



Université de Liège
Faculté des Sciences Appliquées

Collège de Doctorat
Sciences de l'Ingénieur
"Architecture, Géologie et Constructions"

La valorisation des Résidus de Broyage de Déchets Métalliques

Proposition d'un procédé intégré

Thèse présentée
pour l'obtention du grade de
Docteur en Sciences de l'Ingénieur

par

Pierre-François BAREEL
Ingénieur Civil des Mines

Année académique 2009-2010

Université de Liège
Faculté des Sciences Appliquées

Collège de Doctorat
Sciences de l'Ingénieur
"Architecture, Géologie et Constructions"

**La valorisation des Résidus de Broyage
de Déchets Métalliques**
Proposition d'un procédé intégré

Thèse présentée
pour l'obtention du grade de
Docteur en Sciences de l'Ingénieur

par

Pierre-François BAREEL

Ingénieur Civil des Mines

Année académique 2009-2010

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier le professeur J. FRENAY, responsable du Laboratoire de Génie Minéral et Recyclage de l'Université de Liège jusqu'en 2007, qui m'a lancé dans cette aventure passionnante en rudologie appliquée. La pertinence de ses conseils a permis à ce travail de prendre une orientation définitive. Je lui suis également reconnaissant pour sa généreuse disponibilité et ses encouragements. Je tiens également à remercier son successeur, le professeur S. GAY-DARDZHIEV, d'avoir accepté de prendre le relais, ainsi que les professeurs E. PIRARD (Laboratoire de Géoressources Minérales et Imagerie Géologique, ULg) et A. GERMAIN (Laboratoire de Chimie Industrielle, ULg), pour le regard bienveillant qu'ils ont porté sur mes recherches.

Toute ma reconnaissance à David BASTIN, chercheur passionné et passionnant, dont l'enthousiasme débordant m'a un jour lancé dans la folle aventure du recyclage des Résidus de Broyage. Merci pour sa générosité intellectuelle et amicale.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans le soutien et la participation active de la société COMET TRAITEMENTS (Groupe COMET). Je voudrais tout particulièrement remercier Monsieur C. BODSON pour avoir cru dès le début à ce projet. Sa lucidité sur le recyclage des Résidus de Broyage laissent présager un bel avenir à son entreprise. Merci également à son équipe et notamment Messieurs A. BEN LOUGARE, E. TCHAPGA, S. JOOSTEN et H. DEMOULIN pour leurs aides respectives.

Je suis conscient d'avoir chamboulé les protocoles analytiques de Mesdames M. DAWANT et M.-B. DELSEMME avec mes échantillons, mais je les remercie vivement pour leur accompagnement lors des travaux effectués au laboratoire.

Je voudrais témoigner toute ma gratitude aux professeurs A. PAGLIERO et M. SANCHEZ ainsi qu'à l'ensemble du personnel du Departamento de Ingeniería Metalúrgica (Dimet) de la Universidad de Concepción (Chili) pour leur accueil

au sein de leurs équipes de recherche. Ces 21 mois passés en leur compagnie resteront une expérience inoubliable.

Plusieurs personnes ont apporté leur contribution à ce travail. Je tiens ainsi à savoir gré à Messieurs R. PIRARD (Laboratoire de Génie Chimique et de Génie Carbochimique, ULg), F. HATERT (Laboratoire de Minéralogie et Cristallochimie, ULg), S. DALLENOGARE (Sidech sa), B. VANDERHEYDEN (Centre de Recherches Métallurgiques), P.-D. OUDENNE (CMI NESAs), R. HALLEUX (Centre d'Histoire des Sciences et des Techniques, ULg), P.C. PISTORIUS (Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Pretoria, Afrique du Sud) pour leur collaboration et/ou leurs conseils avisés.

Enfin, un tout grand merci à Ariane pour la relecture attentive de cet ouvrage ainsi que pour sa patience et son soutien lorsque les Résidus de Broyage occupaient une trop grande place dans mon esprit.

Je ne saurais terminer ces remerciements sans un petit clin d'œil à notre petite Chiloé et sa bonne humeur encourageante.

Table des matières

Liste des abbréviations	ix
1 Les Résidus de Broyage (RB)	5
1.1 Introduction	5
1.2 Géologie des Résidus de Broyage	7
1.2.1 Origine et production	7
1.2.2 Estimation des gisements	11
1.2.3 Historique des recherches menées sur les RB	15
1.2.4 Proposition de classification des RB	16
1.3 Les Résidus Organiques de Broyage (ROB)	22
1.3.1 Caractéristiques générales	22
1.3.2 Valorisation des ROB	24
1.3.3 Conclusions	30
1.4 Les Résidus Fins de Broyage (RFB)	30
1.4.1 Caractéristiques générales	31
1.4.2 Traitement et valorisation	34
1.5 Conclusions et objectifs de l'étude	41
1.5.1 Conclusions	41
1.5.2 Objectifs de l'étude	42
2 La réduction directe de pellets auto-réducteurs	45
2.1 Un peu d'histoire	45
2.2 Notion de pellet auto-réducteur	52
2.3 Mécanismes réactionnels	54
2.3.1 Déshydratation des (oxy-)hydroxydes de fer	54
2.3.2 Dévolatilisation des agents réducteurs	55

2.3.3	Gazéification du carbone	61
2.3.4	Réduction des oxydes de fer	63
2.3.5	Autres réactions	67
2.3.6	Conclusions	67
2.4	Évolution morphologique	69
2.4.1	Évolution de la porosité	69
2.4.2	Phénomènes de gonflement/contraction	70
2.5	Cinétique de réduction des pellets auto-réducteurs	73
2.5.1	Cinétique des réactions	73
2.5.2	Transfert de chaleur dans les pellets	81
2.5.3	Conclusions	91
3	Caractérisation des réactifs	95
3.1	(Oxy-hydr)oxydes de fer	95
3.1.1	Origine et prélèvement des échantillons	95
3.1.2	Caractéristiques générales	97
3.1.3	Analyses chimiques	99
3.1.4	Métallographie microscopique	106
3.1.5	Diffraction des rayons X	108
3.1.6	Microscopie électronique	113
3.1.7	Analyse thermogravimétrique	116
3.1.8	Porosité et distribution des pores	120
3.1.9	Conclusions	125
3.2	Agents réducteurs	127
3.2.1	Essais de pyrolyse des ROB	127
3.2.2	Préparation des agents réducteurs	132
3.2.3	Caractéristiques générales	132
3.2.4	Analyses immédiates et élémentaires	133
3.2.5	Microscopie électronique	136
3.2.6	Diffraction RX	140
3.2.7	Analyse thermogravimétrique	140
3.2.8	Porosité et distribution des pores	142
3.2.9	Conclusions	145
3.3	Agents liants	146

3.3.1	Introduction	146
3.3.2	La mélasse	146
3.3.3	La chaux	147
3.3.4	Dosage des agents liants	148
4	Propriétés réductrices des <i>chars</i> issus de la pyrolyse des ROB	151
4.1	Introduction	151
4.2	Matériel et méthodes	152
4.2.1	Préparation des pellets	152
4.2.2	Dosage du carbone	153
4.2.3	Dispositif et protocole expérimental	154
4.2.4	Caractérisation des pellets après auto-réduction	156
4.3	Résultats et discussion	156
4.3.1	Taux de réduction	156
4.3.2	Influence de la température	164
4.3.3	Paramètres cinétiques	168
4.3.4	Évolution morphologique des pellets	172
4.4	Conclusions	174
5	Réductibilité de la fraction ferreuse des RFB	177
5.1	Introduction	177
5.2	Matériel et méthodes	178
5.2.1	Dispositifs expérimentaux	178
5.2.2	Dosage du carbone	178
5.3	Résultats et discussion	179
5.3.1	Taux de réduction	179
5.3.2	Paramètres cinétiques	186
5.3.3	Évolution morphologique des pellets	187
5.3.4	Comportement des métaux non-ferreux	189
5.3.5	Proportion optimale d'agent réducteur	197
5.4	Conclusions	198
6	Proposition d'un procédé intégré de valorisation des RB	203
6.1	Inventaire des technologies de réduction de pellets auto-réducteurs	203
6.1.1	Procédés de réduction directe simple	204

6.1.2	Procédés de réduction directe combinés à un four de fusion	209
6.1.3	Fours de réduction intégrant la fusion	212
6.1.4	Choix technologique	218
6.2	Procédé intégré de valorisation des RB	219
6.2.1	Proposition d'un <i>flowsheet</i>	219
6.2.2	Bilan matière et valorisation des co-produits	222
6.2.3	Bilan énergétique	228
6.2.4	Bilan économique	233
6.3	Conclusions, recommandations et perspectives	241
6.3.1	Conclusions	241
6.3.2	Recommandations	242
6.3.3	Perspectives	243
7	Conclusions	247
	Annexe 1 : Données du modèle de transfert de chaleur	253
	Annexe 2 : La corrosion du fer	255
	Annexe 3 : Détermination de la spéciation du fer	262
	Annexe 4 : L'échantillonnage des Résidus de Broyage	265
	Références bibliographiques	282

Liste des abréviations

Principales abréviations en français :

ATG	Analyse Thermogravimétrique
CET	Centre d'Enfouissement Techniques
CSR	Combustibles Solides de Récupération
DEEE	Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques
MS	Matière Sèche
MV	Matière Volatile
PCs/i	Pouvoir Calorifique supérieur/inférieur
PST	Post Shredder Technology (Technologie Post Broyage)
RB(A)	Résidus de Broyage (d'Automobiles)
RFB	Résidus Fins de Broyage
ROB	Résidus Organiques de Broyage
TPB	Technologie Post-Broyage
VHU	Véhicules Hors d'Usage

Principales abréviations en anglais :

DRI	Direct Reduced Iron
EAF	Electric Arc Furnace
ELVs	End of Live Vehicles
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
HBI	Hot Briquetted Iron
MHF	Multiple Hearth Furnace
RHF	Rotary Hearth Furnace
SAF	Submerged Arc Furnace
SEM	Scanning Electron Microscopy
WEEE	Waste Electrical and Electronic Equipment

RUDOLOGIE [rydɔlɔʒi] : n.f. - 1985; du lat. *Rudus* "gravois, décombres" et -logie ♦ DIDACT. Étude des déchets, de leur gestion et de leur élimination.

Le Petit Robert - 2002

Étude théorique

Chapitre 1

Les Résidus de Broyage (RB)

1.1 Introduction

Depuis la révolution industrielle, l'acier s'est imposé comme un matériau de base de nos sociétés modernes. Alors que sa production annuelle ne dépassait pas 5 Mt en 1880, elle atteignait 85 Mt à la veille de la première guerre mondiale et approchait les 850 Mt à l'aube du XXI^{ème} siècle. Depuis, on assiste à une croissance régulière d'environ 7%, tirée par la forte demande des pays dits *émergents*. La barre symbolique du milliard de tonnes a été franchie en 2004 et 1.344 Mt ont été produites en 2007¹.

Arrivé en fin de vie, l'acier, à l'état de ferraille, est recyclable après des opérations de collecte et de préparation. Près de 90% de ces ferrailles sont recyclées par fusion dans des fours électriques. En 2007, cette filière a produit 439 Mt d'acier, soit 32,7% de la production mondiale. Les 10% restants sont principalement utilisés comme agent refroidissant pour la mise à température des bains de fonte lors de sa conversion en acier. Selon l'International Iron and Steel Institute (IISI), la production cumulée d'acier recyclé a atteint 20 Gt en octobre 2007, ce qui en fait l'un des matériaux les mieux recyclés.

Le recyclage de l'acier atténue l'impact de sa production sur l'environnement. D'abord, parce qu'il évite l'extraction de matières premières minérales nécessaires pour son élaboration, à savoir $\pm 1,6$ tonne de minerai et $\pm 0,7$ tonne de charbon par tonne d'acier (Coheur, 1997). Ensuite, parce qu'il permet une économie d'énergie de l'ordre de 74% (Cui et Forssberg, 2003). Enfin, parce que la fusion des ferrailles

1. Source : International Iron and Steel Institute (<http://www.worldsteel.org>).

ne nécessite plus d'étape de réduction, fortement émettrice de CO₂. Rien qu'en 2007, cet avantage a permis d'éviter l'émission de 900 Mt de CO₂ (Saariaho, 2008).

Cependant, malgré une croissance régulière de 2 à 3%, la disponibilité en ferrailles ne peut faire face à la demande. Ainsi, si les ferrailles contribuaient pour 48,7% de la production mondiale d'acier en 1975, elles ne représentaient plus que 36,4% en 2007, soit 489,2 Mt (Saariaho, 2008). Le recyclage ne sera donc pas capable de se substituer totalement à la production primaire d'acier dans un avenir proche. De plus, la présence d'impuretés dans les ferrailles est nuisible pour l'élaboration de certaines nuances d'aciers. C'est le cas de plusieurs métaux non-ferreux (*i.e.* Cu, Sn, Ni, Mo) ne pouvant être mécaniquement ou métallurgiquement éliminés. Leur accumulation au cours des cycles de vie de l'acier est une préoccupation pour les sidérurgistes (Froelich *et al.*, 2007).

La préparation des ferrailles est en partie réalisée par tri, broyage et extraction magnétique de l'acier ainsi libéré. Cette activité génère une quantité importante de matières résiduelles communément appelées *Résidus de Broyage* (RB)². Ils constituent de véritables *gisements* de matières dont la valorisation est devenue un enjeu considérable sur les plans économique et environnemental.

Pour mieux comprendre les tenants et aboutissants de la problématique des Résidus de Broyage, la première partie de ce chapitre en dresse la *gîtologie* détaillée. Elle aboutit sur une proposition de classification, distinguant les Résidus Organiques de Broyage (ROB) et les Résidus Fins de Broyage (RFB). La seconde partie s'étend sur l'état des avancées scientifiques et industrielles relatives à la valorisation de ces deux fractions. Quelques conclusions débouchent enfin sur la présentation des objectifs de cette étude.

2. En anglais : *Shredder Residue* (SR).

1.2 Gîtologie des Résidus de Broyage

1.2.1 Origine et production

Les RB sont produits dans des installations de broyage de ferrailles. Celles-ci traitent typiquement trois sortes de produits arrivés en fin de vie (*cf.* figure 1.1) :

1. *Les Véhicules Hors d'Usage*³ :

Au sens de la Directive Européenne 2000/53/CE⁴, "*on entend par Véhicules Hors d'Usage (VHU), un véhicule qui constitue un déchet au sens de l'article premier de la Directive 75/442/CEE*⁵", à savoir "*toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou a l'obligation de se défaire en vertu des dispositions nationales en vigueur*".

Les VHU ont un âge moyen de 14 années et un poids moyen après dépollution compris entre 850 et 950 kg (Frenay *et al.*, 2005). La répartition des principaux matériaux qui les composent est donnée au tableau 1.1.

Outre la nécessité de mettre en place un système de collecte et de dépollution pour les VHU, la Directive 2000/53/CE impose aux États Membres d'atteindre des objectifs de valorisation élevés, à savoir :

- "*un minimum de 85% de réutilisation*⁶ *et de valorisation en poids moyen par véhicule et par an, avec un taux de réutilisation et de recyclage*⁷ *de minimum 80% pour le 1^{er} janvier 2006 au plus tard*";
- "*un minimum de 95% de réutilisation et de valorisation en poids moyen par véhicule et par an, avec un taux de réutilisation et de recyclage de minimum 85% pour le 1^{er} janvier 2015 au plus tard*".

3. En anglais : *End of Live Vehicles* (ELVs).

4. Directive 2000/53/CE du Parlement Européen et du Conseil relative aux véhicules hors d'usage; Journal Officiel de l'Union Européenne L269; Septembre 2000; pages 34-43.

5. Directive 75/442/CEE du Conseil relative aux déchets; Journal Officiel de l'Union Européenne L194; Juillet 1975; pages 39-41.

6. Au sens de la directive 2000/53/CE, on entend par *réutilisation*, "*toute opération par laquelle les composants de VHU servent au même usage que celui pour lequel ils ont été conçus*".

7. Au sens de la directive 2000/53/CE, on entend par *recyclage*, "*le retraitement, dans un processus de production, des déchets, soit en vue de la même utilisation que celle d'origine, soit à d'autres fins, mais à l'exclusion de la valorisation énergétique*", c'est-à-dire, de "*l'utilisation de déchets combustibles en tant que moyen de production d'énergie, par incinération directe avec ou sans autres déchets, mais avec récupération de chaleur*".



FIGURE 1.1 – Différents intrants des installations de broyage de déchets métalliques

2. Les Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques⁸ :

Seuls les Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE) qui entrent dans la catégorie 1 de la Directive Européenne 2002/96/CE⁹ sont traités dans les installations de broyage. Il s'agit des gros appareils électroménagers, communément appelés les *gros blancs*, tels que les machines à lessiver, les séchoirs, les cuisinières, les lave-vaisselles, *etc.* Certains opérateurs traitent également les DEEE de catégorie 2 dans laquelle sont repris les petits appareils électroménagers, appelés les *petits bruns*, tels que les aspirateurs, les grille-pains, les percolateurs, les friteuses, *etc.*

Les DEEE sont des déchets complexes car très hétérogènes de part leur origine et leur composition (*cf.* tableau 1.1). De plus, ils contiennent des substances dangereuses telles que des accumulateurs, des fluides organochlorés (PCBs, CFCs et HCFC), des contacteurs et des lampes au mercure, *etc.* (Cui et Forssberg, 2003).

Les DEEE sont également soumis à des objectifs de valorisation ambitieux imposés par la Directive 2002/96/CE. Pour la catégorie 1, "le taux de valorisation est porté à au moins 90% en poids moyen par appareil et le taux de réutilisation et de recyclage des composants, des matières et des substances est porté à 75%". Pour la catégorie 2, ces chiffres sont portés à respective-

8. En anglais : *Waste Electrical and Electronic Equipment* (WEEE).

9. Directive 2002/96/CE du Parlement Européen et du Conseil relative aux Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE); Journal Officiel de l'Union Européenne L37; Janvier 2003; pages 25-38.

ment 80% et 50%.

3. Les ferrailles de récupération :

Sous ce vocable sont rassemblés les rebus de production, les ferrailles de collecte, les fractions métalliques extraites des ordures et des encombrants ménagers, *etc.* Leur composition est difficile à établir.

TABLE 1.1 – Principaux matériaux contenus dans les VHU et les DEEE

Matériaux		VHU (Frenay <i>et al.</i> , 2005)	DEEE (cat. 2) (Cui <i>et al.</i> , 2003)
Métaux ferreux	%	68,5	38
Métaux non-ferreux	%	8,5	28
Plastiques - élasto- mères	%	16,5	19
Verre	%	2,5	4
Bois	%	-	1
Fluides	%	2	-
Autres	%	2	10

Après avoir été collectés, ces déchets subissent un pré-traitement plus ou moins important (*cf.* figure 1.2). Les ferrailles sont minutieusement triées sur chantier entre éléments *broyables* et *imbroyables*. Ces derniers sont découpés à la cisaille et/ou au chalumeau avant d'être acheminés chez les sidérurgistes. Les VHU et DEEE sont dépollués dans des centres agréés pour ce travail, conformément aux législations en vigueur. Tous les fluides et les substances dangereuses cataloguées dans les directives sont extraits et envoyés dans des filières de traitements appropriées. D'autres éléments sont également retirés lorsqu'ils présentent un intérêt économique. On parle alors de *démantèlement*.

La taille des déchets métalliques est ensuite réduite dans des broyeurs à marteaux - les *shredders* - afin d'en libérer les différents constituants. Une élutriation pneumatique réalisée dans un séparateur en forme de zigzag divise le flux en deux fractions traditionnellement qualifiées de *lourde* et de *légère*. Chacune subit une

séparation magnétique afin d'en extraire les métaux ferreux vendus aux sidérurgistes comme ferrailles de catégorie E40 du *référentiel européen des ferrailles*¹⁰. Les particules non-magnétiques sont communément appelées *Résidus de Broyage* (RB). Lorsqu'il s'agit de résidus issus du broyage des seuls VHU, on parle de *Résidus de Broyage d'Automobiles* (RBA)¹¹.

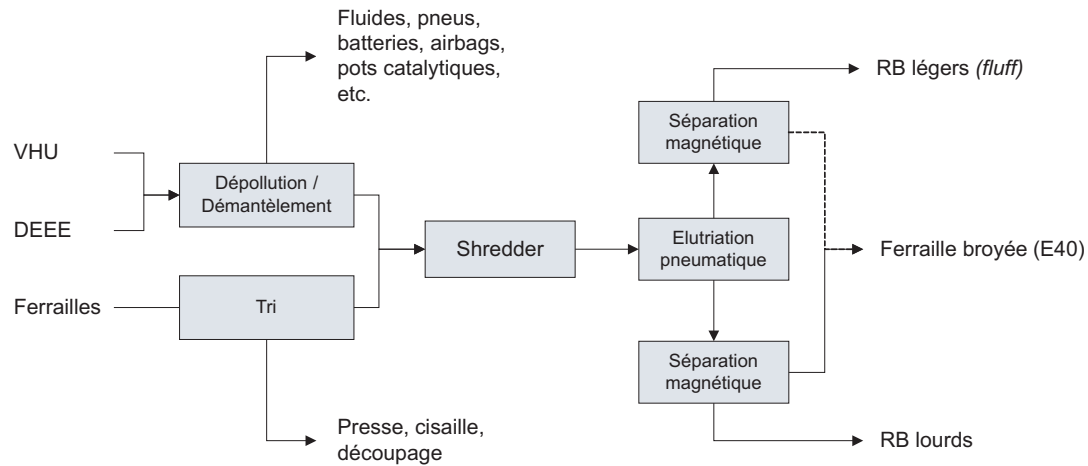


FIGURE 1.2 – Pré-traitement des déchets métalliques : génération de Résidus de Broyage (RB)

Les *RB lourds* (*cf.* figure 1.3.a) sont principalement composés d'élastomères, de matières plastiques et de métaux non-ferreux. Après criblage, ils sont traités dans des installations de séparation par courants de Foucault et/ou par séparation gravimétrique en milieu dense afin d'en récupérer les métaux non-ferreux (*cf.* figure 1.5). Dans certains cas, des charges combustibles sont préparées pour une valorisation énergétique. Le solde - fraction fine et fraction non combustible - trouve rarement d'autre issue que l'élimination en Centre d'Enfouissement Technique (CET).

Les *RB légers* (*cf.* figure 1.3.b), également appelés *fluff*, sont composés de mousses, de textiles, de films plastiques, ainsi que d'une grande quantité de fines particules. Ils sont considérés comme des déchets dangereux dans la plupart des pays de l'Union Européenne, notamment en raison de leur contamination par des

10. Source : European Confederation of Iron and Steel Industries (www.eurofer.org).

11. En anglais : *Automotive* (ou *Automobile*) *Shredder Residue* (ASR).

liquides organiques¹². À de rares exceptions, ils sont éliminés en CET.



FIGURE 1.3 – Résidus de Broyage lourds et légers

1.2.2 Estimation des gisements

En 2007, le *Bureau of International Recycling* (BIR)¹³ a recensé 702 installations de broyage dans le monde. Leur répartition géographique est très inégale, la grande majorité se trouvant en Europe, au Japon et aux USA (*cf.* tableau 1.2). La quantité de RB qu'elles génèrent dépend essentiellement de leur alimentation. Les VHU et les DEEE en produisent généralement plus que la ferraille de récupération.

Le gisement des VHU est celui qui est le mieux caractérisé et pour lequel des données actuelles et prévisionnelles sont disponibles. Le parc automobile mondial est ainsi estimé à 900 millions de véhicules et connaît une expansion assez constante de l'ordre 2,25%/an (Winfield *et al.*, 2007). Il devrait atteindre 1.482 millions d'unités en 2030 (*cf.* tableau 1.3). L'augmentation nette du nombre de véhicules dans les pays industrialisés ne devrait pas dépasser 18% d'ici 2030. En effet, les habitants de ces pays sont déjà largement motorisés (585 véhicules pour

12. Principalement les polychlorobiphényles (PCBs) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Leur présence a cependant fortement diminué ces dernières années, grâce aux mesures prises quant à leur utilisation et aux obligations de dépollution des VHU et DEEE avant leur broyage.

13. Source : <http://www.bir.org>.

TABLE 1.2 – Données sur les VHU et la production de RBA pour quelques zones géographiques

Extension géographique	Véhicules (10 ⁶ u.) ^b	VHU (10 ⁶ u./an)	Broyeurs ^a (u.)	RBA (Mt/an)	Sources
Monde	900	33-40	702	7-9 ^c	A, B, C
UE-27	180	12-14	264	2-3	D, E, F
USA	130	10	187	3	G, H
Japon	75	4	189	0,75	I
Canada	-	1,0	20	0,3	J
Belgique	-	0,13	13	0,03	K

Sources :

A : Emanuele *et al.*, 2003

G : Rausa et Pollesel, 1997

B : Forton *et al.*, 2006

H : Roy et Chaala, 2001

C : Winfield *et al.*, 2007I : Takahashi *et al.*, 2008D : Kanari *et al.*, 2003J : Day *et al.*, 1993

E : Menad, 2007

K : www.febelauto.beF : Péra *et al.*, 2003^a Source : Bureau International of Recycling (BIR)^b u. = unités^c Estimations

1.000 habitants). Il n'en va pas de même pour les pays émergents, l'Inde et la Chine en tête, pour lesquels le nombre de véhicules pour 1.000 habitants devrait passer de 41 à 112, soit une augmentation de 270%! En 2020, les ventes de véhicules dans les pays émergents auront dépassé celles des pays industrialisés.

Le nombre de véhicules pouvant être considérés comme hors d'usage avoisine annuellement 40 millions d'unités (Emanuele, 2003). Cependant, seuls 33 millions de VHU ont été broyés en 2004. Le solde correspond aux VHU entièrement démantelés artisanalement, aux exportations dans des pays ne disposant pas de capacité de broyage et aux abandons. Le prix élevé des matières premières tend à freiner cette dernière pratique qui représentait tout de même 6% des VHU de

TABLE 1.3 – Évolution du parc automobile mondial (source : P.H. Winfield *et al.*, 2007)

		1930	1960	2000	2030 ^a
Véhicules en circulation	10 ⁶ u. ^b	36	136	767	1.482
Véhicules vendus	10 ⁶ u./an	1,2	14,8	58,0	140,0
VHU broyés	10 ⁶ u./an	-	5,0	30,7	77
<i>Scrap-to-sale ratio</i>	%	-	33,7	53,0	(55,0)

^a Estimation

^b u. = unités

Grande-Bretagne en 2005 (Ferguson, 2007). Enfin, notons que 8 à 9% des véhicules arrivent prématurément en fin de vie pour cause d'accidents.

La littérature scientifique (M. Day, 1993 ; Emanuele *et al.*, 2003 ; Péra *et al.*, 2004 ; Forton *et al.*, 2006 ; *etc.*) et technique (Verburg, 2004 ; Winfield *et al.*, 2007) s'accorde à considérer que le broyage des VHU génère 25% de RBA (8-12% de RBA lourds ; 13-17% de RBA légers). La quantité de RBA annuellement produite dans le monde serait donc comprise entre 7 et 9 Mt. Ces valeurs coïncident bien avec les valeurs cumulées observées pour les principaux pays actifs dans le recyclage des VHU (*cf.* tableau 1.2).

L'expansion de ces gisements est supérieure à celle du parc automobile et ce, pour deux raisons. Tout d'abord, parce que la quantité de véhicules broyés par rapport aux véhicules neufs vendus (*scrap-to-sale ratio*) ne cesse d'augmenter, atteignant 55% en 2005 (*cf.* tableau 1.3). Bien que ce ratio ait tendance à se stabiliser¹⁴, il porterait tout de même à 77 millions d'unités le nombre de VHU annuellement broyés à l'horizon 2030 (Winfield *et al.*, 2007). Par ailleurs, la proportion des métaux utilisés dans la conception des véhicules diminue en faveur des polymères. Alors que les VHU broyés contenaient encore 77% de métaux à

14. Il pourrait continuer à augmenter si les pays émergents se dotaient également de contraintes législatives favorisant le recyclage (Winfield *et al.*, 2007).

la fin du siècle dernier (Frenay *et al.*, 2005), ce chiffre ne devrait plus dépasser 67,5% dès 2010 (Kanari, 2003).

La combinaison de ces deux facteurs portera la production annuelle des RBA à près de 25 Mt en 2030. D'ici là, 1,2 milliard de VHU seront broyés, générant plus de 350 Mt de RBA.

Les gisements des DEEE sont beaucoup plus hétéroclites que ceux des VHU. Cela explique le peu de données disponibles à leur sujet. Cui and Forssberg (2003) ont estimé le gisement européen (EU-15) à 7,3 Mt en 2002 et annoncent une croissance de l'ordre de 3 à 5%. Marco *et al.* (2008) signalent également une augmentation significative de la part des matières plastiques. Le broyage des DEEE générerait 40% de résidus, soit un gisement européen de près de 3 Mt/an. Une extrapolation basée sur les données relatives aux VHU porterait les ressources mondiales de RB issus des DEEE à 9 Mt/an.

Enfin, le gisement de RB issus des ferrailles de récupération est le plus difficile à quantifier. Selon leur qualité, celles-ci peuvent contenir de 5 à 40% de matières résiduelles (Coheur, 1997).

Au final, il est peu aisé de chiffrer avec précision les ressources mondiales de RB. Harder et Forton (2006)¹⁵ estiment que les RBA représentent 30 à 40% des RB annuellement produits en Grande-Bretagne. En extrapolant ces chiffres à l'échelle du globe, on peut raisonnablement estimer que les ressources mondiales de RB avoisinent 30 Mt/an. Ces ressources considérables continueront à se renouveler tant que le mode de consommation actuellement établi dans nos sociétés modernes se maintiendra. Remarquons cependant qu'elles ne représentent que 1,5% de l'ensemble des résidus solides annuellement éliminés en CET dans le monde (Forton *et al.*, 2007).

15. Présentation orale : M. K. Harder et O. T. Forton, *Developments in the Pyrolysis of Automotive Shredder Residue*, Waste 2006 : Sustainable Waste and Resource Management, Stratford-upon-Avon, UK, September 2006.

1.2.3 Historique des recherches menées sur les RB

Les premières publications scientifiques sur les RB datent de la fin des années 70. Elles concernent exclusivement les résidus issus du broyage des seuls VHU et portent sur l'application de techniques classiques du traitement des minerais au traitement des résidus solides. Ainsi, Bilbrey *et al.* (1978) et Biddulph (1980) ont étudié l'élutriation de la fraction lourde des RBA pour la récupération des métaux non-ferreux à la sousverse (*underflow*). Ils proposent déjà une valorisation de la surverse (*overflow*) comme Combustibles Solides de Récupération (CSR). Toujours sur les RBA lourds, le professeur Dalmijn de la *Delft University of Technology* a proposé une série de *flowsheets* conceptuels plus complexes favorisant les technologies en voie sèche telles que la séparation par courants de Foucault, la séparation aéraulique, la fluidisation, le tri optique, *etc.* (Dalmijn et van Houwelingen, 1991).

Les premiers travaux de caractérisation de la fraction légère des RBA ont démarré au début des années 90. Les plus connus, car précurseurs, sont ceux menés par l'*Institute for Environmental Chemistry* d'Ottawa (Canada) sur des RBA en provenance de 5 broyeurs canadiens (Day *et al.*, 1993). Des articles calqués sur le même modèle ont été publiés plus récemment pour les gisements des USA (Staudinger et Keolian, 2001), de l'Union Européenne (Zevenhoven et Saeed, 2002; Kanari *et al.*, 2003), du Japon (Funazakia *et al.*, 2003), de Corée (Kim *et al.*, 2004) et de Grande-Bretagne (Forton *et al.*, 2005).

Au milieu des années 90, les efforts des scientifiques se sont concentrés sur la valorisation énergétique des matières organiques contenues dans les RB : incinération, pyrolyse, gazéification, *feedstock recycling*¹⁶, *etc.* (Menad, 2006). Ces différentes techniques sont passées en revue au point 1.3.2.

