

OFF
R5M5
R3/265
Ex.2

5-FEV 1954

B.S.S.

PROVINCE DE QUÉBEC. CANADA

MINISTÈRE DES MINES

SERVICE DES LABORATOIRES

POINTS DE FRITTAGE

ET DE FUSION DES

MINÉRAIS DE FER DU NOUVEAU-QUÉBEC

PAR

JEAN LANEUVILLE



QUÉBEC
1952

R. P. No 265

228



Cat -

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
Introduction	1
Minerais frittés et coke de faible résistance mécanique	1
Qualités requises des agglomérés par frittage	2
Points de frittage	3
Méthode	3
Résultats	4
Points de fusion	5
Méthode	5
Résultats	6
Conclusion	6
Remerciements	7

TABLEAUX

I - Composition chimique, points de frittage et de fusion des minerais étudiés	8
II - Variation des points de frittage et de fusion en fonction de la composition chimique et de la porosité	9

PLANCHE

I - Appareil pour la détermination du point de frittage A.F.A.	
---	--

OFF
R5M5
R3/265
op. 2 15



328



POINTS DE FRITTAGE ET DE FUSION
DES MINERAIS DE FER DU NOUVEAU-QUEBEC

Introduction

Dans la littérature, on trouve très peu de renseignements sur les points de frittage (sintering) et de fusion des minerais de fer. Il semble cependant qu'on aurait tout avantage à connaître ces données fondamentales en vue de la préparation d'agglomérés par frittage mieux adaptés au procédé de réduction du haut-fourneau.

On sait que dans le haut-fourneau, le minerai de fer est réduit à tous les niveaux, mais que le mode de réduction change (7) avec les températures croissantes: dans la partie supérieure de la cuve, la réduction s'opère par voie dite indirecte, le CO se transformant en CO₂ au contact du minerai, tandis que dans la zone inférieure de la cuve, dans les étalages et dans le creuset, la réduction directe prédomine, le carbone incandescent réagissant avec l'oxyde ferreux pour produire de l'oxyde de carbone. A mesure que la gangue et les fondants commencent à entrer en fusion, les grains d'oxyde ferreux résiduel se recouvrent d'une couche de silicate imperméable à l'oxyde de carbone. Une partie de l'oxyde ferreux se combine à la silice et ne pourra être réduit que difficilement par le carbone incandescent, seulement au niveau des tuyères et dans le creuset.

En regard de la consommation du coke, le rendement du haut-fourneau est d'autant plus considérable que la réduction s'opère davantage par voie indirecte. Cependant, on pourra difficilement réduire par voie indirecte les agglomérés par frittage de texture vitreuse, parce qu'une partie de leurs pores sont imprégnés de silicates fondus, imperméables à l'oxyde de carbone.

Vu que l'emploi des minerais frittés dans la préparation du lit de fusion des hauts-fourneaux tend sans cesse à augmenter, on réalisera davantage l'importance de connaître les conditions les mieux appropriées au frittage de chaque minerai. En déterminant les points de frittage et de fusion de quelques minerais de fer du Nouveau-Québec et d'autres provenances, nous espérons avoir réalisé un premier pas dans cette voie.

Minerais frittés et coke de faible résistance mécanique.

Du point de vue pratique, les poussières entraînées par les gaz sortant des hauts-fourneaux ont été considérées pendant longtemps comme une nuisance et une perte. Vers 1911, on a commencé à les agglomérer par frittage (5), récupérant ainsi des quantités considérables de minerais de fer et de coke. En introduisant ces agglomérés dans la charge du haut-fourneau, on a vite réalisé que l'on pouvait augmenter sa production et diminuer sa consommation de coke, par tonne de fonte produite.

Par la suite, ce procédé a été appliqué aux concentrés de minerais et, dans une certaine mesure, aux minerais fins. Le principal avantage résultant de l'emploi des agglomérés au lieu des minerais fins consiste à augmenter la perméabilité de la charge, ce qui permet d'utiliser moins de coke et de chauffer le vent à plus haute température avant son admission dans les tuyères. Dans leur ensemble, ces facteurs concourent à diminuer le coût de production de la fonte, plus particulièrement dans les régions où le coke est cher relativement à la main d'oeuvre.

Les conditions économiques aux Etats-Unis et au Canada ont incité les sidérurgistes à construire des hauts-fourneaux de stature géante afin de diminuer, par tonne de fonte produite, la quantité de main d'oeuvre et le coût d'opération. Cependant, le fonctionnement d'un haut-fourneau typique d'environ 100 pieds de hauteur exige, de la part du coke métallurgique qui doit supporter la charge, une forte résistance mécanique. Les charbons cokéfiants à cette fin coûtent plus cher et se trouvent en quantités moins abondantes que les charbons pouvant fournir un coke métallurgique de moindre résistance.

