

A tool for BOF Slag's valorisation in roads

Un outil pour la valorisation des laitiers d'aciérie de conversion en techniques routières

A. Lecomte¹, C. Diliberto¹, P-L. Dao¹, M. Sommier² et P. Basso²

¹Institut Jean Lamour, UMR 7198, Matériaux pour le Génie Civil, Université de Lorraine, France

²Société SLAG, Thionville, France

Abstract. BOF Slags are residues of the transformation of melting steel. These abundant products (more than 2 million tonnes per year in France) are little valued in civil engineering because they contain free lime which, by hydrating, cause often substantial expansions. A tool for use in road granular mixtures has been developed. It is based on two parametric models describing; i) the rate of grain degraded in water at temperature and age given, in function of the content of free lime, the size and the structure of the grain, ii) the expansion of the packing granular, pure or mixed with inert aggregates, exposed to a flow of steam. The combination of these two models with the Compressible Packing Model of LCPC allows then the prediction of the kinetics of expansion of a granular mixture, and the designation of mixtures optimized in terms of granularity and proportions, incorporating BOF Slag, for a use specified by an expansion to a given deadline and in a given environment.

Résumé. Les laitiers d'aciérie de conversion (LAC) sont les résidus de la transformation de la fonte en acier. Ces produits abondants (plus de 2 millions de tonnes/an en France) sont peu valorisés en génie civil car ils contiennent de la chaux libre qui, en s'hydratant, cause des expansions souvent conséquentes. Un outil pour leur utilisation dans les mélanges granulaires routiers a été développé. Il est basé sur deux modèles paramétriques décrivant, l'un le taux de grains dégradés en milieu aqueux à température et à âge donnés en fonction de la teneur en chaux libre, de la taille et de la structure des grains, l'autre l'expansion volumique d'empilements granulaires, purs ou mélangés à des granulats inertes, soumis à un flux de vapeur. La combinaison de ces deux modèles avec le Modèle d'Empilement Compressible du LCPC permet alors de prédire la cinétique de l'expansion d'un mélange granulaire quelconque, et de désigner des mélanges optimisés en termes de granularité et de proportions, incorporant des LAC, pour un usage spécifié par une expansion tolérée à une échéance et dans un environnement donnés.

1 Introduction

Les laitiers de convertisseurs à oxygène ou laitiers d'aciérie de conversion (LAC) - BOF Slag en anglais - ont pour principal inconvénient de se dégrader dans le temps, lorsque la chaux libre et la magnésie libre qu'ils contiennent s'hydratent et gonflent en leur sein. Cette pathologie limite leur emploi dans les assises de chaussées. Leur mélange avec des granulats inertes est une solution de valorisation simple, qui commence à être étudiée et mise en œuvre [1, 2]. Les travaux présentés proposent un modèle destiné à aider à la formulation de ce type de mélanges. Il est basé sur les résultats d'une étude réalisée avec différents LAC, pour lesquels le mode de dégradation et l'expansion à la vapeur ont été caractérisés dans le temps [3, 4, 5]. Les principales étapes de son élaboration sont présentées ci-après, ainsi qu'un exemple de son utilisation.