Plus récemment, on assiste à un retour des techniques traditionnelles de séparation basées sur les propriétés physiques ou physico-chimiques des matériaux afin d'extraire les polymères contenus dans les RBA. C'est le cas du jig, étudié par des équipes de recherche hollandaises et japonaises (Tsunekawaa *et al.*, 2005), de la séparation en milieu dense et peu dense (Ferrara et Meloy, 1999), de la

16. Feedstock recycling : conversion de matières organiques résiduelles en produits de base pour l'industrie chimique (hydrocarbures, monomères, solvants, *etc.*).

flottation à la mousse (Frenay *et al.*, 1996 ; Fraunholz, 2004) ; de la séparation électrostatique (Cui et Forssberg, 2003) et triboélectrique (Mihai, 2004), du tri optique (Mutz *et al.*, 2002), *etc.* Des techniques plus singulières ont également été étudiées comme le cône rotatif (Beunder *et al.*, 2002) ou la roue dentée pour la récupération des câbles de cuivre (Emanuele *et al.*, 2003).

Enfin, quelques travaux ont porté sur l'incorporation de fractions plus ou moins pré-traitées de RB dans des matériaux de construction tels que le béton (Xu *et al.*, 1995 ; Péra *et al.*, 2004) et les enrobés bitumineux (Bareel *et al.*, 2004).

Au niveau industriel, deux types d'installations utilisant des Technologies Post-Broyage (TPB)¹⁷ commencent à voir le jour (*cf.* tableau 1.4). D'une part, on trouve des traitements mécaniques visant la récupération des matières métalliques, minérales et plastiques, et la préparation de Combustibles Solides de Récupération (CSR). C'est le cas des procédés Argon, VW-Sicon, LSD GmbH, Comet, Galloo, Sult et R-Plus¹⁸.

D'autre part, quelques procédés thermiques spécifiques aux traitements de résidus solides et pouvant techniquement accepter des RB se sont développés. C'est le cas des procédés Citron, Twinrec et Ebara (Goldmann et Gierth, 2008). Les coûts élevés de ces procédés les rendent cependant peu compétitifs. D'autres procédés plus spécifiques aux RB arrivent également à maturité, à savoir SVZ Schwarze, Pyromelt et PKA (Harder et Forton, 2007).

1.2.4 Proposition de classification des RB

Les RB lourds et légers sont souvent considérés séparément. On peut cependant s'interroger sur la pertinence d'une telle distinction, historiquement liée à leur mode de production. La composition des RB lourds et légers varie en effet d'une installation de broyage à l'autre, en fonction de l'alimentation des broyeurs et de l'intensité d'aspiration de l'élu triateur. Ce dernier est de plus alimenté par des matières présentant un large spectre granulométrique (typiquement 0 à

17. En anglais : *Post-Shredder Technologies* (PST).

18. Source : *A study to examine the benefits of the End of Life Vehicles Directive and the costs and benefits of a revision of the 2015 targets for recycling, re-use and recovery under the ELV Directive* ; rapport réalisé par GHK et BIOIS pour la Commission Européenne, Mai 2006. (http://ec.europa.eu/environment/waste/elv_index.htm).

TABLE 1.4 – Inventaire des Technologies Post-Broyage (TPB)

Nom	Technologie	Niveau	Localisation	Capacité
Argon	Mécanique	Laboratoire	USA	-
VW-Sicon	Mécanique	Pilote	Belgique	8 kt/an
LSD Gmbh	Mécanique	Pilote	Allemagne	4 t/h
Comet	Mécanique	Industriel	Belgique	75 kt/an
Galloo	Mécanique	Industriel	France- Belg.	N.D. ^a
Sult / R-plus	Mécanique	Industriel	Allemagne	8 t/h
Citron	Pyrolyse	Industriel	France	120 kt/an ^b
Ebara	Gazéification	Industriel	Japon	100 kt/an ^c
TwinRec	Gazéification	Industriel	Japon	17 unités
SVZ Schwarze	Gazéification	Essais	G-B	-

^a N.D. = Non Disponible

^b Capacité théorique de 120 kt/an de RB pour une capacité totale de 500 kt/an.

^c Capacité théorique de 100 kt/an de RB pour une capacité totale de 140 kt/an.

200 mm). Il opère donc à la fois de la classification et de la séparation densimétrique en vertu de la *théorie de la sédimentation libre*¹⁹ ; ceci sans compter les effets de formes et les phénomènes d'emportements. Les matières observées dans les RB lourds et légers sont donc sensiblement identiques, mais leur proportions dans les différentes coupures granulométriques diffèrent.

Depuis quelques années, une nouvelle nomenclature voit le jour. Elle consiste à considérer les résidus selon leurs propriétés énergétiques. C'est ainsi que Mirabile *et al.* (2002) et Péra *et al.* (2004) ont introduits les termes *Combustible*

19. Selon la *théorie de la sédimentation libre* (Ek et Masson, 1973), le rapport des dimensions d et d' de deux particules équitombantes de masses spécifiques respectives ρ et ρ' satisfait la relation simplifiée :

$$\frac{d}{d'} = \frac{\rho' - \rho_0}{\rho - \rho_0}$$

dans laquelle ρ_0 est la masse spécifique du fluide ($\rho_0 \simeq 0$ dans le cas de l'air).

TABLE 1.5 – Analyse granulo-chimique de Résidus de Broyage légers

Taille des particules mm	Passant %	PCs kJ/g	Cendres %	Fe %	Cu %	Pb %
-0,2	21,2	1,88	82,1	18,89	0,18	1,61
+0,2 -1,0	31,2	2,22	83,5	18,21	0,52	0,60
+1,0 -2,0	19,6	5,01	73,6	15,45	1,09	0,36
+4,0 -13,0	7,9	11,48	63,8	17,47	2,43	0,23
+ 13,0	20,1	20,80	29,4	-	-	-
Moyenne	-	7,16	68,8	17,64	0,76	0,77

Shredder Residue (CSR) et *non-combustible* ou *Incombustible Shredder Residue* (ISR). Pour obtenir des échantillons de ces matières, ces auteurs n'ont cependant réalisé qu'une simple opération de criblage à respectivement 10 mm et 4 mm.

Le tableau 1.5 et la figure 1.4 présentent des résultats de caractérisation de RB légers²⁰ obtenus dans le cadre de la présente étude. Ils permettent d'apprécier l'évolution de la teneur en cendres, du Pouvoir Calorifique Supérieur PCs²¹ et des teneurs en métaux majeurs (Fe, Cu, Pb) pour différentes classes granulométriques. On observe que les fractions plus grossières possèdent des propriétés énergétiques intéressantes, mais que celles-ci diminuent fortement avec la taille des particules. En-dessous de 2 mm, le PCs est inférieur à 4.000 kJ/kg et la teneur en cendres est supérieure à 80%. Des résultats similaires auraient été obtenus pour les RB lourds préalablement démétallisés.

Avec de telles caractéristiques, la valorisation énergétique des fractions fines des RB est difficilement envisageable, ce qui peut justifier sa qualification de *non-combustible*. Puisqu'elles contiennent tout de même des matières combustibles et que le critère utilisé pour les différencier est la granulométrie (2 à 10 mm), la

20. Échantillon de RB prélevé dans les installations de broyage du Groupe COMET (Cha-telet, Belgique).

21. Pouvoir Calorifique supérieur (PCs) : Énergie thermique libérée par la réaction de combustion d'un combustible, y compris l'énergie de condensation de l'eau initialement contenue (humidité) ou produite par la combustion.

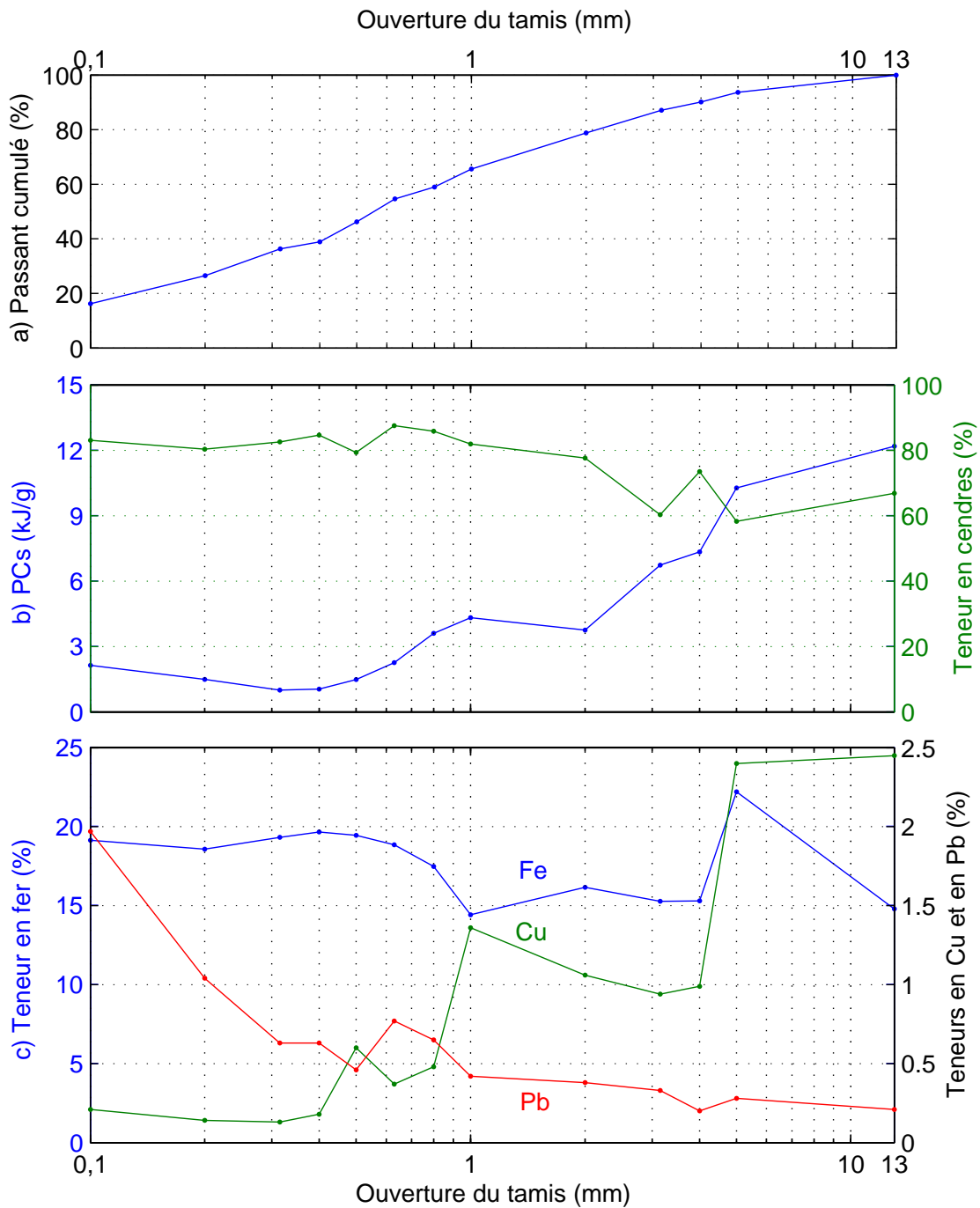


FIGURE 1.4 – Analyse granulo-chimique des Résidus de Broyage légers préalablement criblés à 13 mm (Bareel, 2003) :

a) courbe granulométrique

b) évolution du Pouvoir Calorifique supérieur (PCs) et de la teneur en cendres à 600 ° C en fonction de la taille des particules

c) évolution des teneurs en fer, cuivre et plomb en fonction de la taille des particules

dénomination de *Résidus Fins de Broyage* (RFB)²² a été proposée (Bareel *et al.*, 2006).

La fraction plus grossière des RB est quant à elle majoritairement composée de matières organiques (*cf.* tableau 1.7), à haut pouvoir calorifique, ce qui lui vaut sa qualification de *combustible*. Cependant, puisque la combustion n'est pas le seul mode de valorisation possible pour ces matières, la dénomination de *Résidus Organiques de Broyage* (ROB) a été retenue.

Dans la pratique, cette différenciation entre RFB et ROB n'est pas problématique, ces deux fractions étant déjà partiellement produites via les opérations de traitement appliquées aux RB (*cf.* figure 1.5). Ainsi, les RB lourds sont systématiquement criblés afin d'optimiser les rendements de récupération des métaux qu'ils contiennent. Les fractions grossières démétallisées répondent aux critères de la définition des ROB. La fraction la plus fine, de granulométrie généralement inférieure à 8 à 20 mm, peut être assimilée aux RB légers. En effet, sa présence dans la fraction lourde n'est due qu'aux mauvais rendements de séparation de l'éluviateur pneumatique évoqués précédemment.

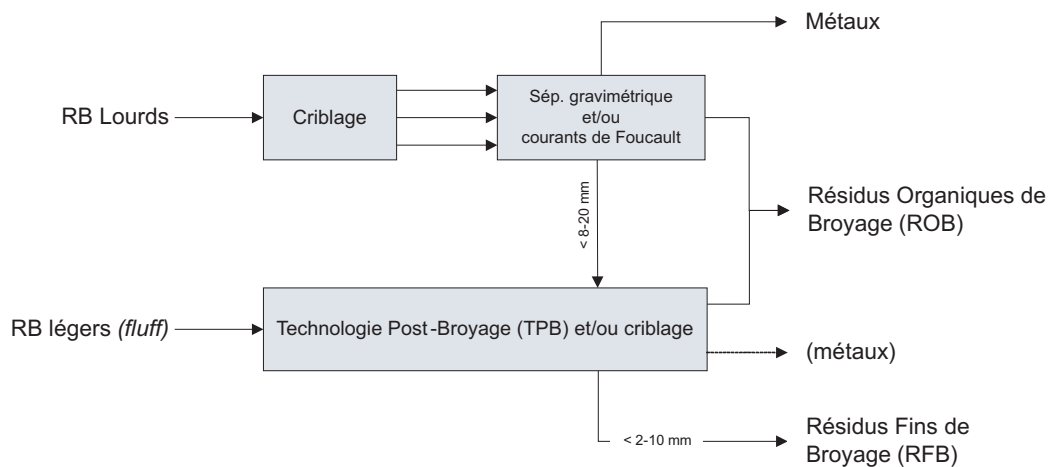


FIGURE 1.5 – Proposition de classification des RB

En ce qui concerne les RB légers, les rares Technologies Post-Broyage (TPB) qui existent procèdent également à des séparations granulométriques à diverses

22. En anglais : Fine Shredder Residue (FSR).

étapes des procédés²³. En l'absence de TPB, il n'est pas difficile de les obtenir puisqu'un simple criblage est suffisant. Pour des raisons environnementales, ce criblage est d'ailleurs déjà imposé dans certains pays de l'Union Européenne (*cf.* note 24 page 22).

Le tableau 1.6 donne des estimations de la répartition des RFB et des ROB dans les RB²⁴. Ces résultats, en phase avec ceux obtenus par Péra *et al.* (2003), montrent que les RFB et les ROB représenteraient respectivement 10,6% et 10,4% des matières broyées (*output* broyeur). En extrapolant ces résultats à la production mondiale de RB, les gisements potentiels de chacune de ces fractions seraient de l'ordre de 12,5 Mt/an.

TABLE 1.6 – Répartition et production des ROB et des RFB

		RFB	ROB		Métaux	Total
RB lourds	%	25	35		40	100
RB légers	%	54	46	(40) ^a	0	(6) ^a
RB	%	42,4	41,6	(38,0) ^a	16,0	(19,6) ^a
	Mt/an	12,7	12,5	(11,4) ^a	4,8	(5,8) ^a
<i>Output</i> broyeurs	%	10,6	10,4	(9,5) ^a	4,0	(4,9) ^a

^a Avec traitement TPB des RB légers (récupération mécanique des métaux)

Les caractéristiques de ROB et des RFB ainsi que l'état actuel des recherches concernant leur valorisation font l'objet des prochains paragraphes.

23. On notera que les procédés thermiques présentés au tableau 1.4 ne peuvent accepter que des ROB. Ils requièrent donc une étape préalable de séparation des RFB.

24. Estimations obtenues à partir de données de production acquises sur les installations de broyage et de traitement du Groupe COMET (Chatelet, Belgique). Une dimension de coupure à 2 mm a été retenue pour séparer les RFB des ROB.

1.3 Les Résidus Organiques de Broyage (ROB)

1.3.1 Caractéristiques générales

Les ROB sont un mélange hétérogène de plastiques, d'élastomères, de bois, de textiles et de mousses de polyuréthane (PUR), dans des proportions très variables comme le montre le tableau 1.7. Ils peuvent également contenir une quantité non négligeable de métaux et de câbles électriques, souvent enchevêtrés dans les mousses et les textiles. Cette mauvaise libération rend leur séparation difficile.

La masse volumique apparente des ROB est faible, comprise entre 0,15 et 0,28 kg/dm³ (Roy et Chaala, 2001). Ils occupent donc des volumes considérables dans les CET. Ceci explique les fortes pressions législatives qui leur sont appliquées²⁵.

Vu leur contenu en matières organiques, les ROB possèdent des caractéristiques énergétiques intéressantes, avec un Pouvoir Calorifique inférieur (PCi)²⁶ compris entre 20 et 30 kJ/g (Harder et Forton, 2007). Sur base d'analyses obtenues sur 23 échantillons en provenance de 5 broyeurs canadiens, Day *et al.* (1993) ont mis en évidence une relation linéaire entre le PCi des RB et leur teneur en cendres :

$$\text{PCi (kJ/g)} = 28,8 - 0,285 [\text{cendres (\%)}], \quad (1.1)$$

valable pour des teneurs en cendres comprises entre 45 et 85%. Ces coefficients sont un peu moins élevés que ceux obtenus par Roy et Chaala (2001) pour 10 échantillons en provenance de 10 broyeurs, à savoir 34,0 et 0,34.

Toute initiative de valorisation énergétique des ROB devra cependant tenir compte de leur forte teneur en halogènes. Ces éléments sont en effet souvent présents dans les plastiques auxquels ils confèrent des propriétés ignifugeantes. La teneur en chlore des ROB peut ainsi varier entre 0,2 à 3,7% (Harder et Forton, 2007). Elle s'explique par le fait que le polychlorure de vinyle (PVC) représente encore 12% des plastiques utilisés par le secteur automobile (Bareel, 2002). Les

25. Les législations environnementales de pays tels que l'Italie, l'Allemagne et les Pays-Bas, interdisent l'enfouissement de déchets de faible densité en CET. Les *fluffs* doivent être criblés et seule la fraction fine est admise en CET. Les ROB sont soit incinérés, soit admis tout de même en CET moyennant une forte taxation.

26. Pouvoir Calorifique inférieur (PCi) : Énergie thermique libérée par la réaction de combustion d'un combustible, à l'exclusion de l'énergie de condensation de l'eau initialement contenue (humidité) ou produite par la combustion.

TABLE 1.7 – Caractérisation macroscopique des ROB

Matériaux		Sources						
		A	B	C	D	E	F	G
Granulométrie	mm	-	-	-	> 10	> 30	-	-
Plastiques	%	51	58	12	32	23	33	43
Élastomères	%	26	17	3	53	4	18	-
Textiles-bois	%	13	25	34	2	13	10	34
Mousses	%	-	-	36	4	14	15	-
Métaux	%	-	-	9	3	4	3	12
Câbles	%	4	-	5	6	2	-	-
Autres	%	6	-	1	-	40	21	11

A : Mirabile *et al.*, 2002E : Forton *et al.*, 2006

B : Staudinger et Keloian, 2001

F : Zevenhoven et Saeed, 2002

C : Lanoir *et al.*, 1997G : Hwang *et al.*, 2007D : Emanuele *et al.*, 2003

teneurs en brome sont quant à elles corrélées à la présence de DEEE à l'alimentation des broyeurs. Cet élément entre en effet dans la composition des retardateurs de flamme usuels tels que les polybromodiphényléthers (PBDE) et les hexabromocyclododécane (HBCD). Par contre, le fluor n'est observé qu'en traces, cet élément n'étant employé que dans des polymères à usages très spécifiques (*e.g.* les isolants électriques et les pièces de frottement).

La teneur en soufre des ROB est également élevée, comprise entre 0,6 et 1,4% (Bittner *et al.*, 1995). Elle est liée à la présence de caoutchouc ; le soufre servant d'agent réticulant lors de la vulcanisation. Signalons enfin que les ROB sont encore fortement chargés en métaux. Hormis des câbles et autres pièces métalliques, leur présence s'explique par leur utilisation dans les matériaux polymériques : pigments, agents réticulants, charges, *etc.*

1.3.2 Valorisation des ROB

Selon Forton *et al.* (2006), près de 40% des ROB pourraient être valorisés en tant que matière : les polymères en plasturgie, les métaux en métallurgie, les mousses et textiles en panneau d'isolation acoustique, notamment pour les voitures. Ces auteurs ne proposent cependant pas de solutions techniques pour y arriver. Quelques entreprises ont développé des procédés TPB capables d'extraire des métaux et certaines catégories de polymères (*i.e.* PP, PE, ABS et PS), générant quoiqu'il en soit une fraction organique résiduelle difficile à recycler.

Il n'est donc pas étonnant de constater que la plupart des études scientifiques et industrielles sur les ROB aient plutôt porté sur la recherche de procédés de valorisation énergétique, notamment dans les trois domaines spécifiques suivants : les Combustibles Solides de Récupération (CSR), la pyrolyse et la gazéification.

Combustibles Solides de Récupération (CSR)

L'emploi de ROB comme combustibles alternatifs dans des réacteurs industriels permet de réduire leurs besoins spécifiques en énergie primaire tout en profitant des opportunités de valorisation dans des outils existants.

Une première possibilité est l'incinération des ROB ou leur co-incinération avec des ordures ménagères (Saxena *et al.*, 1994). Elle permet une bonne réduction de volume des ROB et la récupération partielle de leurs métaux dans les mâchefers. La valorisation de l'énergie n'est cependant pas optimale et l'hétérogénéité des ROB peut provoquer des surchauffes dans les fours. De plus, lors d'essais de combustion de RBA en laboratoire, Trouvé *et al.* (1998) ont mesuré des émissions importantes de CO, COV²⁷, SO₂, H₂S, HCl. Ils ont également observé une volatilisation presque complète de métaux tels que le plomb et le zinc, favorisée par la présence de chlore. Ces émissions entraînent des complications pour le traitement des fumées.

L'emploi des ROB comme CSR en fours de cimenterie est une solution intéressante dans la mesure où les cendres peuvent entrer dans la composition du ciment. Un pré-traitement poussé est toutefois nécessaire afin d'en extraire au maximum le PVC et les métaux résiduels (Lanoir *et al.*, 1997 ; Fink, 1998). De

27. Composés Organiques Volatils.

plus, Debaere et François (2003) signalent une forte concurrence des CSR pouvant alimenter les fours de cimenterie (pneus, farines animales, solvants, *etc.*), laissant peu de place aux ROB.

Dans le même ordre d'idée, l'injection de thermoplastiques aux tuyères des haut-fourneaux est pratiquée avec succès au Japon (Fink, 1998) et en Allemagne (Bürgler, 2008). Ils peuvent être injectés à l'état solide (broyés à 2 mm), fondus ou thermiquement pré-dégradés (*e.g.* extrusion dégradante, hydrogénation, pyrolyse, *etc.*). Cette pratique permet de détruire complètement les matières organiques et de dissoudre les éléments des cendres dans la fonte et le laitier (Menad, 2007). Elle met cependant à contribution un outil sensible, dont la vocation première n'est pas le traitement de résidus solides. Le haut-fourneau n'a en effet qu'une faible tolérance pour des éléments tels que le chlore, le zinc et le plomb. De plus, les cahiers des charges de la fonte produite sont également sévères, notamment pour le soufre et le cuivre. Le respect des critères implique un pré-traitement poussé, et donc onéreux, des ROB pour n'en valoriser au final qu'une fraction limitée.

Le four électrique est un outil sidérurgique plus flexible et mieux adapté. L'introduction de résidus organiques bien spécifiques tels que des pneus broyés ou des ROB lourds (plastiques et caoutchoucs) dans les paniers de ferrailles permet de maintenir un milieu légèrement réducteur et de soulager la consommation électrique, sans trop affecter la qualité de l'acier produit.

Enfin, signalons que Fink (1998) a également étudié sans trop de succès les opportunités de la métallurgie du plomb, du zinc et de l'aluminium.

On peut conclure qu'il n'existe pas de réacteurs thermiques industriellement exploités permettant d'apporter une solution globale et optimale à la problématique de la valorisation des ROB. Les principaux obstacles sont la présence de contaminants tels que le chlore et les métaux volatils. De plus, les initiatives de décontamination mécanique et/ou chimique ne semblent pas pouvoir apporter de solution (Tai *et al.*, 2007). Pour pallier ce problème, des techniques de dégradations thermiques, spécifiques et contrôlées, ont eu la préférence d'un bon nombre de chercheurs. C'est le cas de la pyrolyse et de la gazéification.

La pyrolyse

La pyrolyse est un processus de décomposition des macromolécules organiques sous l'effet de températures modérées (450 à 750 ° C) et en l'absence d'oxygène (Jung et Fontana, 2003). Les produits de cette décomposition sont d'une part, des hydrocarbures liquides et gazeux, et d'autre part, un résidu solide carboné et cendreux couramment appelé *char*²⁸. Leurs proportions respectives dépendent non seulement des matières traitées, mais aussi des conditions opératoires telles que la température, la pression, le taux de transfert de chaleur, le temps de séjour des gaz, la présence de catalyseurs, *etc.* (Harder et Forton, 2007). Il existe beaucoup de combinaisons possibles entre ces différents paramètres, ce qui explique la disparité des résultats obtenus lors des nombreuses études menées sur les ROB (*cf.* tableau 1.8).

On distingue ainsi la *pyrolyse conventionnelle*, menée à des températures comprises entre 300 et 600 ° C, à pression atmosphérique dans des réacteurs de type vis chauffante (Day *et al.*, 1996) ou four rotatif (Braslaw *et al.*, 1991 ; Galvagno *et al.*, 2001). Un long temps de séjour des gaz dans le réacteur (10 s. à 10 min.) favorise les réactions de craquage secondaire, et donc la production de gaz. À l'inverse, la *pyrolyse rapide*²⁹ – taux de transfert de chaleur élevé, extraction et refroidissement rapides des gaz – favorise la production de liquides (Zolezzi *et al.*, 2004). Toujours pour maximiser la production de liquides, Roy et Chaala (2001) ont placé une pompe à vide sur un four à chaîne pilote d'une capacité de 3,5 t/h. Cette *pyrolyse sous vide*³⁰ (P = 0,2 bar) permet d'extraire plus rapidement les produits issus des réactions. On notera cependant que la moitié des liquides obtenus sont composés d'huiles lourdes ($T_{\text{distillation}} > 400$ ° C) que les auteurs proposent de valoriser en tant que bitume.

Les principaux avantages de la pyrolyse des ROB sont la réduction de leur volume, la libération des métaux résiduels dans le *char*, une tolérance relative à

28. Le *char* est un mot générique utilisé initialement pour décrire le carbone impur obtenu par l'élimination de l'eau et des matières volatiles contenues dans les matières végétales et animales. En anglais, le préfixe *chare-* signifie *turn*. Littéralement, *charcoal* signifie *transformer en charbon*. Par extension, *char* et *charcoal* sont utilisés pour toute une série de produits carbonés issus de la dégradation thermique de matières organiques.

29. En anglais : *fast pyrolysis* ou *ultrapyrolysis*.

30. En anglais : *vacuum pyrolysis*.

TABLE 1.8 – Répartition des produits obtenus lors d’essais de pyrolyse de ROB en fonction des conditions expérimentales appliquées

Type	Température ° C	Char %	Liquide %	Gaz %	Sources
Four tubulaire	550	71,4	23,5	5,1	Galvagno <i>et al.</i> (2001)
Vis chauffante	500	47,8	23,3	28,9	Day <i>et al.</i> (1996)
Four rotatif	600	51,7	37,8	10,4	Galvagno <i>et al.</i> (2001)
	650	46,6	34,0	19,4	Braslaw <i>et al.</i> (1991)
	700	43,3	28,2	28,3	Zolezzi <i>et al.</i> (2004)
Rapide (fast)	700	34,2	57,0	8,8	Zolezzi <i>et al.</i> (2004)
	700-850	58-68	4-12	13-23	Shen <i>et al.</i> (1995)
Sous vide	496-536	60,6	31,8	7,6	Roy et Chaala (2001)
Autoclave	500	63,6	10,3	26,1	Marco (2002)

leur hétérogénéité, une bonne gestion des éléments contaminants et la possibilité de valoriser les produits liquides et/ou gazeux comme combustibles ou comme matières premières pour la chimie (Roy et Chaala, 2001). Elle souffre cependant de l’absence de solutions adaptées pour la valorisation du *char*. Ce résidu solide représente pourtant 34 à 74% des ROB de départ. Sa mise en CET pourrait compromettre la viabilité économique d’un procédé industriel.

Quelques idées de valorisation du *char* ont pourtant été développées sans aboutir à des résultats probants. Ainsi, en incorporant du *char* dans des mortiers, Xu *et al.* (1995) ont observé des phénomènes de gonflements rapides et anormaux. Leurs propriétés mécaniques et leur résistance aux sulfates sont également affectées. Dans leurs conclusions, les auteurs finissent par déconseiller cette pratique. Dans le même ordre d’idée, Heil et Simons (1996)³¹ ont suggéré d’incorporer le *char* issu du procédé PKA (*cf.* paragraphe suivant) comme charbon actif ou dans la formulation de briques sans donner plus de détails sur d’éventuels résultats. Plus récemment, Harder et Forton (2007) ont proposé de valoriser le *char* en sidérurgie ou en cimenterie tout en signalant que la présence de chlore

31. Cités *in* Malkow, 2003.

et de métaux résiduels pourrait compromettre de telles pratiques. Ces remarques vont dans le même sens que celles de Hwang *et al.* (2008) qui proposent d'injecter du *char* en mélange avec le charbon dans des centrales électriques. Une autre solution est la vitrification des cendres obtenues après combustion du *char*, moyennant une consommation importante d'énergie.

Outre les problèmes liés à la valorisation du *char*, la mise en œuvre industrielle de la pyrolyse des ROB présente des difficultés techniques (Galvagno *et al.*, 2001). Parmi les nombreuses initiatives recensées Harder et Forton (2007), seuls quelques procédés sont arrivés à maturité. On retiendra le procédé allemand PKA qui combine une étape de pyrolyse en four rotatif à 500 ° C, suivie d'une étape de craquage à 1000 ° C des hydrocarbures dans un second réacteur. Les quelques unités industrielles existantes traitent essentiellement des ordures ménagères (Malkow, 2003). Les produits du craquage sont partiellement utilisés pour entretenir les réactions de pyrolyse.

Les procédés Pyromelt et TwinRec proposent de brûler les gaz obtenus par pyrolyse dans une chambre de combustion, conjointement avec le *char* préalablement criblé à 2 mm. Les températures atteintes (> 1300 ° C) vitrifient les cendres. L'énergie excédentaire sert à la production de vapeur. Ces procédés ne se justifient que dans les régions où les coûts d'enfouissement sont prohibitifs (*e.g.* le Japon). Enfin, le procédé Citron Oxydoreducertm effectue la pyrolyse d'un mélange soigneusement préparé de résidus solides (boues d'oxydes métalliques, piles, terres polluées, *etc.*) dans un four à sole tournante. Les métaux volatils (*i.e.* Zn, Hg, Cd) sont récupérés dans les gaz alors que le carbone sert à la réduction des oxydes de fer et de manganèse. Les gaz sont directement brûlés dans le four pour satisfaire les besoins énergétiques des réactions métallurgiques. Les coûts de traitement ne justifient actuellement ce procédé que pour des résidus fortement contaminés.

Certains procédés combinent dans un même four une étape de pyrolyse suivie d'une étape de combustion (partielle) du carbone résiduel contenu dans le *char*. C'est le cas du four rotatif Pyroflam proposé par les sociétés Serpac et Basse-Sambre Engineering, et du four à soles étagées commercialisé par CMI-NESA. Les gaz chauds de combustion traversent la charge de résidus et entretiennent ainsi les réactions de pyrolyse³². Les gaz de pyrolyse s'en retrouvent dilués et

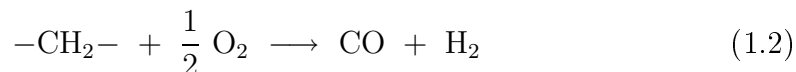
32. On parle alors de *pyrolyse directe*, par opposition à la *pyrolyse indirecte* pour laquelle le

seule leur combustion pour la production de vapeur est envisageable. À ce jour, il n'existe pas d'installations industrielles spécifiquement dédiées aux ROB.

