

Influence du minerai de fer barytique de Boukhadra sur les propriétés physico-chimiques des agglomérés d'El-Hadjar.

BENCHIHEUB. O*, DROZDOV. N. N**,
ATOULI. L*.

RESUME

L'influence de l'addition du minerai de fer barytique dans le mélange cru sur les propriétés physico-chimiques des agglomérés produits a été étudiée. Dans ce travail les résultats montrent que la résistance au choc (+ 5 mm) et la résistance à l'abrasion (+ 6,3 mm) des agglomérés diminuent d'abord pour un taux allant jusqu'à 60 % de minerai de fer barytique dans le mélange puis ensuite augmentent au-delà de ce taux. La réductibilité, par contre, s'améliore progressivement. Les agglomérés produits dans les mêmes conditions, avec du minerai de fer barytique, ont un taux de désulfuration faible (~ 58 %). L'étude minéralogique de la matrice de silicates des agglomérés a permis d'identifier les phases : $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ et BaSO_4 .

ABSTRACT

The effect of addition of barytic iron ore to the raw mix over the physico-chemical properties of agglomerates products was studied. The results shows that the shock resistance (+ 5 mm) and abrasion resistance (+ 6,3 mm) of agglomerates decreases down to 60 %, before increasing. On the other hand, reductibility, improves progressively. The agglomerates produced under similar conditions, using only barytic iron ore, possesses a low desulfuration rate (~ 58 %). The mineralogical studies of silicates matrix of agglomerates leads to identify the phases : $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ and BaSO_4 .

Introduction

Le gisement de Boukhadra qui vient en second lieu en matière d'approvisionnement de l'usine sidérurgique d'El-Hadjar contient, en plus du minerai de fer ordinaire, une réserve estimée à environ 3 millions de tonnes de minerai barytique dont la teneur moyenne en barytine (BaSO_4) est voisine de 5 % en poids. L'utilisation de ce type de minerai comme charge dans le haut fourneau nécessite une étude préalable.

Avant leur utilisation, les minerais sont d'abord agglomérés. Le but de notre étude est de montrer l'effet de l'addition du minerai de fer barytique dans le mélange cru sur les propriétés physico-chimiques des agglomérés produits.

De nombreuses études ont été consacrées à ce sujet. Celles de C. G. Thibaut et al [1] ont porté sur le processus d'agglomération du minerai barytique de Khenifra qui titre environ 43 % de Fe et 14,6 % de BaSO_4 . Ils ont montré qu'au cours de l'agglomération, en moyenne, 81 % de soufre a été éliminé et que la meilleure désulfuration étant acquise pour une teneur assez faible de charbon dans la charge. Ils ont aussi retenu que pour bien désulfurer, il faut réoxyder le fer, c'est à dire faire un sinter assez peu résistant mais très réductible.

La présence de la barytine dans le minerai de fer donne naissance à de nouvelles phases dans la texture finale de l'aggloméré. Ainsi, Jasienska et al [2] ont étudié l'effet de la présence de BaSO_4 dans les concentrés de sidérite sur la composition des phases minéralogiques des agglomérés obtenus. Il ressort de

ces travaux que l'effet du Ba présent dans le concentré initial sur la nature des composés formés dépend de la basicité. Pour une faible basicité (0,4) la majeure partie de Ba entre dans la composition des pyroxènes. Avec une basicité plus élevée (1,5) des olivines de calcium riches en Ba et un minéral du type $3(\text{Ca,Ba})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ sont rencontrés. Ivanov [3] dans un travail similaire, concernant l'étude des laitiers de haut fourneau riches en Ba, a montré que le Ba se substitue partiellement au Ca dans la structure de merwinite. Grylicki et al [4] ont établi l'effet de l'addition de BaO sur la formation de phases cristallines dans le système $\text{MgO-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ces auteurs ont mentionné la discontinuité des solutions solides entre $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$; qu'ils expliquent par le fait que l'ion de baryum est trop

grand pour être inséré en quantité voulue dans le réseau Ca_2SiO_4 .

Dans le présent travail on examinera plus particulièrement le taux de désulfuration, la résistance mécanique, la réductibilité et la structure minéralogique des agglomérés produits.