2 Matériaux

Trois LAC de fraîches productions, provenant de la même aciérie, ont été utilisés pour élaborer ces modèles. L'un est un mélange de laitiers issus de plusieurs productions d'aciers, les deux autres proviennent chacun d'une seule production d'acier. Ces laitiers sont référencés BS1, BS2 et BS3. Après refroidissement en fosse, reprise, déferraillage et concassage, les matériaux se trouvent sous forme d'un tout-venant 0/60 au sein desquels les grains ont des faciès variés, allant de compact à caverneux. Un LAC de vieille production (BSO), un granulats de chaux vive (BSL), un sable 0/6 et un gravillon 6/20 de Laitier de Haut Fourneau (LHF) ont été utilisés aussi pour certains mélanges. Les principales propriétés physiques et chimiques de ces matériaux sont résumées dans le Tableau 1. La teneur en chaux libre a été mesurée par la méthode Leduc. La compacité de l'empilement de différentes fractions granulaires a été mesurée dans un cylindre sous contrainte et vibration. Elle a permis de déterminer la compacité virtuelle des fractions élémentaires β_i avec le Modèle d'Empilement Compressible du LCPC [6]. Elles suivent une loi semi logarithmique pour les LAC et elles sont uniformes pour le LHF. Les phases minéralogiques majeures des LAC, détectées par DRX, sont $\beta\text{C}_2\text{S}$, C_2F , Fe_{1-x}O . On observe aussi CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 . Une étude particulière sur BS1 et BS2 a montré que la teneur en chaux libre sur poudre évoluait assez rapidement, selon la taille des grains notamment, indiquant une rapide hydratation et carbonatation des matériaux finement divisés. Une évolution concomitante de la masse volumique absolue est ainsi observée.

Tableau 1 : Propriétés physiques et chimiques principales des matériaux étudiés

| Propriétés | BS1 | BS2 | BS3 | BSO | BSL | LHF |
|--|-------------------------|------|------|-----|------|-------|
| Teneur moyenne en chaux Leduc sur poudre fraîche (<40 μm) | 7,2 à 8,2 | 10,2 | 6,7 | 4,5 | ~98 | - |
| Masse volumique absolue sur poudre fraîche (<40 μm) kg/m^3 | 3670 | 3770 | 3780 | - | 3,35 | 2941 |
| Idem, sur poudre conservée à l'air durant plusieurs semaines | 2750 à 3500 | | - | - | - | - |
| Masse volumique réelle moyenne (fraction 25/31,5) kg/m^3 | 3139 | 3071 | 3069 | - | 1,4 | 2411 |
| Porosité intragranulaire moyenne (fraction 25/31,5) % | 14,5 | 18,6 | 18,8 | - | ~60 | 18 |
| Compacité virtuelle β_i des tranches élémentaires d_i | 0,664+0,02.Log(d_i) | | | | - | 0,734 |

3 Modèle de dégradation

L'hydratation de la chaux vive et sa carbonatation provoquent des expansions volumiques d'un facteur 2 et 2,2 respectivement. Au sein des LAC, lorsque cette chaux s'hydrate progressivement, ces expansions provoquent des tensions internes qui conduisent à des ruptures et à la dégradation plus ou moins poussée du matériau. L'enregistrement des dégradations observées sur les LAC BS1, BS2 et BS3, placés en milieu aqueux pendant plus de deux mois à différentes températures (40, 60, 80 et 100°C), a permis de construire un modèle fonction du temps, ajusté notamment à la taille, à la porosité et à la teneur en chaux libre. Des mesures complémentaires ont été réalisées avec des gravillons de chaux vive (BSL) obtenus par calcination d'un granulat calcaire à 1000°C. Le paramètre étudié est le taux de dégradation (DR), défini comme étant le pourcentage volumique cumulé de grains détruits à un moment donné.

L'expansion volumique d'un grain de LAC dépend, dans une large mesure, du nombre de fragments qu'il a produit. Le mode de dégradation a donc des conséquences directes sur l'expansion. Deux modes de dégradation ont été distingués, l'un pouvant être assimilé à la fragmentation, l'autre à la pulvérisation de la matière (Figure 1). L'étude statistique des résultats montre que les grains poreux/caverneux (de faible MVR) sont généralement pulvérisés, alors que les plus compacts sont généralement fragmentés. Les essais ont montré également que le faciès des grains (la MVR) n'intervient pas dans la cinétique des dégradations, ni la taille apparemment. Par contre, la température T (en °C) accélère les réactions, selon le principe d'Arrhenius.