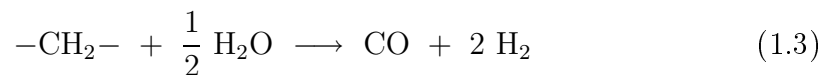
Pour terminer, on signalera de nouvelles initiatives telles que la pyrolyse catalysée (Menad, 2007), la pyrolyse/gazéification par torche plasma, la pyrolyse par micro-ondes³³, la pyrolyse par échauffement mécanique (procédé Alphakat)³⁴, *etc.* Aucun résultat d'essais réalisés sur des ROB n'a été publié à ce jour.

La gazéification

La gazéification est un processus d'oxydation partielle des macromolécules organiques à température et pression élevées ($T = 1300$ à 1500 °C ; $P = 30$ à 100 bars). Dans ces conditions, les chaînes hydrocarbonées sont totalement détruites selon la réaction exothermique :



avec $\Delta_r H = -92$ kJ/môle. La température de cette réaction est contrôlée via l'injection de vapeur comme agent refroidissant. Celle-ci réagit avec les chaînes hydrocarbonées selon la réaction endothermique :



avec $\Delta_r H = 115$ kJ/môle. Les produits de la gazéification sont donc principalement des gaz dont la richesse en H_2 dépend de la quantité de vapeur introduite. Bien qu'appliquée au charbon, la gazéification complète à la vapeur – on parle alors de *réformage* – est peu adaptée aux résidus organiques. Elle requiert en effet un apport en chaleur très important et nécessite l'usage de catalyseurs métalliques extrêmement sensibles aux éléments tels que le chlore et le soufre (Devaux et Van Lierde, 2002).

Contrairement à la pyrolyse, la gazéification offre l'avantage de transformer l'entièreté du carbone en CO, et les cendres en scories. De plus, après avoir été décontaminés (S, Cl, poussières, *etc.*) et refroidis, les gaz peuvent être valorisés dans un large spectre d'applications potentielles : injection directe dans des moteurs

chauffage de la charge est réalisé par transfert de chaleur au travers d'une surface d'échange.

33. Source : <http://www.globalresourcecorp.com>

34. Source : <http://www.alphakat.de>

thermiques, agents réducteurs, piles à combustibles, synthèse du méthanol et de l'ammoniaque, *etc.* (Kondoh *et al.*, 2001). La gazéification de résidus solides est cependant délicate à transposer à l'échelle industrielle (réacteurs sous pression à haute température). À ce jour, seul le procédé SVZ Schwarze Pumpe a atteint un niveau de pilote de démonstration (Harder et Forton, 2007). Ce procédé consiste à gazéifier toute une gamme de résidus tels que des pneus, des RBA pelletisés (et donc pré-traités), de la biomasse, *etc.*, sous une pression de 25 bars et à une température comprise entre 800 et 1300 ° C. Les gaz obtenus servent à la synthèse de méthanol.

1.3.3 Conclusions

Au vu de ce qui précède, il apparaît que la substitution de combustibles primaires par des ROB dans des réacteurs industriels existants ne peut apporter qu'une solution locale, partielle et contraignante (gestion des contaminants) à leur valorisation. La pyrolyse semble être l'alternative la plus intéressante. Son industrialisation souffre cependant d'un manque de solution pour la valorisation du résidu carboné cendreuse (le *char*) qu'elle génère. En effet, ce *char* peut représenter environ 50% des ROB de départ.

1.4 Les Résidus Fins de Broyage (RFB)

Les Résidus Fins de Broyage (RFB) ont longtemps été marginalisés par les scientifiques. On les a qualifiés de sables, de poussières ou de terres. Pourtant, dès 1993, M. Day *et al.* ont montré qu'ils représentaient 37,2% des fluffs canadiens³⁵. Dans leurs travaux, Péra *et al.* (2004) et Forton *et al.* (2006) en ont respectivement extraits 50% et 55%. Ces chiffres montrent clairement que les objectifs européens de valorisation ne pourront pas être atteints sans considérer les fines particules contenues dans les RB. Il a toutefois fallu attendre 2003 pour voir apparaître les premières publications scientifiques sur le sujet (Robson *et al.*, 2003 ; Bareel *et al.*, 2003).

³⁵. Moyenne sur 24 échantillons de RB en provenance de 5 installations de broyage canadiennes. Écart-type = 9,73%.

1.4.1 Caractéristiques générales (Bareel, 2002)³⁶

Les RFB sont une matière dense (masse volumique apparente de 1,28 à 1,52 g/dm³), odorante et de couleur brunâtre. Ils présentent un aspect terreux lorsque leur taux d'humidité est élevé. Selon les conditions climatiques, celui-ci peut varier entre 3 et 17%.

Afin de quantifier et de caractériser macroscopiquement les principales matières qui composent les RFB, un protocole de laboratoire a été mis au point. Il combine des opérations de tamisage, séparation magnétique et séparation en milieu dense. Quatre fractions ont ainsi été isolées à partir d'un échantillon des RFB obtenus par criblage à 2 mm de Résidus de Broyage fraîchement produits (*cf.* figure 1.6) :

- une *fraction organique* (24,8%), composée de fragments de divers polymères, de bois, de textiles, *etc.* Cette fraction est peu dense et fortement contaminée par des poussières métalliques piégées dans les pores de certaines particules. Son PCI est de 10,8 kJ/g et sa teneur en cendres est de 48,5%.
- une *fraction ferreuse* (26,8%), dont la teneur en fer est de 50,7 %. Son importante oxydation explique l'aspect brunâtre des RFB.
- une *fraction minérale* (45,2%) principalement constituée de matières inertes et denses telles que du verre, du béton, des céramiques, *etc.*
- des *métaux non-ferreux* (3,2%), composés de petits câbles de cuivre plus ou moins dénudés, et de fragments de laiton, d'acier inoxydable, de zinc et d'aluminium.

Le tableau 1.9 compare cette composition avec celles obtenues par Péra *et al.* (2004) et Forton *et al.* (2006). Ces auteurs ont observé une fraction ferreuse moins importante (7 à 17%). Cette différence peut s'expliquer par l'origine de la ferraille de départ. Les DEEE et les VHU sont par exemple beaucoup moins rouillés que d'autres ferrailles en raison des traitements de surface qui leur ont été appliqués (galvanisation, peintures, *etc.*).

L'examen de la composition chimique des RFB ne présente pas de particularités (*cf.* tableau 1.10). On y retrouve les éléments minéraux et métalliques dans

³⁶ P.-F. Bareel. Caractérisation et Valorisation des Résidus de Broyage Automobiles (RBA). Travail de Fin d'Études présenté en vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur Civil des Mines, Université de Liège, Septembre 2002.



a) Plastiques



b) Autres organiques



c) Fraction ferreuse



d) Fraction minérale



e) Fils de cuivre



f) Fragments métalliques

FIGURE 1.6 – Principales catégories de matières contenues dans les RFB

TABLE 1.9 – Composition macroscopique des RFB

Sources		Bareel (2002)	Péra <i>et al.</i> (2004)	Forton <i>et al.</i> (2006)
Granulométrie	mm	< 2	< 4	< 15
Ferreux	%	26,8	17	9,6
Organiques	%	24,8	28	37,0
Minéraux	%	45,2	55	50,1
Non-ferreux	%	3,2	-	3,3

les proportions macroscopiquement établies. Les 18,2% de pertes au feu observés à 750 ° C se corrèlent également bien avec le contenu en matières organiques.

Le tableau 1.10 compare ces analyses à celles de Péra *et al.* (2004) et à celles obtenues sur la fraction fine produite par le procédé TPB-COMET (échantillon TPB) dans lequel les RB subissent des étapes supplémentaires de broyage. L'échantillon TPB-RBA provient de cette même installation, mais lors du traitement des seuls Résidus de Broyage d'Automobiles. Hormis pour les teneurs en métaux non-ferreux, on ne constate pas de différences significatives entre ces différentes analyses.

Pour compléter la caractérisation, signalons que les RFB contiennent un grand nombre de particules fibreuses. Deux types de fibres prédominantes ont pu être observées au microscope électronique à balayage (SEM) *Jéol JSM-5800* (*cf.* figure 1.7). D'une part, des fibres synthétiques que l'on reconnaît par leur surface lisse et leur forme irrégulière et aplatie. Leur longueur est comprise entre 200 et 2000 μm . D'autre part, des fibres de verre que l'on peut identifier par leur forme rectiligne à section circulaire. Leur longueur varie entre 100 et 1500 μm . Aucune fibre minérale n'a été détectée dans les échantillons étudiés.

TABLE 1.10 – Composition chimique des RFB

Sources	Bareel (2002)			Péra <i>et al.</i> (2004)		
	Bruts	TPB	TPB-RBA	Bruts (1)	Bruts (2)	
SiO ₂	%	32,6	27,8	27,7	28,8	30,7
Al ₂ O ₃	%	1,8	8,8	6,9	5,3	4,6
CaO	%	7,0	9,0	13,9	8,1	9,3
MgO	%	0,8	1,5	2,5	2,9	3,5
MnO	%	0,25	0,23	0,12	0,24	0,22
TiO ₂	%	0,97	-	-	0,55	0,54
Fe	%	19,45	20,95	15,87	16,6	13,8
Cu	%	0,51	1,94	1,18	1,69	2,75
Zn	%	1,62	2,42	0,80	2,50	2,21
Pb	%	1,23	1,61	0,66	3,30	3,30
Cr	%	0,04	0,30	0,15	0,70	0,55
Ni	%	0,03	0,16	0,08	0,32	0,32

1.4.2 Traitement et valorisation (Bareel, 2005)³⁷

Stratégie de valorisation

Les quelques recherches scientifiques et industrielles menées sur les RFB peuvent être classées en trois catégories : la valorisation énergétique, l'incorporation dans des matériaux et l'utilisation comme matière première dans des réacteurs thermiques.

Compte tenu du faible PCi des RFB ($\pm 1,8$ kJ/g) et de leur teneur en cendres élevée (82,1%), la valorisation énergétique des RFB s'apparente plutôt à un *traitement thermique*. En effet, le simple fait de les porter à une température de 600 °C consommerait plus de 30% de l'énergie qu'ils contiennent³⁸, ceci sans compter les pertes propres à tout réacteur thermique. Malgré cela, quelques auteurs ont tout

37. P.-F. Bareel. Traitement des Résidus Fins de Broyage (RFB) de déchets métalliques en vue de leur valorisation. Travail présenté en vue de l'obtention d'un Diplôme d'Études Approfondies en Sciences Appliquées, Université de Liège, Septembre 2005.

38. Calcul basé sur une capacité thermique massique moyenne des RFB de 1 kJ/kg.K.

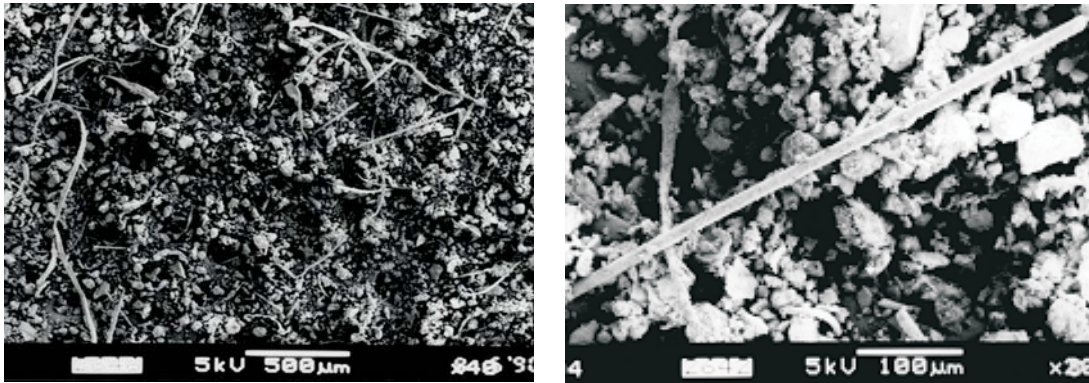


FIGURE 1.7 – Caractérisation SEM des fibres contenues dans les RFB

de même étudiés la pyrolyse des RB sans en extraire la fraction fine (Patierno *et al.*, 1998 ; Forton *et al.*, 2006). En l'absence de possibilité de valorisation de la fraction carbonée résiduelle, on peut s'interroger sur la pertinence d'une telle pratique.

L'incorporation des RFB, éventuellement préparés chimiquement et/ou thermiquement, dans des matériaux permet d'une part, d'immobiliser certains composés solubles ou dégradables, et d'autre part, de substituer des matières minérales. Diverses matrices ont été étudiées : les mortiers, les bétons, les enrobés bitumineux et les thermoplastiques. Les résultats obtenus ne sont pas convaincants.

Sur les mortiers et les bétons, Péra *et al.* (2004) et Kakimoto *et al.* (2004) ont observé des retards dans les temps de prise associés à la présence de plomb et de zinc, un gonflement anormal des échantillons et une diminution drastique des propriétés mécaniques. De plus, des tests de lixiviation ont montré une faible immobilisation de certains composés organiques. La fabrication de plaques par co-extrusion d'un mélange de polypropylène (PP) et de RFB dans une enveloppe de PP vierge a également montré ses limites : imperfections et faibles résistances mécaniques (Robson *et al.*, 2003). Au final, seule la voie des enrobés bitumineux semble techniquement envisageable (Bareel, 2002). Elle a cependant du mal à se faire accepter par les industriels de la construction.

Enfin, l'utilisation de RFB en substitution de matières premières dans des

fours de cimenterie et des réacteurs sidérurgiques (agglomération, convertisseur, fusion-réductrice dans un four à arcs immergés) a également été investiguée. Ces réacteurs ont la particularité de détruire les matières organiques et de convertir les cendres en matières valorisables (ciment, fonte/acier, laitier/scorie). Cependant, ils requièrent une alimentation stable et ne tolèrent qu'une très faible quantité de contaminants, conditions que ne remplissent pas les RFB.

On peut constater que les recherches menées sur la valorisation des RFB bruts n'ont pas permis d'aboutir à ce jour à des solutions unanimes et transposables au monde industriel. Une récente étude menée par Harder et Forton (2007) tire les mêmes conclusions.

Face à ce constat, une autre approche a été proposée (Bareel, 2005). Elle consiste à isoler préalablement les quatre grandes catégories de matières contenues dans les RFB – à savoir la fraction organique, la fraction ferreuse, la fraction minérale et les métaux non-ferreux – afin d'obtenir des produits ayant des caractéristiques suffisamment homogènes et constantes pour permettre leur valorisation dans des filières adaptées.

Proposition d'un traitement

La recherche d'un procédé de traitement des RFB s'est concentrée sur les technologies de séparations mécaniques basées sur les propriétés physiques de la matière. Ce choix est encouragé par les considérations suivantes :

- les particules contenues dans les RFB possèdent des propriétés physiques très distinctes (susceptibilités magnétiques, conductivités électriques, masses volumiques, formes, *etc.*);
- ces procédés sont généralement robustes, flexibles et bien éprouvés dans l'industrie minérale et du recyclage;
- ces procédés ne nécessitent pas (ou peu) de consommables et leur consommation énergétique est faible.

Plusieurs combinaisons d'outils de séparation ont conduit à l'élaboration et à l'optimisation un procédé de traitement³⁹. Les fractions obtenues à partir d'un

³⁹. Au moment de la rédaction de ce travail, le procédé retenu fait toujours l'objet d'une démarche de protection, raison pour laquelle il n'est pas explicitement décrit. Cette discrétion ne devrait cependant pas affecter la compréhension de la suite de cet ouvrage.

échantillon de RFB issus du procédé TPB-COMET, leur répartition, leurs caractéristiques ainsi que les rendements de séparation sont présentés au tableau 1.11.

TABLE 1.11 – Bilan de séparation des différentes catégories de matières contenues dans les RFB (échantillon après TPB) et rendements de concentration (Bareel, 2005)

	Répartition	Fe	Cu	Zn	Pb	P.F. ^a	Min. ^b	
Input	%	100,0	22,2	1,4	2,4	0,3	16,1	56,6
Minéraux	%	29,9	1,2	0,8	1,6	0,5	14,2	81,7
Organiques	%	3,5	1,0	0,6	0,7	0,1	80,8	16,8
Ferreux	%	25,4	61,9	0,3	1,0	0,4	-	36,4
Non-ferreux	%	2,6	4,1	33,3	18,7	23,2	-	20,7
Résidus	%	38,6	15,6	0,6	2,9	1,0	23,4	56,5

		Fe	Cu	Zn	Pb	P.F.	Min.
Rendements							
Minéraux	%	1,6	16,7	20,2	12,0	26,4	43,2
Organiques	%	0,2	1,5	1,0	0,3	17,6	1,0
Ferreux	%	70,7	5,3	10,8	8,2	0,0	16,3
Non-ferreux	%	0,5	60,4	20,6	48,5	0,0	1,0
Résidus	%	27,1	16,2	47,4	31,0	56,1	38,5

^a P.F. = perte au feu à 750 ° C

^b Min. = estimations des éléments minéraux (obtenues par différence)

De ces résultats, on peut tirer plusieurs enseignements :

- Il est possible d'extraire des concentrés des quatre grandes catégories de matières contenues dans les RFB au moyen d'un procédé combinant des séparations basées sur leurs propriétés physiques.
- Certaines particules poreuses, principalement organiques, piègent d'autres particules. Ce manque de libération de la matière limite l'efficacité des séparations. Pour pallier ce problème, le procédé a été adapté afin de concentrer ces particules dans une cinquième fraction résiduelle pour laquelle un traitement postérieur devra être étudié.

- Les matières organiques – estimées à partir de la perte au feu à 750 ° C – se concentrent principalement dans la fraction résiduelle (bois, mousses, textiles, *etc.*) et dans la fraction minérale (plastiques denses); la fraction organique ne représentant que 3,5% des RFB. Elle est principalement composée de petits fragments de plastiques colorés.
- Les rendements de concentration du fer dans la fraction ferreuse (70,7%), ainsi que du cuivre et du plomb dans la fraction non-ferreuse (respectivement 60,4% et 48,5%) sont appréciables, compte tenu de la nature complexe des RFB. Le faible rendement en zinc (20%) s'explique par la forte dissémination de ce métal (galvanisation, pigments, alliages, *etc.*). Une étude métallographique plus approfondie a montré qu'une partie du plomb et du zinc entrainé également dans la composition de certaines particules minérales (verres, céramiques, *etc.*).
- Les minéraux se répartissent entre la fraction résiduelle et la fraction minérale. Les teneurs élevées en cuivre observées dans cette dernière sont dues à la difficulté d'extraire les petits fragments de câbles par les techniques classiques de séparation. Leur structure filiforme plus ou moins torsadée s'écarte assez bien des formes pseudo-sphériques traditionnellement rencontrées dans les minerais.

Valorisation des fractions isolées

En utilisant la formule de Day *et al.* (équation 1.1), le PCI de la fraction organique peut être estimé à 23,4 kJ/g. Sa teneur en cendres est de 19,2%. Ces propriétés permettent d'envisager les mêmes pistes de valorisation énergétique que celles explorées pour les ROB.

La teneur en fer de la fraction ferreuse (61,9%) est similaire à celle observée dans les minerais, bien que ses teneurs en métaux non-ferreux, en éléments scoriants et en matières organiques s'en écartent fort. La sidérurgie est probablement la filière de valorisation la plus appropriée. Plusieurs réacteurs sont envisageables. Parmi ceux-ci, la chaîne d'agglomération permet un dosage précis des matières et la destruction des matières organiques résiduelles. Cependant, elle doit déjà gérer le recyclage d'un bon nombre de co-produits sidérurgiques, tout en évitant des problèmes opérationnels aux haut-fourneaux (Makkonen *et al.*, 2002). Ainsi,

des éléments tels que le zinc, le plomb et les alcalins, largement présents dans la fraction ferreuse des RFB, doivent être contrôlés. De plus, les émissions atmosphériques des chaînes d'agglomération préoccupent les autorités environnementales : métaux volatils, poussières, POPs⁴⁰, PCDD/Fs⁴¹, *etc.*

L'introduction directe des co-produits ferreux au gueulard du haut-fourneau est également possible, bien que plus délicate. Afin de résister mécaniquement à la charge et d'assurer la perméabilité du four, ils doivent être préalablement pelletisés ou briquetés en mélange avec un liant (*cf.* procédé OxiCup[®], page ??). Leur utilisation comme agent refroidissant au convertisseur peut également être envisagée. Cette pratique nécessite cependant une bonne maîtrise des contaminants, au risque de devoir déclasser des lots de brames d'aciers (Sauert *et al.*, 1999)⁴². Par contre, leur introduction dans un four électrique doit être évitée. La réduction des oxydes de fer dans ce réacteur est en effet gourmande en carbone, électricité et neutralisants⁴³ (Coheur, 1997).

La valorisation de la fraction ferreuse des RFB comme minerai de substitution dans des outils sidérurgiques n'est donc pas aussi évidente qu'il n'y paraît. Les sidérurgistes ont fait le même constat avec leur co-produits, c'est pourquoi on assiste depuis quelques années au développement de nouveaux procédés spécifiquement dédiés à cette problématique. Plusieurs sont basés sur des techniques de réduction directe de mélanges auto-réducteurs (*cf.* objectifs de l'étude).

La valorisation de la fraction minérale comme sable de substitution pour le génie civil a été étudiée par Chatelain (2005). Ce chercheur a montré que la résistance à la traction par fendage de pavés en béton diminuait en fonction du taux de substitution. Ce comportement serait dû à un manque d'adhérence à l'interface ciment-particule facilitant la propagation de fissures. Ces conclusions

40. POPs : Polluants Organiques Persistants.

41. Polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDDs) et polychlorodibenzo-furanes (PCDFs). Selon C. Xhrouet (2002), les chaînes d'agglomération sont la seconde source de ces composés après les incinérateurs de déchets.

42. Cités *in* Makkonen, 2002.

43. Selon Coheur (1997), la réduction d'un pourcent d'oxyde de fer au four électrique nécessite 2,3 kg de carbone et 12 kWh par tonne d'acier liquide. La neutralisation d'un pourcent de gangue acide nécessite 20 kg de CaO et 11 kWh par tonne d'acier liquide pour produire une scorie d'indice de basicité égal à 2. De plus, cette pratique fait augmenter le temps d'élaboration.

rejoignent celles de Péra *et al.* (2004). Elles n'encouragent pas la poursuites des recherches dans cette voie.

Par contre, la valorisation de la fraction minérale dans des enrobés bitumineux pour la construction routière semble une voie prometteuse. Des *essais Marshall*⁴⁴ ont montré que sa présence affectait peu les propriétés mécaniques des enrobés. Au contraire, une substitution à raison de 25% les améliore substantiellement. Ceci peut s'expliquer par l'angularité des fragments minéraux – et donc l'amélioration de l'angle de frottement des granulats – et par l'augmentation de la viscosité du bitume par dissolution de certaines matières plastiques (*i.e.* le polyéthylène, PE). De plus, des tests de lixiviation ont montré une bonne immobilisation des métaux par le liant bitumineux.

La fraction des métaux non-ferreux peut être considérée comme un concentré poly-métallique (Cu-Pb-Zn). Elle possède les caractéristiques requises pour alimenter les fonderies dédiées au recyclage du cuivre. Outre ce métal, celles-ci rétribuent les métaux précieux (Au, Ag, Pt, Pd, *etc.*), et parfois d'autres métaux tels que le plomb et l'étain. Elles appliquent cependant des pénalités pour certains éléments tels que soufre et l'arsenic. Le zinc est valorisé mais n'est que rarement rétribué.

Une alternative aux fonderies pourrait être un procédé hydrométallurgique sélectif, flexible et spécialement adapté à ce concentré poly-métallique.

44. Les essais Marshall consistent à déterminer la résistance mécanique et le fluage lors de l'écrasement, à vitesse de déformation constante (50 mm/min), d'éprouvettes d'enrobés hydrocarbonés (diamètre = 101,6 mm ; h = 63,5 mm) moulées par compactage à impact et portées à 60 ° C par immersion dans de l'eau chaude pendant 40 minutes.

1.5 Conclusions et objectifs de l'étude

1.5.1 Conclusions

Ce premier chapitre a permis de décrire les filières de traitement et de valorisation des déchets métalliques, et d'introduire la problématique que représentent les quelques 25% de Résidus de Broyage (RB) générés par les broyeurs de ferrailles. Malgré la connotation péjorative que peut véhiculer le terme *résidu*, les RB constituent de véritables gisements de matières premières dites *secondaires*, estimés à 30 Mt par an. L'exploitation de ces gisements présente un double intérêt environnemental. Elle permet d'une part de réduire quelque peu l'extraction de matières premières minérales et d'énergie fossile, et d'autre part, de limiter l'élimination en Centre d'Enfouissement Technique (CET).

Les RB ont historiquement été classés selon leur mode de production en deux fractions, dites *lourde* et *légère*. Une nouvelle classification basée sur leur propriétés énergétiques – elles-mêmes étroitement liées à leur granulométrie – a été proposée, en introduisant les notions de Résidus Fins de Broyage (RFB) et Résidus Organiques de Broyage (ROB).

Les **RFB** sont définis comme l'ensemble des RB dont la taille ne dépasse pas 2 à 10 mm. Ils ont fait l'objet de travaux de caractérisation (Bareel, 2002) et de valorisation (Bareel, 2005, Chatelain, 2005) dont les conclusions ont abouti à la proposition d'un procédé permettant d'en extraire diverses fractions valorisables dans des filières existantes : matières minérales (génie civil), matières ferreuses oxydées (sidérurgie), métaux non-ferreux (fonderie), matières organiques (valorisation énergétique, conjointement avec les ROB).

La fraction ferreuse des RFB représente 11,4% des RB, soit 2,7% de l'*output* des broyeurs. Bien que ses qualités sidérurgiques aient été démontrées, la pérennité de sa valorisation dans un outil sidérurgique existant pourrait être compromise. En effet, outre la problématique des nuisances atmosphériques liées à la présence d'éléments volatils (métaux, poussières, polluants organiques), les sidérurgistes sont déjà confrontés au recyclage de leurs propres co-produits.

Les **ROB** sont constitués des fractions grossières de RB, ayant subi une démétallisation plus ou moins poussée (*cf.* figure 1.5). Ils sont essentiellement

composés de matières organiques (polymères, biomasse) qui leur confèrent des propriétés énergétiques intéressantes ($PCi > 10.000$ kJ/kg). L'inventaire des différentes filières de valorisation potentielles a cependant montré qu'il n'existait pas à ce jour de procédé optimal et unanimement reconnue pour ces matières. La *pyrolyse* fait parties des technologies les plus prometteuses bien qu'elle n'apporte qu'une solution partielle au problème, compte tenu de l'absence actuelle de solutions pour la valorisation de l'importante quantité de résidu carboné (le *char*) qu'elle génère. Ce *char* représente environ 50% des ROB, soit plus de 20% des RB (5% de l'*output* des broyeurs).

Au vu de ce qui précède, il apparaît que pour atteindre des taux élevés de valorisation des RB, il ne sera pas possible de s'affranchir de solutions originales et innovantes pour la fraction ferreuse des RFB et pour la fraction carbonée résiduelle produite en cas de pyrolyse des ROB, technologie de valorisation énergétique pointée comme étant la plus prometteuse pour les ROB.

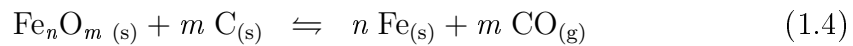
1.5.2 Objectifs de l'étude

Les réflexions majeures qui ont animé la présente étude partent du l'hypothèse qu'il devrait être possible de produire de l'acier uniquement à partir des matières contenues dans les RB, ceci en considérant la fraction ferreuse des RFB comme un minerai de fer secondaire et le *char* de pyrolyse des ROB comme un agent réducteur potentiel ; le procédé de pyrolyse pouvant quant à lui servir de source d'énergie.

Les premières recherches ont consisté à caractériser en détails ces matières et à évaluer leur incorporation dans les réacteurs sidérurgiques traditionnels de la filière intégrée de production d'acier que sont la cokerie, l'agglomération, le haut-fourneau et le convertisseur (*cf.* figure 1.8.a). Elles se sont rapidement heurtées à des problèmes, explicités au chapitre 3, mais dont on peut déjà citer les grandes lignes : manque de flexibilité de ces réacteurs pour des matériaux hétérogènes dans leur composition et dans le temps, faible tolérance à certains contaminants en raison des contraintes de production (*i.e.* les éléments volatils

tels que Cl, Pb, Zn, Na, K) et/ou de qualité de l'acier (*i.e.* les métaux tels que Cu, Sn, Ni, Mo). De plus, la pérennité de cette filière en Europe peut être remise en question, étant donné la tendance générale à délocaliser ces activités vers les sources de matières premières. À plus long terme, elle pourrait totalement disparaître au profit de technologies moins émettrices de CO₂.

Face à ces problèmes, les travaux ont été réorientés vers une technologie alternative, basée sur le principe de *réduction directe de pellets auto-réducteurs*. Celle-ci consiste à mélanger intimement, dans des proportions adéquates, le minerai et l'agent réducteur solide finement broyés, et de les conditionner sous forme de pellets. Lorsque ces pellets sont portés à une température généralement comprise entre 1100 et 1300 ° C, il s'ensuit une réduction du fer à l'état solide par des réactions caractérisées par l'équilibre principal :



appelée *réaction de réduction directe* et dont les mécanismes sont décrits en première partie du chapitre 2. Les pellets auto-réduits, également appelés *éponges de fer*⁴⁵, peuvent être enfournés avec les ferrailles dans les fours électriques. Dans certains cas, une étape préalable de fusion dans un four approprié peut s'avérer utile afin d'extraire les éléments de gangue sous forme de laitier et de récupérer le métal sous forme de fonte.

La cinétique globale de réduction des pellets auto-réducteurs est généralement rapide. Elle dépend principalement de la *réactivité* du carbone, de la *réductibilité* du minerai de fer et du transfert de la chaleur au travers des pellets. Ces aspects cinétiques font l'objet de la seconde partie du chapitre 2.

Compte tenu de ces considérations théoriques, les objectifs généraux de l'étude expérimentale consistent à étudier d'une part la réactivité du *char* issu de la pyrolyse des ROB (chapitre 4) et d'autre part, la réductibilité des (oxy-hydr)oxydes de fer contenus dans la fraction ferreuse des RFB (chapitre 5) lorsqu'ils sont conditionnés sous forme de pellets auto-réducteurs.

45. En anglais : *sponge iron* ou *Direct Reduced Iron* (DRI).

L'objectif final est d'étudier l'intégration de ces mécanismes réactionnels dans un procédé alternatif de production d'acier entièrement basé sur le recyclage des déchets métalliques (*cf.* figure 1.8.b), et d'en établir les bilans massique, énergétique et économique. Cette ultime phase de l'étude est développée au chapitre 6.

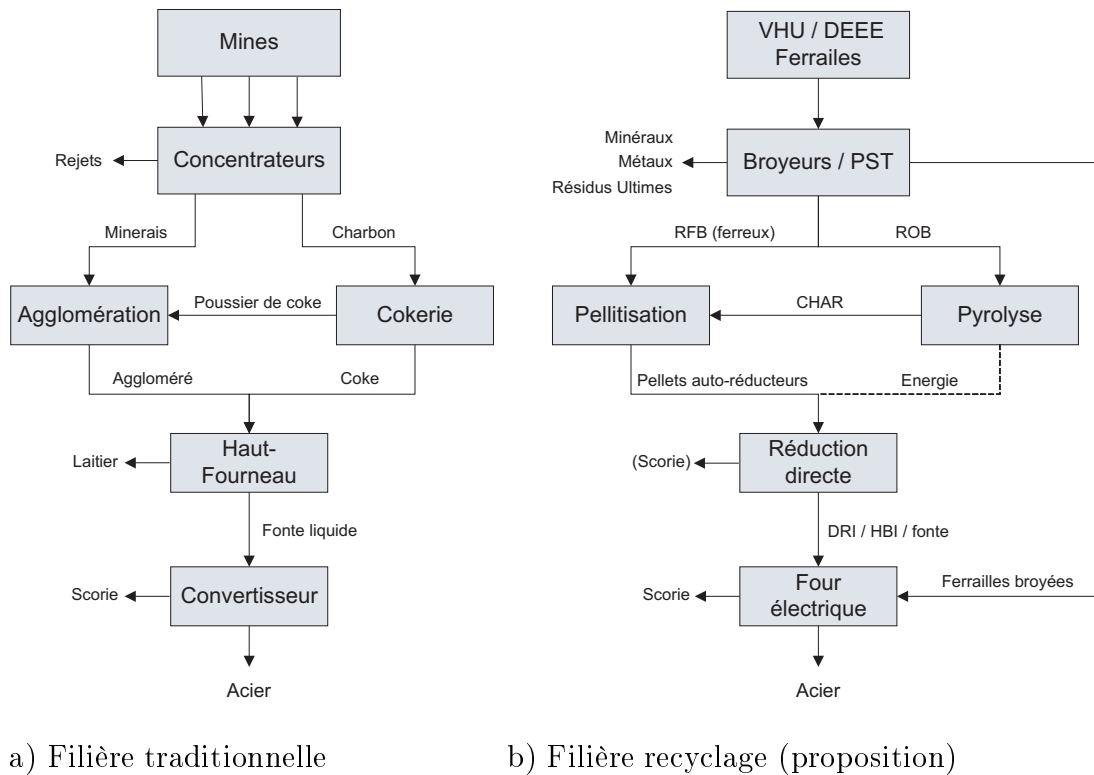


FIGURE 1.8 – Objectif final de l'étude : comparaison entre la filière traditionnelle de production d'acier (HF/convertisseur) et une filière alternative exclusivement basée sur le recyclage des déchets métalliques

En cas de succès, une telle pratique augmenterait substantiellement le taux de valorisation des RB, réduisant leur impact sur l'environnement. Elle permettrait également d'approcher les objectifs de valorisation fixés par l'Union Européenne pour l'horizon 2015.

