation des laitiers sidérurgiques. Pour plus d'informations : www.euroslag.com.

REACH Ferrous Slag Consortium

La prochaine réunion du Consortium relatif à l'enregistrement des laitiers conformément à la réglementation REACH se tiendra le jeudi 29 octobre 2020. Compte tenu des conditions économiques et sanitaires en vigueur en Europe actuellement, cette réunion se tiendra par visio-conférence.

L'occasion de faire le point sur les évolutions d'une réglementation toujours aussi active, et sur la révision du dossier d'enregistrement des laitiers, compte tenu des échanges réguliers avec l'Agence Européenne pour les substances Chimiques (ECHA).



Poster du CTPL présenté lors de la conférence EUROSLAG 2019. A découvrir en page 9

Réglementation nationale et européenne

Application du Règlement européen sur les fertilisants

La Commission Européenne a finalisé la publication au JOUE le 25 juin 2019 du règlement européen n°2019/1009 couvrant l'usage de tous les fertilisants, y.c. les amendements minéraux basiques pour lesquels les laitiers de convertisseur sont utilisés. Il s'appliquera à compter du 16 juillet 2022, date à laquelle il remplacera définitivement l'ancien Règlement (CE) 2003/2003. Pendant cette période de transition, les deux Règlements coexistent.

Au niveau national, le Ministère de l'Agriculture (MAAF) et la DGCCRF réfléchissent actuellement à la rédaction d'un décret, dit « socle commun », qui permettrait de mettre à jour la réglementation actuelle sur les fertilisants, en intégrant les premières dispositions du règlement européen. Ce texte apporterait également une mise à jour sur les modalités de demandes d'AMM (arrêté ministériel dédié), et sur la SSD

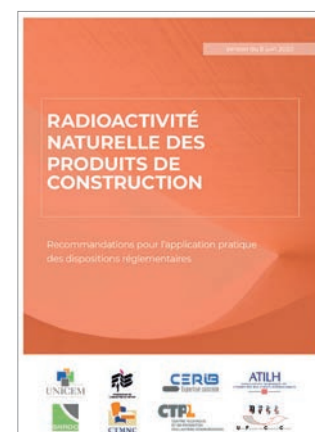
des matières qui peuvent servir à la fabrication des fertilisants (arrêté ministériel dédié). Il viserait également à une meilleure articulation avec les normes d'application obligatoires en vigueur actuellement.

Le CTPL suit avec attention la mise en place et l'actualisation de cette réglementation qui devrait être proposée d'ici la fin de l'année, compte tenu des filières historiques en place dans le milieu agricole pour les laitiers sidérurgiques.

Application de la Directive EURATOM

La Directive 2013/59/EURATOM du 5 décembre 2013 fixe les normes de base en matière de protection sanitaire contre les dangers résultant de l'exposition aux rayonnements ionisants. Publiée au JO le 17 janvier 2014, les Etats Membres doivent transposer cette directive en droit national au plus tard le 6 février 2018.

En France, la transposition de cette Directive, en particulier via l'arrêté du 3 juillet 2019 relatif aux caractérisations radiologiques de matériaux, matières, produits, résidus ou déchets susceptibles de contenir des substances radioactives d'origine naturelle», impose que les produits de construction soient caractérisés à compter du 1^{er} juillet 2020. Un guide d'aide aux professionnels du bâtiment a ainsi été rédigé en juin 2020 : « Radioactivité naturelle des produits de construction - Recommandations pour l'application pratique des dispositions réglementaires ».



Pour les laitiers sidérurgiques, cette problématique ne concerne que les laitiers de haut-fourneau, fabriqués à partir de minerai de fer et de charbon. Les laitiers d'aciérie, eux, ne concentrent pas les radioéléments d'origine naturelle. Les concentrations d'activité connues pour les laitiers restent par ailleurs tout à fait acceptables pour leurs utilisations réglementaires en construction.

Guide méthodologique sur la construction

Un groupe de travail dédié (GAMAC) vise à définir les conditions environnementales et sanitaires pour l'usage de matériaux alternatifs pour certains usages en construction (Bâtiment et Génie civil), et à rédiger un guide opérationnel et prescriptif des conditions et limitations pour ces usages.

Plusieurs réunions sur le sujet se sont tenues en 2018 et au premier semestre 2019, afin de définir les scénarii d'exposition et les méthodes retenues pour quantifier les émissions et maîtriser l'impact environnemental et sanitaire de l'emploi des matériaux alternatifs en construction. Cependant, faute de pouvoir trouver un compromis sur une méthodologie globale simple et applicable à l'ensemble des situations rencontrées, le MTES et le CEREMA ont décidé en fin d'année 2019 de scinder le guide en deux cas : l'utilisation des matériaux en PST sous dallage ; l'utilisation des matériaux pour la fabrication de produits de construction.

Une première réunion du sous-groupe relatif à l'usage de matériaux alternatifs en PST sous bâtiment s'est tenue le 21 janvier 2020, afin de présenter les premières orientations pour ce guide. Un projet de guide a été ainsi distribué aux parties prenantes au cours du second trimestre, et une réunion d'échanges a été organisée le 3 juillet 2020. Compte tenu des premiers retours, une seconde version devrait être transmise et examinée d'ici la fin de l'année.

SRC - Schémas régionaux des carrières

Les régions françaises ont l'obligation de mettre en place d'ici 2020 leurs schémas des carrières incluant les ressources minérales secondaires (ou « alternatives »). A cette fin, les laitiers sidérurgiques sont intégrés dans le processus pour les régions concernées. La plupart des régions ont ainsi bien avancé en sollicitant les principales parties prenantes. Le CTPL participe à ces réunions et représente la profession, en particulier pour la région Auvergne Rhône-Alpes (AuRA), la région PACA, la région des Hauts-de-France, ainsi que dans la région du Grand Est.

Cependant, les conditions sanitaires liées à la Covid-19 ont bouleversé la finalisation de la plupart des SRC et on peut imaginer que l'échéance de 2020 ne sera pas tenue dans de nombreuses régions. D'ailleurs, aucune réunion n'a eu lieu en 2020.

Normalisation

BN TEC - D.T.U. 13.3 - Dallages industriels

Depuis la fin de l'année 2018, la révision du DTU 13.3 sur la réalisation des dallages industriels a été lancée. L'intégration de l'utilisation des matériaux alternatifs dans l'annexe A géotechnique, et en particulier des laitiers sidérurgiques pour ces travaux est une évolution logique et attendue.

Le DTU est parti en enquête publique au début de l'année, et une réunion de dépouillement doit être programmée d'ici la fin de l'année. Peut-être enfin une issue favorable à des pratiques figées et discriminatoires depuis trop longtemps.

CEN/TC154 - Granulats

Beaucoup de normes granulats sont bloquées pour des raisons de conformité au mandat et/ou au Règlement Produit de Construction (RPC). La norme d'attestation de conformité EN 16236 publiée fin 2018 n'est pas appliquée.

Son rôle est important car c'est elle qui définit la conformité pour les usages routes, bétons, mortier, voies ferrées.

Pour la normalisation côté français, il faut noter le sous groupe dédié à la révision de la NF P18-545. Cette norme doit être adaptée pour tenir compte de l'évolution des textes européens. La position est de ne pas créer de nouvelle classe qui ne serait pas auparavant définie dans une norme européenne. Elle touchera à son terme d'ici la fin de l'année.

CEN/TC396 - Terrassements

Au niveau des terrassements, les principales avancées portent sur la révision du GTR et sur les travaux du groupe européen TC396/WG7 dédié aux matériaux alternatifs en terrassement. Les travaux de révision du GTR ont bien avancé mais ont été inévitablement ralentis par la crise sanitaire.

Néanmoins, une dernière réunion du groupe de travail devait avoir lieu en octobre pour valider toutes les modifications proposées, afin de pouvoir envoyer à l'enquête cette nouvelle version. Peut-être une issue d'ici la fin de l'année 2021, pour un document fondamental pour la profession ... mais qui date de 1992 !

Communication

Journée Technique de l'AFOCO

Le CTPL a participé à la Journée Technique de l'AFOCO, qui s'est tenue le jeudi 26 septembre 2019 à l'Institut Mines Telecom Lille Douai, à Villeneuve d'Ascq. La thématique de cette journée était centrée sur l'idée suivante : « Créer de la valeur économique et environnementale ? Les Matériaux alternatifs bien sûr ! ».

L'occasion pour le CTPL de présenter les développements techniques en cours d'investigation pour leurs utilisations en enrochements. M. Pascal Leconte a ainsi fait une intervention portant sur : « Les laitiers sidérurgiques : des enrochements pour tous les usages ».

Expansion test of BOF slag Update of practical evaluation

Pascal Leconte - CTPL



10th European
Slag Conference

« Slag based products -
Best practices for
Circular Economy

8th - 11th October 2019
Thessaloniki, Greece

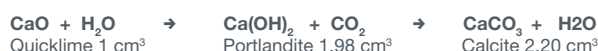
CONTEXT

The use of BOF slag in Civil Engineering has always been considered as an issue, due to swelling. The potential expansion of BOF slag is known for many years, and lab tests have been developed to estimate the risk.

If there is no problem for use in embankment, without any structure like road or building, it is not an option for an industrial floor where a swelling of few millimeters can generate damages. For example, 2 or 3 mm can be a big issue for a hospital where you have several doors, intern glass that can be broken if the floor begins to have expansion.

CHEMISTRY

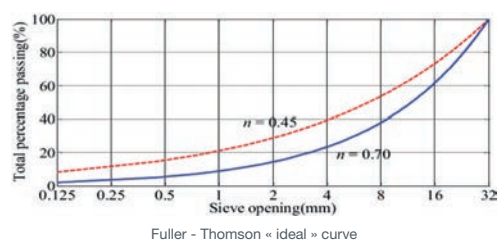
The specificity of BOF slag is the content of free lime (under quicklime form) that can react under certain conditions with water and carbonatation and lead to expansion. The main chemical reaction is the formation of Portlandite. This reaction is so strong that the particle of slag is split. Even if BOF slag has often excellent mechanical behaviour in term of Los Angeles and MicroDeval test, this weakness is not compatible with a lot of applications in civil engineering.



SPEED AND EFFICIENCY

To evaluate the risk, chemistry is not sufficient. The idea of researcher for several years was to accelerate the swelling reactions in order to give a clear answer about the volumetric stability. The principle is to put BOF slag in contact with water, to make reaction with free lime. The main issue is time, because the designers and contractors have not the possibility to wait the result for several weeks. It is not possible to copy the real field parameters. So it is necessary to have harsh conditions (temperature, pressure) to speed up the reactions.

Several possibilities exist for the test: the use of steam (the most frequent one), the pressure, the reaction time. Some of the tests consider that the use of Fuller curve instead of natural curve is a better solution. Moreover, the quantity of magnesium has also influence.



Fuller - Thomson « ideal » curve



Steam test EN 1744-1 Device

FROM LAB TO FIELD

The goal of the tests is to assess the compliance of the product to be used. Today, the different thresholds for road construction for steel slag are given in the table below.

There is no distinction between BOF slag and Electric Arc Furnace Slag. The figures below are related to the Steam Test with EN 1744-1. Today, there is no relationship between a lab result (E.g. 2 %) and the swelling on a real road.

Pavement		Wearing Courses	
Bituminous Materials EN 13043	Bound Mixtures - Unbound Mixtures EN 13242	Bituminous Materials EN 13043	Surface Dressing
3.5 %	5 %	3.5 %	6.5 %

CURRENT PRACTICE

Today, there are several methods of tests, divided in two main groups: the tests using water at the steam state and water at the liquid state. Among these methods, some of the procedures are coming from a standard, and others from private companies. For a better understanding, FR means France, US the USA, BE Belgium and NL Netherlands. The number is here to distinguish.

The table below gathers the state of art, but it is not exhaustive:

Test		Europe EN1744	FR1	FR2	FR3	US1 ASTM	US2	BE1 CRR	BE2	NL
Water	Liquid					Liquid		Liquid	Liquid	Liquid
	Steam	Steam	Steam	Steam	Mixt		Steam			
Temp °C		100	100	135		70	216	50	40	100
Press		ATM	ATM	2.5 bars		ATM	2.05 MPa	ATM	ATM	ATM
Sample	Natural		Natural			Corrected	Corrected	Corrected		Corrected
	Corrected									
	Recons. (Fuller)	Fuller		Fuller					GB	
Device		Specific	Autoclave	Autoclave	CBR / Autoclave	Mold	Autoclave	Immersion	Cellar	NC
Time of test		24 h/1 week	< 24 h	6h30		7 days	24 h	28 days		8 h
Result	High Mass	MM	MM	MM		MM	MM	MM	MM	M
Calcul formula		% volume				% volume	Mixt		% Mass	
Ref. test	Standard	•				•		•	•	•
	Company		•	•	•		•			

FR1 test method

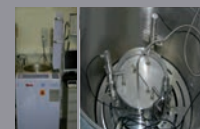


Before the test

Set up of the compacted sample

During the test

FR2 test method



Autoclave

Mold containing the sample

FR3 test method



UPCOMING VIEWS

The swelling phenomena is related to three parameters:

- Chemistry: CaO (quicklime), MgO rate with expansive reactions in contact with water.
- Kinetics: pressure, temperature. It is possible to increase the speed of testing.
- Steric hindrance: the compaction related to the Fuller curve may have influence on the behaviour.