Il semble logique de prévoir que l'évolution des techniques sidérurgiques puisse conduire éventuellement à l'abaissement de la hauteur du haut-fourneau (8) et à la préparation de lits de fusion constitués de coke métallurgique plus faible et de minerais frittés.

Ces perspectives laissent également entrevoir que les gisements de minerais mous du Nouveau-Québec puissent devenir, en Amérique du Nord, une des sources de matières premières les plus importantes en vue de la préparation d'agglomérés de haute qualité.

Qualités requises des agglomérés par frittage.

Les agglomérés par frittage de nature idéale devraient posséder à la fois une forte résistance mécanique et une porosité élevée. De tels agglomérés pourraient être manipulés sans se désagréger et subir facilement la réduction par l'oxyde de carbone dans le haut-fourneau. En pratique, les agglomérés industriels obtenus à la machine Greenawalt ou Dwight-Lloyd possèdent habituellement une résistance mécanique satisfaisante associée, d'autre part, à une faible porosité. Bien que leur réductibilité soit variable selon le degré de fusion atteint au cours du frittage, ces agglomérés sont généralement (2) plus réductibles que les magnétites et moins réductibles que les hématites et les limonites.

Le frittage, par les procédés industriels, s'obtient par la combustion rapide du coke en aspirant de l'air à travers une couche de minerai fin contenant de 5% à 10% de coke. Les particules de minerai et de gangue situées au contact du coke incandescent sont chauffées à une température bien supérieure à celle de la fusion incipiente. En dépassant 1000°C , la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 et FeO progresse rapidement. A mesure que la température s'élève davantage la cohésion des particules s'effectue non seulement par le pouvoir liant de l'oxyde ferreux, mais aussi par un lien de nature céramique, dû à la formation de silicates de chaux et d'alumine et, de plus, par un lien de silicate ferreux, la fayalite, qui commence à se former vers 1335°C . La cohésion des particules par les liens de nature céramique et fayalitique entraîne la diminution de la porosité et rend le minerai moins apte à la réduction par l'oxyde de carbone.

Saunders et Tress (6) ont démontré, par des essais de laboratoire, la possibilité de préparer des agglomérés de bonne résistance mécanique et de porosité élevée. En maintenant dans un four, pendant 10 minutes, à des températures variant respectivement de 1160°C à 1355°C, des mélanges constitués à parties égales de poussières de hauts-fourneaux et de minerais de fer, ils ont obtenu des agglomérés de bonne résistance dont la porosité variait de 25% à 35%. Chauffés à 1450°C, ces mêmes mélanges ont produit des agglomérés partiellement vitrifiés de porosité inférieure à 10%. Dans les procédés industriels de frittage sur grille, il est difficile de contrôler rigoureusement la température; celle-ci atteint localement 1700°C et même davantage, ce qui conduit à la fabrication d'agglomérés dont la porosité varie généralement de 3% à 10%.

D'autre part, on peut augmenter la porosité et la réductibilité des agglomérés, en leur ajoutant de la chaux avant le frittage. Ces avantages proviennent du fait que l'addition de chaux (4) élève le point de fusion de la scorie et déplace l'oxyde ferreux des silicates.

Du point de vue économique, on réalisera que la préparation industrielle d'agglomérés frittés plus réductibles que ceux produits actuellement augmenterait l'efficacité du haut-fourneau et contribuerait à diminuer le coût de production de la fonte. Etant donné la complexité des facteurs en cause, la solution de ce problème exigera vraisemblablement des études fondamentales plus complètes sur le mécanisme de frittage et des données plus spécifiques concernant l'influence des impuretés sur les points de frittage et de fusion des minerais. En vue d'orienter les recherches pour obtenir des agglomérés plus poreux et plus réductibles, une voie logique consisterait à ajuster la composition chimique des minerais de façon à élever le point de fusion de leur gangue vers 1450°C, puis à produire l'agglomération par un procédé en deux temps: 1) chauffer la masse à 1000°C et produire une réduction partielle dans des conditions favorables de porosité, et 2) élever la température à 1300°C - 1350°C sous contrôle rigoureux de façon à ce que la cohésion des particules s'effectue préférentiellement par l'oxyde ferreux.