Chapitre 2

La réduction directe de pellets auto-réducteurs

En métallurgie du fer, on entend par *procédés de réduction directe*, tous les procédés qui réduisent à l'état solide les oxydes de fer, hormis les procédés axés sur l'hydrométallurgie (Coheur, 1997). Les températures atteintes dans ces procédés ne permettent pas au métal de passer à l'état liquide, auquel cas on parle de *fusion réductrice*, telle que réalisée dans les haut-fourneaux.

2.1 Un peu d'histoire

Dès l'antiquité

Les fours de réduction directe sont des réacteurs de production de fer très anciens. Ils doivent leur nom au fait qu'ils permettaient d'obtenir en une seule étape une masse de fer forgeable à partir de minerais. Les fours les plus anciens, construits entre 1700 et 1500 avant notre ère, ont été retrouvés sur des sites archéologiques situés dans le sud du Caucase, mais il est fort probable que les Chinois connaissaient déjà cette technique avant ces dates (Verchevak-Vervoort, 1989). Dans le nord de l'Europe, ils sont apparus avec les Celtes vers 500 A.C.

À l'origine, les fours de réduction directe étaient de simples trous creusés à même le sol et tapissés d'argile (*cf.* figure 2.1). Ils avaient une profondeur d'environ 80 cm et un diamètre de 50 à 80 cm. On les préchauffait en y brûlant du charbon de bois avant d'y introduire des couches successives de minerais lavés

et concassés, de charbon de bois et de castine¹. Un vent régulier était insufflé au fond du four par une ou deux tuyères. Il pouvait être naturel ou produit à l'aide de sacs de cuir appelés *soufflets à outre*. Les températures atteintes au cœur du foyer restaient modestes. Elles étaient néanmoins suffisantes pour réduire le fer à l'état solide. En fin de réaction, le laitier en fusion s'écoulait au fond du four ou par un trou de coulée pour les fours creusés à flanc de colline. Il subsistait ainsi un amas de fer réduit, irrégulièrement carburé, appelé *massiot*, *loupe* ou encore *éponge de fer*. Il était réchauffé puis martelé à mainte reprise afin d'en extraire les impuretés et de forger des outils (Sadzot, 1956).

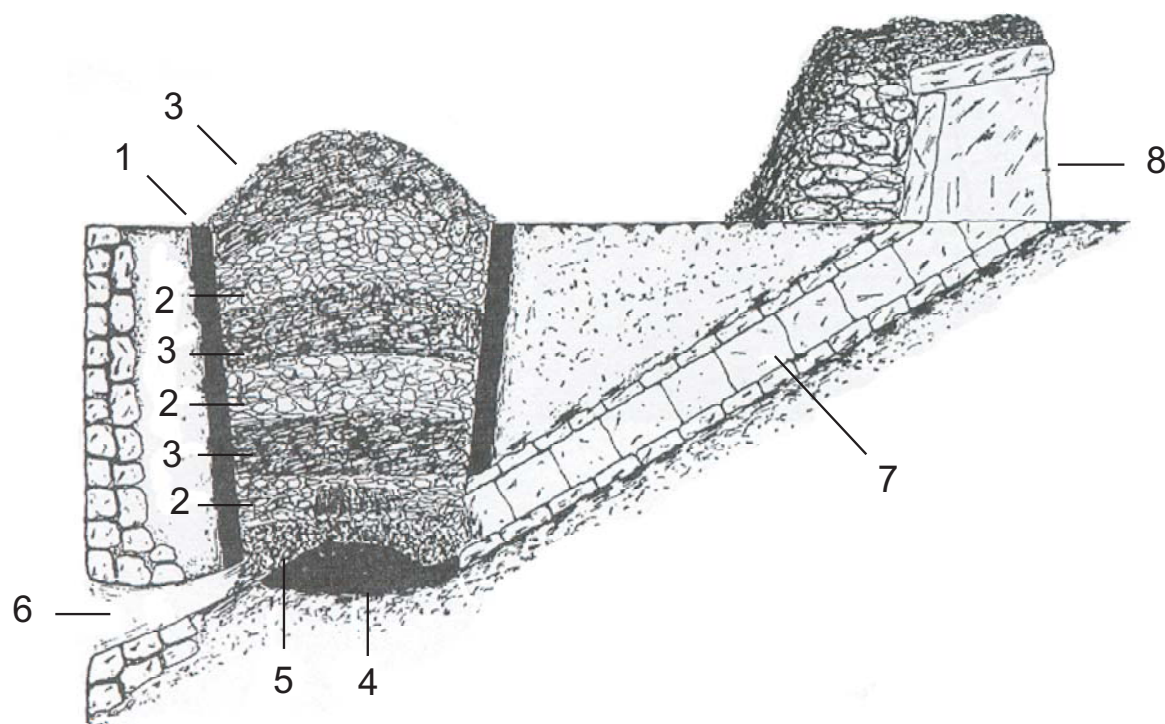


FIGURE 2.1 – Coupe d'un bas-foyer (Evrard et Descy, 1948) :

- 1. Cuve – 2. Minerai – 3. Combustible – 4. Loupe en élaboration –
- 5. Laitier – 6. Orifice d'évacuation du laitier – 7. Conduit d'amenée
- d'air dans la cuve – 8. Prise d'air

Ces fours rudimentaires sont souvent repris sous les termes de *bas-foyers*

1. Pierre calcaireuse mélangée au minerai de fer pour faciliter la fusion de sa gangue.

ou *bas-fourneaux*². Ils étaient construits à proximité des gisements des minerais. Lorsque ces derniers étaient épuisés, le bas-foyer était abandonné et reconstruit à proximité d'un nouveau gisement ce qui lui valut également le nom de *forge volante* (Evrard et Descy, 1948). Ainsi, la métallurgie était une activité itinérante et les forgerons étaient nomades. Un grand nombre de fours ont d'ailleurs été mis au jour suite à des fouilles archéologiques. Rien que sur le territoire belge, plus de 150 sites ont été recensés.

Au Moyen Âge

Vers le VIII^e siècle, pour répondre à la demande croissante de fer, les bas-fourneaux furent progressivement agrandis, notamment en les rehaussant d'un mur de brique. Dans certains cas, les cavités creusées furent abandonnées pour obtenir des *fours maçonnés* ou *fours à masse* tels qu'illustrés par la gravure de la figure 2.2 (Agricola, 1556)³. Ils étaient munis d'un orifice permettant l'extraction des loupes. Le tirage était assuré au moyen de soufflets en cuir actionnés par des animaux, puis par des roues à aubes. Ces dernières sédentarisèrent les forgerons sur les rives des cours d'eau, ce qui modifia en profondeur l'organisation des forges.

L'accroissement de la taille des fours prolongea le temps de contact du minerai avec le charbon de bois, ayant pour effet l'augmentation de la carburation du fer et donc, la diminution de sa température de fusion. Ce phénomène, combiné aux plus hautes températures atteintes grâce aux soufflets hydrauliques, provoqua la liquéfaction partielle du métal sous forme de *fer cru*, mélange de fonte et d'acier. Ce métal cassant n'était pas apprécié des forgerons.

Pendant des siècles, l'élaboration de la fonte dans les fours à masse posa de gros problèmes aux métallurgistes. Dans certaines régions, on chercha sans réels succès à s'en affranchir en modifiant la forme des fours et les méthodes de soufflage. Dans d'autres régions, on chercha plutôt à tirer parti de ce produit, en réalisant par exemple des pièces moulées.

2. À ne pas confondre avec le *bas-fourneau expérimental de Ougrée* (Liège, Belgique), appellation reprise en 1951 pour décrire un haut-fourneau de petite taille. Ce four fut utilisé pour des essais de fusion réductrice à partir de minerais et d'agents réducteurs de fine granulométrie (Coheur *et al.*, 1953).

3. Cité in Hoover et Hoover, 1950 : traduction annotée de l'œuvre illustrée d'Agricola (*De Re Metallica*, 1556).



FIGURE 2.2 – Gravure d'un *four à masse* extraite de l'ouvrage *De Re Metallica* (Agricola, 1556).

Les techniques de décarburation à la flamme des gueuses de fonte se développèrent au début du XIV^e siècle. Cette méthode de fabrication de l'acier en deux temps, dite *méthode wallonne*, favorisa la production de fonte. Afin de répondre à la demande, le four à masse, dont la section trapézoïdale se prêtait peu à la production de fonte, évolua progressivement vers un four de section octogonale : le *haut-fourneau*.

Les haut-fourneaux, prédominants dans le nord de l'Europe, et les fours de réduction directe, en activité dans le sud, coexistèrent pendant de nombreuses décennies. Cependant, l'avènement du coke comme agent réducteur donna un avantage définitif à la filière haut-fourneau. Certains fours de réduction directe, comme les *forges catalanes*, maintinrent néanmoins leurs activités jusqu'à la fin du XIX^e siècle (Drillaud et Théron-Navatel, 1994). Les dernières furent éteintes dans le Roussillon dans les années 20.

De nos jours

La fermeture des dernières forges catalanes coïncide avec l'apparition de nouvelles générations de fours de réduction directe. L'objectif de ces fours n'est plus d'obtenir une loupe de fer forgeable, mais bien des *éponges de fer réduit* — en anglais, *sponge iron* ou *Direct Reduced Iron* (DRI) — pouvant être fondues dans des fours électriques. Il s'agit en quelque sorte de produire de la *ferraille synthétique* de haute qualité comme apport complémentaire à la ferraille de récupération (Sancho *et al.*, 2000). L'emploi de DRI permet de maîtriser les variations de qualité des ferrailles, en lissant notamment les teneurs en métaux résiduels (Cu, Sn, Ni, Cr, Mo, *etc.*).

Depuis le début du XX^e siècle, un grand nombre de procédés de réduction directe ont été brevetés. Cependant, seule une vingtaine d'entre eux ont été testés à l'échelle pilote et moins d'une dizaine ont atteint le cap industriel (Coheur, 1997). On les classe généralement en deux groupes selon que l'agent réducteur utilisé est gazeux ou solide.

Le développement des fours de réduction directe au gaz a commencé au début du XX^e siècle avec le procédé *Wiberg*. Ce procédé combine un four à cuve pour les réactions de réduction et un gazogène à coke pour la production de gaz. Il a été supplanté vers la fin des années 60 par des procédés basés sur le réformage du gaz

naturel : procédés *Midrex*[®] et *HYL*. Des réacteurs à lits fluidisés ont également été expérimentés, mais sans grand succès. Seul le procédé *FIOR* (1955), aujourd'hui baptisé *Finmet*[®], est appliqué industriellement.

Les réacteurs à combustibles solides offrent l'avantage de pouvoir employer des charbons de faible qualité – charbons non-cokéfiabiles et à haute teneur en matières volatiles – inutilisables dans les haut-fourneaux. Les premières tentatives furent réalisées vers 1920 dans des fours rotatifs. Elles se sont soldées par des échecs, principalement en raison d'une mauvaise maîtrise des températures dans le four, accélérant anormalement l'usure des réfractaires. Dans les années 60, un consortium de 4 entreprises parvint à résoudre ce problème et développa le procédé *SL/RN*⁴. Ce procédé souffre cependant d'une faible productivité due au faible taux de remplissage du four et à la cinétique lente des réactions.

Pour pallier ce problème cinétique, une nouvelle génération de procédés propose de mélanger intimement les réactifs finement broyés pour former un mélange auto-réducteur. C'est ainsi que des procédés tels que *Inmetco*[®], *Fastmet*[®], et *Rediron*[®] ont vu le jour. Ils se caractérisent par l'utilisation d'un four à sole tournante⁵ permettant de limiter les mouvements relatifs entre la matière et la sole, et donc d'éviter la désagrégation du mélange. Ces procédés sont principalement dédiés à la réduction des minerais fins et au traitement des co-produits : poussières et boues de fours électriques, de haut-fourneaux et de convertisseurs (McClelland, 2002). Plusieurs unités industrielles existent, notamment au Japon.

La production de DRI connaît une croissance significative depuis les années 70 (*cf.* figure 2.3). En 2006, elle a atteint 60 Mt avec une large dominance des procédés au gaz *Midrex* et *HYL*. Géographiquement, la majorité de la production se répartit entre quelques pays producteurs de gaz naturel : l'Inde (25,8 %), le Venezuela (14,5 %), l'Iran (11,9 %), le Mexique (10,6 %) et l'Arabie Saoudite (6,1 %). Avec 151 kt/an, la production de DRI par réduction directe de co-produits sidérurgiques ne représente à ce jour que 0,25% du marché.

4. Initiales des 4 entreprises, à savoir *Stelco*, *Lurgi*, *Republic Steel* et *National Lead*.

5. En anglais : Rotary Hearth Furnace (RHF).

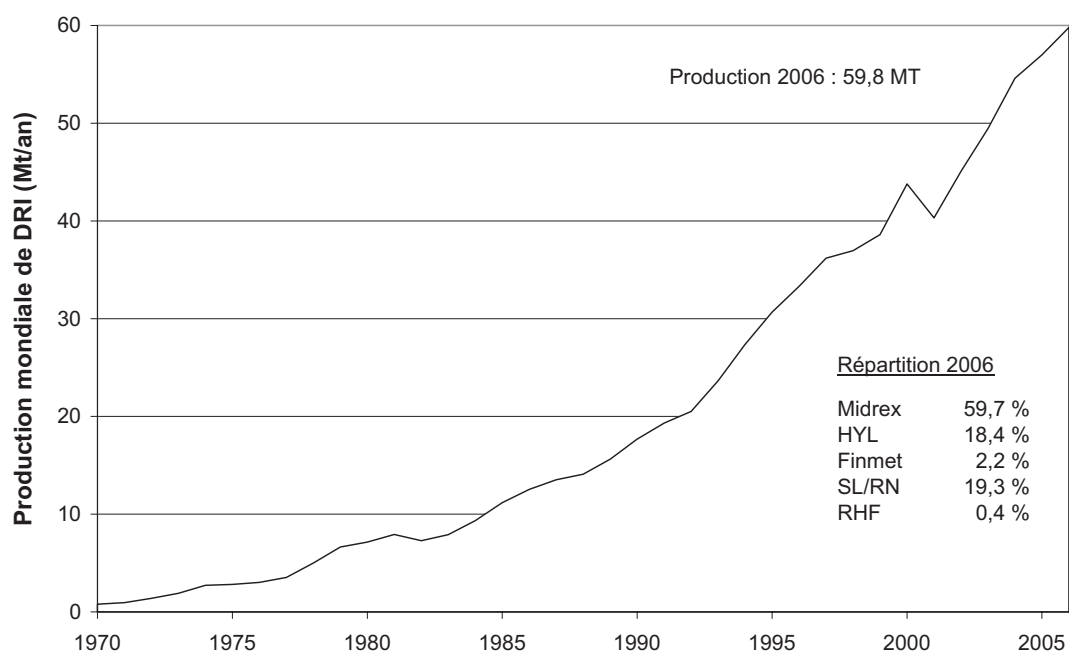


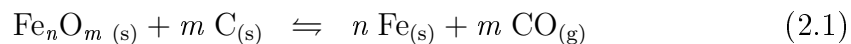
FIGURE 2.3 – Évolution de la production de DRI (sources : International Iron and Steel Institute, 2007 ; Midrex Technologies, Inc., 2007).

2.2 Notion de pellet auto-réducteur

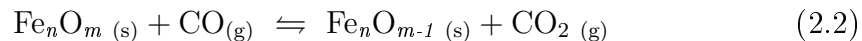
Les *pellets auto-réducteurs* sont définis comme des *agglomérats de minerai et de charbon intimement mélangés dans des proportions adéquates qui, portés à des températures suffisantes, réagissent par réduction directe du fer à l'état solide afin d'obtenir des éponges de fer* (Ajersch, 1987).

Les pellets sont confectionnés en malaxant les matières minérales finement broyées avec de l'eau sur des plateaux inclinés ou dans des tambours. La tension superficielle entre l'eau et les particules assure la cohésion (Coheur, 1997). L'ajout de liants organiques ou hydrauliques est parfois nécessaire pour améliorer la cohésion. Lorsque celle-ci n'est pas suffisante (particules trop grossières, faible surface spécifique), on peut recourir au *briquetage* dans des presses à roues tangentes. Les produits obtenus sont alors des briquettes, parfois appelées boulets. Dans la suite, le terme générique de *pellets* sera employé, qu'il s'agisse de briquettes ou réellement de pellets. Leur diamètre moyen est généralement compris entre 8 et 35 mm.

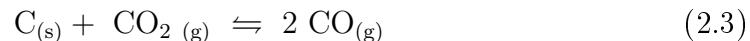
Portés à des températures typiquement comprises entre 1000 et 1300 ° C, les oxydes de fer contenus dans les pellets réagissent avec le carbone selon la réaction générale,



appelée *réaction de réduction directe*. Quel que soit l'oxyde de fer de départ, cette réaction est fortement endothermique. Elle met en œuvre des réactifs solides mais se produit par le biais de phases gazeuses (réaction hétérogène) selon un mécanisme en deux étapes. D'une part, la réduction dite *indirecte* d'un oxyde en sub-oxyde ou en fer métallique par du monoxyde de carbone CO, qui libère du dioxyde de carbone CO₂ :



D'autre part, la régénération de l'agent réducteur par gazéification du carbone :



Selon l'oxyde de fer à réduire, les *réactions de réduction indirecte* (réactions 2.2) sont faiblement endothermiques ou exothermiques. Sur le plan cinétique, les vitesses de réduction dépendent essentiellement de la *réductibilité* du minerai. La réaction 2.3, appelée *équilibre de Boudouard*, est pour sa part fortement endothermique. Sa cinétique dépend de la *réactivité* du carbone utilisé. Ces deux notions de réductibilité et de réactivité jouent un rôle de premier ordre dans la réaction globale de réduction. Les facteurs qui les influencent doivent être considérés avec une grande attention.

La réduction directe des mélanges auto-réducteurs implique également des réactions secondaires, plus ou moins complexes et souvent interdépendantes comme la déshydratation des (oxy-)hydroxydes de fer, la *dévolatilisation*⁶ des agents réducteurs, la gazéification du carbone par la vapeur d'eau, la volatilisation de métaux non-ferreux, *etc.*

De manière générale, la cinétique de réduction des pellets auto-réducteurs est rapide, de l'ordre de 10 à 30 minutes (*vs* plusieurs heures pour la réduction des minerais par fusion réductrice dans les haut-fourneaux). Une fois extraites du four, les éponges de fer (DRI) peuvent être consommées par les sidérurgistes. La réduction du fer n'est cependant jamais complète. Les DRI contiennent encore des phases oxydées, c'est pourquoi on les caractérise généralement par leur *taux de métallisation* M et leur *taux de réduction* R , définis par,

$$M(\%) = \frac{m_{\text{Fe}^\circ}}{m_{\text{tot.}}} \times 100, \quad (2.4)$$

et,

$$R(\%) = \frac{[\text{Fe}^\circ]}{[\text{Fe}_{\text{tot.}}]} \times 100, \quad (2.5)$$

expressions dans lesquels m_{Fe° est la masse de fer métallisé et $m_{\text{tot.}}$ est la masse totale de l'échantillon; $[\text{Fe}^\circ]$ et $[\text{Fe}_{\text{tot.}}]$ sont respectivement les teneurs en fer métallique et en fer total. Dans la pratique, les aciéristes s'intéressent surtout à un taux de métallisation M élevé, l'ensemble des produits oxydés constituant toujours un inconvénient (Coheur, 1997). D'autres caractéristiques telles que les

6. Perte des matières volatiles des composés organiques au cours d'un traitement thermique naturel (houillification) ou dans un four (carbonisation). *Dictionnaire des mots de la combustion* (<http://www.gf.combustion.asso.fr>).

teneurs en carbone et en soufre résiduels ainsi que les éléments de gangue et les métaux non-ferreux doivent également être analysés.

Même s'ils ont été étudiés au départ pour les minerais fins, les procédés de réduction directe de pellets auto-réducteurs ont surtout trouvé des applications industrielles dans le domaine de la valorisation des co-produits sidérurgiques (*cf.* chapitre 6). L'objectif de cette étude est d'évaluer la possibilité de réduire par cette voie les (oxy-hydr)oxydes de fer contenus dans la fraction ferreuse des RFB avec du *char* issu de la pyrolyse des ROB. Cette évaluation nécessite une bonne compréhension des notions théoriques présentées précédemment. La suite de ce chapitre leur est consacrée.

Les réactions prenant part lors du chauffage d'un mélange auto-réducteur sont tout d'abord détaillées une à une afin de mieux appréhender le système global. Cette analyse comprend les réactions prenant part lors de la pyrolyse des ROB. Elles déterminent en effet les propriétés du *char* obtenu. Quelques paragraphes sont consacrés à l'évolution morphologique des pellets au cours de leur auto-réduction.

Les paramètres cinétiques des différentes réactions sont ensuite analysés afin de mettre en évidence les facteurs influençant la cinétique globale de réduction. Enfin, un modèle général considérant le transfert de la chaleur vers le cœur des pellets permet d'intégrer tous ces facteurs.

2.3 Mécanismes réactionnels

La montée en température lors de l'enfournement de pellets auto-réducteurs dans un réacteur de réduction directe implique différentes réactions dont les mécanismes et les conséquences sur les réactions subséquentes sont décrits dans les prochains paragraphes.

2.3.1 Déshydratation des (oxy-)hydroxydes de fer

La fraction ferreuse des RFB est riche en (oxy-)hydroxydes de fer issus de la corrosion (*cf.* annexe 2) qui se déshydratent à température modérée. Cette déshy-

dratation se produit par déshydroxylation⁷ et libération de l'eau de constitution, suivies d'un réarrangement topotactique⁸ de leur réseau cristallin (Cudennec et Lecerf, 2005). De manière générale, cette transformation s'écrit :



Elle se produit entre 140 et 500 ° C selon la nature de l'(oxy-)hydroxyde, son degré de cristallinité et la présence d'impuretés chimiques. Le produit de la réaction 2.6 est l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec, dans certaines conditions, de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comme phase de transition. Lorsque l'(oxy-)hydroxyde contient du fer divalent (*e.g.* les rouilles blanches), sa déshydratation peut conduire à de la magnétite Fe_3O_4 .

Bien que le phénomène soit endothermique, on constate que l'enthalpie de déshydratation n'est pas beaucoup plus élevée que celle de vaporisation de l'eau⁹. Ainsi, pour la goethite, l'oxy-hydroxyde de fer le plus stable, $\Delta_r H_{298}^\circ = 52,2 \text{ kJ}$ par mole d' H_2O évaporée.

L'expulsion de l'eau conduit à la formation de micropores ($< 20 \text{ \AA}$), et donc au développement d'une surface spécifique importante favorisant les réactions chimiques subséquentes. Avec l'élévation de la température, ces micropores se transforment progressivement par coalescence en mésopores (Cornell et Schwertmann, 1996), appréciés pour les échanges gazeux. La porosité se réduit cependant drastiquement à partir de 600 ° C, température de Tamman¹⁰ de l'hématite.

2.3.2 Dévolatilisation des agents réducteurs

Dans la réaction 2.1, le carbone n'est pas introduit sous sa forme élémentaire dans le mélange auto-réducteur, mais via un agent réducteur solide dont la composition, en l'absence d'oxygène (pyrolyse), évolue avec l'élévation de la température. Dans le cadre de l'étude, deux types d'agents réducteurs ont été utilisés à savoir du charbon naturel et du *char* obtenu par pyrolyse des ROB.

7. Destruction des groupes $-\text{OH}$.

8. Réorganisation à l'état solide d'une structure cristalline métastable vers une structure cristalline similaire, mais plus stable (Cudennec et Lecerf, 2003).

9. Enthalpie de vaporisation de l'eau : $\Delta_{vap} H^\circ = 40,5 \text{ kJ/mol}$.

10. Température à laquelle se produit le frittage et dont la valeur peut être évaluée selon la relation semi-empirique $T_{\text{Tamman}} \simeq 0,5 T_{\text{fusion}}$.

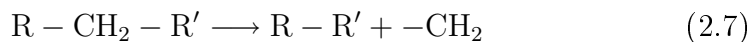
Pyrolyse du charbon

Le charbon est une roche stratifiée sédimentaire définie comme un conglomérat de macromolécules organiques complexes issues de la dégradation par carbonisation de produits d'origine végétale (Coheur, 1997). Il est composé de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et, dans une moindre mesure, d'azote et de soufre. Il contient également des matières minérales – principalement des silico-aluminates – plus ou moins disséminées.

Le carbone et l'hydrogène sont majoritairement contenus dans des cycles aromatiques condensés dont les structures dépendent essentiellement de leur passé géologique. Les moins évoluées sont composées de radicaux aromatiques condensés à quelques noyaux, liés entre eux par des radicaux $-\text{CH}_2-$. Les macromolécules plus évoluées peuvent ne plus contenir qu'un seul radical contenant un très grand nombre de noyaux. Des radicaux paraffiniques $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ greffés à ces structures cycliques constituent le solde du carbone et de l'hydrogène. L'oxygène est essentiellement présent dans des radicaux phénols $-\text{OH}$ et cétones $=\text{O}$. L'azote, le soufre organique et le solde de l'oxygène se trouvent sous forme d'hétérocycles à 5 ou 6 atomes de type furanne ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$), azole ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$), pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), thiane ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$), *etc.*

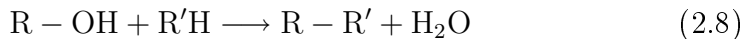
Chauffées en l'absence d'oxygène (pyrolyse), ces molécules subissent différentes transformations dont les principales sont (Yu *et al.*, 2007) :

- des réactions de *craquage* des liaisons C – C présentes entre les radicaux aromatiques condensés, les radicaux paraffiniques, et les hétérocycles :



Elles entraînent la libération de radicaux de type $-\text{CH}_2$, $-\text{O}-$, *etc.* La réactivité de ces derniers provoque la formation rapide d'hydrocarbures légers (principalement CH_4) et d'eau, moyennant un apport en hydrogène, en provenance notamment des réactions d'*aromatization*, c'est-à-dire de déshydrogénation ou de déradicalisation de cycles saturés avec libération d'hydrogène et d'hydrocarbures légers.

- des réactions de *condensation* de radicaux $-\text{OH}$ avec libération d'eau :



ou de condensation de radicaux aromatiques avec libération d'hydrogène :



– des réactions de décarboxylation avec la libération de dioxyde de carbone :



La pyrolyse du charbon est donc un processus complexe, étudié en profondeur par différents auteurs (*cf. review* de Yu *et al.*, 2007). Chermin et van Krevelen (1957)¹¹ en ont proposé un modèle simplifié en deux étapes successives.

Aux températures comprises entre 400 et 550 ° C , les réactions de craquage jouent un rôle prépondérant. Cette première étape, qualifiée de *plastique*, se schématise de la manière suivante :



Elle correspond à la perte de masse la plus importante. Les matières volatiles MV_1 produites à ces températures sont composées de phases gazeuses de type H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , N_2 , NH_3 , H_2S et d'hydrocarbures légers ayant des faibles températures d'ébullition. Le *char* est composé de grandes molécules à l'état solide, mais aussi de molécules de taille moyenne, appelées *métaplastes*, dont les faibles températures de fusion lui confère un état plastique visqueux (semi-coke).

À des températures plus élevées (> 700 ° C), les réactions d'aromatisation et de condensation prennent l'ascendant sur le craquage. Elle ont pour effet de rendre les métaplastes de moins en moins fusibles et donc, de les ramener à un état solide. Le *char* perd ainsi progressivement tous les atomes de H, O, N et S qu'il contient :



Cette seconde génération de matières volatiles MV_2 est principalement constituée de H_2 , CO , H_2O et CO_2 . Leurs proportions dépendent des équilibres de gazéification du carbone, et donc de la température (*cf. paragraphe 2.3.3*). La réaction 2.12 n'est cependant complète qu'aux alentours de 1500 ° C (Coheur, 1997). À ces températures, on assiste à un phénomène de graphitisation partielle, favorisé par la position hexagonale des atomes de carbone dans les cycles aromatiques.

11. Cités *in* Merrick, 1983.

La pyrolyse du charbon est un processus globalement endothermique dont l'enthalpie de réaction dépend évidemment des propriétés initiales du charbon et des conditions de dévolatilisation¹². Ces facteurs modifient également le comportement thermoplastique des charbons, lequel détermine les propriétés morphologiques du *char*. Parmi celles-ci, la porosité, et surtout la distribution des pores, sont primordiales car elles influencent directement la réactivité du carbone lors des réactions de gazéification (*cf.* paragraphe 2.3.3). Or, la porosité se développe presque exclusivement durant la dévolatilisation du charbon (Yu *et al.*, 2007).

Les macropores ($> 500 \text{ \AA}$) et mésopores ($> 20 \text{ \AA}$) apparaissent dans les premières étapes, et plus précisément lors de l'étape dite *plastique* durant laquelle les métaplastes ont une grande fluidité. Ils proviennent de la formation de bulles de gaz dues à un mauvais transfert des matières volatiles. Ces bulles finissent par se figer pour former des mésopores. Si la fluidité des métaplastes le permet, les mésopores se regroupent et forment des macropores. Cette coalescence est caractéristique des charbons bitumineux. Elle donne lieu à des gonflements importants.

La micro-porosité ($< 20 \text{ \AA}$) se développe à des températures plus élevées, lors des réactions d'aromatisation et de condensation. Elle diminue cependant à des températures supérieures à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, en raison d'un réarrangement des molécules et du phénomène de graphitisation (Griffin *et al.*, 1994)¹³.

Dévolatilisation des *chars* de pyrolyse de ROB

La dévolatilisation des *chars* de pyrolyse des ROB peut être considérée comme une reprise des réactions de pyrolyse à partir de l'état dans lequel elles ont été interrompues. Vu l'hétérogénéité des ROB, ces réactions sont nombreuses, complexes et interdépendantes, ce qui a conduit bon nombre de chercheurs à les étudier comme une seule et même réaction du type :



Cependant, comme expliqué au premier chapitre, les études sur la pyrolyse des RB se sont focalisées sur la valorisation énergétique et/ou chimique (*feed-stock recycling*) des matières volatiles. Dans le cadre de cette étude, la démarche

12. $\Delta_r H_{298}^\circ = 1,8 \text{ kJ/g}$ pour un charbon volatil rapidement pyrolysé à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Johnson, 1981, cité *in* Sun et Lu, 1993).

13. Cités *in* Yu *et al.*, 2007.

est autre. Il s'agit de préparer un résidu carboné réactif en vue de le valoriser comme agent réducteur. Il n'est donc pas inutile de s'attarder quelque peu sur les propensions qu'ont les constituants majeurs des ROB à produire du carbone par pyrolyse.

1. La pyrolyse des **thermoplastiques** entraîne principalement des réactions de craquage avec une production importante d'hydrocarbures et de gaz, et un faible rendement en carbone dans le *char*. Le cas particulier de la décomposition pyrolytique des thermoplastiques obtenus par polyaddition peut conduire à leurs monomères vinyliques souches (dépolymérisation), avec des rendements plus ou moins élevés (Devaux et Van Lierde, 2002) : jusqu'à 97% pour le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), 65% pour le polystyrène (PS) et 60% pour les polyoléfines¹⁴.

Seuls le polycarbonate (PC) et le chlorure de polyvinyle (PVC) produisent une quantité significative de résidu carboné (respectivement 25% et 9% à 750 °C). On notera que les matières volatiles de ce dernier contiennent essentiellement du HCl (56%).