At this time, no test is based on these three parameters considered together. We can see that the same material have similar results with two different way (E.g. FR1 vs. FR2).

The steam test provides longer testing if the MgO is above 5 % but in general a long period of test does not fit with the field requirement and the need of result for the designer and/or company.

A way of working could be:

- > The quicklime rate, and the MgO rate which are very important, should be determined by DRX.
- > A study of kinetics parameters: is it more relevant to work with water or with steam? In the case of steam, is the type of device important or not?
- > The Fuller curve lead to a "theoretical" material, which in fact does not exist. Some tests have proved that the range size of particles have an influence on the result. What could be the consequences of changing the curve?

En marche vers une filière « zéro déchet »



Le recyclage des coproduits industriels contenant des métaux lourds est devenu une préoccupation majeure en raison notamment de l'intérêt économique croissant lié à la valorisation des métaux.

L'objectif du projet HYPASS, démarré en 2018, est de développer une démarche technologique innovante permettant simultanément la récupération des métaux d'intérêt stratégique contenus dans la matrice minérale des laitiers, et une gestion plus écologique des anciens «crassiers» sidérurgiques. Le but ultime du projet est de développer, en aval de la production des laitiers, une procédure de gestion « zéro déchet » se voulant autant que possible viable et acceptable tant d'un point de vue économique qu'environnemental.

Cet article fait le point sur le projet, son avancement et ses premières conclusions, très prometteuses.

N. KANA¹ - A. SERON¹ - F. PEREIRA^{2,3} - N. MENAD¹ - S. HO-VAN^{2,3} - J.P. BARON⁴

¹ Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Direction Eau, Environnement et Écotechnologies (D3E) - Orléans.

² Association pour la Recherche et le développement des Méthodes et processus Industriels (ARMINES) - Paris.

³ Mines Saint-Étienne, Centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels » (SPIN), Département « Procédés pour l'Environnement et les Géo-ressources » (PEG) - Saint-Étienne.

⁴ Industeel ArcelorMittal France - Châteauneuf.

Introduction

Le terme générique de laitier sidérurgique englobe plusieurs matériaux aux caractéristiques physico-chimiques différentes. Il s'agit de matrices minérales artificielles produites en très grandes quantités (plusieurs millions de tonnes par an en France) simultanément à la fonte ou à l'acier (sous une forme liquide) à des températures proches de 1500 °C par l'industrie du fer et de l'acier : la sidérurgie.

Historiquement, les sidérurgistes se débarrassaient de ces matériaux en les faisant évacuer par wagons dans des zones de stockage où se formaient des crassiers. Cependant, la qualité intrinsèque de ces matériaux (et donc, de leurs valeurs marchandes) a permis l'émergence de filières de valorisation qui se sont organisées très tôt à partir de 1930. De nos jours, ces matériaux constituent autant de ressources alternatives pérennes et régulières soumises à des plans d'assurance qualité rigoureux, qui permettent de générer des produits haut-de-gamme conformes aux normes techniques en vigueur.

Initialement utilisés dans les domaines des techniques routières et de la construction pour les bâtiments et travaux publics (en tant que remblais, ballasts, etc.), les domaines d'application sont aujourd'hui divers et variés (Galkin et al., 1998), (Das et al., 2007), (Yi et al., 2012), (Yu-Ling et al., 2014). Ces matériaux sont ainsi largement utilisés dans les productions de ciments et de bétons depuis quelques décennies. Les laitiers sont également utilisés dans nombre de domaines à fortes valeurs ajoutées. Citons à titre d'exemples l'industrie du verre, de la céramique et de la terre cuite, la fabrication de laine minérale pour l'isolation, le décapage (par projection de laitiers) ou encore l'agriculture.

L'objectif du projet HYPASS démarré en 2018, financé par l'« Agence Nationale de la Recherche » (ANR) labellisé par le pôle de compétitivité Chimie et Environnement Auvergne-Rhône-Alpes AXELERA, est de développer une démarche technologique innovante permettant simultanément la récupération des métaux d'intérêt stratégique contenus dans la matrice minérale des laitiers, ainsi qu'une gestion se voulant plus écologique des anciens « crassiers » sidérurgiques. Dans cette optique, HYPASS s'intéresse à la problématique dans son ensemble au travers de la caractérisation des stocks existants de laitiers disponibles, du développement de nouvelles technologies d'extraction des ressources métalliques valorisables et finalement d'exploration de nouvelles méthodes de gestion des « crassiers » sidérurgiques historiques; le but ultime du projet étant de développer, en aval de la production des laitiers, une procédure de gestion « zéro déchet » se voulant autant que possible viable et acceptable tant d'un point de vue économique qu'environnemental.

Le cœur du projet est de développer, d'appliquer et d'évaluer deux voies très différentes mais complémentaires de valorisation :

- 1/ une approche basée sur des principes hydrométallurgiques en conditions alcalines, visant une récupération optimale des métaux d'intérêt stratégique contenus dans la matrice minérale des laitiers
- 2/ une approche de phytostabilisation en présence de symbioses mycorhiziennes de façon à stimuler la restauration écologique des « crassiers » sidérurgiques historiques.

Par ailleurs, HYPASS envisage 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.

La méthodologie HYPASS est mise en œuvre sur un crassier métallurgique situé à Châteauneuf (Loire), inscrit dans le réseau des « Sites Ateliers Français pour l'Innovation et la Recherche » (SAFIR).

Le Consortium du projet comprend un partenaire industriel (Industeel France ArcelorMittal) et deux partenaires académiques (ARMINES/SPIN et BRGM).

Bibliographie

Le recyclage des coproduits industriels contenant des métaux lourds (spéciation métal, oxyde et/ou hydroxyde) est devenue une préoccupation majeure en raison entre autres de l'intérêt économique croissant lié à la valorisation des métaux.

Actuellement en matière de traitement de matrices minérales riches en métaux, un certain nombre d'options techniques sont disponibles. La récupération de ces métaux, d'oxydes et/ou d'hydroxydes contenus au sein de la matrice minérale de ces matières a été et reste toujours, à l'heure actuelle, l'objet de nombreuses études. Les techniques mises en œuvre utilisent généralement les principes de l'hydrométallurgie et impliquent des opérations de séparation mécanique, magnétique, physico-chimique (flottation), de lixiviation, etc. dans des combinaisons diverses.

Il existe une grande variété de procédés hydrométallurgiques décrits dans la littérature selon la nature du métal à extraire, la composition de la gangue, ou encore le contexte d'extraction choisi en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (température, pression, pH, etc.). Notons que les procédés hydrométallurgiques ci-dessous brièvement abordés traitent prioritairement des métaux d'intérêt stratégique pour le site d'étude HYPASS d'Industeel France ArcelorMittal, à savoir le chrome et, dans une moindre mesure, le molybdène.

Des procédés permettant le recyclage de déchets dotés d'une fraction métallique plus ou moins importante se sont ainsi développés au cours des dernières années. Parmi eux, certains correspondent à des procédés innovants d'extractions des métaux en milieu alcalin : EZINEX® et REZEDA®, procédés de traitement dépolluants, par voie électro-hydrométallurgique de résidus métallurgiques (poussières d'aciérie électrique, boues d'hydroxydes métalliques), consistant à lessiver les résidus dans une solution alcaline. Ce lixiviat, après cémentation par le zinc des métaux lourds qui y sont contenus, subit une phase d'électrolyse de récupération du zinc métal, la solution alcaline pouvant être recyclée (condition sine qua non à la viabilité économique du process) en tête de traitement.

Eu égard aux laitiers sidérurgiques, la plupart des traitements décrits dans la littérature font appel à des agents de lixiviation de nature acide. Parmi les nombreux documents relatifs à la problématique (Rao et Nayak, 1992), citons, notamment, l'usage de chlorure ferrique, de sulfate ferrique, d'acide sulfurique (Shibayama et al., 2010), d'une combinaison d'acide sulfurique et de chlorure de sodium (Yang et al., 2010), d'acide nitrique (Tshiongo et al., 2010) ou encore de dioxyde de soufre (Gbor et al., 2006) avec des rendements d'extraction intéressants (supérieurs à 70%).

Incorporés dans les laitiers sidérurgiques et parfois dans des phases minérales sous forme de spinelles de type ferrites, les oxydes métalliques non ferreux à base de métaux stratégiques (Cr, Ni, Co, Pb, Zn et Mo) 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 comme préconisé dans la proposition du projet HYPASS, les traitements comprenant une mise en solution des métaux et/ou oxydes en solution à l'aide d'un agent lixiviant de type acide sont clairement à proscrire. Ils présentent l'inconvénient majeur de lixivier

la chaux provoquant de fait une surconsommation significative et coûteuse de réactifs et une production importante de sels. Le milieu alcalin apparaît donc à privilégier.

La soude, de faible pouvoir de corrosion et très sélective (le fer et le calcium sont très peu lixiviés), est l'agent de lixiviation alcalin le plus communément utilisé. D'autres agents alcalins peuvent être sollicités.

Une étude a été menée par Kim et al. (2015) sur la récupération sélective du chrome contenu dans les laitiers sidérurgiques, par grillage à la soude en utilisant du nitrate de sodium (NaNO_3) comme oxydant. Le taux de récupération du chrome est alors de 89%. Wang et al. (2018) ont développé un procédé pour séparer le vanadium et le chrome à basse température (140-250 °C) en utilisant le sulfate de sodium (Na_2SO_3) comme réactif de lixiviation. Les taux de lixiviation du Cr et du V ont atteint respectivement 99,7 et 99,6%.

Wen et al. (2019) ont étudié un nouveau procédé d'extraction sélective du chrome et du vanadium dans des laitiers par grillage au carbonate de sodium (Na_2CO_3) puis lixiviation au sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

La précipitation du vanadium et du chrome est réalisée à différentes valeurs de pH. 94,8% de V est précipité à pH = 4,5. Le chrome, quant à lui, est récupéré sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ après ajout de NaOH jusqu'à un pH de 8-8,5. D'autres études plus récentes menées par Jiang et al. (2017) et Ji et al. (2017) ont montré que les vanadates de sodium (NaVO_3) sont très stables, d'où la nécessité de réaliser des grillages à haute température (600-800 °C).

Partie expérimentale

Les développements procédés d'HYPASS (basés sur des principes hydrométallurgiques en milieu alcalin), qui visent à permettre la récupération des métaux et des oxydes métalliques (sources actuelles de contraintes diverses en terme de recyclage) tout en préservant simultanément les propriétés/caractéristiques de la matrice minérale qui en font un matériau de tout premier plan au niveau valorisation, s'inscrivent pleinement et totalement dans ce cadre précis et règlementé. L'innovation réside en la mise en œuvre d'opérations unitaires sélectives basées sur des principes hydrométallurgiques et calées sur la nature chimique et/ou minéralurgique des métaux non ferreux contenus dans les laitiers. L'approche scientifique consiste à adapter le milieu de lixiviation sélectif et les méthodes de complexation, séparation et récupération visant à optimiser les taux d'extraction des métaux et oxydes métalliques sans dissoudre inutilement les secondaires.

Caractérisation

La caractérisation est l'étape préliminaire à toute étude sur quelque matière que ce soit. Étant donné la variabilité de la composition des laitiers issus des procédés pyrométallurgiques ; la première étape, en terme de gestion environnementale de ces coproduits, consiste à caractériser l'échantillon de manière à déterminer ses propriétés.

Le laitier ici considéré est un « Laitier d'Aciérie de Four Électrique » (LAFE), produit simultanément à l'acier dans les fours à arc électrique du site Industeel France Arcelor-Mittal de Châteauneuf. Des étapes amont d'échantillonnage et de préparation des prélèvements effectués se sont avérées indispensables, préalablement aux opérations de caractérisation et aux essais de tris physiques, de manière à concentrer dans les échantillons les métaux ciblés au cœur d'HYPASS et à obtenir un échantillon



Figure 1
Aspect macroscopique des échantillons prélevés sur le site d’Industeel France ArcelorMittal de Châteauneuf.

représentatif en vue du traitement ultérieur (opérations unitaires de séparations physiques et/ou physico-chimiques). La Figure 1 illustre au niveau macroscopique la granulométrie des échantillons prélevés (0/20 mm), présentant un d_{50} (diamètre moyen des particules) de 5,5 mm.

Détermination de la composition chimique globale

Les échantillons de laitiers sidérurgiques prélevés sur site ont été quartés. La quantification des éléments dits « majeurs » a été réalisée par « Fluorescence de rayons X portable » (FRXp).

En ce qui concerne la quantification des éléments dits « traces », elle a été effectuée via « Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectroscopy » (ICP/AES) après une digestion à l’eau régale. La capacité de l’eau régale à dissoudre totalement la matrice minérale a été vérifiée en comparant les résultats à ceux obtenus après une digestion totale multi-acides (acide fluorhydrique, acide nitrique, acide perchlorique).