1 Méthode expérimentale

Le mélange utilisé pour réaliser les essais est formé de (a) minerai de fer barytique de granulométrie < 10 mm (b) minerai de fer ordinaire de granulométrie < 10 mm (c) castine et coke de granulométrie < 3 mm (d) 35 % de fines de retour de

granulométrie < 5 mm. L'analyse chimique des constituants du mélange est présentée dans le tableau 1.

Tous les mélanges ont une basicité $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ et un taux d'humidité optimal maintenu à 9,5 %. Ils sont traités dans un malaxeur pour assurer une bonne nodulation. Le mélange cru est chargé dans une cuve d'agglomération de diamètre intérieur 330 mm et de hauteur 400 mm. La température d'allumage est fixée à 1140°C et la dépression à 1100 mm C d'eau.

Les résultats d'un essai sont pris en considération lorsque l'équilibre en fines de retour est réalisé. Il est atteint lorsque le rapport entre les fines de retour produites et enfournées est compris entre 0,95 et 1,05. Pour ajuster cet équilibre, nous faisons varier le taux de coke dans le mélange.

Les essais sont réalisés avec des mélanges où le minerai barytique est ajouté à des proportions progressives (20 %, 40 %, 60 %, 80 % et 100 %). Pour comparer les résultats un essai de référence a été réalisé avec du minerai ordinaire.

Après chaque essai, différents paramètres tels que vitesse verticale de frittage, productivité, tests de résistance au choc, réductibilité avec CO, analyse chimique de l'aggloméré produit sont évalués. Les échantillons des agglomérés les plus équilibrés font l'objet d'une étude minéralogique.

Tableau 1. Composition chimique des constituants du mélange, % poids..

Constituants	Minerai ordinaire	Minerai barytique	Castine	Fines de coke
Fe _t	51.04	53.8	0.92	19.1
CaO	7.10	0.87	52.0	15.2
SiO ₂	5.50	4.0	1.75	39.9
BaSO ₄	0.29	5.35	-	-
S _t	0.17	0.85	-	0.77
H ₂ O	2.6	1.30	-	-
PF	9.74	6.98	40.6	-
Cendres	-	-	-	11.4

2 Résultats et discussions

2.1 Influence du taux de minerai de fer barytique sur les paramètres de marche

Les résultats des essais d'agglomération sont donnés au tableau 2. On constate que la vitesse de frittage augmente d'abord pour les différents mélanges jusqu'à un taux de minerai barytique de 60 % puis ensuite elle diminue et atteint à un taux de

100 % la même vitesse que le mélange formé du minerai ordinaire. Ceci peut être expliqué par une meilleure nodulation du mélange lorsqu'il est formé de deux minerais différents. En effet, une bonne nodulation donne une perméabilité à froid maximale (39,4 Nm³/mn.m²), accélère le déplacement du front de flamme et augmente la vitesse verticale de frittage.

La productivité évolue de la même manière que la vitesse verticale de frittage. Ainsi, elle atteint une valeur maximale (~ 35 T/m².j) à un taux d'environ 60 %. Au-delà de ce taux, le rendement a tendance à diminuer.

Tableau 2. Influence du taux de minerai de fer barytique dans le mélange sur les paramètres de marche au cours de l'agglomération

Paramètres de marche	Taux de minerai de fer barytique dans le mélange, % poids					
	0	20	40	60	80	100
Perméabilité, Nm ³ /mn.m ²	29,7	36,3	39,2	39,4	38,0	29,3
Vitesse de frittage, mm/mn	20,5	22,1	22,6	24,3	24,0	20,3
Productivité, T/m ² .j	28,9	31,5	32,6	35,0	34,4	29,8

2.2 Influence du taux de minerai de fer barytique sur les propriétés physico-chimiques des agglomérés produits

Au cours du processus d'agglomération une partie importante du soufre est éliminée (tab. 3). La figure. 1 montre que le taux de désulfuration s'affaiblit jusqu'à un taux de minerai barytique de 40 % et se stabilise ensuite au-delà de 60 %. Cela peut être expliqué par le fait que le soufre des trois derniers mélanges est combiné essentiellement sous forme de sulfates de baryum difficile à dissocier, par contre, la majeure partie du soufre des autres mélanges se trouve sous forme de sulfures de fer connu par des meilleur taux de désulfuration. On peut considérer, cependant, que les agglomérés obtenus à partir de mélanges jusqu'à 20 % ont un taux de désulfuration optimal (~ 77 %) et une teneur en soufre acceptable (0,076 %).