2. Le principal **thermodurcissable** contenu dans les ROB est le polyuréthane (PU). Il représente environ 25% des polymères présents dans les véhicules (Bareel, 2002). Le PU se décompose à basse température (250 à 300 °C), produisant beaucoup de gaz (*i.e.* CO₂, CO, CH₄ et HCN) et de liquides (*i.e.* benzène et naphthalène), mais moins de 3% de *char* (Font *et al.*, 2001). Il en va de même pour le polyester dont le résidu carboné obtenu à 760 °C ne dépasse par 7%.
3. La dégradation pyrolytique de la plupart des **élastomères** produit une quantité substantielle de *char*. Ainsi, la pyrolyse à 700 °C de l'EPDM¹⁵ et du SBR¹⁶ en produit respectivement 48% et 43% (Piétrasanta, 1994)¹⁷. Sur des déchets de pneumatiques, Zabaniotou et Stavropoulos (2003) ont obtenu 32% de *char* par pyrolyse à 830 °C. Après avoir extrait les fragments métalliques, la poudre recueillie contenait 86,5% de carbone.
4. La **biomasse** observée dans les ROB est constituée de bois et, dans une

14. Polyéthylène (PE) et polypropylène (PP).

15. EPDM : Copolymères éthylène-propylène-diène.

16. SBR : Copolymères styrène-butadiène.

17. Cité *in* Devaux et Van Lierde, 2002.

moindre mesure, de carton et de textile. La décomposition pyrolytique de leurs principaux constituants (cellulose, lignine, hémicellulose) implique des réactions complexes et interdépendantes de déshydratation, de décarboxylation¹⁸ et de craquage (Phan *et al.*, 2008). Ces réactions sont surtout actives dans des plages de températures comprises entre 225 et 325 ° C. Elles produisent une quantité appréciable de *char* ($\pm 25\%$) riche en carbone (80 à 90%), soit un rendement de concentration du carbone dans la phase solide d'environ 50%. La phase gazeuse ($\pm 30\%$) est essentiellement composée de CO₂, CO et de H₂, alors que la phase liquide ($\pm 45\%$) est composée de 25% d'huiles lourdes et de 75% d'une phase aqueuse contenant des éthers, des alcools, de l'acide acétique et de l'ammoniaque.

Au vu de ces considérations, on ne doit pas s'attendre à des rendements très élevés en carbone dans les *chars* obtenus par pyrolyse de ROB. Sur dix échantillons de RB en provenance de *shredders* situés en Amérique du Nord et en Europe, Roy et Chaala (2001) ont récupéré des quantités de *char* comprises entre 37 et 66% (moyenne de 52,5%) sur un pyrolyseur à chaîne maintenu à 530 ° C. Les teneurs en carbone fixe de ceux-ci n'excédaient pas 30%. Le solde est constitué des matières volatiles résiduelles, et surtout des cendres (jusqu'à 78%).

En regroupant les données obtenues en laboratoire par Rausa et Polletsel (1997) et Patierno *et al.* (1998), il est possible de décomposer les réactions de pyrolyse de Résidus de Broyage en cinq étapes décrites au tableau 2.1. Mis à part la déshydratation, aucune réaction ne commence en-dessous de 220 ° C. Entre 220 et 330 ° C, on observe des dégazages d'esters, d'acides organiques et d'eau, dus aux dégradations des polyesters, du PET, du PU et de la biomasse. On remarquera que ces différentes réactions sont globalement exothermiques. La décomposition du PVC, avec dégagement de HCl, s'initie vers 250 ° C. L'étape comprise entre 330 et 550 ° C est la plus active en terme de dégazage (environ 60% des matières volatiles). Il s'agit principalement d'hydrocarbures produits par craquage des chaînes hydrocarbonées.

Cette étape est suivie d'une étape de faible activité dans un intervalle de températures comprises entre 550 et 700 ° C. Au-delà de 700 ° C, on observe un dégazage progressif d'oxygène et d'hydrogène sous forme de CO, CO₂, H₂ et H₂O.

18. Réaction durant laquelle un groupe carboxyl –COOH libère une molécule de CO₂.

TABLE 2.1 – Décomposition des réactions de pyrolyse en 5 étapes successives (Rausa et Pollesel, 1997, et Patierno *et al.*, 1998)

Étapes		1	2	3	4	5
T	(° C)	25-220	220-330	330-550	550-700	> 700
Δm_{MV}	(%)	-	~ 20%	~ 60%	~ 5%	~ 15%
ΔH_r	(kJ kg ⁻¹)	-	-111,4	33,6	251,1	95,6
E_a/R	(K)	1.700	5.300	5.500	10.000	12.000
Produits		H ₂ O	Esters	–CH ₂ –		CO, CO ₂
			H ₂ O, HCl	HCl, SO ₂		H ₂ , H ₂ O
			Ac. org.	H ₂ O, CO ₂		

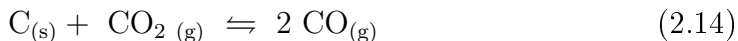
En général, la pyrolyse des RB est réalisée à des températures comprises entre 500 et 750 ° C. La dévolatilisation à plus haute température des *chars* qui en résulte n'implique donc plus que les réactions endothermiques de la cinquième étape. Ces *chars* ont été très peu étudiés. Seules leurs caractéristiques chimiques sont mentionnées dans la littérature scientifique. Aucune information n'est donnée sur leurs propriétés physiques (porosité, distribution des pores, surface spécifique, *etc.*). Il est donc difficile de statuer *a priori* sur leur réactivité.

2.3.3 Gazéification du carbone

Comme expliqué précédemment, la réduction directe des mélanges auto-réducteurs implique des réactifs solides mais s'effectue par l'intermédiaire de réactions solides-gaz parmi lesquelles on trouve les réactions de gazéification du carbone par le CO₂ ou par la vapeur qui régénèrent les gaz réducteurs (CO, H₂).

Équilibre de Boudouard

La réaction de gazéification du carbone par le CO₂, également appelée *réaction de Boudouard*, s'effectue selon le mécanisme :



Cette réaction est fortement endothermique avec $\Delta_r H_{298}^\circ = 172,45$ kJ par mole de carbone gazéifiée. Elle peut être initiée par du CO_2 libéré lors des réactions de pyrolyse, de décarbonatation ou de gazéification par la vapeur (*cf.* paragraphe suivant).

À l'équilibre, les pressions partielles en CO et en CO_2 respectent la relation :

$$K_p = e\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right) = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \quad (2.15)$$

Cet équilibre est illustré à la figure 2.4 à partir des données thermodynamiques proposées par Sancho *et al.* (2003) pour l'enthalpie libre de réaction ΔG_r° (J/mol) :

$$\Delta G_r^\circ = 170.707 - 175 T(\text{K}) \quad (2.16)$$

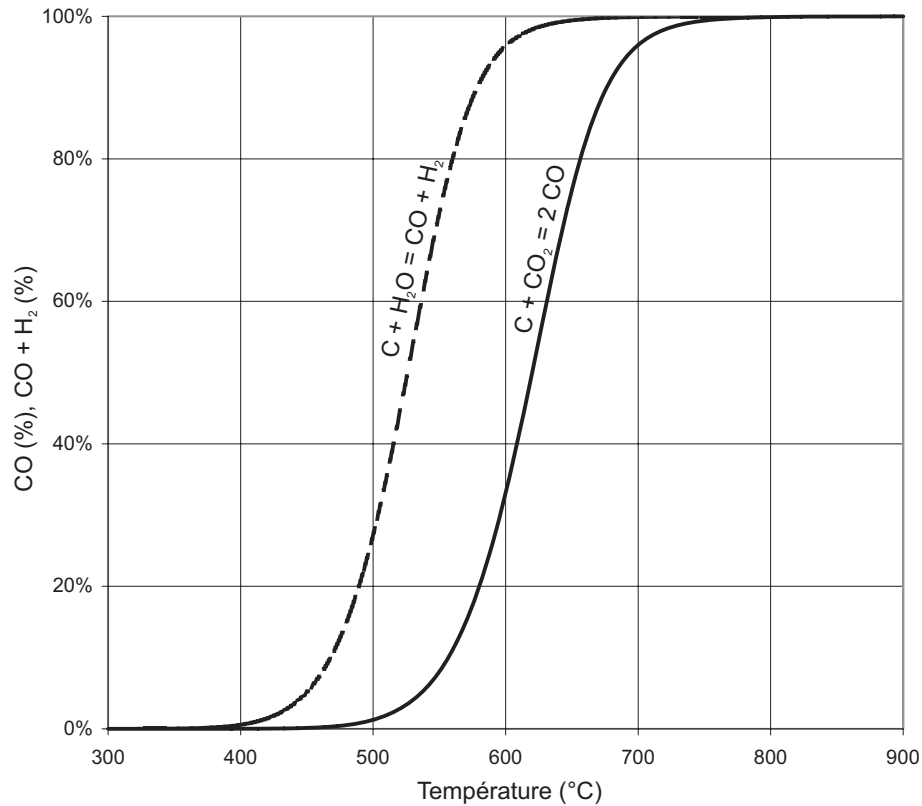


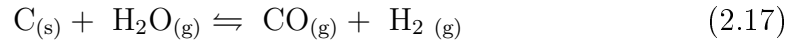
FIGURE 2.4 – Équilibre des réactions de Boudouard et de gazéification du carbone par la vapeur

On constate que la réaction de Boudouard s'initie aux environs de 450°C , pour être complète à 750°C . montre que la courbe de Boudouard d'un carbone

peu réactif (*i.e.* du coke) est déplacée vers la droite par rapport à l'équilibre théorique (Coheur, 1997).

Gazéification par la vapeur

Le carbone peut également être gazéifié par la vapeur selon la réaction :



légèrement moins endothermique que la réaction de Boudouard, avec $\Delta_r H_{298}^\circ = 131,28$ kJ par mole de carbone gazéifiée. La vapeur nécessaire pour l'initier peut provenir de la déshydratation des (oxy-hydr)oxydes de fer (réaction 2.6) et des réactions de condensation liées à la dévolatilisation du charbon ou du *char* (réaction 2.8). Le rôle de ces dernières est sans doute prépondérant étant donné les plus hautes températures auxquelles elles se produisent.

Les pressions partielles de CO, H₂ et H₂O en équilibre avec le carbone respectent la relation :

$$K_p = e\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right) = \frac{P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.18)$$

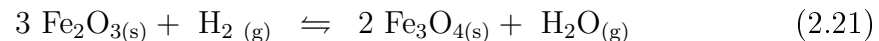
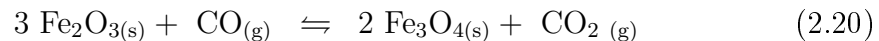
avec, selon Sancho *et al.*,

$$\Delta G_r^\circ = 131.000 - 141 T(\text{K}) \quad (2.19)$$

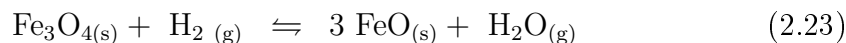
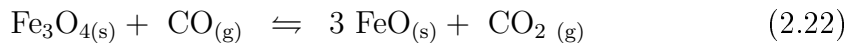
Cet équilibre, également illustré à la figure 2.4, s'initie aux alentours de 400 °C pour être complet à 650 °C, soit à des températures d'une centaine de degrés inférieures à celles de l'équilibre de Boudouard.

2.3.4 Réduction des oxydes de fer

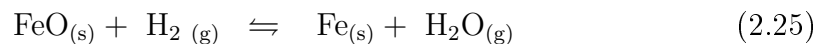
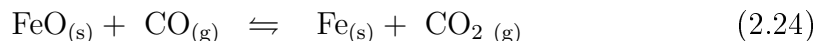
La réduction des oxydes de fer contenus dans les pellets auto-réducteurs se réalise au travers de réactions solides-gaz (réactions de réduction indirecte), ces derniers étant le CO et l'hydrogène majoritairement produits par gazéification du carbone. Aux températures supérieures à 560 °C, on assiste ainsi aux réductions successives de l'hématite en magnétite,



de la magnétite en wüstite,



et enfin, de la wüstite en fer métallique¹⁹,



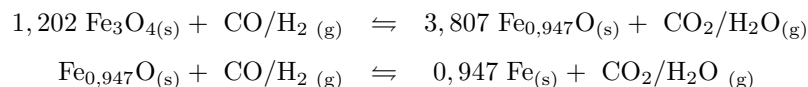
On constate au tableau 2.2 que les réactions de réduction des sub-oxydes de fer par le CO sont exothermiques à l'exception de la réduction de la magnétite en wüstite. Les sous-étapes de réduction par l'hydrogène sont par contre toutes endothermiques.

TABLE 2.2 – Enthalpies standards des réactions de réduction des oxydes de fer (source : Richard *et al.*, 1979)

Réaction	$\Delta_r H_{298}^\circ$ (kJ/mole de CO)	Réaction	$\Delta_r H_{298}^\circ$ (kJ/mole de H ₂)
2.20	-40,51	2.21	0,65
2.22	16,62	2.23	57,78
2.24	-10,94	2.25	30,23
2.29	-4,05	2.30	37,11

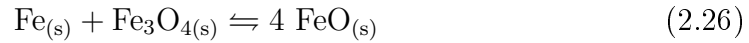
La réduction complète de l'hématite en fer métallique est globalement exothermique pour le CO, avec $\Delta_r H_{298}^\circ = -24,30$ kJ par mole d'hématite réduite. Elle est au contraire endothermique pour la réduction par l'hydrogène avec $\Delta_r H_{298}^\circ = 99,20$ kJ/mole.

19. Pour plus de précision, même si la différence stœchiométrique entre FeO et Fe_{0,947}O semble minime, les réactions 2.22, 2.23, 2.24 et 2.25 devraient s'écrire :



La réduction de la magnétite par une mole de CO (ou de H₂) produit donc 3,807 et non 3 moles de wüstite. Cela entraîne des différences notables, *i.e.* pour l'estimation ΔH_r° et ΔG_r° (Donskoi et McElwain, 2003).

On notera que lors de l'étape de réduction de la wüstite, le fer réduit peut soit cristalliser, soit diffuser dans la structure cristallographique de la magnétite, provoquant sa réduction en wüstite selon la réaction,



Ce phénomène de diffusion à l'état solide est rapide. La magnétite et la wüstite ont en effet des structures cristallographiques très semblables, pourvues de lacunes qui facilitent la diffusion du fer (Coheur, 1997).

D'un point de vue thermodynamique, le fer devrait se saturer en carbone. La cinétique de carburation entre réactifs solides est cependant très lente et la cémentation²⁰ du carbone du CO n'est significative qu'à des températures modérées (< 1000 °C). Le fer obtenu après réduction est donc faiblement carburé et le carbone résiduel contenu dans les éponges de fer se trouve principalement sous forme de particules n'ayant pas encore réagi.

Les équilibres thermodynamiques des différentes réactions de réduction des oxydes de fer par le CO et l'hydrogène s'expriment respectivement selon les relations :

$$K_p = e^{\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right)} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad (2.27)$$

et

$$K_p = e^{\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \quad (2.28)$$

Les équilibres 2.27 sont traditionnellement illustrés par les *diagrammes de Chaudron*²¹ (cf. figure 2.5), dont on peut tirer plusieurs enseignements (Coheur, 1997).

On constate tout d'abord que la réduction de l'hématite en magnétite ne demande pas beaucoup de gaz réducteur. On remarque ensuite, qu'à des températures inférieures à 560 °C, la magnétite se réduit directement en fer métallique

20. La cémentation du carbone correspond à la réaction inverse à celle de Boudouard,



dans laquelle $\underline{\text{C}}_{(s)}$ désigne le fer fixé en solution interstitielle dans le fer (Coheur, 1997).

21. Également connus sous le nom de *diagrammes de Baur et Glaesner*.

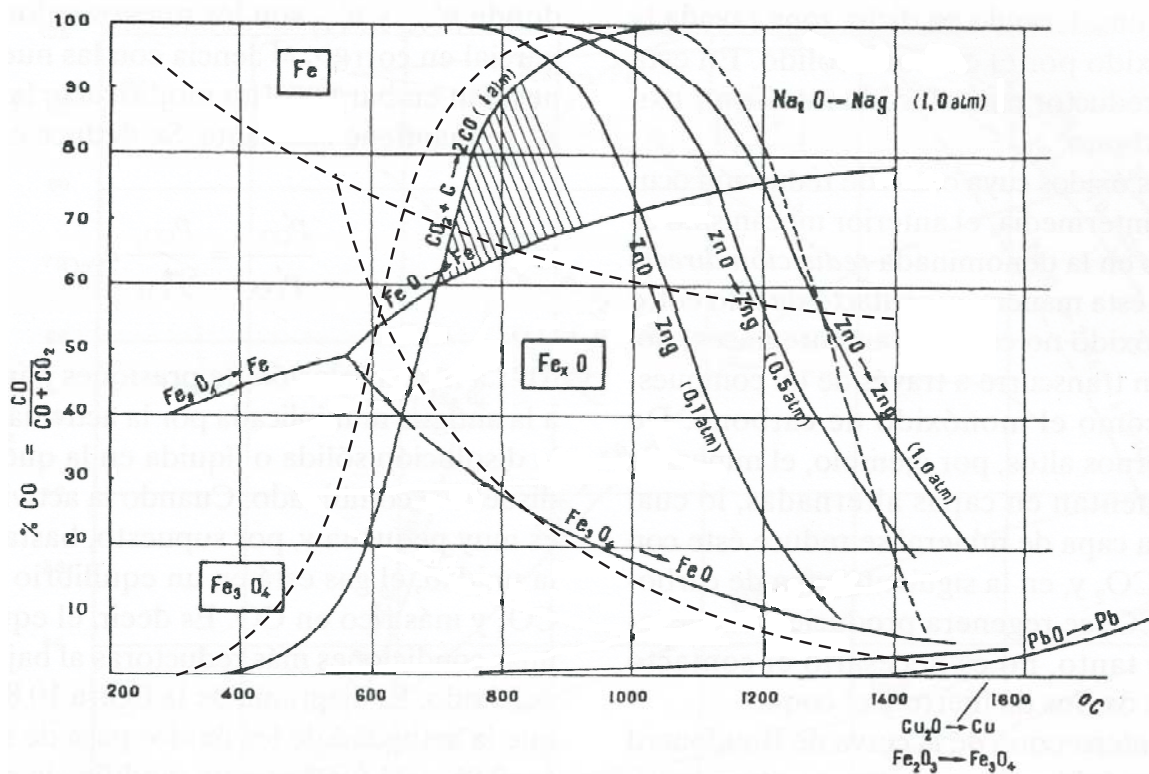
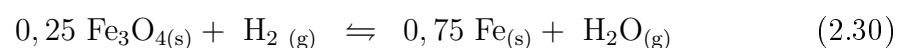
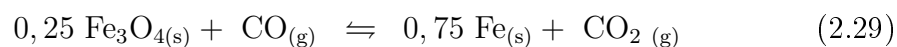


FIGURE 2.5 – Équilibre de réduction des oxydes métalliques par le CO – Diagrammes de Chaudron (source : Rey, 1962, cité *in* Ballaster *et al.*, 2000)

sans passage par la wüstite comme oxyde intermédiaire²² :

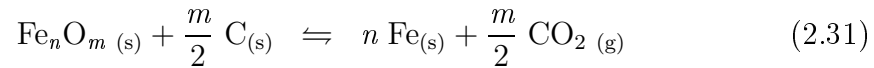


On observe enfin que le pouvoir réducteur de l'hydrogène – exprimé par les courbes en pointillé sur les diagrammes de Chaudron (avec $\frac{\text{H}_2+\text{CO}}{\text{H}_2+\text{CO}+\text{H}_2\text{O}}$ comme ordonnée) – est très faible à basse température mais augmente rapidement pour supplanter celui du CO à des températures supérieures à 812 °C.

En apposant les courbes de gazéification du carbone (*cf.* figure 2.4) sur les dia-

22. Vu les conditions de chauffe des pellets (introduction rapide dans un four à des températures supérieures à 1100 °C), il est probable que ce mécanisme ne prenne qu'une place limitée dans le système global, et ce d'autant plus que sa cinétique est limitée (Coheur, 1997).

grammes de Chaudron, on constate que la réduction des oxydes en fer métallique par le carbone n'est thermodynamiquement envisageable qu'à des températures supérieures à 700 ° C (*cf.* zone hachurée). Elle se produit partiellement via un mécanisme réactionnel de réduction directe produisant du CO (réaction 2.1) et partiellement via un mécanisme menant au CO₂,



Les proportions respectives de ces deux mécanismes réactionnels sont largement conditionnées par l'équilibre de Boudouard. En réduction directe de pellets auto-réducteurs, on vise des cinétiques rapides par des températures élevées. La réduction des oxydes de fer se réalise donc principalement selon la réaction réduction directe.

2.3.5 Autres réactions

Compte tenu de l'atmosphère hautement réductrice régnant au sein des pellets, les métaux tels que Pb, Zn, Na et K sont réduits et volatilisés (*cf.* diagrammes de Chaudron, figure 2.5). Ils se réoxydent lors de la combustion des gaz et sont récupérés dans les poussières. La présence de chlore dans les *chars* de pyrolyse de ROB peut favoriser leur volatilisation sous forme de chlorures.

Généralement, la présence de CaO (*i.e.* contenu dans l'agent liant) fixe 60 à 90% du soufre présent dans les mélanges auto-réducteurs (Munnix *et al.*, 1999). En cas de déficience en CaO, le soufre peut passer dans la phase gazeuse sous forme de H₂S et de S₂.

2.3.6 Conclusions

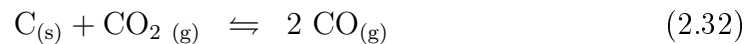
Les paragraphes qui précèdent ont permis de dresser l'inventaire des principales réactions se produisant lors de la montée en température d'un mélange auto-réducteur composé d'(oxy-hydr)oxydes de fer et d'un agent réducteur solide carboné (charbon ou *char*).

À température modérée, les réactions les plus actives sont la déshydratation des (oxy-)hydroxydes de fer (140 ° C à 500 ° C) et la dévolatilisation des agents

réducteurs (principalement entre 220 ° C et 550 ° C). Bien qu'endothermiques, ces réactions ont une influence limitée sur les besoins globaux en énergie. En revanche, elles agissent directement sur les propriétés morphologiques de leurs produits (*i.e.* la porosité et les structures cristallines) et donc, sur la réductibilité des oxydes de fer et la réactivité du carbone qui en résultent. Le cas plus spécifique de la dévolatilisation du *char* issu de la pyrolyse des ROB correspond à une reprise des réactions de pyrolyse à partir de la température où elles ont été arrêtées.

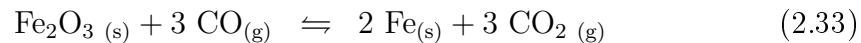
À plus haute température, la réduction des oxydes de fer se produit principalement par le biais de deux types de réactions hétérogènes solides/gaz interdépendantes, à savoir la gazéification du carbone et la réduction indirecte des oxydes de fer par le CO ou l'hydrogène.

Le carbone est majoritairement gazéifié par le CO₂ :



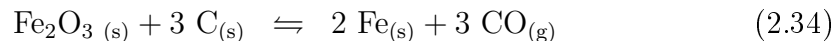
Cette réaction, fortement endothermique ($\Delta_r H_{298}^\circ = 172,5 \text{ kJ/mol}$), est théoriquement complète à des températures supérieures à 750 ° C. La gazéification du carbone par la vapeur est plus anecdotique et dépend du dégagement d'hydrogène lors de la dévolatilisation à haute température des agents réducteurs.

L'hématite est successivement réduite par le CO en magnétite, puis en wüstite avant d'obtenir du fer métallique selon la réaction de réduction indirecte générale :



faiblement endothermique ($\Delta_r H_{298}^\circ = 12,2 \text{ kJ/mol}$). La réduction de l'hématite et de la magnétite en leur sub-oxydes ne demande qu'une faible quantité de CO dans le mélange gazeux. Celle de la wüstite nécessite par contre une atmosphère nettement plus réductrice, et ce, d'autant plus que la température est élevée.

Compte tenu des températures généralement visées en réduction directe de mélanges auto-réducteurs ($> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), la réduction des oxydes de fer s'effectue presque exclusivement selon la réaction de réduction directe globale,



fortement endothermique ($\Delta_r H_{298}^\circ = 246,5$ kJ par mole de fer réduite).

2.4 Évolution morphologique

Au cours des réactions de réduction, les pellets auto-réducteurs subissent des transformations morphologiques plus ou moins importantes selon les conditions de mises en oeuvre. Les principales sont l'augmentation de la porosité et des phénomènes de gonflement/rétraction qui interfèrent directement avec la cinétique des réactions.

2.4.1 Évolution de la porosité

Les raisons de l'augmentation de la porosité des pellets lors de leur réduction sont nombreuses. Elle s'explique tout d'abord par le fait que toutes les réactions décrites précédemment génèrent des produits gazeux. Le charbon (ou le *char*) se volatilise d'ailleurs presque totalement via les réactions de dévolatilisation et de gazéification. De plus, le fer métallique issu de la réduction est beaucoup plus dense que ses différents sub-oxydes, avec une densité de 7,9 contre 4,4 pour l'hématite, 5,1 pour la magnétite et 5,7 pour la wüstite.

Une autre raison de l'augmentation de la porosité des pellets relève des structures cristallographiques des différents oxydes de fer. Ainsi, l'hématite cristallise dans le réseau rhomboédrique. Sa réduction en magnétite de réseau cubique (type spinelle) entraîne des modifications profondes de son réseau cristallin – fissurations inter-granulaires et trans-granulaires – qui se traduisent par une augmentation importante de sa porosité (Seaton *et al.*, 1983). Par contre, la wüstite possède un réseau cristallin cubique (type NaCl). Ainsi, la réduction de la magnétite en wüstite ne provoque pas de grands remaniements cristallographiques. À porosité initiale égale, les pellets produits à partir d'hématite seront donc plus poreux que ceux produits à partir de magnétite.

Il existe peu de données chiffrées sur l'évolution de la porosité des pellets auto-réducteurs au cours de leur réduction. Seules quelques valeurs ponctuelles sont relatées. Ainsi, sur un mélange d'hématite/poussier de coke, Carvalho *et al.* (1994) ont observé une porosité initiale de 34%. Après avoir atteint un degré de réduction

de 95%, elle se situait entre 60 et 65%. Sun et Lu (1993) font état d'une porosité initiale de 35% sur un mélange d'hématite/charbon bitumineux pyrolysés. Ils ne donnent cependant pas d'information sur son évolution durant les réactions. Seuls Akiyama *et al.* (1992) ont suivi l'évolution de la porosité en fonction du degré de réduction (de 20%, initialement, à 60%, en fin de réduction), mais ces résultats ont été obtenus à partir de pellets constitués de poudre d'hématite réduite dans une atmosphère de CO c'est pourquoi ils ne sont pas transposables aux pellets auto-réducteurs.

2.4.2 Phénomènes de gonflement/contraction

Pour des raisons similaires à celles évoquées précédemment, les fissurations de l'hématite lors de sa réduction en magnétite provoquent un gonflement des pellets. Sur des pellets d'hématite pure réduits à l'hydrogène, Brill-Edward *et al.* (1965)²³ ont ainsi observé expérimentalement des augmentations de volume comprises entre 20 et 27 %²⁴. Des comportements similaires (20%) sont relatés par Nascimento *et al.* (1998) sur des pellets auto-réducteurs, pour lesquels il faut ajouter le gonflement des particules de charbon lors de leur pyrolyse. Ce changement de volume est cependant normal et ne porte pas préjudice au comportement mécanique des pellets.

En revanche, sous certaines conditions de température, on assiste à des gonflements conséquents et brutaux. Ainsi, entre 900 et 1000 ° C, Seaton *et al.* (1983) ont observé des augmentations de volume comprises entre 43 et 80% sur des mélanges auto-réducteurs d'hématite/charbon bitumineux. La présence de 7% de CaO favorise ce phénomène pour atteindre des gonflements de plus de 140%. La porosité et la taille initiale des pellets influencent leur changement de volume ; des pellets poreux de grande taille étant fortement susceptibles de gonfler (Sharma *et al.*, 1992).

Les gonflements anormaux s'expliquent par la formation de mono-cristaux fibreux²⁵ de fer métallique lors de la réduction de la wüstite (*cf.* figure 2.6). Ces filaments sont provoqués par l'inhibition de la germination des cristaux de fer à la surface des grains wüstite. Les cristaux de fer croissent alors de manière filiforme

23. Cités *in* Seaton *et al.*, 1983.

24. Déduction faite de la dilatation thermique des différents produits et réactifs.

25. En anglais : *whiskers*.

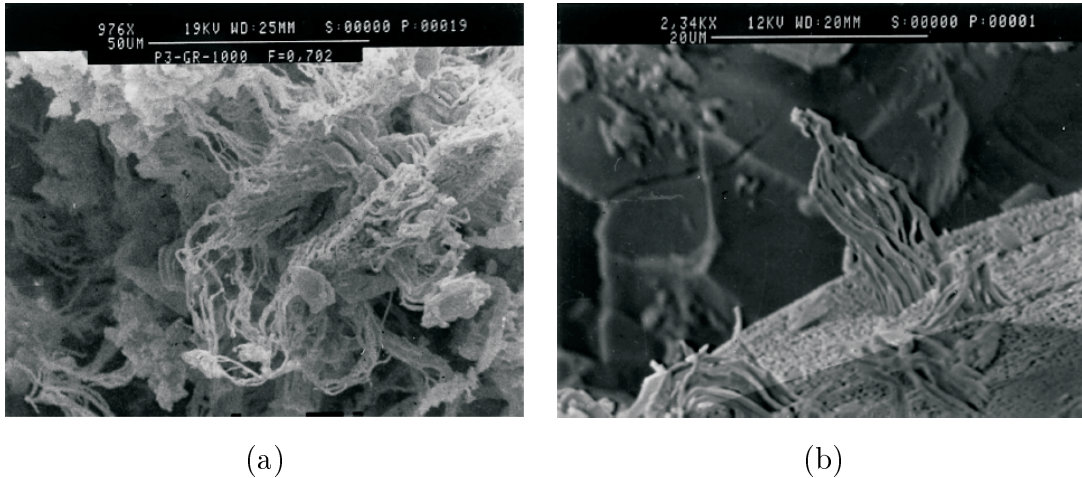


FIGURE 2.6 – Phénomène de gonflement observé lors de la réduction de FeO en Fe métallique (Nascimento *et al.*, 1998) :

- a) réseaux de cristaux de Fe métallique développés sur un substrat de FeO (pellets de 15 mm de diamètre réduit à 1000 ° C)
- b) nucléation et croissance de mono-cristaux de Fe métallique à la surface d'un grain de FeO (pellets de 9 mm de diamètre partiellement réduit à 1100 ° C)

à partir des quelques sites préférentiels. L'inhibition peut être due à une structure cristallographique défavorable de la wüstite (conséquence des étapes de réduction antérieures), à des impuretés présentes à sa surface et/ou à des changements du potentiel réducteur des gaz entre les grains de wüstite et les particules de carbone (Lu, 1974)²⁶.

À plus haute température (>1000 ° C), le gonflement des pellets s'estompe et on assiste à des phénomènes inverses de contraction. Sur des mélanges de magnétite et d'hématite réduits par du charbon bitumineux, Seaton *et al.* (1983) ont ainsi observé des réductions de volume de l'ordre de 30 à 45% à des températures comprises entre 1100 à 1200 ° C. La contraction est provoquée par le frittage et l'agglomération des cristaux de fer. Elle améliore les qualités mécaniques des DRI produits.

Toujours avec l'augmentation de la température, des fusions partielles peuvent

26. Cité in Seaton *et al.*, 1983.

se produire entre les particules. Leur température d'apparition dépend de la nature des matières qui composent les pellets, et notamment les éléments de gangue (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , *etc.*). Les fusions intergranulaires entraînent une diminution soudaine de la porosité, ce qui a pour effet d'inhiber les réactions solides-gaz. De plus, elles provoquent la formation de silicates de fer (*i.e.* la fayalite) et des ferrites de chaux beaucoup moins réductibles que les oxydes de fer. Enfin, lorsqu'elles sont trop nombreuses, elles occasionnent l'effondrement, voire la fusion complète des pellets.