Les résultats des analyses chimiques globales sont consignés au Tableau 1. En fonction des fractions considérées, il est important de souligner que les laitiers sidérurgiques prélevés renferment approximativement 3,4% de chrome et 48,5% de Fe_2O_3 . La teneur en vanadium est, quant à elle, voisine de 1 500 ppm (résultats FRXp). Les analyses ICP/AES confirment les résultats FRXp et indiquent des teneurs en Cr variant de 3 à 4%. Le calcium est présent dans tous les échantillons d’étude à hauteur de 29%.

Analyse minéralogique par « Diffraction des Rayons X » (DRX)

La composition minéralogique des laitiers sidérurgiques d’étude a été déterminée par DRX. Ont été observées en tant que phases cristallines principales : la larnite (Ca_2SiO_4), la srebrodolskite ($Ca_2Fe_2O_5$), la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite (Fe_2O_3) et la wüstite (FeO). Des composés porteurs de chrome

CONSTITUANT	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	Cr	MgO	MnO	SiO_2
TENEUR (en %)	48,5	5,2	29,5	3,4	4,3	5,2	5,7
CONSTITUANT	Pb	Zn	Ni	Cu	Mo	V	P_2O_5
TENEUR (en ppm)	23	677	743	10	154	1450	2 556

Tableau 1
Compositions chimiques (exprimées en % massiques et en ppm) des laitiers sidérurgiques prélevés sur le site d’Industeel France ArcelorMittal de Châteauneuf déterminées par FRXp et ICP/AES.

(magnésio-chromite et chromite) ont également été détectés, même si probablement leurs teneurs demeurent assez faibles (quelques pourcents) et que potentiellement cet élément est dispersé sur différentes autres phases minérales.

Observations au « Microscope Électronique à Balayage » (MEB)

La caractérisation microstructurale (morphologique, texturale et chimique) ou MEB a été réalisée dans le but d'observer l'aspect des grains d'un échantillon représentatif et d'identifier éventuellement des phases minérales propres en sus de celles d'ores et déjà identifiées par DRX.

L'observation par MEB a été réalisée directement sur un échantillon brut granulaire non poli et préalablement métallisé au carbone. Une cartographie X de distribution/répartition des éléments nous a permis d'une part, de confirmer la composition des différentes phases déterminées par DRX ; d'autre part, de cibler précisément des points d'intérêt sur lesquels ont pu être réalisées des analyses ponctuelles semi-quantitatives par « Energy Dispersive X-Ray spectroscopy » (EDX). Trois grains de cet échantillon ont été étudiés. Il est apparu clairement une hétérogénéité de l'échantillon : certains grains sont constitués d'un agglomérat de particules (tailles comprises entre 0,3 et 2 mm), noyées dans une matrice fine alors que d'autres grains sont formés d'une matrice fine, parsemée d'éléments de porosité.

L'étude par mapping EDX de la distribution spatiale des éléments Al, Si, Ca, Cr, Mn, Fe et O de même que la distribution des phases reconstituées ont permis d'établir la présence de fortes proportions de phases alumino-calciques porteuses de fer (en plus ou moins grandes quantités) appartenant potentiellement à la série srebrodolskite/brownmillérite. La corrélation entre les éléments Al et Si (et dans une moindre mesure, Ca) semble indiquer la présence au sein de la matrice de composés de type aluminosilicates calciques. La surface

complémentaire fait apparaître des phases alumino-calciques porteuses pour la plupart de silicium. Dans certains cas, les phases porteuses de chrome sont essentiellement la chromite. L'étude EDX permet, en outre, d'établir clairement une corrélation partielle entre Cr et Mn concernant certains grains simultanément moyennement chargés en Mn et fortement chargés en Cr. Par ailleurs, des grains faiblement chargés en Cr existent. Ceci indique clairement la présence dans l'échantillon de deux types de porteurs au-moins de Cr (dont probablement une chromite). Au vu d'une corrélation entre Al, Ca et Cr dans des grains faiblement chargés en chrome, il est probable qu'une phase inconnue de type alumino-calcique fasse aussi partie des porteurs de Cr. Les particules, faiblement chargées en chrome, apparaissent pauvres en fer. À contrario, les particules riches en fer ne semblent pas renfermer de chrome. De même, les particules riches en chrome ne contiennent pas ou peu de fer. Une corrélation entre le calcium et l'aluminium existe et, très probablement, indique la présence d'une phase de type larnite.

Description des étapes du procédé hydrométallurgique alcalin mis en œuvre

Les laitiers sidérurgiques prélevés sur le site d'Industeel France ArcelorMittal sont, dans un premier temps, séparés de leurs composantes ferromagnétiques par séparation magnétique en voie sèche à faible intensité (450 Gauss) afin d'en éliminer la ferraille. Une faible intensité de travail permet d'éviter l'entraînement de fractions non magnétiques susceptible d'être provoqué à une intensité plus conséquente.

En raison de l'hétérogénéité des laitiers étudiés préalablement observée, l'échantillon d'étude est ensuite broyé (broyeur à boulets) à 125 µm, quarté de façon à obtenir des fractions homogènes puis mélangé à divers réactifs (alcalins/carbonates). Afin d'augmenter sa réactivité vis-à-vis des réactifs basiques additionnés lors du traitement thermique qui suit, un co-broyage

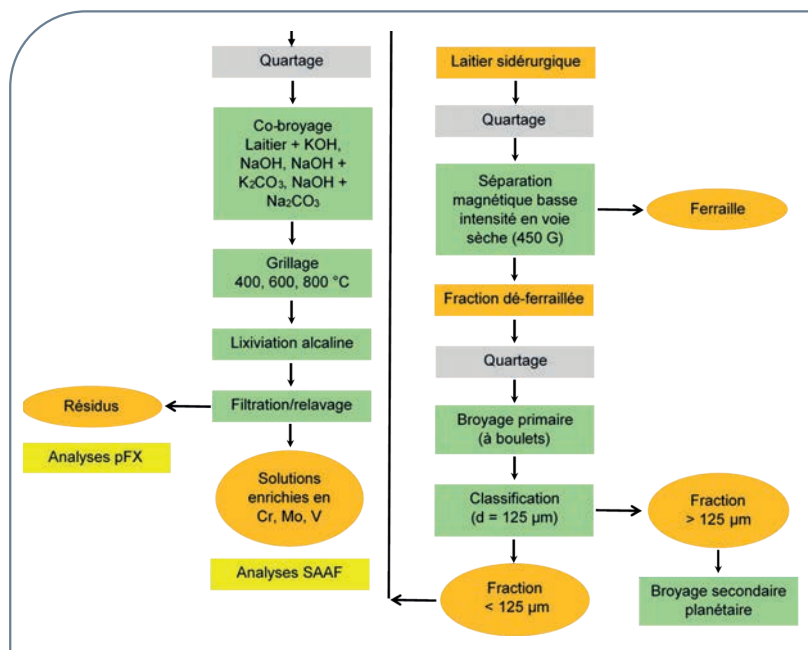
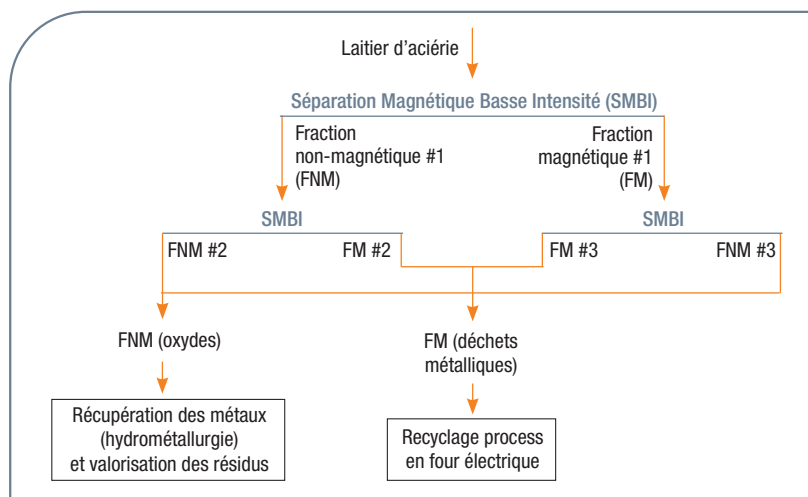


Figure 2

Méthodologie de traitement hydrométallurgique des laitiers sidérurgiques d'Industeel France ArcelorMittal.

est réalisé à l'aide d'un broyeur planétaire de marque «Fritsch Pulvérisette» en utilisant les réactifs suivants pour la lixiviation alcaline : NaOH, KOH, NaOH+Na₂CO₃ et KOH+K₂CO₃. Les divers réactifs basiques (hydroxydes et/ou carbonates) ont été introduits au laitier avec un rapport laitier/réactif égal à 1 de façon à conduire à la formation d'espèces solubles dans l'eau. Le mélange laitier/réactif est traité thermiquement à différentes températures (400, 600 et 800 °C) durant 15, 60 et 180 mn. Finalement, l'échantillon grillé est positionné en solution aqueuse (rapport S/L de 10%) pendant 24 h à température ambiante.



Lors de cette étude, le rapport réactif/laitier est maintenu à 1. Les paramètres optimisés sont :

- **Le temps de co-broyage** : les essais sont réalisés pour des durées respectives de 15 mn, d'1 h et de 3 h,
- **L'utilisation de différents réactifs** de lixiviation introduits lors du co-broyage (NaOH, KOH, NaOH+Na₂CO₃ ou encore KOH+K₂CO₃), permettant de mesurer l'effet des hydroxydes et des carbonates sur la lixiviation des métaux stratégiques d'intérêt,
- **La température de grillage** : trois températures (400, 600 et 800 °C) sont testées. L'idéal pour le développement d'un tel procédé étant d'obtenir des rendements de lixiviation optimaux à la plus basse température possible afin de générer des impacts (économique et environnemental) les plus faibles possibles.

Résultats expérimentaux

Pré-concentration des laitiers sidérurgiques

« Séparation Magnétique Basse Intensité » (SMBI) [« Dry Low Intensity Magnetic Separation » (LIMS)] en voie sèche (450 G)

Cinq échantillons représentatifs des laitiers sidérurgiques prélevés ont été traités par SMBI (450 G) en voie sèche (cf. Figure 3). Selon le schéma de traitement, les échantillons sont soumis lors d'un premier passage à un dégrossissage. Les deux fractions (magnétique et non-magnétique) résultantes sont ensuite traitées lors d'un deuxième passage. Les deux fractions (magnétique et non-magnétique) obtenues sont pesées et leurs pourcentages massiques calculés. Les résultats obtenus montrent que la fraction magnétique représente environ 5% de la masse totale. Cette fraction est constituée principalement de ferraille et peut ainsi être recyclée directement dans les fours électriques.

Figure 3

Schéma de traitement des laitiers d'aciéries de fours électriques par SMBI.

Analyses thermogravimétriques (ATG) des fractions non magnétiques de laitiers sidérurgiques co-broyés avec divers réactifs

Les analyses thermogravimétriques réalisées sur des échantillons de laitiers sidérurgiques (fractions non magnétiques) co-broyés avec les réactifs précédemment délimités (NaOH, KOH, NaOH+Na₂CO₃ ou encore KOH+K₂CO₃) permettent de déterminer la réactivité de ces derniers par déduction des «Pertes de Masses» (PMs) à chaque intervalle de température sur une gamme allant de 25 °C à 1 000 °C. Les résultats de PMs obtenus sont consignés dans le Tableau 2.

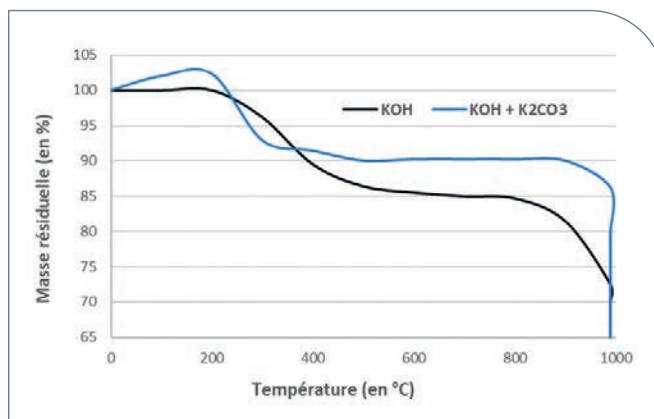
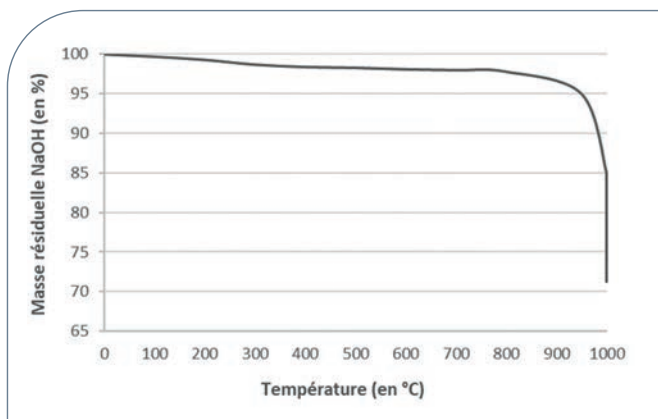
En revanche, en présence de laitier (cf. Figure 5a), la première perte d'environ 2,5 Wt% se situe dans la plage de température comprise entre 100 et 300 °C. Cela est probablement dû à la déshydratation du mélange réactionnel (eaux physique et chimique). La deuxième perte de 7,5 Wt% est moins importante que celle observée pour le NaOH seul, ce qui suppose une réactivité des laitiers à la soude pour une gamme de températures allant de 415 °C à 1000 °C. L'analyse thermogravimétrique permet de situer la zone de réactivité du laitier avec les réactifs en fonction de la température. Ces résultats nous permettent de définir les options retenues en termes de températures de grillage (400, 600 et 800 °C).