Le tableau. 4 montre l'effet du taux de minerai de fer barytique dans le mélange sur la composition chimique et les propriétés physiques des agglomérés produits. La figure. 2 donne l'allure de variation de la résistance au choc et à l'abrasion. On constate que l'indice de résistance au choc (+ 5 mm) diminue jusqu'à un taux dans le mélange de 60 % puis croît au-delà de ce taux. La dégradation mécanique de l'aggloméré peut s'expliquer à partir des résultats d'analyses chimiques. En effet, l'aggloméré de faible résistance contient une teneur en Fe⁺⁺ minimale [5]. La résistance à l'abrasion (+ 6,3 mm) varie de la même manière que la résistance au choc de l'aggloméré. La tendance rencontrée pour la vitesse verticale de frittage se trouve aussi pour la résistance au choc et à l'abrasion (en sens inverse). Ceci prouve que le temps de cuisson est déterminant pour la résistance de l'aggloméré. En effet, pour une faible vitesse d'agglomération, le temps de cuisson sera plus long et l'aggloméré produit sera plus résistant.

Les résultats du degré de réductibilité des agglomérés, obtenus par la méthode de perte de poids, sont donnés au tableau. 4 et résumés sur la figure. 3. On constate une nette amélioration de la réductibilité avec l'accroissement du taux de minerai de fer barytique dans le mélange. L'aggloméré produit à partir du minerai barytique est plus

réductible (~ 61,0 %) que celui produit par du minerai ordinaire (~ 57,6 %), d'une part, parce qu'il est moins riche en Fe^{++} et, d'autre part, parce que la présence de BaO dans ce minerai, en plus de CaO, favorise la formation des ferrites de chaux et de baryte plus réductibles [6].

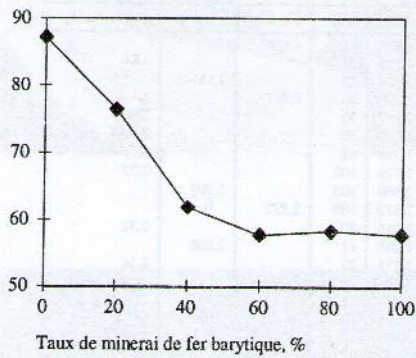


Fig. 1. Influence du taux de minerai de fer barytique dans le mélange sur le taux de désulfuration des agglomérés.

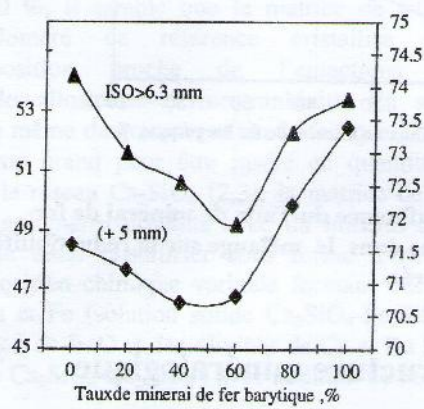


Fig. 2. Influence du taux de minerai de fer barytique dans le mélange sur la qualité physique des agglomérés.

Tableau 3. Influence du taux de minerai de fer barytique dans le mélange sur le taux de désulfuration.

Taux de minerai de fer barytique dans le mélange, %	Analyse du S_t	Analyse de l'aggloméré S_t	Taux de désulfuration
0	0,19	0,024	87,20
20	0,32	0,076	76,40
40	0,45	0,172	61,80
60	0,58	0,245	57,76
80	0,72	0,300	58,30
100	0,85	0,360	57,70

Tableau 4. Influence du taux de minerai de fer barytique dans le mélange sur la composition chimique et les propriétés physiques des agglomérés.