En se basant sur les résultats obtenus par Seaton *et al.* (1983), Donskoi et McElwain (2003) ont intégré les composantes de gonflement S_w (1/s) et de contraction S_h (1/s) dans un modèle de variation locale de volume (m^3),

$$\frac{dV}{dt} = V (S_w - S_h) \quad (2.35)$$

Les gonflements anormaux se produisant dans des conditions tout à fait particulières, ils les ont modélisés selon une relation linéaire avec les concentrations W de wüstite et F de fer, et une dépendance Gaussienne avec la température,

$$S_w = 2,9 \times 10^{-7} \frac{WF}{\sigma} e^{\left(\frac{-(T-T_0)^2}{2\sigma^2}\right)} \quad (2.36)$$

Les meilleures corrélations ont été obtenues en centrant la courbe de Gauss sur $T_0 = 920^\circ \text{C}$ ($\sigma=60^\circ \text{C}$).

La composante de contraction S_h a pu être approchée par une expression de type,

$$S_h = 0,012 \times 10^{-7} \phi^2 e^{\left(-\frac{4372}{T}\right)} \quad (2.37)$$

dans laquelle $\phi (-)^{27}$ est la porosité.

2.5 Cinétique de réduction des pellets auto-réducteurs

La cinétique globale de réduction des pellets auto-réducteurs implique les différentes réactions chimiques décrites précédemment, dont les vitesses dépendent localement du transfert des gaz et de la chaleur au sein des pellets. Ces différents aspects sont abordés dans les prochains paragraphes.

2.5.1 Cinétique des réactions

Ce point décrit tout d'abord les mécanismes cinétiques des réactions prises les unes indépendamment des autres. Cette approche permet d'apprécier les paramètres qui les contrôlent et de pointer les réactions cinétiquement déterminantes.

Déshydratation des (oxy-)hydroxydes de fer

Cornell et Schwertmann (1996) ont montré que la cinétique de déshydratation des (oxy-)hydroxydes s'ajustait assez bien avec un modèle de type *nucléation aléatoire* :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (1 - \alpha) \quad (2.38)$$

dans lequel α (-) est le degré de déshydratation et k (1/s), une constante de vitesse respectant la loi d'Arrhénius :

$$k = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2.39)$$

Peu de données existent sur le facteur pré-exponentiel A . Les énergies d'activation E_a observées pour différents (oxy-)hydroxydes sont par contre assez élevées et dispersées. Pour la décomposition de la goëthite en hématite, elles varient entre 87 et 247 kJ/moles (Giavanoli *et al.*, 1975)²⁸. Cette grande dispersion est liée à la cristallinité ; les échantillons mal cristallisés réagissant beaucoup plus rapidement. Il en va de même pour la lépidocrocite pour laquelle les énergies d'activation observées sont globalement plus faibles, comprises entre 104 et 134 kJ/moles (*ibid.*).

Au vu des températures atteintes lors de la réduction de pellets auto-réducteurs, les réactions de déshydratation sont très rapides. Elles n'affectent pas directement la cinétique globale de réduction mais ont une grande influence sur la réductibilité des oxydes qui en résultent. Dans ce sens, une déshydratation rapide

²⁸. Cités *in* Cornell et Schwertmann, 1996.

est bénéfique car elle limite les réarrangements cristallographiques et favorise la formation de micropores.

Dévolatilisation du charbon

La dévolatilisation du charbon peut être décomposée en deux étapes successives, selon le modèle simplifié de Chermin et van Krevelen (1957). En assumant pour chacune d'elles un modèle cinétique de type nucléation aléatoire (équation 2.38), les observations expérimentales de Strezov *et al.* (2000) permettent d'estimer leurs énergies d'activation respectives. Pour l'étape plastique, durant laquelle se produisent principalement les réactions de craquage (T comprise entre 400 et 550 °C), l'énergie d'activation est de l'ordre de 74 kJ/moles. Elle est nettement supérieure pour les réactions d'aromatisation et de condensation ($T > 700$ °C), pour lesquelles $E_a = 130$ kJ/mole.

Comme pour la déshydratation, compte tenu des températures visées en réduction directe de pellets auto-réducteurs, la dévolatilisation du charbon se produit rapidement. Sur des pellets d'un mélange magnétite/charbon bitumineux d'un diamètre de 14 mm plongés dans une atmosphère d'azote à 1300 °C, Coetsee *et al.* (2002) ont observé qu'elle était complète dès la première minute de réaction. L'impact de la dévolatilisation du charbon sur la cinétique globale est donc surtout indirecte, car elle agit sur la réactivité du carbone. Une montée rapide en température favorise en effet la formation de micropores et de mésopores. Il en résulte un carbone plus réactif (Cai *et al.*, 1996)²⁹.

Dévolatilisation des *chars* de pyrolyse des ROB

La dévolatilisation des *chars* des ROB correspond à une reprise des réactions de pyrolyse. Ces réactions étant nombreuses, il est difficile d'en établir un modèle cinétique basé sur des mécanismes réactionnels. Pour contourner le problème, Patierno *et al.* (1997) ont proposé un modèle semi-empirique dissociant la décomposition pyrolytique des ROB en cinq étapes indépendantes de premier ordre. Les énergies d'activation obtenues pour chacune d'elles prennent des valeurs croissantes comme le montre le tableau 2.1 page 61.

Dans le cadre de cette étude, les *chars* ont été préparés par pyrolyse de ROB

29. Cités in Yu *et al.*, 2007.

à des températures d'environ 600 ° C (*cf.* chapitre 3). Une fois incorporés dans le mélange auto-réducteur, la dévolatilisation de ces *chars* correspond donc à la reprise de la cinquième étape de pyrolyse durant laquelle on assiste à des dégagements de CO, CO₂, H₂ et H₂O. L'énergie d'activation calculée par Patierno *et al.* pour cette étape est de 111,7 kJ/mole, soit une valeur légèrement inférieure à celle du charbon pour la même plage de températures.

Gazéification du carbone

La *réactivité* du carbone est définie comme étant sa vitesse de gazéification par le CO₂ pour régénérer le gaz CO suivant la réaction de Boudouard (Coheur, 1997). Cette réaction étant réputée comme cinétiquement lente, une grande attention lui sera portée.

En présence de CO₂ pur ou de vapeur, la réactivité r (%/s) du carbone respecte une cinétique de premier ordre dont le coefficient de vitesse obéit à la loi d'Arrhénius :

$$r = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2.40)$$

En analysant les résultats obtenus par une douzaine d'auteurs sur différents types de charbons gazéifiés à des températures comprises entre 1000 et 1300 ° C, Coetsee *et al.* (2002) ont observé des énergies d'activation comprises entre 215 et 310 kJ/mole pour la gazéification par du CO₂ pur et entre 120 et 177 kJ/mole pour la gazéification à la vapeur. Ces valeurs ne semblent pas dépendre du type de charbon considéré. Seule la présence de catalyseurs dans les cendres (*i.e.* les alcalins) aurait une influence (Rao, 1983)³⁰.

Des études plus approfondies menées sur du coke ont montré qu'il existait trois plages de température pour lesquelles l'énergie d'activation diffère (Coheur, 1997). À faible température (< 1100 ° C), la cinétique de gazéification du carbone est principalement contrôlée par sa réactivité chimique et l'énergie d'activation est de l'ordre de grandeur des valeurs rapportées précédemment. Entre 1100 et 1350 ° C, la réaction chimique est rapide et la diffusion du CO₂ à l'intérieur des particules de coke devient déterminante. À ces températures, l'énergie d'activation est plus faible (environ 180 kJ/kg). Elle dépend largement de la présence des

30. Cité *in* Ajersch, 1987.

mésopores (20 à 500 Å) et des macropores (> 500 Å) qui assurent la majeure partie du volume total des pores, et donc du transport des phases gazeuses (Yu *et al.*, 2007).

Enfin, à des températures supérieures à 1350 ° C, la cinétique de gazéification est contrôlée par la diffusion externe, c'est-à-dire la facilité avec laquelle le CO₂ traverse la couche limite riche en CO qui entoure les particules d'agent réducteur. Cette couche limite est proportionnelle à la taille des particules. Le phénomène de diffusion externe pourra être négligé dans ce travail, compte tenu des dimensions des particules considérées (< 150 μm) et des plages de températures appliquées (1100 à 1250 ° C).

Si l'énergie d'activation ne semble pas différer sensiblement d'un charbon dévolatilisé à l'autre, il n'en va pas de même pour le facteur pré-exponentiel A . Turkdogan et Vinters (1969)³¹ et Ajersch (1987) ont ainsi montré que la réactivité du charbon de bois en présence de CO₂ pur était 100 fois supérieure à celle du graphite. Entre ces deux extrêmes, on trouve, en ordre de réactivité croissante, le coke, le coke de pétrole, le noir de carbone, les charbons naturels – des moins volatils aux plus volatils – et enfin les charbons de bois ; celui de noix de coco étant réputé comme le plus réactif.

En réduction directe de pellets auto-réducteurs, la gazéification du carbone s'effectue principalement par le CO₂, mais dans une atmosphère riche en CO. Celui-ci affecte sensiblement la vitesse de réaction³². Ergun (1956)³³ a proposé de décrire ce retard par un mécanisme réactionnel de type Langmuir-Hinshelwood, composé de deux étapes :

- une première étape de *chimisorption*³⁴ du CO₂ à la surface du carbone

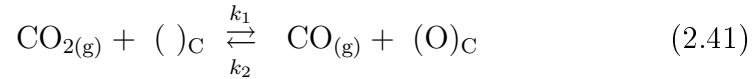
31. Cités *in* Coetsee *et al.*, 2002.

32. De la même manière, l'hydrogène et le CO retardent la gazéification du carbone par la vapeur.

33. Cité *in* Ajersch, 1987.

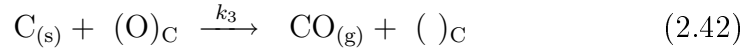
34. La chimisorption est l'adhésion (adsorption) de molécules ou d'atomes par une surface solide dont les forces résultent d'interactions électroniques du même ordre de grandeur que celles qui assurent les liaisons chimiques au travers d'une liaison chimique (Arnaud, 1990).

selon la réaction réversible,



expression dans laquelle $()_C$ et $(\text{O})_C$ représentent respectivement les *sites actifs libres* et les *sites actifs occupés* à la surface du carbone ;

- une seconde étape de *libération* de l'oxygène chimisorbé par gazéification du carbone :



k_1 , k_2 et k_3 (1/s) étant les constantes cinétiques respectives de ces différentes réactions. La constante cinétique globale s'exprime selon l'équation :

$$k_C = -\frac{I_1 P_{\text{CO}_2}}{1 + I_2 P_{\text{CO}} + I_3 P_{\text{CO}_2}} \quad (2.43)$$

avec $I_1 = k_1 C_t$, $I_2 = \frac{k_2}{k_3}$ et $I_3 = \frac{k_1}{k_3}$, C_t étant le nombre total de sites actifs à la surface du carbone.

Selon Ergun, données expérimentales à l'appui, les constantes k_1 , k_2 et k_3 seraient indépendantes du type de carbone gazéifié. Le nombre de sites actifs à la surface du carbone conditionnerait donc à lui seul sa réactivité. Sancho *et al.* (2003) définissent ces sites actifs comme étant des zones d'énergie libre maximale sur lesquelles le CO_2 vient se chimisorber préférentiellement. Leur nombre dépend de leur concentration superficielle et de la surface spécifique développée par l'agent réducteur. La concentration superficielle des sites actifs est étroitement liée à l'arrangement des atomes de carbone : plus les atomes sont ordonnés (graphitisation), moins il y a de sites actifs. La surface spécifique est quant à elle largement conditionnée par la présence de micropores ($< 20 \text{ \AA}$), ceux-ci y contribuant à raison de plus de 90% (Dutta *et al.*, 1977)³⁵.

De ces considérations, on déduit que le type de charbon (ou de *char*) considéré et son mode de dévolatilisation jouent un rôle fondamental sur la réactivité du carbone qui en résulte. On comprend mieux pourquoi un charbon de bois correctement dévolatilisé – c'est-à-dire microporeux et faiblement structuré – est beaucoup plus réactif qu'un coke dense fortement graphité.

35. Cités in Yu *et al.*, 2007.

Le modèle d'Ergun est largement accepté par le monde scientifique (*i.e.* Coetsee *et al.*, 2002 ; Shi *et al.*, 2005), bien que certains auteurs (*i.e.* Bandyopadhyay et Ghosh, 1996) remettent en question l'indépendance de I_3 avec la nature du carbone gazéifié.

La présence de certains catalyseurs peut avoir une influence significative sur la réaction de gazéification du carbone. C'est notamment le cas d'un grand nombre de carbonates tels que Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , CaCO_3 , *etc.* Pour prendre en compte leur influence, Rao (1983)³⁶ a proposé d'intégrer un facteur de rehaussement $g(T)$ à l'équation 2.43. Ainsi, g prendrait une valeur de 29 lors de l'ajout de 5% de carbonate de lithium dans du *carbon black* gazéifié à 1000 °C sous une atmosphère de CO_2 pur.

Selon plusieurs auteurs (*reviewed in* Donskoi *et al.*, 2003), le fer métallique catalyserait également la réaction de Boudouard. Cet effet de catalyse du fer est cependant contesté par d'autres auteurs qui expliquent plutôt cette accélération par une amélioration de la conductivité thermique du mélange (*cf.* point 2.5.2), et donc par un meilleur transfert de chaleur.

Réduction des oxydes de fer

La réduction des oxydes de fer par un réducteur gazeux s'effectue en plusieurs étapes successives. Le gaz réducteur doit tout d'abord diffuser au travers des pores du minerai afin d'atteindre l'oxyde de fer au contact duquel il va réagir chimiquement en une série de phases élémentaires : adsorption du gaz réducteur par l'oxyde, élimination de l'oxygène du réseau cristallin de l'oxyde, croissance des produits de réaction par diffusion de Fe^{2+} ou de fer réduit, désorption des molécules de gaz oxydé (Sancho, 2000). Le gaz oxydé doit enfin être évacué par diffusion en sens inverse du gaz réducteur.

La diffusion des gaz réducteurs est étroitement liée à la porosité initiale du minerai (mésopores et macropores), à la tortuosité des pores, mais aussi à l'évolution de ces propriétés durant la réduction³⁷. Elle dépend également de la tem-

36. Cité *in* Ajersch, 1987.

37. Pour les raisons de modifications cristallographiques expliquées au point 2.4.1, les gaz diffuseront mieux dans une magnétite issue de la réduction de l'hématite (*magnétite secondaire*) que dans une magnétite primaire.

pérature et du type de gaz réducteur, le CO diffusant mieux que H₂.

De toutes les sous-étapes liées aux réactions chimiques, l'extraction de l'oxygène des réseaux cristallins des oxydes est déterminante ; l'adsorption physique, la chimisorption, la germination et la désorption étant beaucoup plus rapides. Coetsee *et al.* (2002) ont rassemblé et analysé des données expérimentales publiées sur la cinétique intrinsèque de réduction des différents oxydes de fer en présence de CO et d'hydrogène purs, en les exprimant sous la forme,

$$\frac{dn_{\text{O}}}{dt} = kS (C_{red.} - C_{eq.}) \quad (2.44)$$

$$= \frac{kS}{RT} (P_{red.} - P_{eq.}) \quad (2.45)$$

dans laquelle $\frac{dn_{\text{O}}}{dt}$ (mol/s) est la vitesse de réaction en moles d'oxygène extraites par unité de temps, S (m²) la surface d'échange, k (m/s) la constante de vitesse, $C_{red.}$ (mol/m³) la concentration de gaz réducteur et $C_{eq.}$ (mol/m³), sa concentration à l'équilibre.

Les valeurs des constantes de vitesse observées k respectent bien la loi d'Arrhénius. Pour un oxyde donné, elles diffèrent légèrement en fonction de la cristallinité. La réduction par l'hydrogène est quant à elle plus rapide que celle opérée par le CO.

Pour la réduction de la wüstite en fer métallique, l'énergie d'activation E_a est comprise entre 73,2 et 76,7 kJ/mol pour l'hydrogène, et entre 63 à 70 kJ/mol pour le CO. Pour la réduction de la magnétite en wüstite, les valeurs sont assez similaires avec 71 kJ/mol pour l'hydrogène et 64 à 74 kJ/mol pour le CO.

Dans l'expression 2.45, la surface d'échange, étroitement liée à la morphologie des oxydes, joue un rôle important. Pour les oxydes denses, elle correspond au noyau d'oxyde n'ayant pas encore réagi. Elle est donc faible. Dans le cas d'oxydes poreux, la surface réactive est proportionnelle à la surface spécifique accessible au gaz. Ainsi, toute transformation morphologique permettant d'augmenter la porosité et l'accès aux pores a des effets bénéfiques sur la cinétique de réduction (*i.e.* la déshydratation et les modifications cristallographiques).

A l'inverse, l'apparition de phases fondues inter ou intra-granulaires conduit à une réduction drastique des surfaces d'échange et donc à l'inhibition des réactions solide-gaz. Ajersch (1987) a ainsi montré que la présence de SiO₂ pouvait

occasionner la formation de silicates fusibles de type $2(\text{FeO}, \text{CaO}) \cdot \text{SiO}_2$ qui, outre leur impact sur l'activité chimique du FeO, pénalise fortement la cinétique des réactions.

Conclusions

De ces premières considérations sur la cinétique intrinsèque des réactions majeures prenant part lors de la réduction directe de mélanges auto-réducteurs, il apparaît que les réactions de déshydratation des (oxy-)hydroxydes de fer et de dévolatilisation des agents réducteurs (charbon ou *char*) sont extrêmement rapides aux températures visées (>1100 °C). Elles agissent cependant de manière indirecte sur la cinétique globale de réduction du mélange dans le sens où elles influencent largement les propriétés morphologiques (*i.e.* la surface spécifique et le degré de cristallinité), et donc la réactivité, des produits qui en résultent (oxydes de fer et carbone).

La réactivité du carbone, c'est-à-dire sa vitesse de gazéification par le CO_2 pour régénérer le CO, est une réaction pointée par bon nombre d'auteurs comme étant cinétiquement déterminante (Donskoi *et al.*, 2003). Elle dépend largement de la nature du charbon, notamment de sa surface spécifique et de l'agencement de ses atomes de carbone après sa dévolatilisation. La sélection des agents réducteurs doit donc être réalisées sur base de considérations plus approfondies que leur simple composition chimique.

Quelques auteurs tels que Ghosh et Tiwary (1970)³⁸ ont conclu à une cinétique globale contrôlée par la réduction de la wüstite en fer métallique. Srinivasan et Lahiri (1977) proposent pour leur part, un modèle cinétique en deux temps, contrôlé d'abord par la réaction de Boudouard et, en fin de réaction, par la réduction de la wüstite. Les conclusions de Coetsee *et al.* (2002) se situent entre ces deux positions. Ces auteurs estiment que la réactivité du carbone est certainement la propriété qui doit faire l'objet de la plus grande attention, mais qu'en cas d'oxydes de fer peu réductibles (*e.g.* la wüstite dense), la réduction de ces derniers peut fortement influencer la vitesse globale de réduction du mélange.

38. Cités *in* Donskoi *et al.* (2003).

2.5.2 Transfert de chaleur dans les pellets

Introduction

Les conclusions qui précèdent ont été établies à partir de résultats et de modèles basés sur des conditions isothermiques de réduction de mélanges auto-réducteurs. Lorsque ces mélanges sont conditionnés sous forme de pellets, ces conditions ne sont plus respectées et l'on peut s'interroger sur le rôle que joue le transfert de la chaleur vers le cœur des pellets sur la cinétique globale de métallisation.

Plusieurs modèles de transfert de chaleur dans les pellets auto-réducteurs ont été proposés dans la littérature scientifique. Un des plus aboutis a été développé par Shi *et al.* (2005). En assumant un transfert de chaleur radialement symétrique³⁹ (*cf.* figure 2.7), ces auteurs ont développé un modèle tenant compte de la conduction, de la convection, du rayonnement, ainsi que de la consommation d'énergie par les réactions. Il se résume par l'équation de diffusion unidimensionnelle suivante :

$$(\rho C)_m \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(kr^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_g c_g V_r T) - \sum_{j=1}^m \Delta H_j R_j \quad (2.46)$$

avec,

{	$(\rho C)_m$	$(\text{m}^{-3}\text{JK}^{-1})$	la capacité thermique du mélange
	T	(K)	la température
	r	(m)	le rayon
	k	$(\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1})$	la conductivité thermique du mélange
	ρ_g	(kg m^{-3})	la masse volumique du mélange gazeux
	c_g	$(\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1})$	la chaleur spécifique du mélange gazeux
	V_r	(m s^{-1})	la vitesse moyenne radiale des gaz
	ΔH_j	(J mol^{-1})	l'enthalpie de la réaction j
	R_j	$(\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1})$	la vitesse de la réaction j

39. Le modèle complet de Shi *et al.* (2005) prend en compte un chauffage axialement symétrique permettant de simuler le transfert de chaleur de pellets déposés sur la sole d'un four. Ce modèle plus complexe sort cependant du cadre de cette étude pour laquelle un chauffage radialement uniforme a été appliqué.

Il s'agit d'une équation différentielle partielle de type parabolique, non-homogène et non-linéaire ayant pour conditions initiales :

$$T(r, t_0) = T_i, \quad r \in [0, R], \quad (2.47)$$

pour lesquelles t_0 est le temps initial, T_i la température du pellet avant son introduction dans le four et R , le rayon du pellet.

Le pellet étant irradié en surface par la chaleur du four, les conditions de bord s'écrivent selon la loi de Stefan-Boltzmann (problème de Neumann) :

$$k \frac{\partial T}{\partial r} = \sigma \varepsilon (T_f^4 - T^4), \quad t \geq 0, \quad (2.48)$$

dans laquelle $\sigma = 5,67 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ est la constante de Stefan-Boltzmann, ε (-), l'émissivité à la surface du pellet et T_f (K), la température du four.

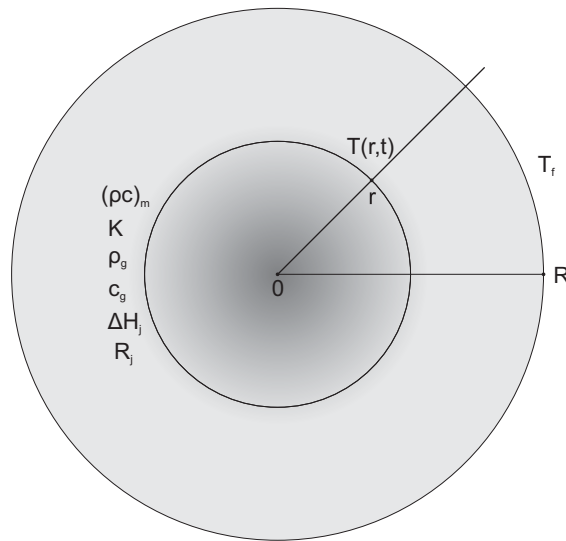


FIGURE 2.7 – Modélisation unidimensionnelle d'un pellet en coordonnées sphériques

Les différents termes intervenant dans l'équation 2.46 sont analysés un à un dans les prochains paragraphes afin de pointer ceux qui pourraient limiter le transfert de la chaleur vers le cœur des pellets, et donc influencer sur la cinétique globale de réduction.

Influence de la capacité thermique du mélange

La capacité thermique du mélange auto-réducteur est la somme pondérée des chaleurs spécifiques $C_{p,i}$ ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) des i composants qui le constituent :

$$(\rho C)_m = \sum_{i=1}^p \rho_i C_{p,i} \quad (2.49)$$

avec ρ_i (kg m^{-3}), les densités partielles de chaque composant.

En se basant sur différents travaux, Donskoi et McElwain (2003) ont modélisé par régression polynomiale l'évolution des chaleurs spécifiques des principaux composants des pellets auto-réducteurs avec la température (*cf.* annexe 1). Quelques valeurs ponctuelles sont reprises au tableau 2.3.

TABLE 2.3 – Chaleur spécifique C_p ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) des principaux composants des pellets auto-réducteurs.

	773 K	1073 K	1373 K
Fe_2O_3	976	878	892
Fe_3O_4	1185	873	837
FeO	778	806	839
Fe	685	875	633
Carbone	1664	1836	1948

On observe que les chaleurs spécifiques du fer et de ses oxydes sont assez semblables, alors que celle du carbone est environ deux fois plus élevée. On peut en déduire que les réactions de réduction ne modifient pas sensiblement la capacité thermique du mélange auto-réducteur, mais que la consommation du carbone par la réaction de Boudouard la fait légèrement diminuer. La température a, quant à elle, peu d'influence.

Influence de la convection

Les gaz générés par les différentes réactions s'évacuent par les pores des pellets. Ils le refroidissent donc par convection, d'où le signe négatif du terme $\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_g c_g V_0 T)$ dans l'équation 2.46. Des simulations réalisées par Sun et Lu (1999) ont cependant montré que la contribution de la convection sur le transfert

de chaleur était minime. Ces résultats s'expliquent par la production modérée de gaz lors de la réduction. Seule la dévolatilisation du charbon génère des quantités de gaz plus conséquentes, mais de courte durée.

Les simulations de Shi *et al.* (2005) aboutissent à la même conclusion. En supprimant l'influence de la convection dans leur modèle, ils n'ont observé qu'une légère différence de température ($< 3^\circ\text{C}$) au cœur d'un pellet de 40 mm de diamètre, composé de 82% d'hématite et de 18% de charbon (40% de MV). Les conséquences sur le degré de réduction sont minimales (max. 0,5%). Cette influence est d'autant plus faible que le pellet est de petite taille et que la teneur en matières volatiles du charbon est faible.

Influence du rayonnement

Les pellets auto-réducteurs étant des milieux poreux, une partie du transfert de chaleur peut s'effectuer par rayonnement. Le rayonnement dépend des propriétés radiatives de la matière, de la température et de la dimension des particules. Dans l'équation 2.46, il est pris en compte dans le coefficient de conductivité thermique k . Différents modèles de rayonnement en milieux hétérogène et poreux ont été établis, notamment par Loeb (1954), Kunii (1962), Saegusa *et al.* (1973)⁴⁰, ainsi que par Sun *et al.* (1993). Appliqués aux pellets auto-réducteurs, tous ces modèles aboutissent à la conclusion d'une influence négligeable du rayonnement.

Un exemple numérique réalisé à partir du modèle de Sun *et al.* permet de s'en convaincre. Ces auteurs proposent de décomposer k en une composante conductive k_c et une composante radiative k_r :

$$k = k_c + k_r \quad (2.50)$$

avec,

$$k_r = \frac{1 - \phi}{\frac{1}{k_s} + \frac{1}{k_r^\circ}} + \phi k_r^\circ \quad (2.51)$$

expression dans laquelle ϕ (-) est la porosité du pellet, k_s , le coefficient de conductivité thermique du mélange de matière solide en l'absence de porosité, et k_r° , la contribution du rayonnement à travers les vides du pellet sur la conductivité thermique. Cette dernière peut être calculée selon la formule :

$$k_r^\circ = 1,65 \times 10^{-11} \varepsilon_p D_p T^3 \quad (2.52)$$

40. Cités in Akiyama *et al.*, 1992.

dans laquelle ε_p est l'émissivité à la surface des particules et D_p est la taille des particules.

À 1100 °C, pour un mélange de particules de 150 μm et une valeur d'émissivité de 0,7, on obtient $k_r^\circ = 3,58 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Cette valeur est largement inférieure au coefficient de conductivité thermique de la matière k_s dont la valeur est supérieure à 1 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (*cf.* tableau 2.4). La relation 2.50 peut donc raisonnablement prendre la forme,

$$k \simeq k_c + k_r^\circ \quad (2.53)$$

$$\simeq k_c \quad (2.54)$$

car $k_r^\circ \ll k_c$, comme démontré ci-après.

Influence de la conduction

La conduction joue très certainement un rôle important dans le transfert de la chaleur vers le cœur des pellets auto-réducteurs. Le coefficient de conductibilité k_c ne peut cependant pas être directement mesuré. En effet, lorsqu'un échantillon de mélange auto-réducteur est chauffé, les réactions de réduction se produisent et modifient les résultats escomptés. La seule voie possible est de modéliser le système et d'évaluer l'influence des différents paramètres dont il dépend. Ces paramètres sont nombreux car les pellets auto-réducteurs sont des systèmes complexes, composés d'une phase gazeuse hétérogène (MV, CO, CO₂, *etc.*) et d'une phase solide hétérogène (C, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, Fe, gangue, *etc.*) dont la porosité évolue au cours des réactions.

Plusieurs modèles de conductivité thermique en milieu poreux ont été établis et rassemblés dans un article proposé par Akiyama *et al.* (1992). Ils sont repris au tableau 1.2 de l'annexe 1. Tous considèrent au minimum la porosité ϕ du milieu, le coefficient de conductibilité thermique des solides en l'absence de porosité k_s ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) et le coefficient de conductibilité thermique des gaz k_g ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)⁴¹ :

$$k_c = f(\phi, k_s, k_g) \quad (2.55)$$

41. N'ayant pas obtenu entière satisfaction pour corrélérer leurs données avec ces différents modèles, Akiyama *et al.* ont développé un modèle plus complexe tenant compte de la continuité de la phase solide, basé sur celui des *cellules modifiées et des connecteurs* de Luikov *et al.* (1968).

L'examen du tableau 2.4 permet de constater que la conductibilité thermique des gaz est deux ordres de grandeur inférieure à celle des solides présents dans le système. La porosité est donc défavorable à la conduction de la chaleur comme le montre la figure 2.8 qui illustre l'évolution de $\frac{k_c}{k_s}$ en fonction de ϕ ($k_g = 0,01k_s$) selon différents modèles recensés par Akiyama *et al.* (1992)⁴². Or, la porosité augmente fortement avec l'avancement des réactions, partant de valeurs comprises entre 30 et 35% pour atteindre des valeurs de 60 à 65% en fin de réduction (Carvalho *et al.*, 1994). De plus, on rappellera qu'elle est directement influencée par les phénomènes de gonflement et de contraction décrits au point 2.4.

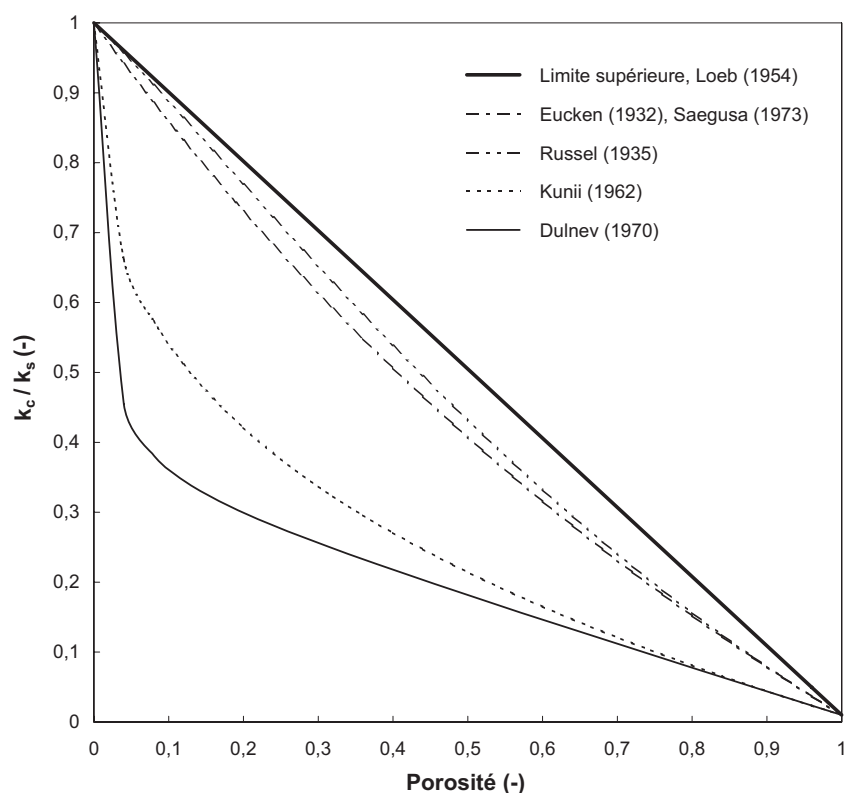


FIGURE 2.8 – Évolution de $\frac{k_c}{k_s}$ en fonction de la porosité ϕ selon différents modèles proposés ($k_g = 0,01 k_s$)

Le calcul du coefficient de conductibilité des solides k_s fait intervenir les conductibilités thermiques $k_{s,i}$ propres à chaque matériau et dont la détermination est accessible par voie expérimentale. Plusieurs méthodes de calcul ont été

⁴². Leurs équations sont données en annexe 1.