Température (en °C)	80	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1 000	
NaOH		1					27,7					
Laitier + NaOH	2,5					7,5						
KOH				14					58,8			
Laitier + KOH			4,7		4					8		
KOH + K ₂ CO ₃			10,2							25,5		
Laitier + KOH +K ₂ CO ₃		9				5,1				1,5		

Tableau 2

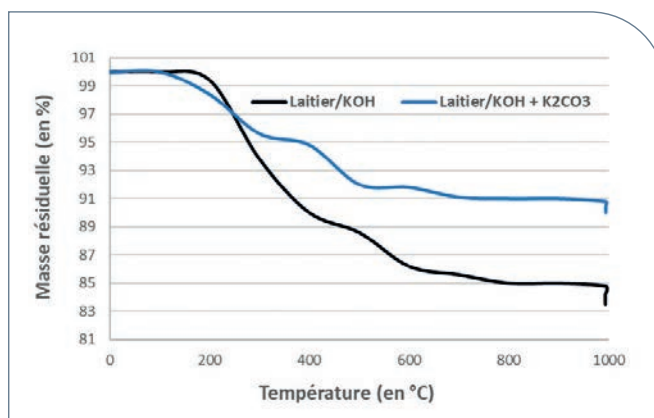
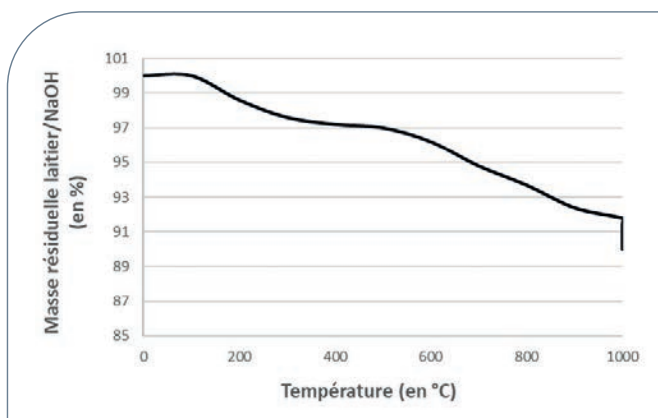
Résultats ATG des PMs (exprimées en Wt%) des échantillons analysés

Dans un premier temps, les réactifs de lixiviation sont analysés seuls afin d'étudier leur réactivité en fonction de la température. Dans le cas du NaOH (cf. Figure 4a), deux pertes de masse sont observées. La première, proche de 1% de la masse initiale, se situe entre 87 et 400 °C et est probablement due partiellement à la volatilisation de l'eau. La seconde d'approximativement 28 Wt% (670-1000 °C) peut être attribuée à la décomposition du NaOH en Na₂O et H₂O.



Figures 4a et 4b

Évolution de la masse résiduelle en fonction de la température (a - NaOH, b - KOH et KOH + K₂CO₃).



Figures 5a et 5b

Évolution de la masse résiduelle en fonction de la température (a - laitier/NaOH, b - laitier/KOH et laitier/KOH + K₂CO₃).

Optimisation des conditions opératoires

Dans l'objectif de maximiser les rendements de lixiviation des métaux recherchés (Cr, Mo, etc.) de manière sélective, les conditions opératoires des différentes étapes (co-broyage, grillage et lixiviation) sont optimisées. L'influence des paramètres suivants est étudiée sur la solubilisation des métaux d'intérêt :

- La température de grillage,
- Le temps du co-broyage (15, 60 et 180 mn),
- L'effet des carbonates,
- La différence de réactivité entre l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium.

Durant ces essais, le rapport massique réactif/laitier est maintenu à 1, la durée de lixiviation à 24h et le rapport solide/liquide à 10.

• Lixiviation directe (sans grillage)

Des essais de lixiviation directe (sans grillage préalable) sont réalisés. Un échantillon de laitier sidérurgique ($d < 125\mu\text{m}$), co-broyé avec divers réactifs de lixiviation (NaOH , KOH , $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ou $\text{KOH}/\text{K}_2\text{CO}_3$), est introduit dans un volume d'eau ($S/L=10$) sous agitation pendant 24 h à une température de 80°C dans un bain thermostaté. Après une étape de séparation solide/liquide par filtration, la solution a été analysée par « Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme » (SAAF). Les résultats analytiques montrent que dans ces conditions le lessivage des métaux d'intérêt (Cr , Mo , etc.) ne s'opère pas, et ce quels que soient les réactifs utilisés. Le traitement thermique à haute température (400 , 600 et 800°C) des laitiers sidérurgiques avant l'étape de lixiviation s'avère, par conséquent nécessaire afin de former des composés solubles dans l'eau.

• Influence de la température de grillage sur le rendement de solubilisation du Cr et du Mo

La Figure 6 fait état des rendements de lixiviation du chrome en fonction de la température de grillage et du réactif de lixiviation utilisé pour différents temps de co-broyage. Ces résultats présentent la valeur moyenne obtenue à partir des analyses réalisées sur des essais en triplicat. Le taux de lixiviation du chrome tend à augmenter en fonction de la température de grillage. Cette augmentation est plus apparente pour le laitier co-broyé avec NaOH ou $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ que pour le laitier co-broyé avec KOH et $\text{KOH}/\text{K}_2\text{CO}_3$. Cette différence de comportement est probablement due à la différence de solubilité des phases formées lors du grillage. Le meilleur rendement de lixiviation du chrome ($97,5\%$) est observé pour le laitier co-broyé avec le mélange $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ pendant 1 h (température de grillage de 800°C).

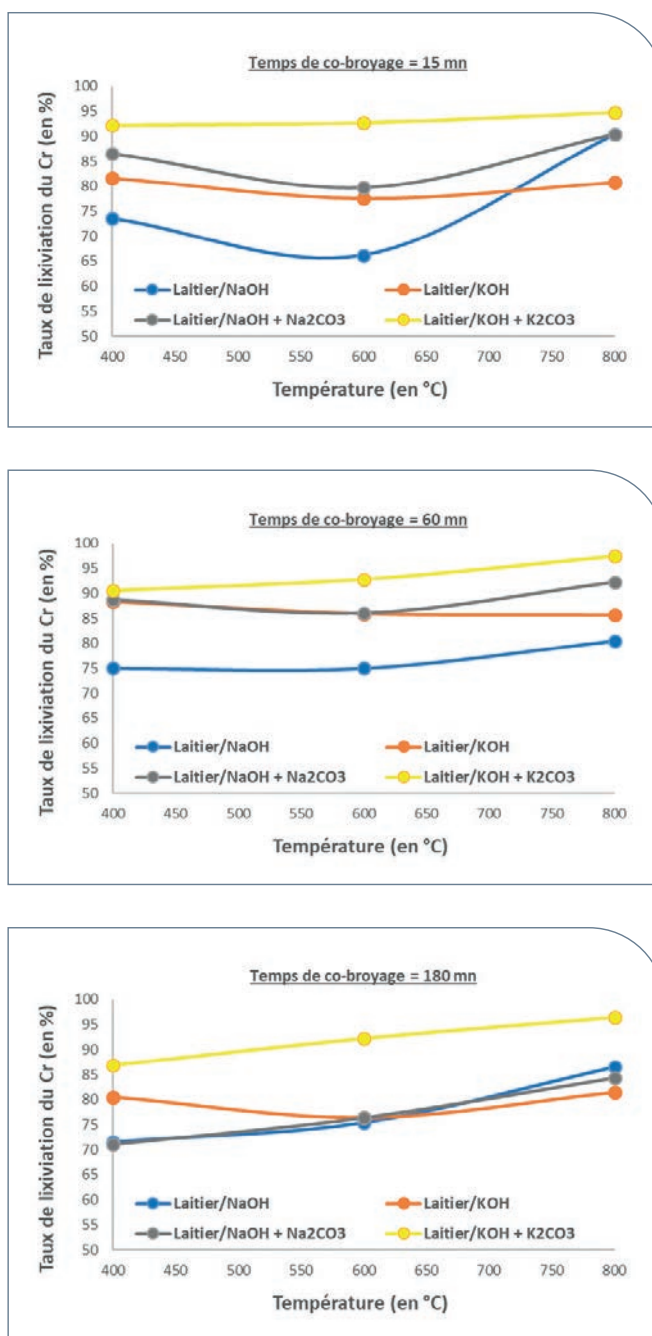
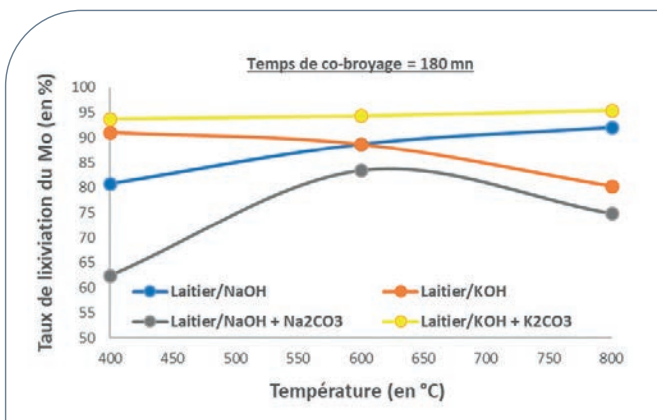
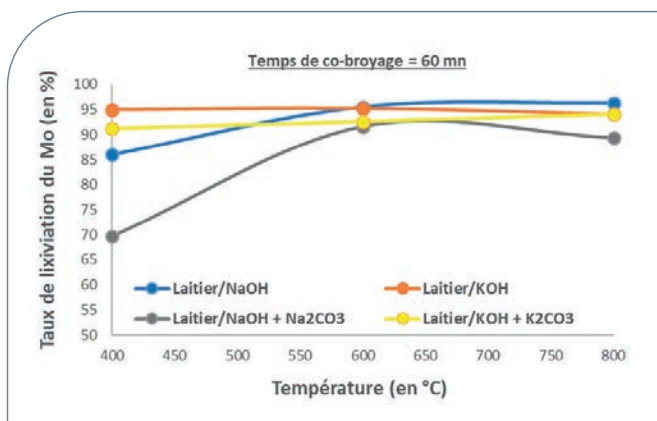
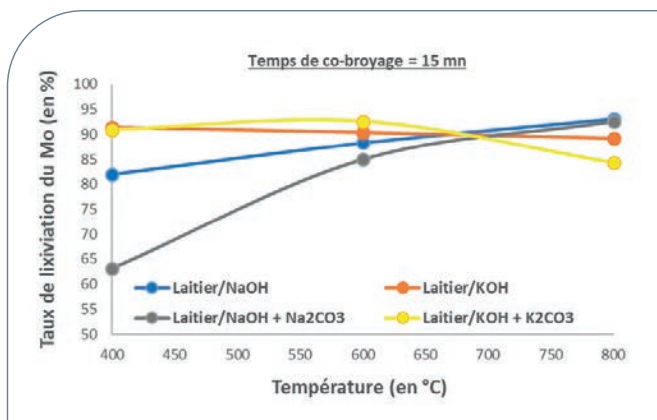


Figure 6

Influence de la température de grillage sur les rendements de lixiviation du chrome pour différentes durées de co-broyage (15, 60 et 180 mn).



Les rendements de lixiviation du Mo augmentent significativement avec la température lors de l'utilisation de NaOH et du mélange NaOH/Na₂CO₃ pendant le co-broyage (Figure 7). En revanche, lors de l'utilisation du mélange KOH/K₂CO₃, le taux de lixiviation est quasiment constant. Près de 96,3% du Mo est lessivé sous les conditions suivantes : 60 mn de temps de co-broyage avec KOH suivi d'un grillage à 800 °C.

Figure 7

Influence de la température de grillage sur les rendements de lixiviation du molybdène pour différentes durées de co-broyage (-15, 60 et 180 mn).

• **Influence du temps du co-broyage sur les rendements de lixiviation du Cr et du Mo.**

Une étude est menée pour déterminer l'effet du temps du co-broyage du laitier en présence de différents réactifs sur le processus de solubilisation des métaux d'intérêt. Les essais sont réalisés pour des températures de grillage de 400, 600 et 800°C. Les taux de solubilisation en Cr les plus importants sont obtenus suite à un co-broyage de 60 min (cf. Figure 8).