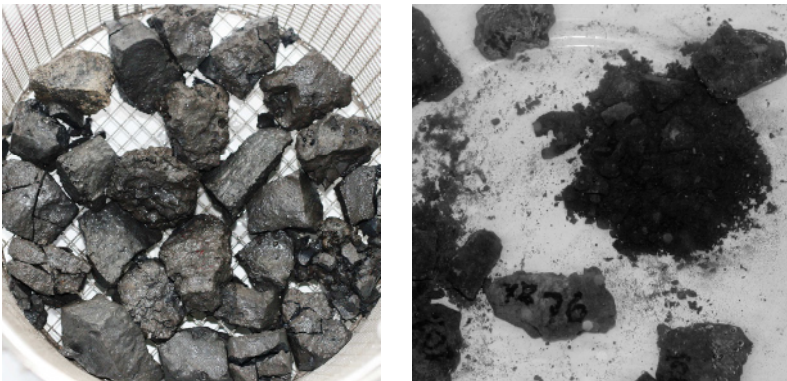


Figure 1 : Mode de dégradation des grains. A gauche, fragmentation ; à droite, pulvérisation

Le modèle développé pour calculer D_R a consisté tout d'abord à décrire l'évolution du taux de dégradation dans le temps, selon une loi semi logarithmique ajustée aux points expérimentaux (Figure 2a). Elle s'écrit :

$$D_R = v \cdot \text{LOG}\left(\frac{J}{c}\right) + d \quad (1)$$

avec v (vitesse) la pente de la droite dans le repère semi-logarithmique (fonction de T et de la teneur en chaux), J l'âge de l'observation (en jours), c et d les coordonnées d'un point d'origine commun à toutes les droites, soit 0,1 et -6 respectivement.

Dans une seconde étape, les pentes v ont été rapprochées de T . Pour BS2 et BS3 (LAC homogènes), les évolutions s'ajustent de façon satisfaisante à une droite (Figure 2b) dont l'extrapolation conduit à un point de concours situé sur l'axe des abscisses à -25 °C. Cette valeur est confirmée par une expérience réalisée avec des gravillons de chaux vive mélangés à des copeaux de glace, qui restent intacts en deçà de -25 °C. La relation proposée s'écrit :

$$v = p.(T + 25) \tag{2}$$

avec p la pente de la droite d'ajustement.

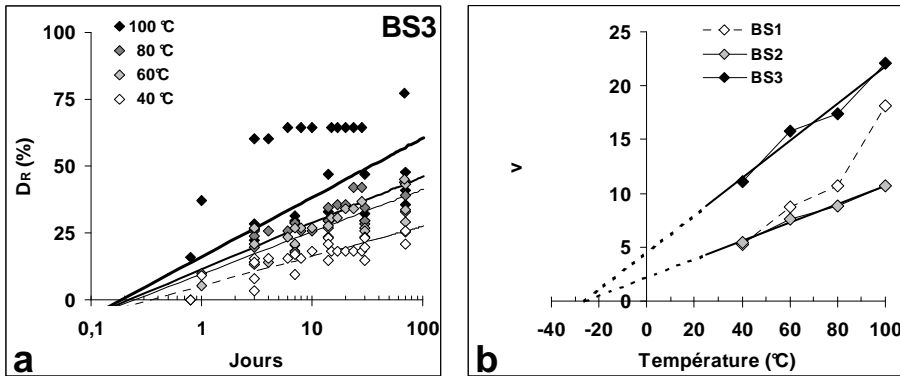


Figure 2 : a) Evolution de DR en fonction du temps, à différentes température. Exemple de BS3. b) évolution de v en fonction de T , pour les trois LAC

En rapprochant les valeurs de p de la teneur en chaux libre (%CaO) de BS2 et BS3, et en considérant la valeur de p tirée de mesures sur gravillons de chaux vive, on obtient une évolution qui peut être correctement décrite par une loi de puissance passant par l'origine. Elle s'écrit :

$$p = m.(\%CaO)^n \tag{3}$$

avec m et n les deux paramètres de la loi de puissance ($m=0,00342$ et $n=1,69$).