Mélange à	Fe_t	FeO	SiO_2	CaO	BaO	S_t	Degré de réduction %	ISO > 6,3 mm %	Résistance au choc > 5 mm %
0	56,82	7,64	5,59	5,98	-	0,024	57,6	54,2	71,6
20	57,26	6,68	6,21	5,97	1,28	0,076	58,4	51,6	71,2
40	56,35	5,82	6,10	6,62	2,40	0,172	59,3	50,6	70,7
60	55,54	5,92	5,64	6,14	3,65	0,245	60,5	49,2	70,8
80	55,90	6,21	5,55	6,50	5,05	0,300	60,6	52,3	72,2
100	56,95	6,35	6,29	7,65	5,25	0,360	61,0	53,4	73,2

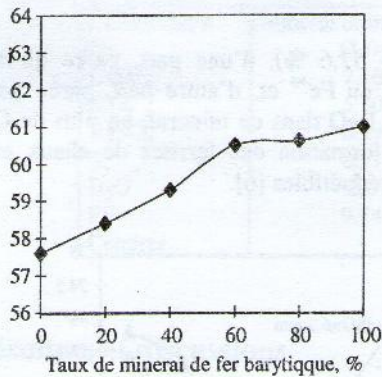


Fig. 3. Influence du Taux de minerai de fer barytique dans le mélange sur la réductibilité des agglomérés.

2 3 Structure minéralogique

L'identification de la structure minéralogique et de la composition des phases des agglomérés produits a été possible grâce à l'observation microscopique en lumière réfléchie, l'analyse par diffraction des rayons-x et l'analyse spectrale à rayons-x en microvolumes.

L'analyse par diffraction des rayons-x de l'agglomérés (à 100 %) révèle la présence de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et $\gamma-Ca_2SiO_4$ (tab. 5). L'existence de la phase $\gamma-Ca_2SiO_4$ est la cause principale de la chute de résistance des agglomérés a indice de basicité proche de l'unité. Ceci confirme les travaux de [7].

L'aggloméré produit avec du minerai de fer barytique a fait l'objet d'une séparation magnétique pour faciliter l'identification des phases dans la matrice de silicates séparée (tab. 6). L'analyse de la matrice confirme la présence de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et $\gamma-Ca_2SiO_4$ et fait ressortir une nouvelle phase $BaSO_4$. Ceci est en accord avec les résultats déjà obtenus concernant le taux de désulfuration des agglomérés (60 % pour les agglomérés produits par du minerai barytique). Les sulfates de baryum sont difficiles à dissocier [8].

L'examen des divers échantillons d'agglomérés au microscope montre l'existence de cristaux de formes géométriques particulières. Ces monocristaux isolés dans la matrice de silicates sont des oxydes de fer, c'est à dire hématite ou magnétite. L'hématite se distingue des autres oxydes par un indice de réfraction nettement plus faible à cause de la présence d'éléments en substitution [9]. L'analyse semi-quantitative des cristaux de fer, d'agglomérés produits avec du minerai barytique, a montré la présence d'éléments en substitution tels que

le Ca, Al, Mn et Ba dans la magnétite (tab. 7). La figure. 4 montre les micrographies d'échantillons d'agglomérés et les images x de distribution du Ca et du Ba.

Tab. 5. Résultats de DRX des agglomérés obtenus à partir de minerai barytique (Co-K α).

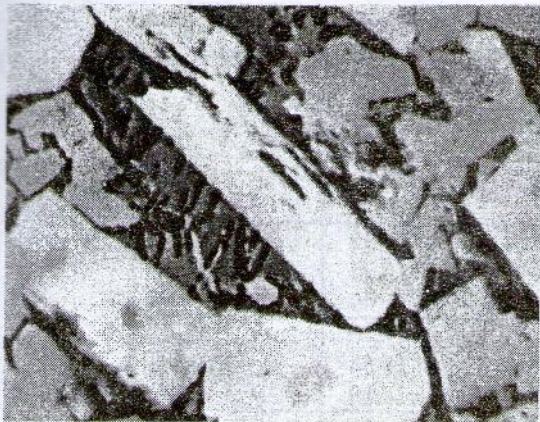
θ	d_{hkl}	I/I_0	Fe_3O_4	Fe_2O_3	$\gamma-Ca_2SiO_4$
10,60	4,866	8	4,850		
12,60	4,103	40			4,06
14,10	3,674	33		3,686	
17,53	2,970	30	2,967		
18,00	2,897	50			2,900
18,62	2,800	20			2,800
18,90	2,770	60			2,75
19,15	2,728	100			2,73
19,35	2,700	100		2,703	
20,70	2,532	100	2,532		
22,75	2,316	20			2,32
23,95	2,205	17		2,208	
24,35	2,171	20			2,16
25,15	2,104	20	2,099		
29,15	1,839	31		1,843	
31,90	1,693	40		1,696	
32,50	1,666	10			1,66
38,00	1,454	21		1,454	