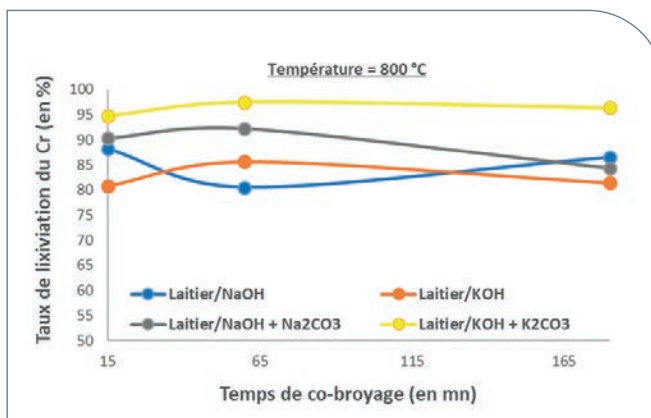
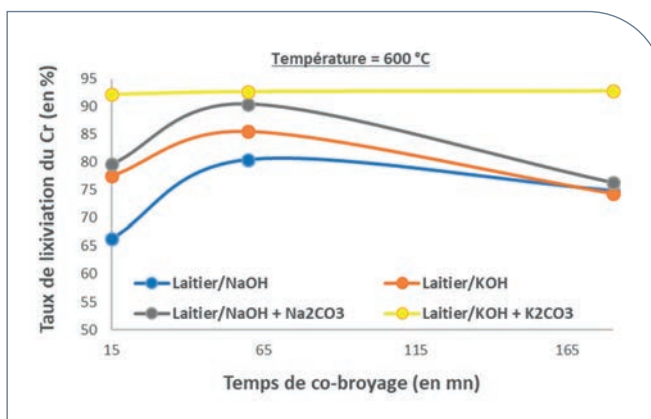
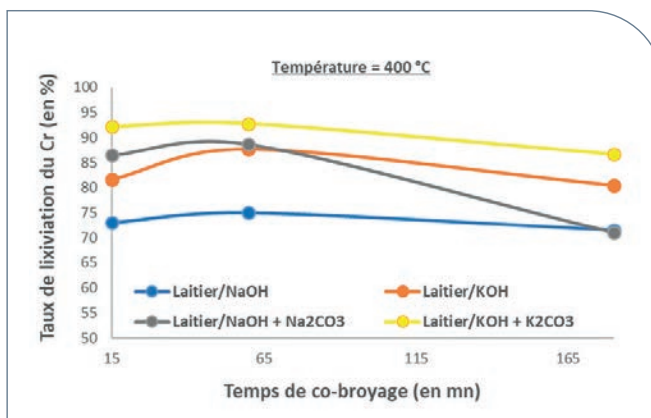
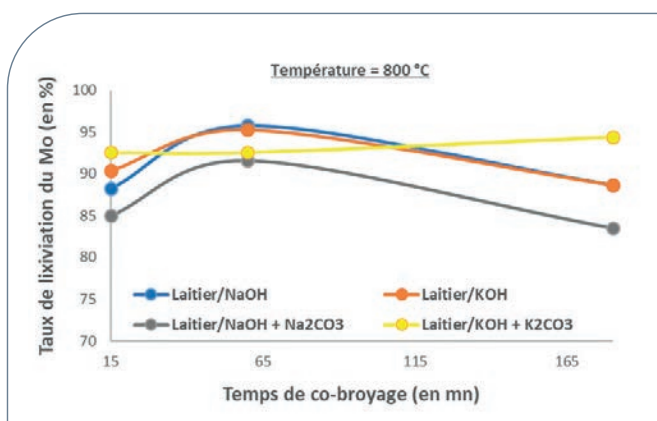
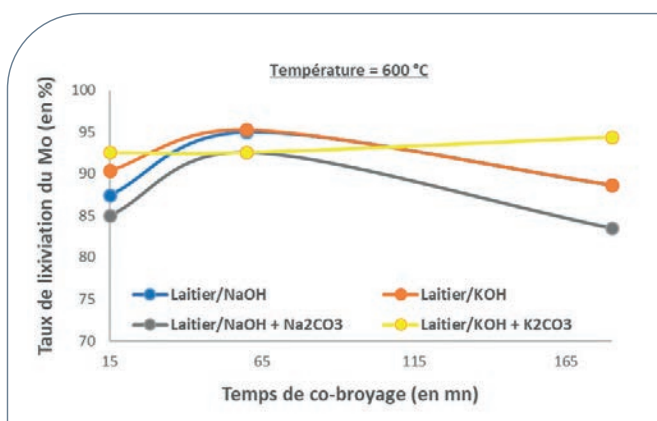
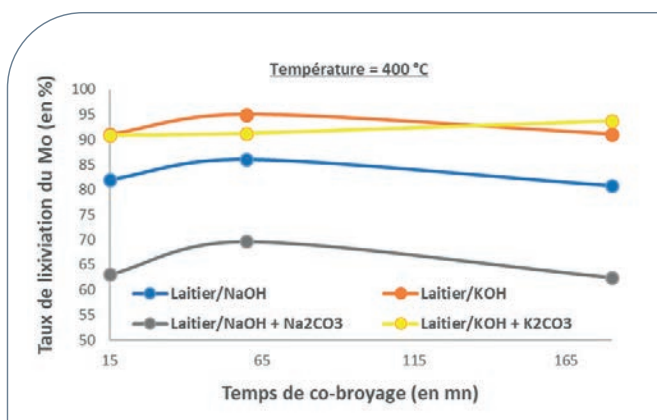


Figure 8

Influence de la température de grillage sur les rendements de lixiviation du molybdène pour différentes durées de co-broyage (-15, 60 et 180 mn).



Pour le Mo (cf. Figure 9), les taux de lixiviation optimaux sont atteints pour un temps de co-broyage de 60 mn pour tous les essais. Les rendements de lixiviation s'avèrent, en revanche, constants pour les essais développés en présence de laitier et de KOH. Ces résultats permettent de conclure que le temps de co-broyage le plus approprié pour maximiser les rendements de récupération des métaux d'intérêt est de 60 mn.

Figure 9

Influence du temps du co-broyage sur les rendements de solubilisation du molybdène pour différentes températures de grillage (400, 600 et 800 °C).

Conclusions et perspectives

Compte tenu de l'intérêt économique croissant lié à la valorisation des métaux, le recyclage des coproduits industriels incorporant des métaux de valeur (métal, oxyde et/ou hydroxyde) au sein de leur matrice est devenu une préoccupation majeure. Les travaux développés au cœur d'HYPASS visent la mise au point d'un procédé hydrométallurgique alcalin innovant pour la récupération des métaux d'intérêt stratégique (Cr, Mo, etc.) des laitiers sidérurgiques.

Le procédé, développé à l'échelle du laboratoire, consiste en des étapes unitaires successives :

- de dé-ferraillage du laitier par séparation magnétique basse intensité en voie sèche,
- de réduction de la taille des particules par concassage/broyage,
- d'activation du laitier par co-broyage en présence de réactifs basiques,
- de formation des phases solubles dans l'eau par grillage à l'air,
- de lixiviation des métaux de valeur.

Les analyses thermogravimétriques réalisées pour identifier la réactivité du laitier avec les différents réactifs utilisés montrent que des pertes de masse importantes sont observées à partir de 400 °C. Par conséquent, les températures de grillage choisies dans cette étude sont de 400, 600 et 800 °C.

Afin d'optimiser les rendements de lixiviation des métaux d'intérêt (Cr, Mo), plusieurs opérations unitaires de préparation de l'échantillon sont réalisées dont un broyage, l'ajout de réactifs et le grillage. Après lixiviation à l'eau, les meilleurs rendements de lixiviation du chrome (97,5%) sont observés après l'usage de NaOH/Na₂CO₃ en tant que réactif additionnel lors de l'étape de co-broyage et de grillage à 800 °C. Les meilleurs taux de lixiviation du molybdène (96,3%) sont, quant à eux, observés en milieu KOH à 800 °C.

Concernant les perspectives en cours pour le projet HYPASS, un suivi de la cinétique de lixiviation est envisagé afin de minimiser le temps de lixiviation des métaux. Des essais de capture des oxydes métalliques de la solution de lixiviation par des « Hydroxydes Doubles Lamellaires » (HDLs) seront, par ailleurs, prochainement développés.

Bibliographie :

- CHARPENTIER P.E., RIZET L., TROUILLET C.
- Traitement d'extraction des métaux lourds
- Techniques de l'Ingénieur, IN70, 12p.
(2008).
- DAS B., PRAKASH S., REDDY P.S.R.,
MISRA V.N. - An overview of utilization
of slag and sludge from steel industries -
Resources, Conservation and Recycling 50,
p.40-57 (2007).
- GALKIN M.P., LARIONOV V.S., STEPANOV
A.V., NEBOLSIN V.A., MILOVANOV I.F.,
NIKITIN G.S. - Use of steelmaking slags -
Metallurgist, Vol. n°42, n°9 (1998).
- GBOR P.K., HOQUE S., JIA C.Q. -
Dissolution behavior of Fe, Co and Ni from
non-ferrous smelter slag in aqueous sulphur
dioxide: hydrometallurgy - V.81, p.130-141
(2006).
- JI Y., SHAOBO S., LIU J., YAN S., ZHANG Z.
- Green process for extracting chromium
from vanadium, ACS Sustainable Chem.
Eng., 5, 6008-6015 (2017).
- KIM E., SPOONEN J., BROOS K.,
HORCKMANS M., QUAGHEBEUR M.,
VRANCKEN K.C. - Selective recovery of
Cr from stainless slag by alkaline roasting
followed by water leaching (2015).
- JIANG T., WEN J., ZHOU M., XUE X.X. -
J. Alloys Compd. 742 (2018).
- RAO R.S. - Resource recovery and
recycling from metallurgical wastes -
Department of mining, metals and materials
engineering - McGill University, Montréal,
Waste Management Series 7 (1992). 12
- SHIBAYAMA A., TAKASAKI Y., WILLIAM T.,
YAMATONI A., HIGUCHI Y., SUNAGAWA S.,
ONO E. - Treatment of smelting residues
for arsenic removal and recovery of copper
using pyro-hydrometallurgical process -
Journal of Hazardous Materials, V.181,
n°1-3, p.1016-1023 (2010).
- TSHIONGO N., MBAYA R.K.K., MAWEJA K.,
TSHABALALA L.C. - Effect of cooling rate
on base metals recovery from copper matte
smelting slags - World academy of science,
Engineering and Technology, V.70,
p.273-277 (2010).
- WANG X. et al. - A clean metallurgical
process for separation and recovery of
vanadium and chromium from V-Cr bearing
reducing slag, Hydrometallurgy, 181 (2018).
- WEN et al. - Efficient extraction and separa-
tion of V and Cr in high chromium vanadium
slag by sodium salt, Vol. 40, n°1 (2019).
- YANG Z., RUI-LIN M., WANG-DONG N. -
Selective leaching of base metals from
copper smelter slags: Hydrometallurgy -
V.103, n°1-4, p.25-29 (2010).
- YI H., GUOPING X., HUIGAO C., JUNSHI W.,
YINFENG W., HUI C. - An overview of
utilization of steel slag - The 7th
International Conference on Waste
Management and Technology - Procedia
Environmental Sciences 16, p.791-801
(2012).
- YU-LING W., CHANG-YUAN L.,
SHAO-HSIANG C., WANG H.P. - Recycling
steel manufacturing slag and harbor
sediment into construction materials -
Journal of hazardous materials 265,
p.253-260 (2014).

SAVE THE DATE



11^{ÈME} CONFÉRENCE EUROPÉENNE SUR LES LAITIERS SIDÉRURGIQUES EUROSLAG



**Comme à son habitude,
le CTPL s'impliquera
et participera activement à ce rendez-vous
scientifique et technique européen**

Appel à publications, programme,
et renseignements
à suivre prochainement.

Informations et inscription : www.euroslag2021.cologne/

Des laitiers aux ressources multiples



Le chrome, le vanadium, le molybdène et le niobium sont des métaux d'intérêt pour les industries européennes qui sont trop souvent dépendantes de sources d'approvisionnement hors d'Europe.

Alors que les laitiers sidérurgiques renferment ce type de substances, leurs filières de valorisation actuelles ne prévoient pas leur récupération... et c'est bien dommage !

Financé par la Commission Européenne, le projet CHROMIC vise à étudier des procédés innovants pour récupérer ces métaux contenus dans les laitiers sidérurgiques, tout en développant une filière de valorisation pour la matrice résiduelle.

Cette matrice représentant généralement plus de 90% du matériau initial, il est indispensable de mettre en place des procédés permettant sa valorisation dans un contexte d'économie circulaire durable.