POINTS DE FRITTAGE

Le frittage d'un minerai de fer commence à s'effectuer quand il est porté à une température suffisamment élevée pour que ses particules commencent à montrer des signes de fusion. A cette température de fusion dite incipiente, les particules de minerai commencent à adhérer les unes aux autres et forment un aggloméré de faible résistance mécanique. La détermination du point de fusion incipiente par chauffage du minerai à des températures croissantes et examens au microscope constitue une méthode fastidieuse qui donne des résultats irréguliers à cause de l'équation personnelle de l'observateur. Pour obvier à cet inconvénient, on a suivi la méthode servant à la détermination du point de frittage des sables, mise au point par l'American Foundrymen's Association (1).

Méthode.

Comme opération préliminaire, on a broyé les particules de minerai plus grosses que 42 mailles et on a ainsi uniformisé l'état granulométrique des échantillons. En moyenne, on a retenu sur tamis Tyler superposés: 0.92% sur

42 mailles, 12.38% sur 60 mailles, 15.32% sur 80 mailles et 9.47% sur 100 mailles, le reste soit 61.91% passant à travers le tamis de 100 mailles.

L'échantillon humidifié, par une addition d'eau de 5% de son poids, est ensuite formé en briquette cylindrique haute de 2 pouces et d'environ 2 pouces de diamètre, au moyen de la briqueteuse standard A.F.A. (x).

La briquette est séchée à 105°C pendant une heure et installée sur un plan incliné dans l'appareil à frittage A.F.A. (Pl. 1). Le montage consiste à maintenir en contact avec la surface curviligne de la briquette un ruban de platine (3/8 x 2 x 0.002 po.) portant une charge de 170 grammes. On chauffe le ruban en le faisant traverser par un courant électrique dont l'intensité est contrôlée par une résistance variable et on mesure la température du ruban au moyen d'un pyromètre optique. Le point de frittage "A" de l'A.F.A. est la température minimum à laquelle il faut chauffer le ruban pendant exactement 4 minutes pour que après un refroidissement de 15 secondes, ce ruban adhère suffisamment à la briquette pour qu'il forme un V lorsqu'on relève ses deux extrémités. A l'approche du point de frittage, on élève la température de 60°C à chaque nouvel essai et on procède ainsi jusqu'au premier frittage.

Résultats.

Au tableau 1, on a groupé les minerais par ordre de points de fusion croissants. On remarque d'abord que, dans l'ensemble, les points de frittage n'augmentent pas de pair avec les points de fusion. Aussi, peut-on supposer que les variations des points de frittage et de fusion soient respectivement attribuables à des causes de nature différente.

Les points de frittage des 12 minerais s'étalent sur une échelle variant de 1137°C à 1235°C. Il est intéressant de noter que le minerai le moins poreux, une magnétite de Kiruna fritte à 1137°C, tandis que les deux minerais frittant aux températures de 1215°C et 1235°C sont respectivement les hématites limonitiques les plus poreuses du groupe.

Au tableau 2, on a classé les minerais en quatre groupes, en vue de faire ressortir l'influence de la composition chimique et de la porosité sur les points de frittage et de fusion.

Les valeurs moyennes des points de frittage et de porosité sont à peu près les mêmes dans les groupes 1 et 2, bien que la composition chimique varie de façon notable. Les minerais du groupe 1 renferment, en moyenne, 10% de SiO₂ et 0.4% de CaO + MgO, tandis que dans le groupe 2, la silice s'élève seulement à 1%, avec traces de chaux et de magnésie de l'ordre de 0.1%. Dans les cas concernés, il semble donc que la composition de la gangue exerce bien peu d'effets sur le point de frittage.

Cependant, la porosité exerce une influence appréciable sur le point de frittage. Au tableau 2, on a classé les minerais les moins poreux dans le groupe 3 et les plus poreux dans le groupe 4. En moyenne, bien que la composition chimique de la gangue soit à peu près comparable dans les deux groupes,

(x) Standard Ramming Apparatus.

les minerais du groupe 3 frittent à une température inférieure de 41°C à celle du groupe 4. Dans les cas concernés, le point de frittage a tendance à augmenter de pair avec la porosité.

Bien que ces observations reposent seulement sur un nombre relativement limité d'essais, elles indiquent que dans le mécanisme de frittage, les propriétés physiques des minerais, comme la porosité, peuvent jouer un rôle plus important qu'on ne l'aurait cru précédemment. On expliquera le fait que les minerais de porosité élevée frittent à plus haute température, parce qu'ils possèdent relativement moins de surface lisse externe, favorable à l'adhésion.