Tab. 6. Résultats de DRX de la matrice de silicates d'aggloméré (à 100 %) obtenue par séparation magnétique (Co-K α).

θ	d_{hkl}	I/I_0	Fe_3O_4	Fe_2O_3	$\gamma-Ca_2SiO_4$	$BaSO_4$
13,80	4,060	40			4,06	
14,40	3,895	50				3,899
16,35	3,440	100				3,445
16,90	3,332	70				3,320
18,20	3,101	95				3,103
18,65	3,029	70			3,04	
19,05	2,967	30	2,967			
19,50	2,902	50			2,90	
20,45	2,772	60			2,75	
21,10	2,690	100		2,690		
22,70	2,509	80		2,510		
23,50	2,429	10	2,424			
26,10	2,202	33		2,201		2,108
27,35	2,108	64				
28,50	2,030	10			2,03	
31,25	1,867	40		1,843		
40,70	1,485	40	1,485			

Tableau 7. Composition chimique de deux sortes de cristaux de magnétite.

Cristaux	Fe, %	Ca, %	Al, %	Mn, %	Ba, %
I	67.5	0.25	0.35	0.54	0.65
II	70.25	0.15	0.20	0.60	0.40



a



b



c

FIG 4 : Structure et composition de phases d'agglomérés produits avec minerai de fer barytique.
a) microstructure d'un échantillio d'aggloméré.
b) image X de distribution de Ca.
c) Image X de distribution de Ba.

L'analyse semi-quantitative faite sur la matrice de silicates des agglomérés a conduit aux résultats présentés dans le tableau. 8

La composition de la matrice varie dans un domaine assez large. On peut situer les résultats de nos analyses sur le diagramme ternaire $\text{CaO}.\text{SiO}_2.\text{FeO}$ (fig. 5). En supposant Mg, Al et Ba comme des additions et en ramenant les trois oxydes à 100 %, il semble que la matrice de silicates de l'aggloméré de référence cristallise en une composition proche de l'eutectique ternaire pseudowalloonite-olivines-rankinite. En se basant sur le même diagramme et sur le fait que l'ion de Ba est trop grand pour être inséré en quantité voulue dans le réseau Ca_2SiO_4 [2,3], la matrice de silicates des agglomérés produits avec du minerai barytique semble aussi cristalliser sous forme d'olivines de composition chimique variable formant des olivines de Ca et Fe (solution solide $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$) avec addition de BaO et des olivines de Ca et Ba (solution solide $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ba}_2\text{SiO}_4$) avec addition de FeO

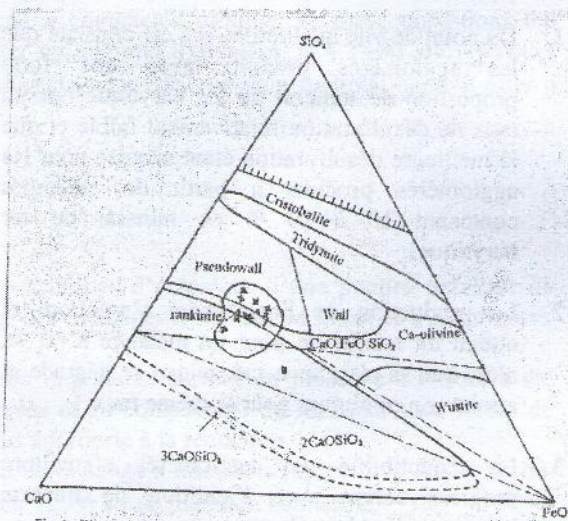


Fig.5. Diagramme d'équilibre du système $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ (d'après E. Obsorn et A. Muan, 1963)
Pseudowall : $(\text{Ca,Fe})\text{O}.\text{SiO}_2$ Ca-olivine : $(\text{Ca,Fe})_2\text{-SiO}_4$ Rankinite : $(\text{Ca,Fe})_3.\text{Si}_2\text{O}_7$