Le chrome, le vanadium, le molybdène et le niobium sont des métaux d'intérêt pour les industries européennes. Ces métaux sont majoritairement produits hors de l'Union Européenne, d'où une forte dépendance des industries européennes aux importations et donc des risques de rupture dans leur approvisionnement. Ces métaux sont cependant contenus dans des ressources secondaires en Europe, tels que les laitiers sidérurgiques, mais les filières industrielles courantes de valorisation actuelles n'incluent pas la récupération de ces métaux. En effet, une des principales voies de valorisation des laitiers sidérurgiques consiste à les utiliser pour le BTP, en tant que matériaux alternatifs aux granulats naturels ou aux matériaux utilisés pour la fabrication du clinker/ciment. A noter également que la présence de métaux peut limiter la valorisation des laitiers si les teneurs qu'ils contiennent dépassent les seuils autorisés pour une application donnée.

Le projet CHROMIC est un projet de recherche financé par la Commission Européenne dans le cadre du programme Horizon 2020 (convention de subvention n°730471) et qui vise à développer des technologies pour récupérer les métaux contenus dans les laitiers sidérurgiques tout en assurant une filière de valorisation pour la matrice résiduelle. Une attention particulière est apportée pour que ces technologies soient le plus durables possible, aussi bien d'un point de vue économique qu'environnemental et social.

Ce projet européen, d'une durée de 4 ans (novembre 2016 - décembre 2020) regroupe 5 centres de recherche, 5 industriels (4 PME et 1 grande entreprise) et 1 université, répartis dans 5 pays européens : Belgique, Allemagne, France, Slovaquie et Italie. Le centre de recherche VITO basé en Belgique est le coordinateur du projet. De plus amples informations sur le projet et ses partenaires sont disponibles sur le site web du projet www.chromic.eu.

Présentation du projet

Comme indiqué précédemment, le projet CHROMIC vise à récupérer les métaux contenus dans les laitiers sidérurgiques tout en développant une filière de valorisation pour la matrice résiduelle. En effet, cette matrice représente généralement une grande partie du matériau initial (> 90-95%). Il est donc indispensable de mettre en place des procédés permettant sa valorisation dans un contexte d'économie circulaire durable.

Trois types de laitiers sont étudiés dans le cadre du projet CHROMIC :

- Les laitiers d'aciérie électrique carbone (dénommés CS¹ ci-après),
- Les laitiers d'acier inoxydable (dénommés SS² ci-après),
- Les scories de ferrochrome à faible et forte teneur en carbone (dénommés respectivement LC FeCr³ et HC FeCr⁴ ci-après).

En Europe, les quantités produites de ces laitiers sont d'environ 20 Mt/an pour les laitiers d'aciérie électrique carbone, 1,8 Mt/an pour les laitiers d'acier inoxydable et 0,6 Mt/an pour les scories de ferrochrome. Ces laitiers peuvent contenir du vanadium et du niobium, ces deux éléments étant considérés comme « critiques » par l'Union Européenne⁵, ainsi que du chrome⁶ et du molybdène.

Dans le cadre du projet CHROMIC, une combinaison de procédés existants et innovants est étudiée afin de récupérer les métaux contenus dans les laitiers et de valoriser la matrice résiduelle pauvre en métaux (Figure 1). La faisabilité des procédés développés est évaluée de manière itérative par une analyse multicritères intégrant des critères technico-économiques, environnementaux et une analyse des risques. Afin de disposer de données fiables pour cette analyse multicritères, il est prévu de conduire des tests à l'échelle pilote sur la base des résultats obtenus lors des essais à l'échelle du laboratoire.

1 - Carbon steel EAF slag. 2 - Stainless steel slag. 3 - Low-carbon ferrochrome slag. 4 - High-carbon Ferrochrome slag.

5 - Le vanadium et le niobium font partie de la liste des Ressources Minérales Critiques pour l'Europe (ou « Critical Raw Materials » en anglais) publiée en 2020.

6 - A noter que le chrome faisait partie de la liste des Ressources Minérales Critiques pour l'Europe (ou « Critical Raw Materials » en anglais) publiée en 2014.

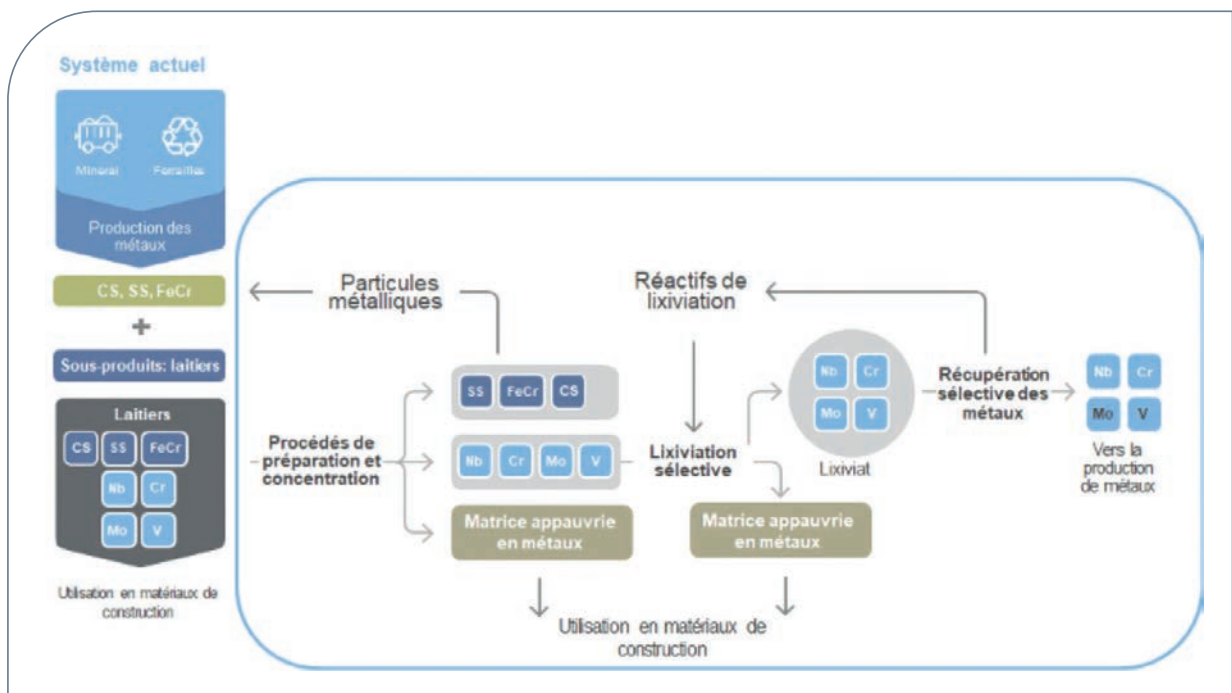


Figure 1
Vue d'ensemble du projet CHROMIC.

La mise au point d'un schéma de traitement optimal des laitiers sidérurgiques nécessite cependant de lever plusieurs verrous analytiques et technologiques.

Le premier verrou est un verrou analytique. En effet, afin d'avoir une caractérisation détaillée des laitiers étudiés dans le projet CHROMIC, plusieurs techniques analytiques ont été utilisées (ICP-MPES, MEB, DRX, MLA, etc...). Ces travaux ont révélé la

nécessité d'une approche multi-analytique pour mieux comprendre la distribution du chrome et ont également souligné l'importance de choisir une technique analytique appropriée pour quantifier de manière fiable le chrome (Horckmans et al., 2019). Ces travaux ont ainsi permis de déterminer la composition chimique et minéralogique des échantillons considérés, comme le montrent respectivement le Tableau 1 et le Tableau 2.

	CS	LC FeCr	HC FeCr	SS
Al ₂ O ₃	8,1 ± 0,3	7,2 ± 0,6	25,9 ± 0,3	4,2 ± 0,5
CaO	20,4 ± 1,9	43,0 ± 2,9	1,7 ± 0,0	45,1 ± 2,6
Fe ₂ O ₃	42,9 ± 5,2	0,4 ± 0,2	6,8 ± 1,9	0,8 ± 0,1
MgO	3,4 ± 1,3	14,0 ± 1,8	25,5 ± 5,0	10,9 ± 1,8
MnO	5,6 ± 0,5	0,10 ± 0,01	0,3 ± 0,1	1,1 ± 0,2
SiO ₂	9,9 ± 0,2	30,3 ± 2,9	28,0 ± 1,5	30,8 ± 5,6
Cr ₂ O ₃	3,6 ± 0,5	4,6 ± 0,5	10,1 ± 1,9	3,3 ± 0,7

Tableau 1
Principaux éléments de composition chimique des laitiers étudiés dans CHROMIC, avec CS : laitiers d'aciérie électrique carbone, LC FeCr : scories de ferrochrome à faible teneur en carbone, HC FeCr : scories de ferrochrome à forte teneur en carbone, SS : laitiers d'acier inoxydable (extrait de (Horckmans et al., 2019))

Phases minérales	CS	LC FeCr	HC FeCr	SS
Spinels (différentes compositions)	26,7 ± 2,3	15,4 ± 0,6	43,3 ± 3,9	6,4 ± 0,4
Quartz (SiO ₂)	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1	1,5 ± 0,6	0,5 ± 0,2
Calcite (CaCO ₃)	0,8 ± 0,2	1,8 ± 0,3	-	7,6 ± 0,6
Wuestite (FeO)	31,8 ± 0,4	-	-	-
Hematite (Fe ₂ O ₃)	4,0 ± 0,9	-	-	-
Periclase	-	2,7 ± 0,2	-	4,1 ± 0,6
Dicalciumsilicate ("C ₂ S")	-	-	-	13,9 ± 1,0
Cuspidine (Ca ₄ Si ₂ O ₇ F ₂)	-	-	-	14,9 ± 0,7
Larnite (Ca ₂ SiO ₃)	17,8 ± 0,5	6,3 ± 0,5	-	1,9 ± 0,4
Wollastonite (CaSiO ₃)	-	-	-	1,0 ± 0,3
Enstatite (Mg ₂ Si ₂ O ₆)	-	-	28,5 ± 1,1	-
Forsterite (Mg ₂ SiO ₄)	-	-	16,7 ± 0,9	-
Akermanite [Ca ₂ (Al,Mg)(Al,Si)O ₇]	-	-	-	9,8 ± 0,6
Gehlenite [Ca ₂ Al(AlSiO ₇)]	14,8 ± 0,4	3,4 ± 0,4	-	-
Brownmillerite [Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅]	3,8 ± 0,2	-	-	-
Merwinite [Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂]	-	47,5 ± 0,6	-	24,0 ± 0,8
Bredigite [Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈]	-	22,7 ± 0,6	-	16,0 ± 0,9

Tableau 2

Composition minéralogique des laitiers étudiés dans CHROMIC, avec CS : laitiers d'aciérie électrique carbone, LC FeCr : scories de ferrochrome à faible teneur en carbone, HC FeCr : scories de ferrochrome à forte teneur en carbone, SS : laitiers d'acier inoxydable (extrait de (Horckmans et al., 2019))

En ce qui concerne les verrous technologiques, le premier est lié aux étapes de préparation de la matière. En effet, dans les laitiers étudiés dans le cadre du projet CHROMIC, le chrome est contenu à la fois dans les particules fines métalliques et dans les spinelles enrichies en chrome, celles-ci étant de très faibles dimensions (50% sont inférieures à 20-30 µm à l'exception de la scorie de ferrochrome à forte teneur en carbone) (Figure 2, Figure 3).

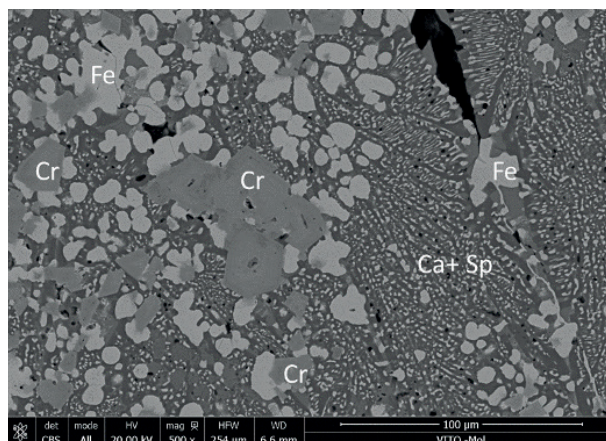


Figure 2

Laitiers d'aciérie électrique carbone CS étudiés dans CHROMIC. Fe = oxydes de Fe, Cr = spinelles porteuses de Cr, Ca = silicates de Ca, Sp = spinelles avec une faible teneur en Cr (extrait de (Möckel et Horckmans, 2019)).

Il n'est donc pas possible de libérer les particules porteuses de chrome lors du broyage, car ce broyage devrait être fait jusqu'à une maille très fine ce qui induirait alors non seulement des consommations énergétiques très élevées mais également des difficultés pour les étapes en aval de tri et de valorisation de la gangue (car pour ces étapes il est en général préférable de ne pas avoir un matériau trop fin).

d'oxyanions solubles. La mise en œuvre d'une lixiviation en milieu alcalin permet ainsi de dissoudre sélectivement les métaux ciblés sans dissolution de la matrice minérale.

Les derniers verrous technologiques sont relatifs à la récupération sélective des métaux en solution, parfois présents en faible concentration, et à la matrice résiduelle après lixiviation dont les caractéristiques (composition notamment) doivent permettre sa valorisation.