On dispose alors d'un outil pour calculer le taux de dégradation D_R à un âge J donné, ou encore l'âge J auquel un taux de dégradation D_R sera atteint, en fonction de la teneur moyenne en chaux libre des LAC et de la température environnante, en milieu humide. Ces relations s'écrivent :

$$D_R = MAX \left[0; MIN \left[m.\%CaO^n .(T + 25) .LOG \left(\frac{J}{c} \right) + d; 100 \right] \right] \tag{4}$$

$$J = MAX \left[0, 1; c.10^{\frac{D_R-d}{(T+25).m.\%CaO^n}} \right] \tag{5}$$

A titre d'exemple, on prédit ainsi qu'un LAC titrant 10% de chaux libre placé dans un environnement humide à 10°C pendant 1 an aura environ 15% de grains dégradés (relation 4). Un autre LAC titrant 6% de chaux libre aura environ 9% de grains dégradés après 50 ans de conservation à 15°C (relation 5). Le facteur principal qui contrôle le taux de dégradation est la teneur en chaux libre du produit. La température accélère ou ralentit sensiblement le phénomène mais, dans un corps de chaussée, celle-ci reste relativement constante dans le temps.

4 Modèle d'expansion

Dans un mélange granulaire de type Graves Non Traitées ou GNT par exemple, les dégradations décrites précédemment provoquent l'augmentation de la volumétrie initiale des grains et, par suite, du volume apparent de leur empilement (notée ΔV). Dans le cadre du présent travail, la stabilité

volumique des LAC a été mesurée par un essai d'expansion à la vapeur réalisé dans un moule CBR adapté à un générateur de vapeur (Figure 3), chaque essai durant une quinzaine de jours en général.

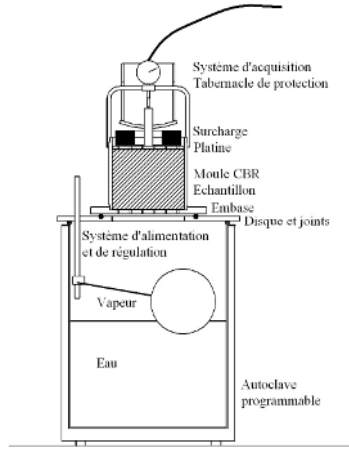
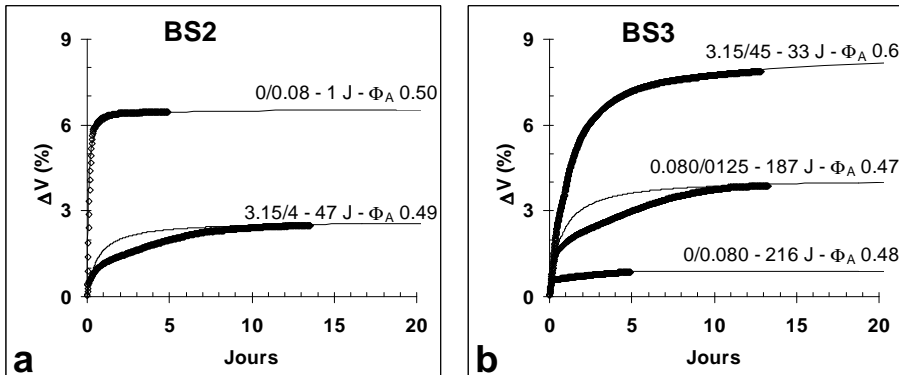


Figure 3. Dispositif pour la réalisation de l'essai d'expansion à la vapeur avec le moule CBR

Diverses combinaisons ont été testées, les unes sur des empilements de Fuller, les autres sur des empilements moins compacts de spectres plus restreints, avec les trois LAC purs, le LAC de vieille production (BSO), des granulats de chaux vive (BSL) et sur des GNT contenant à différents taux un mélange de LAC et de LHF. Les Figures 4a et 4b donnent quelques exemples des résultats obtenus.