TABLE 2.4 – Coefficients de conductivité thermique des gaz $k_{g,i}$ et des solides $k_{s,i}$ présents dans les pellets auto-réducteurs ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)

	773 K	1073 K	1373 K	Sources
k_{CO}	0,0559	0,0728	0,0760	Gray <i>et al.</i> (1976)
k_{CO_2}	0,0524	0,0716	0,0885	Gray <i>et al.</i> (1976)
k_{charbon}	0,270	0,318	0,359	Atkinson et Merrick (1983)
k_{C}	4,36	4,45	4,17	Rohsenov <i>et al.</i> (1985)
$k_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	7,02	5,50	4,84	Akiyama <i>et al.</i> (1992)
$k_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	7,64	6,51	6,47	Akiyama <i>et al.</i> (1992)
k_{FeO}	3,40	3,57	4,02	Akiyama <i>et al.</i> (1992)
k_{Fe}	33,83	22,30	25,75	Akiyama <i>et al.</i> (1992)
k_{gangue}	0,185	0,275	0,983	Elliot (1981)

proposées :

a. la moyenne arithmétique :

$$\text{Sun (1993)} \quad k_s = \sum_{i=1}^n f_i k_{s,i} \quad (2.56)$$

b. la moyenne géométrique :

$$\text{Akiyama *et al.* (1992)} \quad k_s = \prod_{i=1}^n k_{s,i}^{f_i} \quad (2.57)$$

c. la formule de Bear :

$$\text{Sun et Lu (1999)} \quad k_s = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^n f_i k_{s,i} + \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{f_i}{k_{s,i}}} \right) \quad (2.58)$$

expressions dans lesquelles f_i (-) sont les fractions volumiques des n composés de la phase solide. Elles évoluent évidemment au cours des réactions.

Ayant observé que ces différents modèles surévaluaient systématiquement k_s , Donskoi et McElwain (2003) ont proposé un modèle basé sur un ajustement de la moyenne arithmétique :

$$k_s = a \sum_{i=1}^n f_i k_{s,i} \quad (2.59)$$

expression dans laquelle a est un facteur d'ajustement prenant en considération les effets de consolidation et l'homogénéité du mélange. Ils ont obtenu de bonnes corrélations avec différents résultats expérimentaux en considérant une valeur de $a = 0,8$ lors de la première étape de réduction (hématite en magnétite); une diminution linéaire de a pour atteindre 0,4 lors de la seconde étape (magnétite en wüstite) et un maintien de cette valeur lors de l'ultime étape de réduction (wüstite en fer métallique).

Le tableau 2.4 reprend des valeurs de $k_{g,i}$ et de $k_{s,i}$, calculées pour quelques températures à partir des données reprises en annexe 1. Il permet de constater que les coefficients de conductibilité évoluent peu avec la température, à l'exception de celui du fer dont le comportement, illustré à la figure 2.9, a été largement étudié par Akiyama *et al.* (1992). Les chercheurs japonais ont observé une diminution drastique de sa conductivité jusqu'à la température d'environ 770 °C, suivie d'une augmentation linéaire au-delà de cette température. Ils ont également mis en évidence des phénomènes similaires, mais de moindre importance, pour les oxydes de fer, remarquant par ailleurs que les températures auxquelles se produisaient ce brusque changement de comportement correspondaient assez bien avec la température de Tamman de ces oxydes.

Au vu du tableau 2.4, il apparaît que les changements de phase au cours des réactions ont un effet beaucoup plus important sur k_s que la température. En dessous de 900 °K, les coefficients de conductibilité thermique de l'hématite et de la magnétite sont très semblables. Celui de la wüstite est légèrement plus faible, mais à ces températures, cette phase est normalement peu présente.

Au-dessus de 900 °K, la magnétite ($k_{s,Fe_3O_4} \simeq 6,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) est plus conductrice que la wüstite ($k_{s,FeO} \simeq 3,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). L'apparition de cette phase, renforcée par la réduction de la magnétite par diffusion du fer métallique (*cf.* réaction 2.26), est donc un frein à la conduction de la chaleur.

L'apparition du fer métallique, largement plus conducteur que ses oxydes ($k_{s,Fe} > 22 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), joue par contre un rôle de premier ordre comme on peut l'apprécier à la figure 2.10 qui illustre l'évolution du coefficient de conductibilité thermique de la phase solide k_s avec le taux de métallisation M .

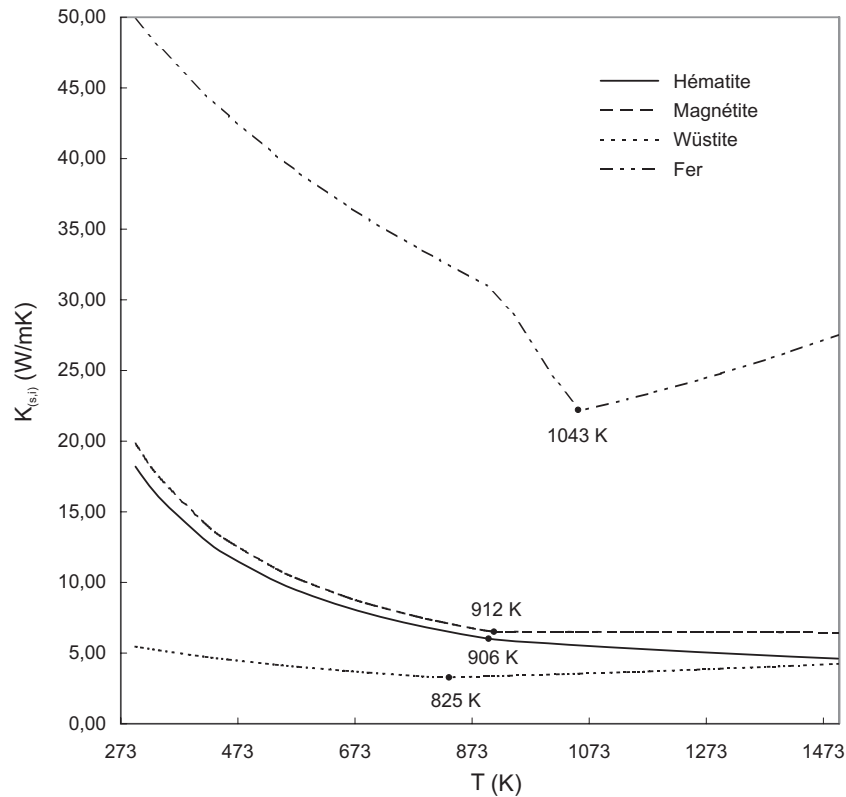


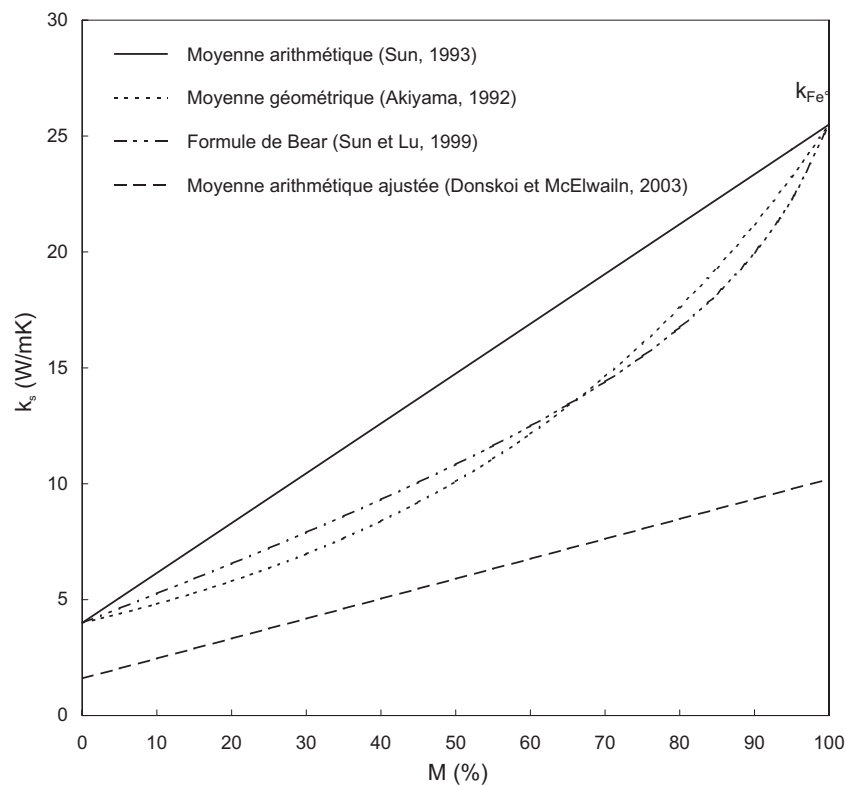
FIGURE 2.9 – Évolution de la conductibilité thermique $k_{s,i}$ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) du fer et de ses oxydes en fonction de la température (K) (Akiyama *et al.*, 1992)

Enfin, on remarquera que les éléments de gangue sont nettement moins conducteurs que les oxydes de fer. On notera également que le charbon conduit moins bien la chaleur que le carbone produit par sa dévolatilisation.

Influence des réactions

L'étude thermodynamique des réactions a montré que la réduction directe des mélanges auto-réducteurs était globalement endothermique ($\Delta_r H_{298}^\circ = 246,5 \text{ kJ}$ par mole de fer réduite). Cette consommation d'énergie représente donc un frein au transfert de chaleur, exprimé dans l'équation 2.46 par le terme $\sum \Delta H_j R_j$.

De toute les réactions, la gazéification du carbone est la plus endothermique. Bien que réputée cinétiquement lente (*cf.* point 2.5.1), en présence de carbone

FIGURE 2.10 – Évolution de k_s avec le taux de métallisation M à $1100\text{ }^\circ\text{C}$

très réactif et à température élevée, Seaton *et al.* (1983), Bryck et Lu (1986)⁴³ et Nasciminto *et al.* (1999) ont pu constater que son influence sur le transfert de chaleur pouvait devenir déterminant.

Coetsee *et al.* (2002) ont également montré que la dévolatilisation du charbon pouvait légèrement affecter le transfert de chaleur vers l'intérieur des pellets durant la première minute de réaction. On peut y voir la conséquence d'une consommation importante d'énergie par les réactions de dévolatilisation (ΔH_j modérée, R_j très élevée), cumulée à un refroidissement provoqué par la convection des matières volatiles dégagées.

Autres facteurs

Indépendamment de ses effets indirects sur les autres facteurs, on notera qu'une température de four élevée améliore le taux de transfert de chaleur vers le pellet (*cf.* équation 2.48). Le choix du diamètre des pellets est également un

43. Cités *in* Donskoi *et al.*, 2003.

paramètre important qui doit tenir compte de contraintes liées à leur fabrication industrielle. Dans la littérature, il est typiquement compris entre 8 et 15 mm. En étudiant des mélanges auto-réducteurs d'hématite pure et de charbon dévolatilisé, Nascimento *et al.* (1999) ont montré que le transfert de chaleur commençait à supplanter la réaction de Boudouard d'un point de vue cinétique lorsque le diamètre des pellets dépassait 15,3 mm.

2.5.3 Conclusions

Le modèle décrit dans les paragraphes qui précèdent montre que les deux principaux facteurs qui influencent le transfert de la chaleur vers le cœur des pellets auto-réducteurs sont la conduction et la consommation d'énergie par les réactions. La conduction thermique est essentiellement conditionnée par la porosité, qui évolue défavorablement au cours des réactions, et par les changements de phase, notamment avec l'apparition de fer métallique, largement plus conducteur que ses oxydes. Les cinétiques des réactions de réduction directe influent sur le transfert de chaleur par leur caractère fortement endothermique. En présence d'agents réducteurs réactifs et d'oxydes de fer très réductibles, leur effet sur le transfert de chaleur peut prendre l'ascendant sur la conduction.

Indépendamment de son utilité théorique, un modèle tel que celui analysé dans ce chapitre est difficile à appliquer dans le cadre d'une étude expérimentale, basée sur des réactifs peu communs (fraction ferreuse des RFB et *chars* de pyrolyse de ROB). La plupart des chercheurs ayant travaillé sur la réduction de pellets auto-réducteurs se sont d'ailleurs contentés de modèles plus simples, s'affranchissant du transfert de chaleur en assumant un système isothermique et en substituant l'ensemble des réactions chimiques décrites dans ce chapitre par une réaction pseudohomogène de premier ordre. Un modèle de ce type est proposé au chapitre 4.

"Une situation expérimentale (...) crée un milieu artificiel. Son objectif n'est d'ailleurs pas de créer ou de recréer des conditions naturelles ou des situations miniatures. La démarche de l'expérimentateur est analytique et il s'efforce de créer des situations les plus révélatrices possibles de l'influence de la variable qu'il étudie."

Fraisse, 1970

"C'est par l'expérience que la science et l'art font leur progrès chez les hommes."

Aristote

Étude expérimentale

Chapitre 3

Caractérisation des réactifs

L'objectif de l'étude expérimentale est d'évaluer la réductibilité des (oxy-hydr)oxydes de fer contenus dans la fraction ferreuse des RFB et la réactivité de *chars* obtenus par pyrolyse des ROB, afin d'apprécier leur aptitude à réagir sous forme de pellets auto-réducteurs pour produire des éponges de fer réduit (DRI). Un travail préalable de caractérisation a été réalisé afin de déterminer leurs principales propriétés physico-chimiques.

3.1 (Oxy-hydr)oxydes de fer

La fraction ferreuse des RFB a fait l'objet d'analyses chimiques, cristallographique (diffraction des rayons X), thermogravimétrique et texturale (adsorption-désorption de l'azote, porosimétrie au mercure, microscopie optique et électronique) afin de mettre en avant quelques premiers éléments de réponse sur leur aptitude à se réduire rapidement. Ce travail a été mené en parallèle sur un minerai de fer naturel, utilisé comme référence lors des essais de réduction directe.

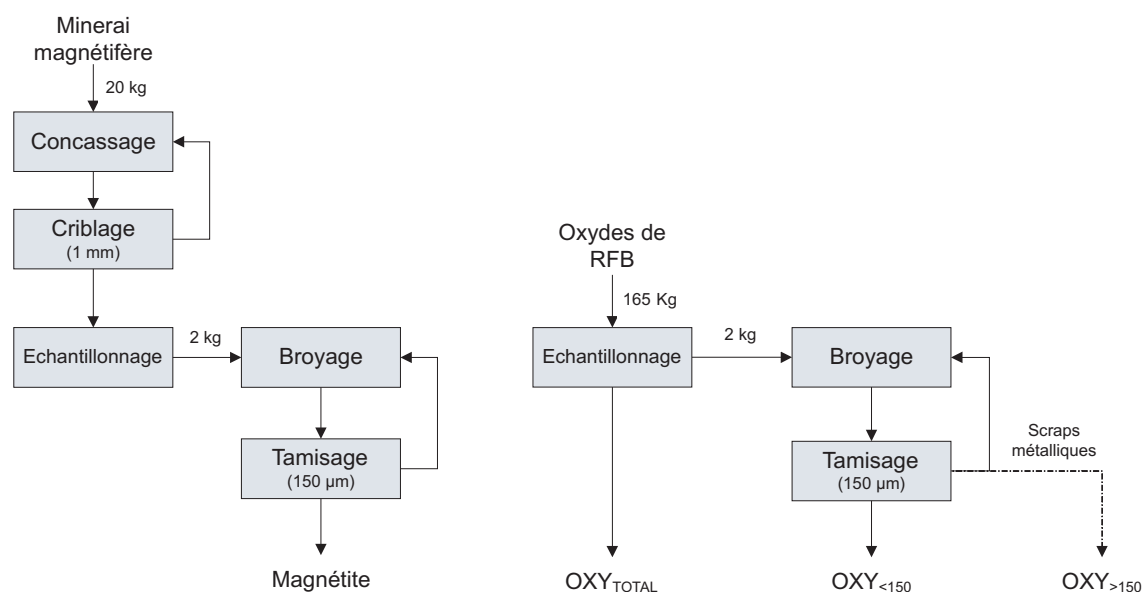
3.1.1 Origine et prélèvement des échantillons

Minerai de référence

Un échantillon de 20 kg de minerai de fer magnétifère a été fourni par la *Compañía Siderúrgica Huachipato SA* (Concepción, Chili). Ce minerai provient de la mine de *El Romeral* (IV^{ime} Région, Coquimbo), située sur la *Frangé Ferrifère*

*Chilienne*¹, où se trouve la plupart des gisements de fer chiliens.

La granulométrie de départ de l'échantillon est de 0-30 mm. Il a été préparé selon le protocole illustré à la figure 3.1.a. Après un concassage à 1 mm dans un concasseur à mâchoires, il a été séché puis broyé plus finement dans un broyeur à anneaux. Un tamisage régulier à 150 μm a permis d'éviter tout surbroyage. La poudre de minerai ainsi obtenue est appelée *magnétite* dans la suite du travail².



a) Minerai magnétifère de référence

b) Fraction ferreuse des RFB

FIGURE 3.1 – Préparation des échantillons d'(oxy-hydr)oxydes de fer

1. *Franja Ferrífera Chilena* ou *Franja Ferrífera de la Cordillera de la Costa* : frange longitudinale de dépôts de fer qui s'étend sur 600 km entre les latitudes 26° et 32° S. Elle coïncide avec la position d'une bande d'intrusions de l'Albien (environ 110 à 100 millions d'années ; Crétacé Inférieur élevé) et la partie Nord de la Faille d'Atacama.

2. Compte tenu de la faible réductibilité de la magnétite, l'emploi du minerai magnétifère peut s'avérer intéressant pour juger la réactivité des agents réducteurs. Pour comparer la réductibilité des (oxy-hydr)oxydes de fer des RFB, le choix du minerai de référence aurait pu par contre se porter sur une limonite, oxy-hydroxydes de fer de type $m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Le minerai magnétifère a cependant été conservé pour ne pas multiplier le nombre d'essais.

Fraction ferreuse des RFB

L'échantillon de fraction ferreuse de RFB ayant servi pour l'étude a été constitué par simulation du procédé de traitement des RFB proposé au paragraphe 1.4.2. Pour ce faire, 650 kg de RFB issus du procédé TPB-COMET ont été traités sur un pilote semi-industriel mis en œuvre pour l'occasion. Cet essai a permis de produire 165 kg de concentré ferreux, soit 25,4% de la charge de départ. Cet échantillon, nommé OXY_{total} , a ensuite été retravaillé en laboratoire (*cf.* figure 3.1.b).

Un échantillon de 2 kg a été prélevé et séché avant de subir plusieurs étapes de broyage dans un broyeur à anneaux, suivies d'un tamisage à 150 μm et ce, jusqu'à ce que le refus du tamis ne soit plus constitué que de petits *scraps* métalliques dépourvus de phases oxydées (échantillon $OXY_{>150}$). Ces petits scraps représentent 7,2 % de l'échantillon de départ. Il s'agit principalement de fragments d'acier, bien que l'on puisse distinguer quelques fils de cuivre et des scraps d'acier inoxydable. Le passant du tamis est appelé $OXY_{<150}$ par la suite.

Au final, les échantillons $OXY_{<150}$ et OXY_{total} ont servi pour l'étude expérimentale. Ils ont été conservés dans un dessiccateur afin de limiter leur oxydation et leur hydratation. Le choix de travailler sur ces deux échantillons permet d'une part, d'étudier la réduction des seuls (oxy-hydr)oxydes de fer et de les comparer avec ceux de la magnétite pour des spectres granulométriques similaires ($<150 \mu\text{m}$); d'autre part, il permet d'évaluer l'influence que pourrait avoir la phase métallique sur l'auto-réduction des pellets.

3.1.2 Caractéristiques générales

Échantillon de magnétite

L'échantillon de magnétite est une poudre noire à l'éclat légèrement métallique. Sa masse volumique apparente est élevée (2,09 g/cm^3). La figure 3.2 illustre sa courbe granulométrique, établie à l'aide d'un granulomètre laser *Malven Instrument Mastersizer 2000*, couplé à un disperseur *Hydo S*. De l'éthanol a été utilisé comme agent dispersant.

Cette courbe peut être modélisée selon la relation empirique de Gaudin et

Schumann³ :

$$P = 80 \left(\frac{d}{d_{80}} \right)^\alpha \quad (3.1)$$

dans laquelle P (%) est la proportion cumulée de *passant* à la maille de dimension d (μm), d_{80} (μm) est la dimension à laquelle passent 80% (en masse) des particules et α (-) est le *module de distribution* rendant compte de l'étalement dimensionnel de la matière. Il peut être estimé à partir de la pente de la droite obtenue en traçant la courbe granulométrique dans un graphique bi-logarithmique. Les paramètres obtenus sont donnés au tableau 3.1. De la valeur de $\alpha = 0,99$, on peut déduire que les particules de magnétite sont relativement bien classées.

TABLE 3.1 – Caractéristiques générales des (oxy-hydr)oxydes de fer étudiés

	Masse vol. apparente g/cm ³	d ₂₀ μm	d ₈₀ μm	α (-)
Magnétite	2,09	14,2	94,8	0,99
OXY _{<150}	1,17	5,6	79,6	1,04
OXY _{total}	1,19	400	2200	-

Échantillon OXY_{<150}

L'échantillon OXY_{<150} se présente sous la forme d'un produit pulvérulent de couleur ocre. Sa masse volumique apparente (1,17 g/cm³) est plus faible que celle de la magnétite. Sa granulométrie est moins serrée ($\alpha = 1,04$). Le décalage vers la gauche de sa courbe granulométrique montre que son broyage a généré une quantité de fines particules plus importante.

Échantillon OXY_{total}

L'échantillon OXY_{total} est logiquement constitué de particules plus grenues. Parmi celles-ci, on distingue des scraps d'acier fortement oxydés. La couleur globale de l'échantillon est brun-rouge, plus foncée que l'échantillon OXY_{<150}. Sa masse volumique apparente est de 1,19 g/cm³. Elle s'élève à 1,41 g/cm³ après tassement par vibration (2 minutes à 50 Hz, amplitude de 1 mm).

3. Cités *in* Ek et Masson, 1973.

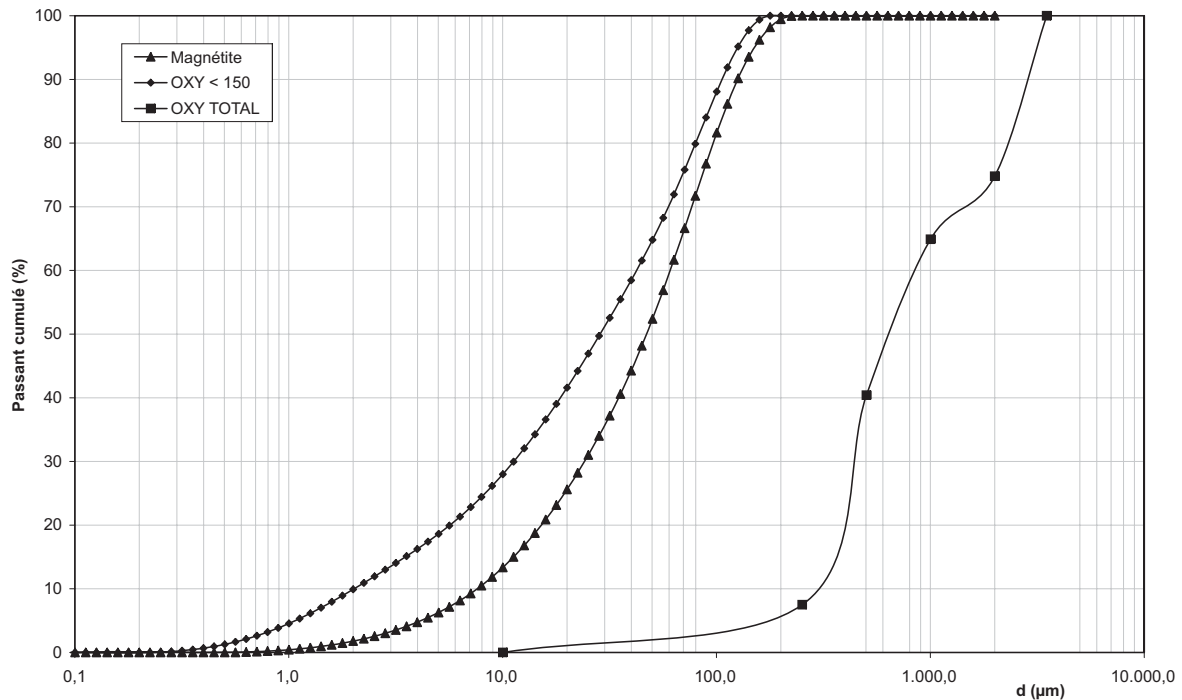


FIGURE 3.2 – Courbes granulométriques des (oxy-hydr)oxydes de fer étudiés

La courbe granulométrique de l'échantillon OXY_{total} a été réalisée par tamisage à sec (*cf.* figure 3.2). Elle montre un produit présentant deux populations de particules de tailles respectivement comprises dans des intervalles de 100 à 1000 μm , et de 2000 à 3000 μm . La présence de particules de taille supérieure à 2 mm s'explique par un phénomène d'agglomération, dû à l'oxydation de l'échantillon durant son stockage. Notons que la dimension longitudinale de certaines particules passant au tamis de 2 mm peut atteindre une dizaine de millimètres (câbles, scraps, *etc.*).

3.1.3 Analyses chimiques

Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires de l'échantillon de magnétite ont été fournies par la *Compañía Siderúrgica Huachipato SA*. Celles des autres échantillons ont été obtenues selon le protocole analytique établi pour les RFB (*cf.* annexe 4). Les résultats sont donnés au tableau 3.2.

À partir de ces données, les qualités sidérurgiques de la fraction ferreuse des

TABLE 3.2 – Analyses chimiques des (oxy-hydr)oxydes de fer étudiés

	Fe _{tot.}	Fe _{met.}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Magnétite	62,38	0,00	7,13	1,42	1,32	1,91	-	0,14	0,12
OXY _{<150}	47,10	2,64	9,31	1,40	5,32	1,04	0,42	0,72	0,20
OXY _{>150}	91,33	91,33	-	-	-	-	-	-	-
OXY _{total}	50,28	9,03	8,64	1,30	4,94	0,97	0,39	0,66	0,19

	S	P	Mn	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr	Sn
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Magnétite	0,02	0,05	-	0,01	0,008	0,03	-	-	-
OXY _{<150}	0,46	0,12	0,59	1,60	0,77	0,20	0,17	0,15	0,12
OXY _{>150}	-	-	0,54	0,37	0,21	0,66	0,17	0,16	-
OXY _{total}	0,43	0,11	0,58	1,51	0,73	0,23	0,17	0,15	0,11

RFB ont été comparées à celles souhaitées pour les minerais de fer typiquement utilisés en sidérurgie (Coheur, 1997).

1. Avec une **teneur en fer** de 50,3%, la fraction ferreuse des RFB peut être assimilée à un *minerai pauvre*. En effet, les minerais utilisés en sidérurgie titrent généralement entre 60% et 66% de fer. La fraction ferreuse des RFB est néanmoins plus riche que les minettes⁴, longtemps exploitées et dont la teneur en fer ne dépassait pas 35%.

Une particularité de la fraction ferreuse des RFB par rapport aux minerais naturels est la présence de fer sous forme métallique. Sa teneur est de 2,6% dans l'échantillon OXY_{<150}⁵. Il s'agit de particules métalliques finement

4. Minerai de fer constitué principalement d'oolithes de limonite (Foucault et Raoult, 2000).

Un exemple très connu est la minette de Lorraine, dont l'exploitation a cessé en 1997.

5. La teneur en fer métallique de l'échantillon OXY_{<150} a été déterminée selon la norme ISO 5416, décrite à l'annexe 3. La valeur obtenue doit être considérée avec beaucoup de réserve. D'une part, parce qu'elle est inférieure au domaine d'application de la méthode (15% < [Fe°] < 85%). D'autre part, parce que les matières organiques présentes dans l'échantillon réagissent avec la solution de brome/méthanol et occasionnent des problèmes de filtration après dissolution.

disséminées ayant pour origine l'oxydation incomplète des particules plus grossières. Avant même d'être réduit, le *minerais* possède donc déjà un taux de réduction R de 5,6%.

Le fer contenu dans les scraps de l'échantillon $OXY_{>150}$ est entièrement métallisé, ce qui élève la teneur en fer métallique de la fraction ferreuse des RFB (échantillon OXY_{total}) à 9,0%, soit un taux de réduction initial de 18,0%.

2. La **teneur en gangue** de la fraction ferreuse des RFB est assez élevée. On peut l'évaluer à 21,3%, contre 12,2% pour le minerai magnétifère de référence. Elle est comprise entre 5 et 10% dans la plupart des minerais de fer.

La gangue est évidemment pénalisante car elle entraîne des coûts énergétiques liés à la manutention et au chauffage de matières stériles, ainsi qu'à des pertes de productivité des fours.

Par ailleurs, les principaux éléments constituant la gangue (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO) sont susceptibles de former des combinaisons binaires ou ternaires dont les températures de fusion peuvent descendre en dessous de $1200^\circ C$: ferrites de chaux (dont les eutectiques avec la wüstite peuvent atteindre $1150^\circ C$), fayalite et olivine, silicates de chaux (rendus fusibles par MgO et Al_2O_3), *etc.* En réduction directe de pellets auto-réducteurs, leur présence limite la température pouvant être appliquée et ce, au détriment de la cinétique des réactions.

3. Avec un **indice de basicité**⁶ de 0,57, la fraction ferreuse des RFB a un caractère moins acide que la plupart des minerais classiques pour lesquels cet indice varie généralement entre 0,005 et 0,2. Seuls quelques minerais carbonatés (*i.e.* les minettes calcaireuses) ont un indice de basicité supérieur à l'unité.

Indépendamment des remarques faites sur la fusibilité de la gangue, F. Ajerssch (1987) a montré le bénéfice apporté par le CaO sur la réaction de Boudouard lors de la réduction directe de pellets auto-réducteurs. Encore faut-il que le CaO soit accessible aux réactions (chaux libre, carbonate) et non pas lié à une matrice minérale (ciment, céramique, verre, *etc.*).

6. Indice de basicité : rapport massique $\frac{CaO}{SiO_2}$.

Lors de la fusion des DRI produits, l'indice de basicité doit être corrigé par des apports de CaO, sous forme de chaux ou de carbonate, pour la formation d'un laitier ou d'une scorie.

4. Enfin, tous les **autres éléments** amènent leurs particularités. Si certaines sont intéressantes, voire nécessaires pour les outils sidérurgiques et/ou pour les réactions métallurgiques, d'autres peuvent être nuisibles pour les fours et/ou pour les produits obtenus (DRI, fonte, acier) :

- Le MgO et l'Al₂O₃ diminuent la température de fusion des éléments de gangue, mais sont recherchés pour la bonne fluidité du laitier ou de la scorie obtenu après fusion. La fraction ferreuse des RFB contient environ 1% de MgO, soit deux fois moins que la magnétite. Cette valeur est néanmoins supérieure à celles observées dans la plupart des minerais. La teneur en alumine est dans la moyenne de celle des minerais.
- Le TiO₂ est rarement apprécié en sidérurgie. Il se réduit partiellement, mais rend également le laitier visqueux. On en trouve rarement plus de 0,2% dans les minerais contre 0,4% dans l'échantillon OXY_{total}.
- Les composés alcalins (Na₂O et K₂O) se réduisent et se volatilisent à faibles températures, respectivement 883 et 759 ° C. Ils sont donc nuisibles pour les haut-fourneaux dans lesquels ils s'accumulent et affectent les réfractaires. Leurs teneurs dans la fraction ferreuse des RFB sont élevées (*i.e.* [Na₂O]=0,66%).

Dans les fours permettant de pratiquer la réduction directe de pellets auto-réducteurs (*cf.* chapitre 6), le sodium et le potassium sont volatilisés et récupérés dans les poussières.

- Le soufre ne pose pas de problème lors de l'étape de réduction. Par contre, lors de la fusion, le soufre élémentaire se concentre dans la phase métallique. Des fortes teneurs compliquent le post-traitement de désulfuration (coûteux en réactifs de type Na₂CO₃, CaO, Ca₂C, *etc.*), et pénalisent l'exploitation (pertes de fonte, de température et de temps).

Il n'est pas surprenant de trouver 0,46% de soufre dans l'échantillon OXY_{<150}, la rouille étant généralement chargée de cet élément (*i.e.* les *rouilles vertes*, *cf.* annexe 2). Les minerais en contiennent rarement plus de 0,03%.

- À l’instar du soufre, le phosphore se réduit et doit être éliminé lors de l’affinage de la fonte obtenue après fusion.