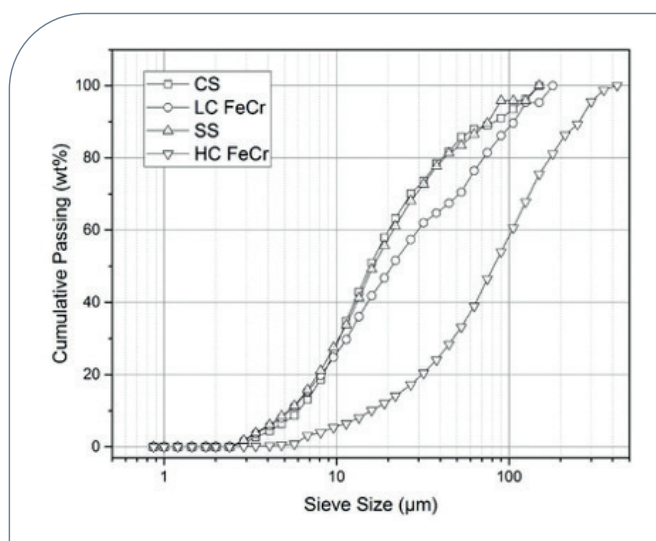


Figure 3
Distribution granulométrique des particules riches en chrome pour les différents laitiers étudiés dans CHROMIC (extrait de [Horckmans et al., 2019]).

Un autre verrou technologique est lié au fait que les spinelles sont des phases minérales très résistantes et très stables et une attaque sélective est donc difficile. Dans CHROMIC, il a été choisi d'étudier la lixiviation sélective en milieu alcalin. En effet, les phases minérales telles que les oxydes et les silicates de Fe, Ca et Mg qui constituent la matrice des laitiers se dissolvent dans des solutions acides, solutions généralement utilisées dans les procédés hydrométallurgiques traditionnels.

Cependant, ces phases sont relativement insolubles dans des solutions alcalines alors que les métaux tels que Cr, Mo, V et Nb peuvent se dissoudre par la formation

Consultation des parties prenantes

Un aspect important du projet CHROMIC est l'implication des différentes parties prenantes dès le début du projet afin de discuter avec eux des objectifs et des résultats obtenus et ainsi de prendre en compte leurs points de vue pour le développement de ces nouvelles technologies. Pour ce faire, une méthode participative a été mise au point. Cette méthode s'articule autour de la consultation des parties prenantes vivant et travaillant dans des zones à fortes activités industrielles (présentes ou historiques) dans 4 pays européens (France, Italie, Allemagne et Belgique).

Une première série de groupes de discussion organisée avec des citoyens en 2017 a révélé la nécessité de communiquer plus clairement sur le rôle et l'importance des métaux et de leur recyclage, ces connaissances étant souvent incomplètes. En 2019, des parties prenantes de divers horizons (industrie, recherche, ONG) ont été invitées à discuter des impacts potentiels du projet CHROMIC. Enfin, un troisième événement est prévu la dernière année du projet et s'adressera à la fois au grand public et aux parties prenantes professionnelles.

Remerciements

Le projet CHROMIC est un projet de recherche financé par la Commission Européenne dans le cadre du programme de Recherche et d'Innovation Horizon 2020 avec la convention de subvention n°730471.



Références

L. Horckmans, R. Möckel, P. Nielsen, F. Kukurugya, C. Vanhoof, A. Morillon and D. Algermissen (2019) - Multi-Analytical Characterization of Slags to Determine the Chromium Concentration for a Possible Re-Extraction, Minerals, <https://doi.org/10.3390/min9100646>.

R. Möckel and L. Horckmans (2019) – Deliverable 2.1: Report on the results of detailed chemical and mineralogical mapping, including concepts for separation. CHROMIC report.

Que sont devenus les laitiers en 2018 ?



Comme chaque année et pour la quatorzième année, le Centre Technique et de Promotion des Laitiers sidérurgiques (CTPL) a lancé en 2019 l'enquête nationale relative aux flux de laitiers sidérurgiques produits sur le territoire national en 2018. Cette enquête vise également à recueillir les données relatives à leurs principales filières d'utilisation par différents secteurs industriels.

La consolidation des données (cf. tableau 1) fait apparaître une stabilisation de la production depuis plusieurs années aux alentours de 5 millions de tonnes. La production d'acier dépend fortement des marchés de l'automobile et de la construction, qui sont liés à des cycles courts et de la commande publique en matière de logements.

Le tableau suivant illustre l'évolution des productions de ces dernières années.

L'année 2018 confirme les grandes tendances à savoir :

- Une stabilisation de la production de laitier de haut fourneau granulé, ainsi qu'un maintien de la production de laitier de haut fourneau cristallisé
- Une stagnation de la production des laitiers d'aciérie de conversion liée à la production d'aciers plats, en lien avec un marché de l'automobile stable en Europe. L'impression de légère hausse étant due à l'amélioration du comptage des laitiers issus de la conversion
- Une amélioration pour les laitiers d'aciérie issus de la filière carbone, imputable à un marché de la construction en hausse.

Tableau 1

Synthèse des productions de laitiers en France en 2018 (en kT)

TYPE DE LAITIERS		2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
LHF	LHF totaux	2 329	3 079	2 847	2 866	3 081	3 407	2 983	3 003	3 034	2 990
	LHF granulés	1 772	2 442	2 323	1 902	2 127	2 682	2 185	2 310	2 572	2 479
	LHF cristallisés	557	637	524	964	954	725	798	693	462	511
Laitiers d'aciérie de conversion		807	1 069	1 136	1 135	1 258	1 187	1 265	1 072	994	1 136
Laitiers d'aciérie électrique (aciers carbone)		575	579	617	637	516	503	442	420	423	461
Laitiers d'aciérie électrique (aciers inox et alliés spéciaux)		131	200	231	216	206	211	185	173	172	170
Total		3 842	4 929	4 831	4 855	5 061	5 308	4 875	4 668	4 623	4 757

Laitiers de haut-fourneau

La production de laitiers de haut-fourneau s'établit pour l'année 2018 à 2,99 millions de tonnes, issues des sites Arcelormittal de Fos-sur-Mer et Dunkerque, ainsi que du site Saint-Gobain de Pont-à-Mousson. Le ratio entre la partie cristallisée (17%) et celle granulée (83%) confirme l'intérêt de la granulation pour une grande majorité de la production, compte tenu des débouchés industriels.

1- Le site Arcelormittal de Florange ne produit plus de laitiers de haut-fourneau depuis 2012 suite à l'arrêt de la filière chaude (mise sous « cocon » en avril 2013).

La figure 1 montre que la totalité des tonnages produits en 2018 ont été valorisés et que des stocks récents ont également été absorbés. Cela s'applique aussi bien pour les laitiers granulés que pour les laitiers cristallisés. Ces derniers sont utilisés massivement comme granulats dans l'industrie routière. Les laitiers granulés sont comme d'habitude consommés par l'industrie cimentière et par le marché du béton.

A noter que la mise en stock est marginale et correspond davantage à des ajustements saisonniers.

En 2018, certains marchés comme la laine de roche continuent de consommer des volumes significatifs de laitiers de haut-fourneau cristallisés. Même si les tonnages sont globalement modestes, cela correspond à un marché de l'isolation qui est pérenne.

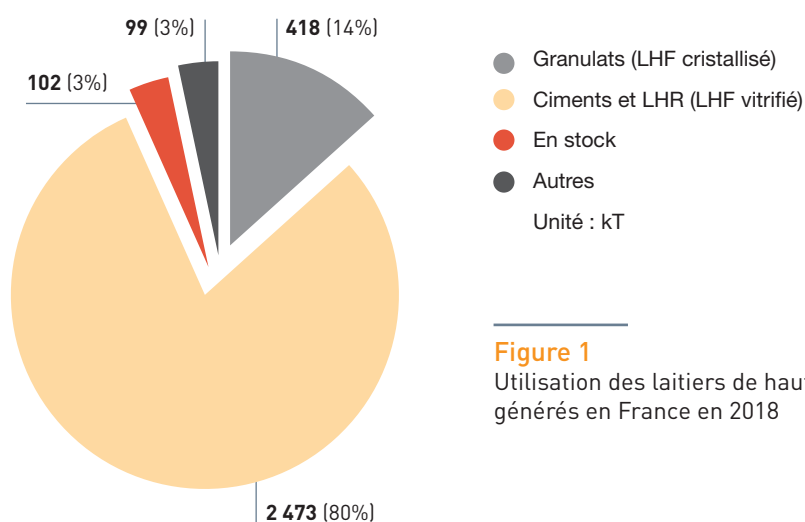


Figure 1

Utilisation des laitiers de haut-fourneau générés en France en 2018

Laitiers d'aciérie

Les 21 réponses reçues de la part des 25 sites sidérurgiques français produisant des laitiers d'aciérie représentent plus de 99% des tonnages de laitiers d'aciérie produits annuellement en France, à savoir près de 1,8 millions de tonnes pour l'exercice 2018, en légère augmentation par rapport à 2017.

Parmi les laitiers d'aciérie, on peut distinguer trois grandes familles :

Les laitiers de convertisseur (LAC)

Les laitiers de convertisseur à oxygène (appelés aussi laitiers LD), associés au laitiers de débordement et aux laitiers de désulfuration issus de la filière fonte représentent 60% des tonnages de laitiers d'aciérie produits en 2018 (plus d'1 MT). Il faut préciser que l'enquête a été beaucoup plus détaillée et a conduit à des chiffres plus précis en matière de laitiers de convertisseurs au sens propre.

Il est à noter que la quantité de laitiers de convertisseurs valorisés est inférieure à la quantité produite en 2018. La mise en stock correspondante est plus importante qu'en 2017. Cette fluctuation peut s'expliquer par la difficulté sur ce type de composés de trouver des exutoires à grand volume de manière régulière d'une année sur l'autre.

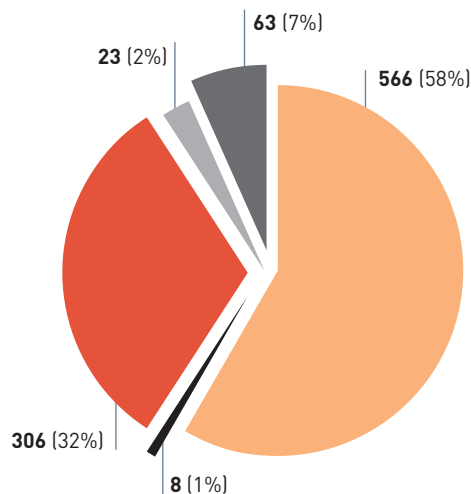


Figure 2
Orientation des laitiers de convertisseur générés en France en 2018

- Travaux publics
 - Fabrication liant hydraulique
 - En stock
 - Recyclage interne
 - Autres
 - Mise en décharge
- Unité : kT

Les laitiers d'aciérie électrique issus de la filière aciers carbone (LAFE carbone)

Ils représentant 22,1 % des tonnages de laitiers d'aciérie produits en 2018, soit un peu plus de 0,39 million de tonnes.

Compte tenu des propriétés intrinsèques de ces laitiers, l'essentiel des tonnages (73%) est utilisé comme granulats en technique routière. En 2018, la mise en stock est repartie à la hausse avec 18% contre 9 % en 2017. Nous rejoignons les niveaux de 2016 (16%) ce qui s'explique par les campagnes de mise en stock pour maturation avant usage.

Les autres marchés, bien que marginaux, demeurent stables. Ce type de laitier de par ses propriétés physico-chimiques peut envisager d'autres débouchés comme les enrochements en fonction de la blocométrie visée.

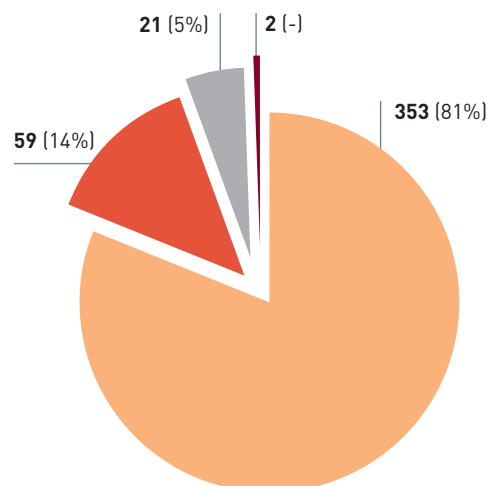


Figure 3
Utilisation des laitiers d'aciérie électrique issus de la filière carbone en 2018

Les laitiers d'aciérie électrique issus de la filière aciers inoxydables et alliés (LAFE inox et alliés)

Ils représentent, en 2018, 9,19% des tonnages produits sur le territoire, soit environ 0,16 million de tonnes.

Les caractéristiques techniques de ces laitiers étant très similaires à celles des laitiers d'aciérie électrique issus de l'élaboration des aciers carbone, les filières de valorisation restent également assez semblables :

- 57,6% sont utilisés en technique routière, en recul par rapport à 2017 à mettre en miroir de l'augmentation de la mise en stock interne
- 28% vont en stockage interne en attente de débouchés,
- 1,71% utilisé en recyclage interne.