Figures 4. Exemples d'expansions sur des empilements de diverses compacités de BS2 (a) et de BS3 (b)

Les courbes d'expansion ont été ajustées à un modèle hyperbolique empirique dont les paramètres ont été reliés à la compacité de l'empilement et à une teneur en « chaux libre équivalente ». Ce terme désigne la quantité de chaux potentiellement active au moment de l'essai ou de l'utilisation des LAC, qui peut différer significativement de la quantité mesurée par titrage sur la poudre issue des produits frais ou plus anciens. En effet, avec ces matériaux évolutifs, la chaux libre mesurée sur un échantillon représentatif ne correspond pas forcément à la chaux disponible dans le matériau, pour des raisons d'accessibilité différentielle selon la taille des grains notamment. De même, une partie de la chaux libre peut avoir évoluée (hydratation, carbonatation) au sein des grains les plus fins, dans le laps de temps qui sépare le concassage, les mesures physicochimiques et l'utilisation des matériaux. Pour ces raisons, la teneur en chaux libre n'est pas un critère toujours

pertinent, sauf si la mesure est synchronisée à l'utilisation des produits, sur la ou les fractions granulaires utilisées.

Le modèle hyperbolique s'écrit :

$$\Delta V = \frac{a \cdot J}{1 + b \cdot J} \tag{6}$$

a et b sont deux coefficients qui caractérisent la pente à l'origine et l'inflexion de la courbe.

Lorsque J devient grand, le rapport a/b tend vers une valeur ΔV_{∞} qui désigne l'expansion finale de l'empilement.

La modélisation de la courbe d'expansion passe par l'établissement de relations entre les paramètres a et b et les propriétés des LAC et de leur empilement. Le traitement de l'ensemble des données ne peut être résumé ici (voir [4]). Seules les relations paramétriques finales sont rappelées. Elles s'écrivent :

$$a = p_a (CaO_{eq})^{q_a} \text{ et } b = \frac{r_b + p_b (CaO_{eq})^{q_b}}{\Phi_R^2}, \text{ avec } CaO_{eq} = CaO \cdot e^{(-k_1 j + k_2 SS)} \tag{7}$$

dans lesquelles CaO_{eq} est la teneur en chaux libre équivalente, j le nombre de jours séparant la production des granulats (concassage) de l'essai de teneur en chaux ou de l'utilisation des matériaux, SS la surface spécifique du granulat (estimée à partir de la granularité par exemple), et Φ_R la compacité réelle de l'empilement (rapport de la masse volumique en vrac à la masse volumique réelle). Les valeurs des différents paramètres sont les suivantes :

| pa | qa | pb | qb | rb | k1 | k2 |
|--------|------|----------|------|------|----------|---------|
| 0,0119 | 2,61 | 0,000245 | 2,30 | 0,18 | 0,000392 | 0,00048 |

La précision de ce modèle est bonne, en particulier pour l'expansion maximale à long terme (Figure 5).

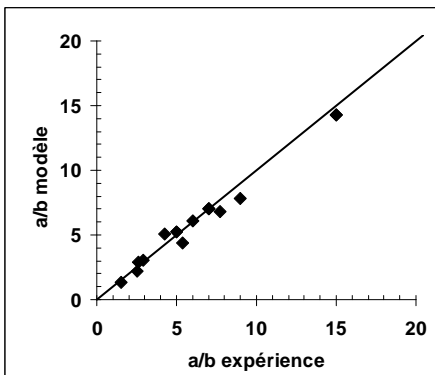


Figure 5 : Précision du modèle d'expansion.