POINTS DE FUSION

En toute rigueur, on ne peut définir le point de fusion d'un minerai de fer comme la température où il passe de l'état solide à l'état pâteux par suite de la fusion de certains de ses constituants. Cependant, on conservera cette appellation à cause de son usage courant.

Dans la littérature, on trouve peu de renseignements concernant les points de fusion des minerais de fer. Cependant, il convient de mentionner l'étude de Howard (3) indiquant que les points de fusion de 14 minerais de fer provenant de divers gisements des Etats-Unis varient de 1235°C à 1565°C , les minerais les plus riches en fer ayant généralement les points de fusion les plus élevés.

Dans la conduite du haut-fourneau, la même difficulté se présente souvent: l'accrochage de la charge au cours de sa descente. Howard (3) attribue ces engorgements du haut-fourneau à l'action d'oxydes résiduels fondant seulement à une température très élevée. En regard de ces troubles opératoires, on appréciera l'intérêt pratique de connaître le point de fusion d'un minerai, en vue d'expliquer son comportement dans le lit de fusion et d'ajouter les fondants appropriés.

On comprendra aussi l'importance de connaître le point de fusion des minerais, en vue de préparer des agglomérés par frittage de bonne qualité. On pourra plus aisément se garder d'élever la température au point où, par suite de la fusion partielle des agglomérés, la vitesse de formation de la fayalite et des autres silicates indésirables se trouve considérablement accrue.

Méthode.

L'échantillon est broyé à 200 mailles, mouillé et formé en pyramides trigonales obliques d'environ 1 pouce de hauteur, dans un moule conforme aux exigences de l'American Society for Testing Materials (A.S.T.M. Designations: C 24-46). Sur une plaque d'alumine, on dispose deux rangées de pyramides, chacune d'elles ayant une face formant un angle de 82° avec l'horizontale. Les pyramides sont fixées à la plaque au moyen d'un ciment d'alumine fondue. Pour chauffer les minerais à leur point de fusion, on utilise un four Remmey. On élève la température à 1400°C en 35 minutes, puis ensuite, d'environ 25°C par 10 minutes. A l'approche du point de fusion, on mesure la température des pyramides au moyen d'un pyromètre optique, à intervalles de 2 minutes. On prend

comme point de fusion, la température à laquelle la pyramide s'affaisse, son sommet touchant la plaque de support. On rend cette observation plus facile, en déterminant au préalable le point de fusion approximatif. A cette fin, on examine comment se comportent les pyramides des minerais on regard des pyramides pyrométriques standards No. 15, 18, 20 et 26 dont les points de fusion sont respectivement 1435, 1490, 1530 et 1595°C.

Résultats.

Au tableau 1, les points de fusion des 12 minerais s'échelonnent depuis 1425°C jusqu'à 1610°C. Comme tendance générale, les points de fusion augmentent avec la teneur en fer. Les minerais contenant des quantités minimales d'impuretés fondent à peu près à la température de fusion de la magnétite, soit 1538°C. Les spectres de diffraction des rayons X obtenus au moyen de la camera Debye-Scherrer révèlent que les minerais fondus A à L sont constitués en majeure partie de magnétite, avec un peu d'hématite comme constituant mineur; la plus grande partie de l'hématite s'est transformée en magnétite par chauffage.

A 1610°C, les pyramides du minerai L cassent à leur base. Par examen au binoculaire, aucun signe évident de fusion n'a pu être observé sur les débris refroidis des pyramides. Cependant, l'analyse aux rayons X révèle que l'hématite de ce minerai s'est transformée en magnétite et le quartz en cristobalite. On peut supposer qu'à 1610°C, les pyramides renferment de la magnétite fondue imprégnée dans une masse de cristobalite; à cette température, le réseau de grains de cristobalite perdrait suffisamment de cohésion, par suite de la fluidité de la magnétite, pour provoquer la rupture des pyramides.

Le tableau 2 montre dans quelle mesure la présence d'une quantité appréciable d'impuretés peut abaisser le point de fusion des minerais de fer. Ainsi, tandis qu'en moyenne, les minerais du groupe 2 contenant environ 1% de silice et 0.1% de chaux et de magnésie fondent à 1531°C, les minerais du groupe 1 contenant 10% de silice et 0.4% de chaux et de magnésie fondent à 1440°C.

CONCLUSION

La différence entre le point de frittage et le point de fusion varie environ de 200°C à 400°C suivant les minerais. Deux facteurs contribuent à diminuer cette valeur: la porosité qui élève le point de frittage et, surtout, la présence des impuretés qui forment des mélanges autofondants et abaissent le point de fusion.