Aucun tonnage de ces laitiers n'est orienté vers le stockage réglementé. A noter qu'une partie de ces laitiers font l'objet de traitement spécifique (jiggage) dans le but de récupérer des métaux dont le coût est élevé (Molybdène).

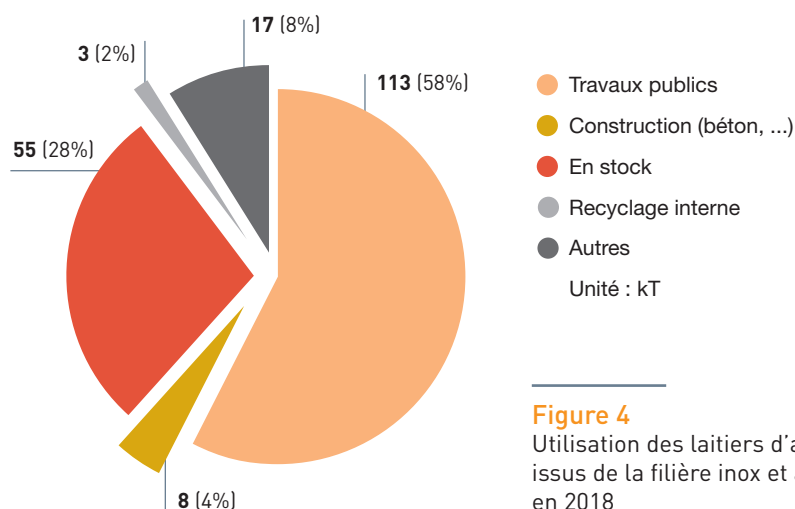


Figure 4

Utilisation des laitiers d'aciérie électrique issus de la filière inox et alliés spéciaux en 2018

Gestion des stocks historiques

A la fin de l'année 2018, les stocks de laitiers recensés restent encore importants à l'échelle du territoire (près de 30 millions de tonnes), en particulier pour les laitiers de haut-fourneau cristallisés issus du passé (XIX^{ème} et XX^{ème} siècles – environ 15 millions de tonnes), ou encore les laitiers de convertisseur issus de la filière fonte (environ 14 à 15 millions de tonnes), stocks auxquels la sidérurgie ne s'est réellement intéressée qu'à partir des années 2000.

En comparaison, et compte tenu de la « jeunesse » des installations concernées (<30 ans), il n'existe que très peu de stocks de laitiers issus de la filière électrique (estimés à environ 1 million de tonnes).

Cependant, compte tenu des besoins et des possibilités locales, plusieurs initiatives sont actuellement en cours sur différents sites sidérurgiques pour l'exploitation de ces stocks historiques. D'ores et déjà, c'est entre 0,7 et 1,0 million de tonnes de ces « crassiers » qui sont exploités, valorisés et mis sur le marché chaque année, prouvant s'il en est encore besoin, de l'intérêt technique et économique de ces ressources minérales secondaires durables.

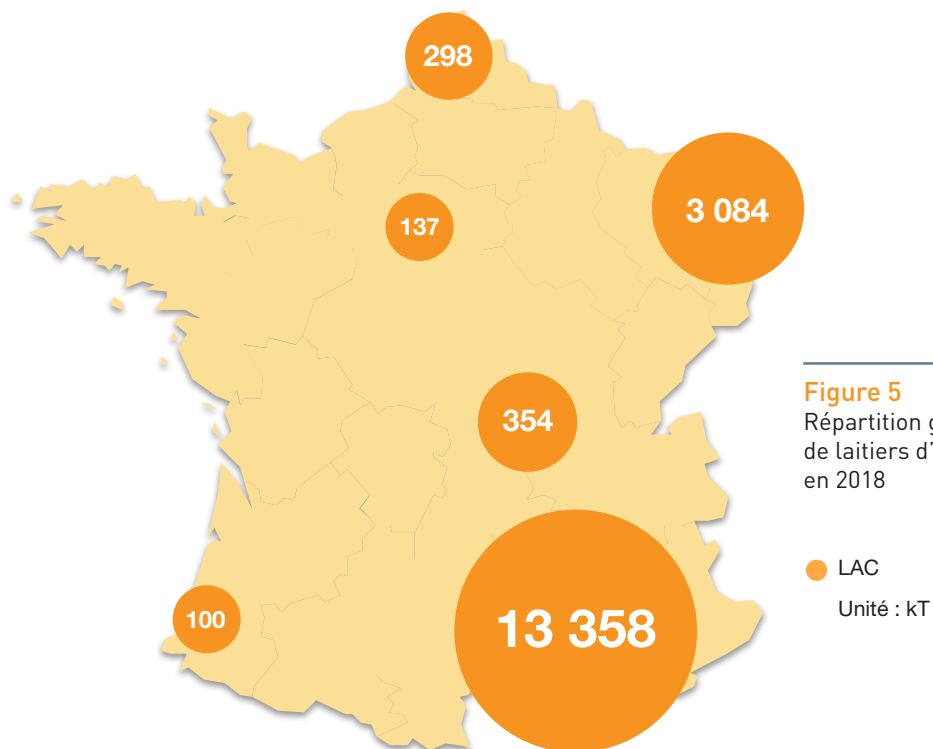


Figure 5
Répartition géographique des stocks
de laitiers d'acierie sur le territoire
en 2018

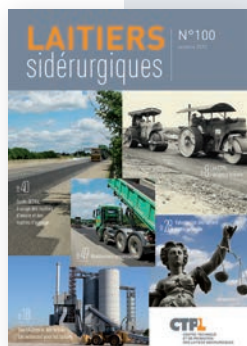
Pour plus d'information, vous pourrez évidemment retrouver en ligne la présentation synthétique de ces données sur le site internet du CTPL.

Rendez-vous à l'adresse suivante :

<https://www.ctpl.info/uploads-ctpl/2019/03/Stats-LHF-2018-2017.pdf>

<https://www.ctpl.info/uploads-ctpl/2019/03/Stats-laitiers-acierie-2018-2017.pdf>

Dans les précédents NUMÉROS...



N° 100 (octobre 2012)

- **Le CTPL, un peu d'histoire**
CTPL : un organisme dédié aux laitiers sidérurgiques
Jacques Reynard : CTPL
- **Des chiffres et des lettres (de noblesse) pour les laitiers**
Evolution de la gestion des laitiers au cours des dix dernières années
Jérémie Domas : CTPL

- **Valorisation des laitiers : cadre juridique**
Etat des lieux juridique et statut des laitiers sidérurgiques
Jacques Reynard : CTPL
- **Guide SETRA, à usage des maîtres d'œuvre et des maîtres d'ouvrage**
Le guide SETRA pour l'acceptabilité environnementale des laitiers sidérurgiques en technique routière
Jérémie Domas : CTPL
- **Réalisations remarquables**
- **Les laitiers HF et d'aciérie : quel avenir pour les 20 prochaines années ?**
Perspectives économiques, réglementaires et techniques quant à la valorisation des laitiers sur les 20 prochaines années.
Jean-Marie Delbecq : BSME

N° 103 (octobre 2014)

- **Les LAC valorisés pour un retour à la source**
Valorisation des laitiers d'aciérie de conversion : influence des conditions de refroidissement sur la nature et la taille des phases minérales
J. Poirier, G. Thévenin, C. Duée, C. Bourgel : CEMHTI, CNRS UPR3079/ Université d'Orléans
M. Gautier : INSA de Lyon
D. Poirier : ArcelorMittal Maizières, Research and Development
- **Que sont devenus les laitiers en 2013**
Production et devenir des laitiers sidérurgiques en 2013 en France.
Jérémie Domas : CTPL
- **Des laitiers à fort potentiel**
Granulation à sec des laitiers de haut-fourneau avec récupération de chaleur
Ian J McDonald : Siemens VAI Métaux Technologies, Royaume Uni
Andrea Werner : Siemens VAI Métaux Technologies, Autriche

N° 104 (mai 2015)

- **Avec les LAC, ça pousse !**
Amendement des sols. Les laitiers sidérurgiques et leurs usages agricoles : un marché pérenne à fort potentiel.
Marc Fixaris : ArcelorMittal B.S.M.E
- **Les laitiers au secours de l'agriculture !**
Caractéristiques et apports des laitiers sidérurgiques en usages agricoles.
Mary Provance-Bowley : Harsco Metals and Minerals - Sarver, PA, USA

N° 105 (Octobre 2015)

- **Eaux en danger ! Les laitiers d'aciérie s'attaquent au phosphore**
Captage du phosphore dissout dans les eaux de ruissellement et de drainage.
Chad PENN : Professeur Associé Oklahoma State University - Department of Plant and Soil Science
- **Que sont devenus les laitiers en 2014 ?**
Production et devenir des laitiers sidérurgiques en 2014 en France
Jérémie Domas : CTPL
- **Eaux usées : Les laitiers démontrent leur efficacité**
Utilisation des laitiers pour le traitement des eaux usées
Florent Chazarenc : Ecole des Mines de Nantes
Marc Fixaris : Arcelormittal/BSME



N° 106 (Juin 2016)

- **Expansion des laitiers d'aciérie : à l'ouest, il y a du nouveau !**
Utilisation des laitiers sidérurgiques en tant que matériaux granulaires : modèles prédictifs d'expansion volumique et critères d'exploitabilité
George Wang et Yuhong Wang : Department of Construction Management, East Carolina University, Greenville, Etats-Unis
Zhili Gaob : Department of Construction Management and Engineering, North Dakota State University, Fargo, Etats-Unis
- **Des laitiers qui ont du caractère !**
Caractérisation de l'expansion des laitiers d'aciérie à l'autoclave
John J. Yzenas Jr. : Edward Levy Company, Dearborn, Michigan - Etats-Unis

N° 107 (Juin 2017)

• Laitiers LD : Ils tiennent la route !

Performance des produits routiers bitumineux utilisant des laitiers d'aciérie LD (LAC)

J. Grönniger, M. P. Wistuba et I. Isailović :

TU Braunschweig, ISBS, Germany

M. Mauhart : Voestalpine Stahl GmbH, Austria

• En sécurité avec les laitiers d'aciérie de four électrique

Niveau de performance réelle en matière de sécurité des enrobés bitumineux à base de laitiers d'aciérie

N. Jones : Harsco Metals and Minerals, England



N° 108 (Décembre 2017)

• Vu et pratiqué : retours d'expériences

- Le laitier de haut-fourneau moulu, une solution d'avenir
- Granulac®... un granulats artificiel d'exception
- Sous le béton, les laitiers
- Sidmix® : liant hydraulique écologique et polyvalent pour matériaux routiers

• Que sont devenus les laitiers en 2016

Production et devenir des laitiers sidérurgiques en 2016 en France

Jérémie Domas : CTPL

N° 109 (Juin 2018)

• Les laitiers sur 3 frontières

9^{ème} conférence Euroslag

• Radioactivité : les LHF aptes pour la construction

La radioactivité naturelle des laitiers de haut-fourneau peut-elle être un frein à leur mise sur le marché comme matériau de construction ?

P. Gauje : ArcelorMittal France, Global

Research and Development, Maizières Process

F. Hanrot : ArcelorMittal Luxembourg,

European Procurement Organisation - By-Products Sales

M. B. Mokili, M. Bailly, I. Deniau : Laboratoire Subatech

• LAFE : à chacun sa personnalité !

Analyse comparative et propriétés de deux laitiers d'aciérie de four électrique en vue de leur utilisation dans des bétons hydrauliques

Amaia Santamaria, José Tomás San José,

Javier Jesús González : UPV/EHU

Flora Faleschini, Carlo Pellegrino :

DICEA-UNIPD

N° 110 (Décembre 2018)

• Laitiers moulus : de la fonte au béton

A propos de la normalisation des bétons intégrant du laitier de haut-fourneau moulu

Nicolas Musikas : ECOCEM

Pascal Leconte CTPL

• Ouverture d'une nouvelle usine ECOCEM à Dunkerque

• Révéler et développer la valeur ajoutée des laitiers moulus

Projet Actislag : améliorer les performances des laitiers de haut-fourneau moulus dans les formulations du béton

G.Franceschini : ArcelorMittal - European Procurement Organization - By-Products Sales

• Que sont devenus les laitiers en 2017

Production et devenir des laitiers sidérurgiques en 2017 en France

Pascal Leconte : CTPL

N° 111 (Décembre 2018)

• Expansion volumique : vers un meilleur contrôle

Etat des lieux des essais en matière d'expansion volumique des laitiers d'aciérie et perspectives

Pascal Leconte : CTPL

Chen Lin : Ecoke des Mines de Douai

• Granulats de LAFE : des perspectives en béton !

Bétons hydrauliques réalisés à partir de granulats de LAFE : spécificités et limites d'emploi.

Pascal Leconte : CTPL

Isabelle Moulin,

Emmanuel Perin :

LERM



LAITIERS
sidérurgiques

www.ctpl.info