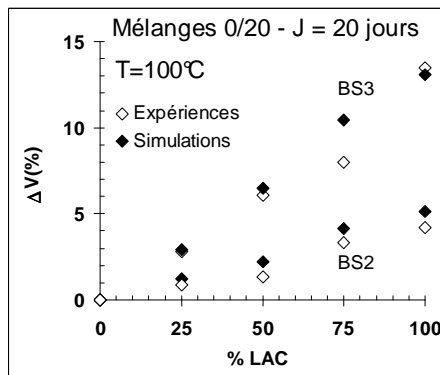


Figure 6 : Précision du modèle de formulation

5 Modèle de formulation et exemple de résultats

La dernière étape a consisté à relier entre eux les deux modèles précédents afin de prédire l'expansion d'un LAC pur de granulométrie et de compacité quelconque, ou celle d'un mélange quelconque de LAC et de granulats inertes placés dans un environnement donné. L'expansion finale

ΔV_∞ ou dans le temps ΔV_t de l'empilement est alors déduite de la comparaison des compacités au début ϕ et au terme du processus ϕ_∞ , voire à chaque stade de son évolution ϕ_t , selon les relations suivantes :

$$\Delta V_\infty = 100 \left(\frac{\Phi}{\Phi_\infty} - 1 \right) \quad \text{et} \quad \Delta V_t = 100 \left(\frac{\Phi}{\Phi_t} - 1 \right) \quad (8)$$

Ces diverses compacités sont calculées avec le Modèle d'Empilement Compressible ou MEC du LCPC [6], à partir de la granularité y_i de l'empilement, de la compacité virtuelle β_i des tranches élémentaires qui le constituent, de la compacité virtuelle γ_i lorsque la classe i est considérée dominante, et de l'indice de serrage K associé à son mode de mise en place, selon la relation :

$$K = \sum_{i=1}^n \frac{y_i / \beta_i}{\frac{1}{\Phi} - \frac{1}{\gamma}} \quad (9)$$

Pour le calcul de l'expansion, on considère que l'évolution volumique *in situ* des grains ne modifie que leur compacité virtuelle initiale β_i . On montre alors que la diminution de β_i au cours du temps ($\beta_{i,t}$) est reliée à l'augmentation volumique $\Delta V_{m,t}$ de l'empilement selon la relation suivante :

$$\beta_{i,t} = \frac{\beta_i}{1 + \frac{\Delta V_{m,t}}{100}} \quad (10)$$

Enfin, en se plaçant à $T=100^\circ\text{C}$ et en rapprochant les relations (4) et (6), on obtient un modèle qui permet d'estimer $\Delta V_{m,t}$ à partir de la compacité réelle initiale de l'empilement ϕ_R , de la compacité monodisperse initiale ϕ_m , de la teneur en chaux équivalente CaO_{eq} et du degré dégradation D_R . Ce modèle a été pondéré pour tenir compte de la présence de grains inertes dans le mélange, à taux y , à partir d'essais d'expansion à la vapeur sur différentes combinaisons de LAC et de LHF (voir [5]). Son écriture générale est :

$$\Delta V_{t,\infty}(\%) = \text{Min} \left[p_c \cdot D_R; \frac{a}{b} \right] \left(1 + y \frac{(\Phi_R - \Phi_m)}{\Phi_m} \right) \quad (11)$$

$$\text{avec } p_c = 0,44 \Phi_R^{1,41}, \quad \frac{a}{b} = (0,1 \Phi_R^2) CaO_{eq}^{2,34} \quad \text{et} \quad \Phi_m = \frac{\beta_i}{\frac{1}{K} + 1}$$

L'indice de serrage K est égal à 9 (mise en place de l'empilement sous contrainte et vibration).

Une des validations de ce modèle est donnée sur la Figure 6, qui compare l'expansion à 20 jours, calculée et mesurée, à 100°C , d'une GNT incorporant différents taux des deux LAC BS2 et BS3.