Dans l'ensemble, l'écart entre les points de frittage et de fusion croît avec la teneur en fer.

Ainsi, en moyenne, il se chiffre à 265°C pour les minerais du groupe I dont la teneur moyenne en fer est de 57.38% et à 343°C pour les minerais du groupe 2 qui, en moyenne, titrent 65.55% en fer. Les écarts maxima d'environ 400°C sont attribuables à la présence d'oxydes plus réfractaires que la magnétite, tels les oxydes de manganèse contenus sous forme de cryptomélane dans le minerai K et le fort pourcentage de silice du minerai L.

Nous espérons que ces résultats pourront utilement servir à fixer les limites de variation de température entre lesquelles il faudra chauffer les minerais du Nouveau-Québec pour obtenir des agglomérés de bonne qualité. Ces résultats montrent également la nécessité d'exercer un contrôle de température plus rigoureux dans la préparation d'agglomérés par frittage provenant de minerais à gangue fusible et de minerais poreux vu, dans ces cas, le plus faible écart existant entre les points de frittage et de fusion.

REMERCIEMENTS

L'auteur désire exprimer sa reconnaissance au Dr. A.-O. Dufresne, sous-ministre des Mines, et au Dr. Maurice Archambault, directeur des laboratoires, qui, respectivement, ont autorisé et dirigé l'exécution de ce programme de recherches.

TABLEAU I

Composition chimique, points de frittage et de fusion des minerais étudiés.

MINERAIS	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Frittage °C	Fusion °C
A Ferriman #3 r., N.-Q.	55.57	10.24	4.17	0.38	0.12	0.14	1215	1425
B Belmont (Mesabi)	52.64	13.06	2.10	0.42	0.21	0.70	1142	1433
C Good Wood j., N.-Q.	58.88	10.69	0.53	0.20	0.06	0.16	1186	1442
D Wishart #1, N.-Q.	62.44	8.47	0.20	0.08	0.02	0.28	1157	1461
E Steep Rock (Ontario)	64.73	1.66	0.90	-	-	0.11	1175	1512
F Kiruna (Suède)	69.10	-	-	-	-	-	1137	1520
G Ferriman #3 r.f., N.-Q.	67.96	0.77	0.39	0.03	0.02	0.07	1235	1524
H Ferriman #1, N.-Q.	66.20	0.91	0.20	0.04	0.02	0.09	1208	1527
I Good Wood r., N.-Q.	65.03	0.99	0.58	0.17	0.02	0.06	1157	1534
J Ruth Lake #3, N.-Q.	63.00	1.09	1.29	0.03	0.03	0.99	1150	1538
K Burnt Creek #5 (N.-Q.)	64.12	1.10	0.20	0.03	0.05	3.18	1193	1598
4 Richmond (Marquette)	41.50	37.60	1.11	0.48	0.28	0.06	1202	1610

TABEAU 2

Variation des points de frittage et de fusion en fonction de la composition chimique et de la porosité.

Groupe	Minerais	SiO ₂	CaO + MgO	Porosité	Point de frittage	Point de fusion
1	A,B,C,D	10.62%	0.37%	23.30%	1175°C	1440°C
2	G,H,I,J	0.94%	0.09%	23.25%	1188°C	1531°C
3	B,D,E,F,J,K	5.08%	0.22%	15.55%	1159°C	1510°C
4	A,C,G,H,I	4.72%	0.22%	25.68%	1200°C	1490°C



1
- 6

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - American Foundrymen's Association. Foundry Sand Testing Handbooks. Fifth Edition, 1944.
- 2 - Barrett, E.P. et Wood, C.E. U.S. Bureau of Mines, Report of Investigations 4569.
- 3 - Howard, J.J. Blast Furnace and Steel Plant, 33: 971-972, 1945.
- 4 - McLeod, J.M. Journal of the West of Scotland Iron and Steel Institute, 54:197-203, 1946-47.
- 5 - Ross, H.U. Canadian Mining Journal, 70, No. 4: 79-84, 1949.
- 6 - Saunders, H.L. et Tress, H.J. Journal of the Iron and Steel Institute, 152: 303-318, 1945.
- 7 - Saunders, H.L. et Tress, H.J. Journal of the Iron and Steel Institute, 157: 215-22, 1947.
- 8 - Tigerchicöld, Magnus. Iron Age, 164, No. 2: 84-91, 1949.





Planche 1- Appareil pour la détermination du point de frittage A.F.A.







BNQ



000 263 965