Tab.8. Analyse en microvolume de la matrice de silicates des agglomérés produits à différents taux de minerai de fer barytique dans le mélange, % poids.

léments	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	BaO	FeO	MnO	K ₂ O
Aggloméré de référence	37,17	36,56	0,12	2,43	4,50	18,36	0,17	0,59
	40,35	34,11	0,08	2,38	6,77	15,73	-	0,58
	41,54	39,60	-	1,37	-	17,49	-	-
Aggloméré à 20 %	29,32	34,10	0,10	4,62	13,69	17,40	-	0,77
	30,02	35,11	-	6,03	13,17	15,54	-	0,13
	34,46	41,32	0,19	3,15	5,79	14,10	0,29	0,70
Aggloméré à 60 %	35,89	31,88	0,16	3,41	12,50	15,29	0,45	0,42
	33,60	31,91	-	4,36	13,90	15,76	0,32	0,15
	35,65	29,40	-	3,20	16,54	15,21	-	-
Aggloméré à 100 %	28,94	30,15	0,15	6,0	18,95	14,40	-	1,41
	28,35	30,41	0,17	5,46	16,71	17,20	0,38	1,32
	29,22	31,40	-	5,93	17,23	15,11	0,26	0,85

CONCLUSION

1. Du point de vue qualitative, il a été constaté que les agglomérés produits avec une forte proportion de minerai de fer barytique ont un taux de désulfuration relativement faible et que la meilleure désulfuration étant acquise pour les agglomérés produits à partir de mélanges contenant 10 à 20 % de minerai de fer barytique.
2. La production de l'aggloméré s'améliore et atteint un maximum pour un mélange à 60 %, alors que sa résistance mécanique se dégrade et atteint son minimum pour le même taux.
3. La réductibilité des agglomérés s'améliore progressivement avec l'addition de minerai barytique dans le mélange.
4. L'étude minéralogique des agglomérés produits a révélé les phases : γ -Ca₂SiO₄ et BaSO₄. Les microanalyses effectuées sur la matrice de silicates ont permis d'établir que, pour les agglomérés produits avec du minerai barytique, les phases formées semblent cristalliser sous forme d'olivines de Ca et Fe avec addition de BaO et d'olivines de Ca et Ba avec addition de FeO.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. G. Thibaut et J. Astier. Essais de désulfuration et passage au haut fourneau de minerai de fer barytique de Khenifra (Maroc). Rapport IRSID, p. 5-103. 1959.
2. S. Jasienska et al. The structure and phase composition of sinters obtained from siderite concentrate containing BaSO₄. Academy of Mining and Metallurgy, Cracow and Research Institute, Prague. 1973.
3. I. T. Iwanov. Silikattechnik 23, (3), 97. 1972.
4. M. Grylicki, F. Nadachowski. Silikattechnik 10, (2). 1959.
5. P. Lecomte. L'agglomération et les caractéristiques des agglomérés. III. Porosité d'agglomérés à haute teneur en fer. C.I.T., n° 3, p. 593-602. 1972.
6. M. E. H. Shalabi et al. Effect of pre-heating iron ore on sinter quality. IE (I) Journal-MM, Vol 77, p. 47-50. November 1996.
7. G. Winzer et K. H. Schmitz. Stal und Eisen, 87, 432. 1967.
8. E. Vegman. 'Théorie et technologie d'agglomération' (en russe). Moscou. 288 p. 1974.
9. C. Le Corre. Application de la spectrométrie Mössbauer à l'étude de la structure de l'aggloméré lorrain et des mécanismes de sa réduction. Thèse de Doctorat, Université de Nancy. I. 116 p. 19

*Institut de métallurgie et génie des matériaux.
Université d'Annaba. Algérie.

**Institut des Aciers et Alliages. Moscou. Russie.