L'utilisation de ces outils est testée dans les deux simulations proposées ci-après. La première (Figure 7) montre l'expansion sur 4 ans de deux GNT mixtes contenant alternativement 50% de 0/6 et de 6/20 LAC ou LHF, placées dans un environnement à 15°C (le LAC contient 10% de chaux libre). On voit que la formule contenant le 0/6 LAC est la plus expansive. La seconde (Figure 8) montre l'expansion à 2 ans (15°C) de deux GNT mixtes contenant alternativement de 40 à 60% de 0/6 et de 6/20 LAC ou LHF. Pour les faibles taux de LAC, utiliser un 0/6 LAC est plus expansif. Lorsque le taux de LAC augmente, les expansions augmentent aussi mais le différentiel entre coupures s'amenuise. À 60% de LAC, le mélange contenant le 0/6 LAC est devenu moins expansif que celui contenant le 6/20 LAC...

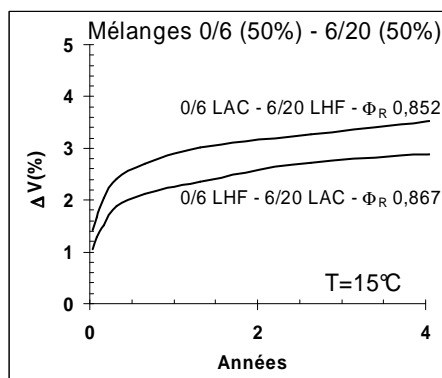


Figure 7 : Simulation 1

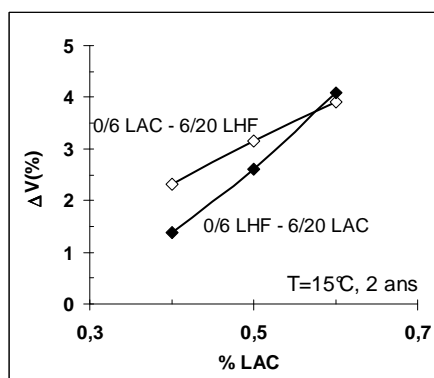


Figure 8 : Simulation 2

6 Conclusion

Ces travaux conduisent à proposer des outils aidant à mieux appréhender l'expansion des mélanges granulaires contenant des LAC et à désigner les plus propices (proportions, granularités, etc.) à leur utilisation en techniques routières. Ils permettent de connaître l'expansion d'un mélange quelconque en fonction notamment de l'origine et de l'âge du LAC utilisé, de sa granularité et de la destination finale du produit élaboré.

La nature empirique/paramétrique de ces outils provient de la difficulté de pouvoir disposer de modèles mieux fondés scientifiquement, décrivant notamment l'évolution physique des grains au sein des empilements granulaires. Souhaitons que d'autres travaux viennent conforter ces résultats afin de proposer des méthodes de caractérisation, des protocoles d'essais, des modèles comportementiels et des algorithmes de formulation éprouvés, destinés à la valorisation des granulats de laitiers d'aciérie dans les assises de chaussées.

Références

1. E. Rayssac, J.C. Auriol, D. Denelee, F. de Larrard, V. Ledee, G. Platret. Valorisation de laitiers d'aciérie LD pour les infrastructures routières, *Bul. Lab. Ponts et Chaussées*, **275**, 27-38 (2009)
2. T. Muckenstrum, P. Todaro. Les laitiers de convertisseurs font désormais jeu égal avec les granulats naturels. *Laitiers sidérurgiques*, **97**, 18-29 (2011)
3. A. Lecomte, P-L. Dao, C. Diliberto, M. Sommier, P. Basso. BOF Slag's valorisation in granular mixtures. Part 1: a model of the degradation. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, **6**, 889-913 (2011)
4. A. Lecomte, P-L. Dao, C. Diliberto, M. Sommier, P. Basso. BOF Slag's valorisation in granular mixtures. Part 2: a model of the steam expansion curve, *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, **6**, 915-938 (2011)
5. A. Lecomte, P-L. Dao, C. Diliberto, M. Sommier, P. Basso. BOF Slag's valorisation in granular mixtures. Part 3: modelling of the expansion of any mixture. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, (2012)
6. F. de Larrard, *Concrete Mixture Proportioning A Scientific Approach*, Modern Concrete Technology, 9, S. Mindess & A. Bentur, editors E & FN Spon, London (1999).