Avec une teneur en phosphore de 0,11%, la fraction ferreuse des RFB se trouve toujours dans la gamme des minerais conduisant à des fontes dites *hématite* ($[P] < 0,25\%$), par opposition aux minerais à forte teneur en phosphore qui conduisent à des fontes dites *phosphoreuses* ($[P] > 1,5\%$), nécessitant un double traitement au convertisseur.⁷.

- Le manganèse est plutôt recherché parce qu’il fixe le soufre résiduel dans l’acier. Avec près de 0,6%, les échantillons $OXY_{<150}$ et OXY_{total} ont des teneurs en manganèse supérieures à celles des minerais de fer classiques.

- Les teneurs en zinc et en plomb de la fraction ferreuse des RFB sont beaucoup plus élevées que celles des minerais. Ces métaux sont d’ailleurs très peu tolérés dans les minerais destinés aux haut-fourneaux (max. 0,01%). En effet, tout comme les métaux alcalins, le zinc s’y accumule par volatilisation dans les zones chaudes, suivie d’une recondensation dans les zones supérieures, affectant au passage les réfractaires. Le plomb endommage quant à lui les réfractaires du creuset.

L’importante concentration de zinc (1,6%) observée dans l’échantillon $OXY_{<150}$ n’est pas surprenante. Elle provient très certainement de l’oxydation des aciers galvanisés. Par contre, l’origine du plomb (0,77%) est plus difficile à cerner⁸ : traitement anti-corrosion, peintures, alliages ?

- Enfin, le cuivre, le chrome et le nickel se retrouvent concentrés dans la fonte, puis dans l’acier sans réelles possibilités d’élimination. Comme pour l’ensemble des métaux non-ferreux, leurs teneurs dans la fraction ferreuse des RFB sont largement supérieures à celles observées dans les minerais, et également aux valeurs préconisées dans les cahiers des charges des sidé-

7. On notera que les minerais conduisant à des fontes dont la teneur en phosphore comprise entre 0,25% et 1,5% sont qualifiés de *bâtards* car la première scorie produite au convertisseur ne peut pas être valorisée comme engrais.

8. En étudiant les résidus fins issus du broyage de VHU représentatifs du parc automobile américain, A. Gesing (2006) a relevé le phénomène d’adsorption des sulfates de plomb issus des batteries sur les surfaces spécifiques importantes développées par les (oxy-hydr)oxydes de fer. Cette hypothèse est moins pertinente dans le cas présent, étant donné l’obligation européenne de retrait des batteries des VHU avant leur broyage.

urgistes qui en tolèrent rarement plus de 0,1% dans les minerais⁹. Leur présence pourrait donc compromettre la valorisation des DRI produits, si ce n'est au prix d'une importante dilution.

Matières grasses

En sidérurgie, la teneur en *matières grasses*¹⁰ est une donnée intéressante lorsqu'il s'agit de caractériser des co-produits ferreux. En effet, les chaînes d'agglomération, principal valorisateur de co-produits sidérurgiques, n'en tolèrent pas plus de 0,5%. Elles provoquent des risques d'inflammation au niveau des filtres.

Les matières grasses ont été déterminées sur l'échantillon OXY_{total} par extraction par solvant sur un appareil *Gerhardt Soxtherm 414*. Les 0,68% obtenus sont un élément de plus qui compromet la valorisation de la fraction ferreuse des RFB dans la filière sidérurgique classique (agglomération/haut-fourneau/convertisseur).

Par contre, en réduction directe dans un mélange auto-réducteur, les matières grasses sont pyrolysées et transformées en gaz. Elles ne présentent donc pas de problème et peuvent même participer aux réactions de réduction.

Analyses sur lixiviât

Un essai de lixiviation à pH neutre a été réalisé selon la norme EN12457-4 sur l'échantillon OXY_{total} (rapport massique liquide sur solide L/S = 10). Les analyses chimiques en métaux, chlorures et sulfates déterminées sur le lixiviât et les pourcentages d'extraction sont donnés au tableau 3.3.

On constate que les métaux non-ferreux présents dans la fraction ferreuse des RFB sont très peu solubles. Les concentrations observées sont d'ailleurs largement inférieures à celles définies comme valeurs limites pour la classification des déchets non-dangereux par la Directive Européenne 2003/33/CE¹¹.

9. Cette valeur dépend évidemment de la qualité de l'acier visé.

10. En sidérurgie, les matières grasses sont les matières extraites dans un *soxhlet* par solvant composé d'un mélange de méthanol et d'éther de pétrole.

11. Directive 2003/33/CE du Parlement Européen et du Conseil établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE; Journal Officiel de l'Union Européenne L11; Janvier 2003; pages 27-49.

TABLE 3.3 – Lixiviation à pH neutre de l'échantillon OXY_{total} (rapport L/S = 10 ; pH final = 8,3)

Analyses	sur lixiviat $\mu\text{g/l}$	sur MS ^a mg/kg	Directive 2003/33 mg/kg	Extraction %
Zn	27	0,27	50	0,002
Pb	< 1	< 0,01	10	<0,001
Cu	34	0,34	50	0,015
Ni	36	0,36	10	0,021
Cr	< 1	< 0,01	10	< 0,001
Cd	0,1	0,001	1	-
Cl ⁻	104.400	1.044	15.000	-
SO ₄ ⁼	122.300	1.223	20.000	-

^a MS = Matières Sèches

Conclusions sur les analyses chimiques

Les analyses chimiques montrent que la fraction ferreuse des RFB peut être considérée comme un minerai pauvre en fer ([Fe]= 50,3%), ayant pour particularité de contenir du fer sous sa forme métallique. Sa gangue est moins acide que celle des minerais traditionnels ($\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}=0,57$), mais son contenu en composés alcalins, en métaux non-ferreux et en matières grasses confirme que sa valorisation dans la filière sidérurgique traditionnelle (agglomération, haut-fourneau, convertisseur) est compromise, si ce n'est moyennant une forte dilution.

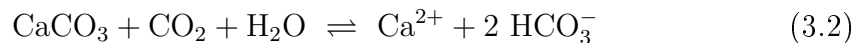
Par contre, sa réduction sous forme de pellets auto-réducteurs dans un réacteur de réduction directe (*e.g.* dans un four à sole tournante) permet de s'affranchir des problèmes liés à l'accumulation des métaux volatils (Na, K, Pb, Zn, *etc.*), ceux-ci pouvant être extraits à chaud du réacteur et être récupérés dans les poussières. La fonte obtenue par fusion des DRI ainsi produits aura cependant des applications limitées par ses teneurs en métaux non-ferreux résiduels (Cu, Ni, Cr, *etc.*).

3.1.4 Métallographie microscopique

Afin de se rendre compte de la texture générale des particules contenues dans la fraction ferreuse des RFB, quelques sections polies ont été réalisées sur différentes classes granulométriques de l'échantillon $\text{OXY}_{\text{total}}$. Elles ont ensuite été visionnées au microscope optique en lumière réfléchie (microscope métallographique).

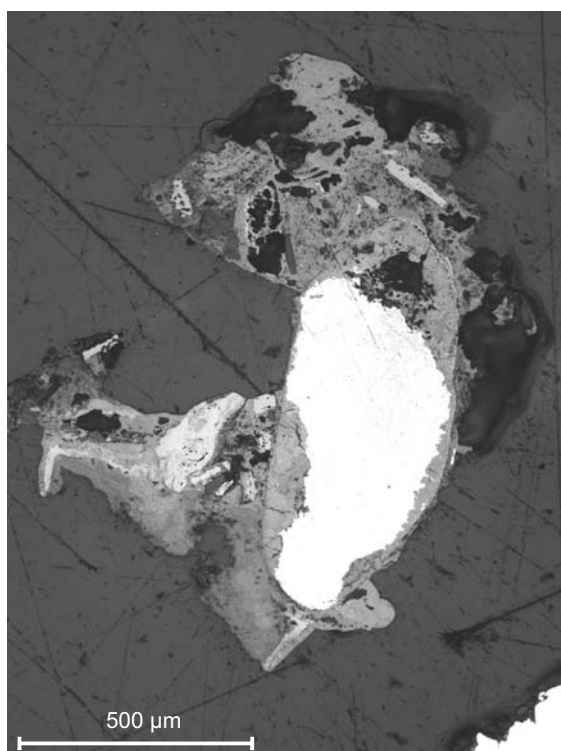
La figure 3.3.a illustre une particule ferreuse, caractéristique de bon nombre de particules rencontrées dans les fractions les plus grossières de l'échantillon (fraction 500-2000 μm). Elle est composée d'un noyau plus ou moins métallisé entourés de boursouffures d'(oxy-hydr)oxydes. Le noyau semble avoir conservé une forme rémanente de la particule d'acier de départ. Il comprend un cœur métallisé, pénétré à partir de sa surface par une frange dont la structure et le haut pouvoir réflecteur laisse à supposer qu'il s'agit d'oxydes et non d'(oxy-)hydroxydes de fer. Dans certains cas (*e.g.* particules de la figure 3.3.b), le noyau est totalement oxydé. Les boursouffures d'(oxy-)hydroxydes se développent aléatoirement depuis ce noyau selon des structures (macro-)poreuses. Lors de leur formation, ces structures ont piégé dans leurs pores des particules de petites tailles, principalement siliceuses, mais également ferreuses et calcaireuses.

Certains pores sont cimentés par une phase présentant un pléochroïsme caractéristique de la calcite. Cette phase minéralogique est souvent rencontrée lors de la corrosion du fer en milieux aqueux riche en Ca^{2+} (Wiertz, 1998). On l'explique par un déplacement de l'équilibre de solubilité du CaCO_3 :

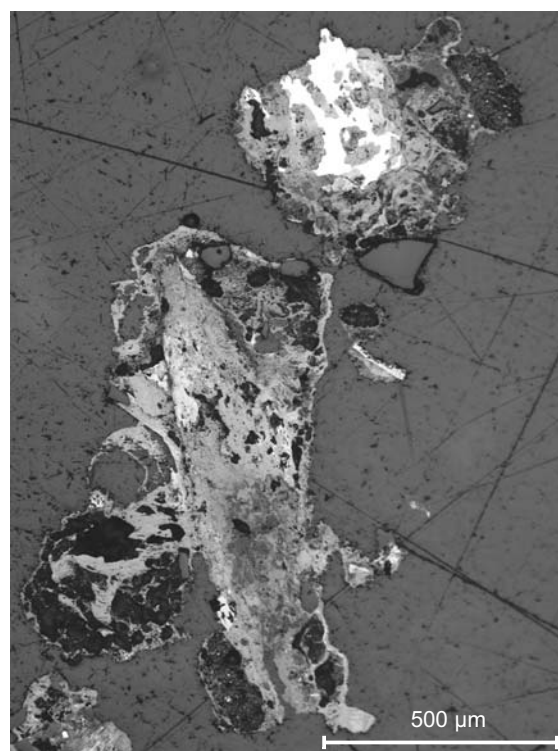


Au pH basique de la cathode formée par la corrosion, la transformation de CO_2 en CO_3^- fait évoluer cet équilibre vers la gauche, provoquant ainsi une co-précipitation de CaCO_3 avec $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

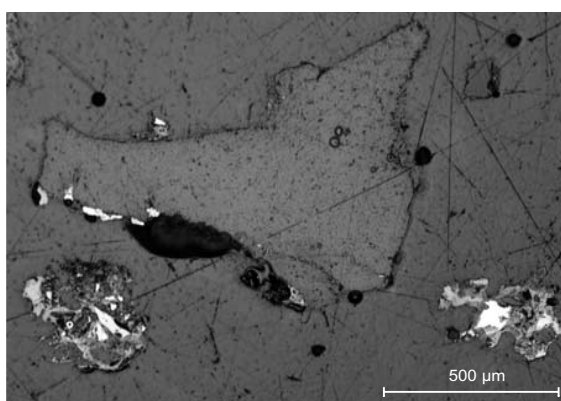
Parmi les autres occurrences observées dans les fractions grossières de l'échantillon $\text{OXY}_{\text{total}}$ (*cf.* figure 3.3.c), on observe des fragments totalement libérés de cuivre (particules filiformes à haut pouvoir réflecteur), de silice (particules sub-automorphes au relief élevé) et de plastiques (particules tendre particulièrement



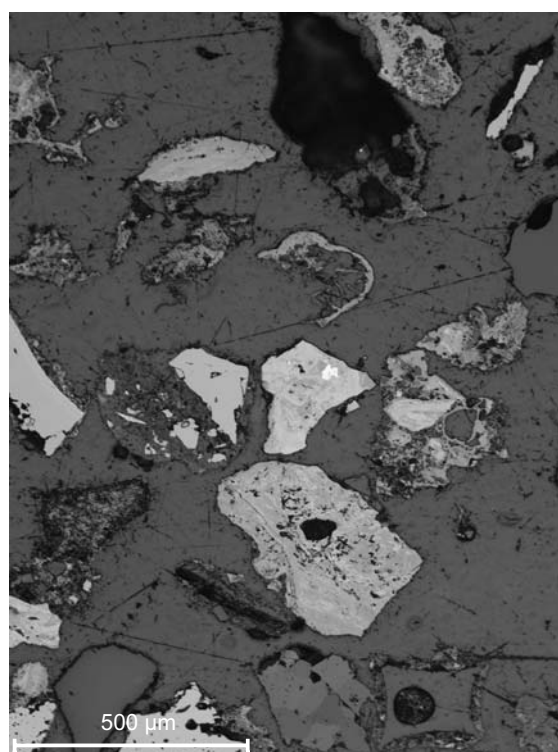
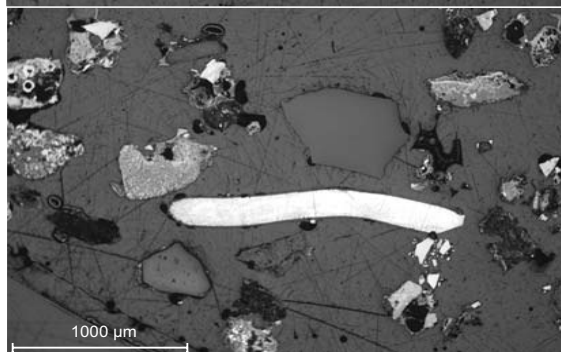
a) Fraction 500-2000 µm



b) Fraction 500-2000 µm



c) Fraction 500-2000 µm



d) Fraction 250-500 µm

FIGURE 3.3 – Observations au microscope métallurgique de la fraction ferreuse des RFB

rayées lors du polissage). Leur présence est due à un entraînement mécanique lors de la concentration des particules ferreuses. La présence de particules de plastiques s'explique également par l'emboutissage de particules métalliques – *i.e.* lors des étapes de broyage – les ayant rendues magnétiquement extractibles¹² (*cf.* figure 3.3.c, photo supérieure).

L'examen des fractions granulométriques plus petites (*cf.* fraction 250-500 μm , figure 3.3.d) montre une moindre présence de fer métallique et une augmentation de l'entraînement mécanique de particules non-ferreuses.

3.1.5 Diffraction des rayons X

Afin d'identifier les différents (oxy-hydr)oxydes de fer présents dans la fraction ferreuse des RFB, une analyse cristallographique par diffraction des rayons X a été réalisée sur l'échantillon $\text{OXY}_{<150}$ ¹³. Pour ce faire, un diffractomètre *Panalytical PW-3710*, équipé d'un tube à rayon X de fer ($\text{FeK}_\alpha = 1.9373 \text{ \AA}$) a été employé. Les principaux pics du diffractogramme ont été identifiés à l'aide du logiciel *X'Pert Graphics & Identify* de *Philips Analytical* et analysés par comparaison avec les données du *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

Au vu de l'allure générale du diffractogramme illustré à la figure 3.4, deux remarques préliminaires peuvent être faites :

- le nombre de pics identifiés témoigne de la complexité minéralogique de l'échantillon ;
- le bruit de fond élevé et la largeur des pics montrent que les phases en présence sont faiblement cristallisées.

Parmi les phases majeures, on trouve le quartz. Ce résultat est assez surprenant dans la mesure où l'échantillon ne contient que 9,3% de silice et qu'une

12. Une phase du procédé de concentration de la fraction ferreuse des RFB (*cf.* page 36) est basée sur ses propriétés magnétiques.

13. La diffraction a été réalisée sur une poudre d'(oxy-hydr)oxydes de fer obtenue par broyage manuel à 150 μm de l'échantillon $\text{OXY}_{\text{total}}$ afin de minimiser les risques de modifications cristallographiques pouvant être provoquées par le broyage mécanique.

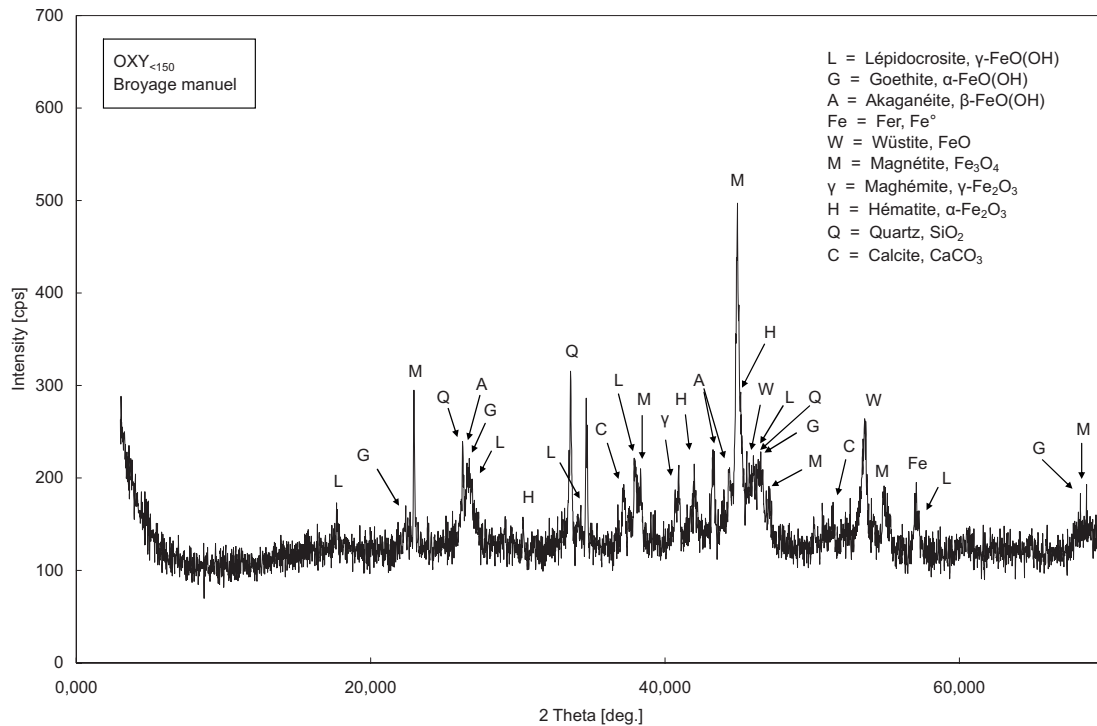


FIGURE 3.4 – Diffractogrammes RX des (oxy-hydr)oxydes de fer contenus dans la fraction ferreuse des RFB (échantillon OXY_{<150})

bonne partie de celle-ci est susceptible de se répartir dans différents composés silicatés (*e.g.* ciment, argiles, céramiques) ou dans les structures amorphes – et donc, non diffractées – du verre. L'importance du quartz sur le diffractogramme peut s'expliquer par son haut degré de cristallinité, confirmé par la finesse des pics.

Les 2,6% de fer métallique obtenus par analyse chimique sont également visibles. Les autres phases sont principalement des (oxy-hydr)oxydes de fer ayant pour origine la corrosion du fer dont les mécanismes sont rappelés en annexe 2. Le tableau 3.4 reprend leurs principales propriétés.

(Oxy-)hydroxydes de fer

La rouille blanche β -Fe(OH)₂ et les rouilles vertes, produits transitionnels de la corrosion du fer, sont certainement présentes en grande quantité dans l'échantillon. Cette supposition est confortée par la présence de fer métallique résiduel dans l'échantillon, qui confirme que le processus de corrosion n'est pas

TABLE 3.4 – Propriétés et modes de formation des principaux (oxy-hydr)oxydes de fer

(Oxy-hydr)oxyde de fer	Formule	Propriétés magnétiques	Structure	Formation
Rouille blanche	β -Fe(OH) ₂	Antiferromagnétique	2D ^a	Corrosion électro-chimique du fer
Rouilles vertes	Fe _{1-x} ²⁺ Fe _x ³⁺ (OH) ₂ .nH ₂ OCl _x	-	2D	Oxydation de la rouille blanche en milieu neutre (4 < pH < 9)
Ferrihydrite	Fe ₅ O ₇ (OH).4H ₂ O	Speromagnétique	3D ^b	Oxydation de la rouille blanche en milieu acide (pH < 4)
Lépidocrocite	γ -FeO(OH)	Antiferromagnétique	2D	Transformation topotactique des rouilles vertes
Goethite	α -FeO(OH)	Antiferromagnétique	3D	<i>i.e.</i> transformation topotactique des rouilles blanches (pH > 9)
Ferroxyhite	δ -FeO(OH)	Ferrimagnétique	SC ^c	Haute pression (fonds marins)
Akaganéite	β -FeO _{1-x} (OH) _{1+x} Cl _x	Antiferromagnétique	3D	Corrosion du fer en milieu marin
Hématite	α -Fe ₂ O ₃	Ferromagnétique	3D	Déshydratation de la goethite ; transformation topotactique de la ferrihydrite
Maghémite	γ -Fe ₂ O ₃	Ferrimagnétique	3D	Déshydratation de la lépidocrocite
Magnétite	Fe ₃ O ₄	Ferrimagnétique	3D	Déshydratation de la rouille blanche ; réduction bactérienne
Wüstite	Fe _{1-x} O	Antiferromagnétique	3D	Corrosion du fer dans l'air humide en l'absence de CO ₂

^a 2D = bidimensionnelle ; ^b 3D = tridimensionnelle ;

^c SC = sujet à controverse (Cornell et Schwertmann, 1996)

encore totalement terminé. Ces rouilles sont cependant difficiles à observer sur un diffractogramme en raison de leur faible degré de cristallinité et des distorsions cristallographiques provoquées par les anions (*i.e.* Cl^- , SO_4^{2-} , CO_2^{2-}) qui assurent la stabilité électronique de leur structure bidimensionnelle en feuillet.

La goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ et la lépidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$ sont les deux oxyhydroxydes les plus clairement visibles sur le diffractogramme. Leurs proportions respectives dépendent des conditions de corrosion. La lépidocrocite témoigne d'une oxydation du fer en milieu neutre, en présence d'ions Cl^- (Cudennec et Lecerf, 2003). La goethite, oxyhydroxyde thermodynamiquement le plus stable, se forme quelles que soient les conditions de corrosion. La transformation de la rouille blanche en goethite peut néanmoins s'effectuer via différentes phases métastables intermédiaires. Ainsi, en milieu acide, le déficit en ions OH^- provoque la formation de ferrihydrite $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ce composé de transition cristallise très faiblement. Sa diffraction provoque un bruit important, notamment pour des valeurs de 2θ comprises entre 35 et 50 ° (Cornell et Schwertmann, 1996), intervalle dans lequel le bruit observé sur le diffractogramme est élevé. Sa présence peut donc être suspectée.

Un autre composé hydroxylé probablement présent est l'*akaganéite*, de formule chimique $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$. Ce minéral lié à la corrosion du fer en milieu marin n'est pas strictement un oxyhydroxyde de fer puisqu'il contient, en insertion, des ions de Cl^- indispensables pour sa cohésion. Sa structure possède des similarités avec celle de la goethite.

Finalement, la ferroxhyhite $\delta\text{-FeO(OH)}$ est le seul oxyhydroxyde qui n'est pas susceptible d'être observé. Cette variété allotropique de la goethite se forme en effet dans des conditions de haute pression auxquelles les matières qui alimentent les *shredders* n'ont certainement pas été exposées.

Oxydes de fer

Tous les oxydes de fer sont observés sur le diffractogramme. Parmi ceux-ci, la magnétite possède les intensités de pics les plus élevées. Elle se forme notamment par réaction de la goethite et de l'hématite avec la rouille blanche (Cudennec et Lecerf, 2003).

Les pics de la magnétite sont probablement renforcés par ceux de la maghé-

mite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ce minéral de transition, issu de la déshydratation de la lépidocrocite, possède en effet la même structure cristalline cubique de type *spinelle inverse* que la magnétite, avec des paramètres de mailles très semblables ($a = 0,834$ nm pour la magnétite et $a = 0,8338$ à $0,8389$ nm pour la maghémite ; Feitknecht, 1964)¹⁴.

Bien que plus discrets, les pics de l'hématite – oxyde de fer le plus stable – sont également visibles. Elle peut découler de la déshydratation et de la réorganisation topotactique de la ferrihydrite à pH modéré (Cudennec et Lecerf, 2003). Elle s'obtient également par déshydratation thermique de la goethite.

Dans le contexte des RB, la déshydratation thermique des (oxy-hydr)oxydes de fer pourrait sembler improbable. Ces réactions se produisent en effet à des températures comprises entre 140 et 500 ° C. Ce serait compter sans les échauffements locaux dus aux chocs et à l'attrition des particules dans les broyeurs. Ces phénomènes ne sont pas anecdotiques comme en témoignent les températures atteintes par certains fragments en sortie des broyeurs¹⁵.

Les phénomènes d'attrition dans les broyeurs pourraient peut-être également expliquer la présence surprenante de wüstite Fe_{1-x}O sur le diffractogramme. En corrosion du fer, elle ne se forme en effet que dans des conditions très spécifiques (air chaud et humide en absence de CO_2). Cette hypothèse mériterait d'être approfondie.

Autres phases cristallines

Outre le quartz, on signalera la présence de calcite, déjà observée au microscope métallographique. Des traces de sidérite FeCO_3 peuvent également être suspectées sur le diffractogramme.

14. Cité *in* Cornell et Schwertmann, 1996.

15. Un autre argument démontrant les hautes températures qui peuvent être atteintes dans les broyeurs est l'observation de gouttelettes de verre dans la fraction minérale de RFB. Leur origine peut difficilement être expliquée autrement que par des phénomènes de fusion locale lors du broyage.

3.1.6 Microscopie électronique

L'échantillon OXY_{<150} a été caractérisé à l'aide d'un microscope électronique environnemental à balayage (ESEM) de type *Hitachi S-3000N*, couplé d'un analyseur d'énergie des rayons X émis de type *Noran*, permettant de déterminer de manière semi-quantitative la composition des particules sélectionnées (EDS ou EDX¹⁶).

La figure 3.5.1 présente une vue générale de l'échantillon sur laquelle on peut observer en grande quantité des particules xénomorphes dont la surface présente des aspérités. Avec une teneur en fer estimée par EDS à $\pm 31,4\%$ (*cf.* figure 3.6.a)¹⁷, il s'agit clairement de particules de rouille. Leur teneur élevée en calcium ($\pm 8,3\%$) tend à confirmer le mécanisme de précipitation de calcite précédemment mentionné (réaction 3.2). De même, la présence de zinc ($\pm 1,4\%$) montre qu'une partie de celui-ci est bien lié à la galvanisation de l'acier. Enfin, la teneur en soufre ($\pm 0,5\%$) confirme la présence d'anions SO_4^{2-} dans les espaces inter-feuillets des *rouilles vertes*.

Ces mêmes particules de rouilles ont été observées au microscope électronique après avoir été déshydratées pendant 30 minutes sous atmosphère d'azote dans un four tubulaire chauffé à 300 ° C.

Malgré une résolution du microscope de 100 Å, aucune modification texturale sensible ne peut être observée (*cf.* figure 3.6.b). Par contre, les teneurs des différents éléments analysés augmentent proportionnellement à la quantité d'eau libérée.

L'échantillon OXY_{<150} est également composé d'agglomérats hétérogènes de particules diverses (*cf.* figure 3.5.2) ayant pour origine l'agglomération de poussières générées lors des étapes de broyage et de traitement, aidée par la présence de liants organiques tels que des huiles et des goudrons.

Enfin, une dernière catégorie de particules, observées en moindre quantité dans l'échantillon OXY_{<150}, présente des formes *subautomorphes*, des surfaces lisses et des cassures franches (*e.g.* particule centrale de la figure 3.5). Leur analyse chimique permet clairement d'établir qu'il s'agit de verre (*cf.* figure 3.6.c).

16. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.

17. Les pics du carbone observés sur les spectres obtenus par EDS sont dus au support de graphite sur lequel les échantillons ont été dispersés.

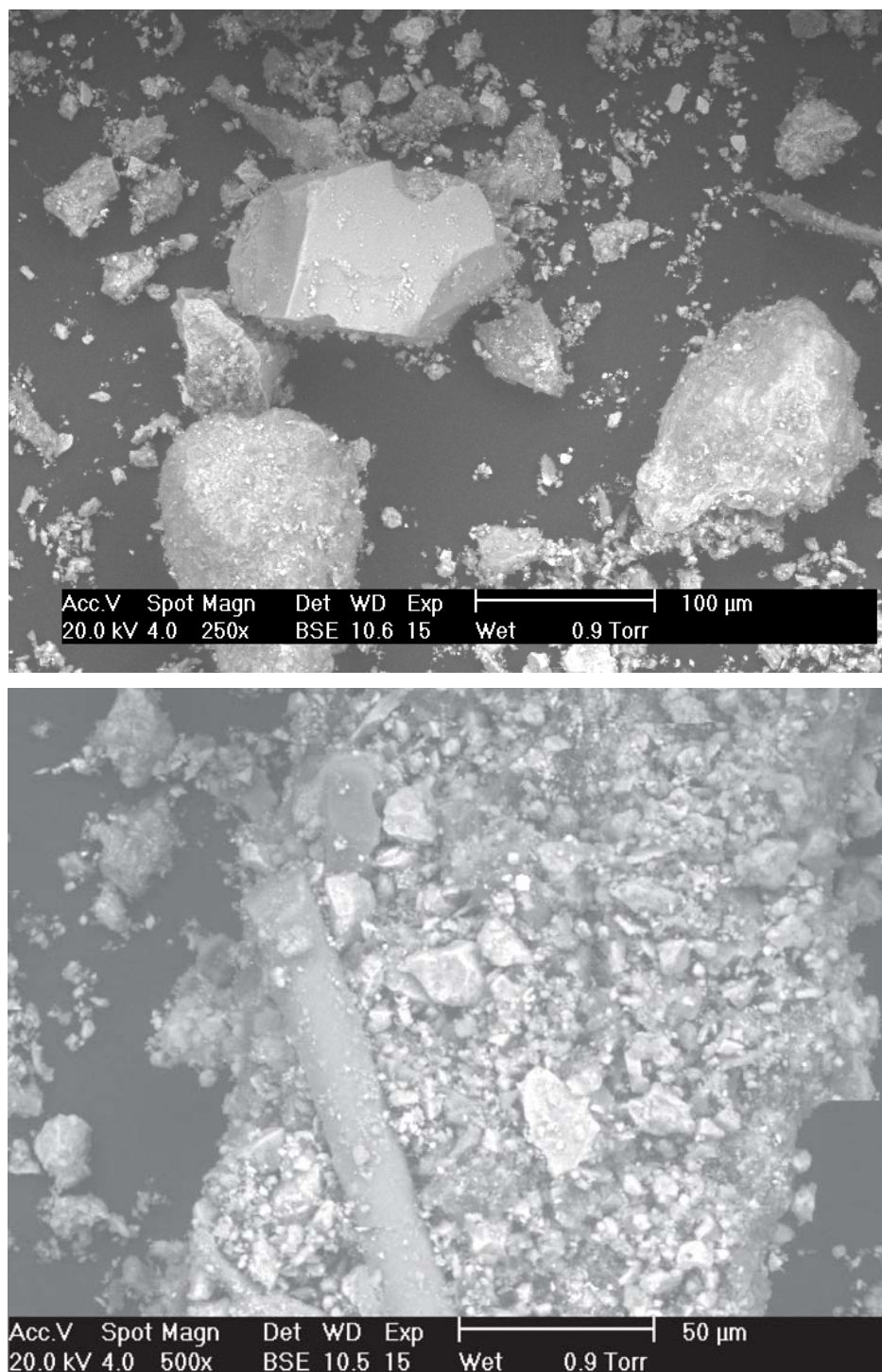


FIGURE 3.5 – Caractérisation ESEM de l'échantillon $OXY_{<150}$:

- photo 1 : vue générale de l'échantillon
- photo 2 : agrandissement d'un agglomérat de particules

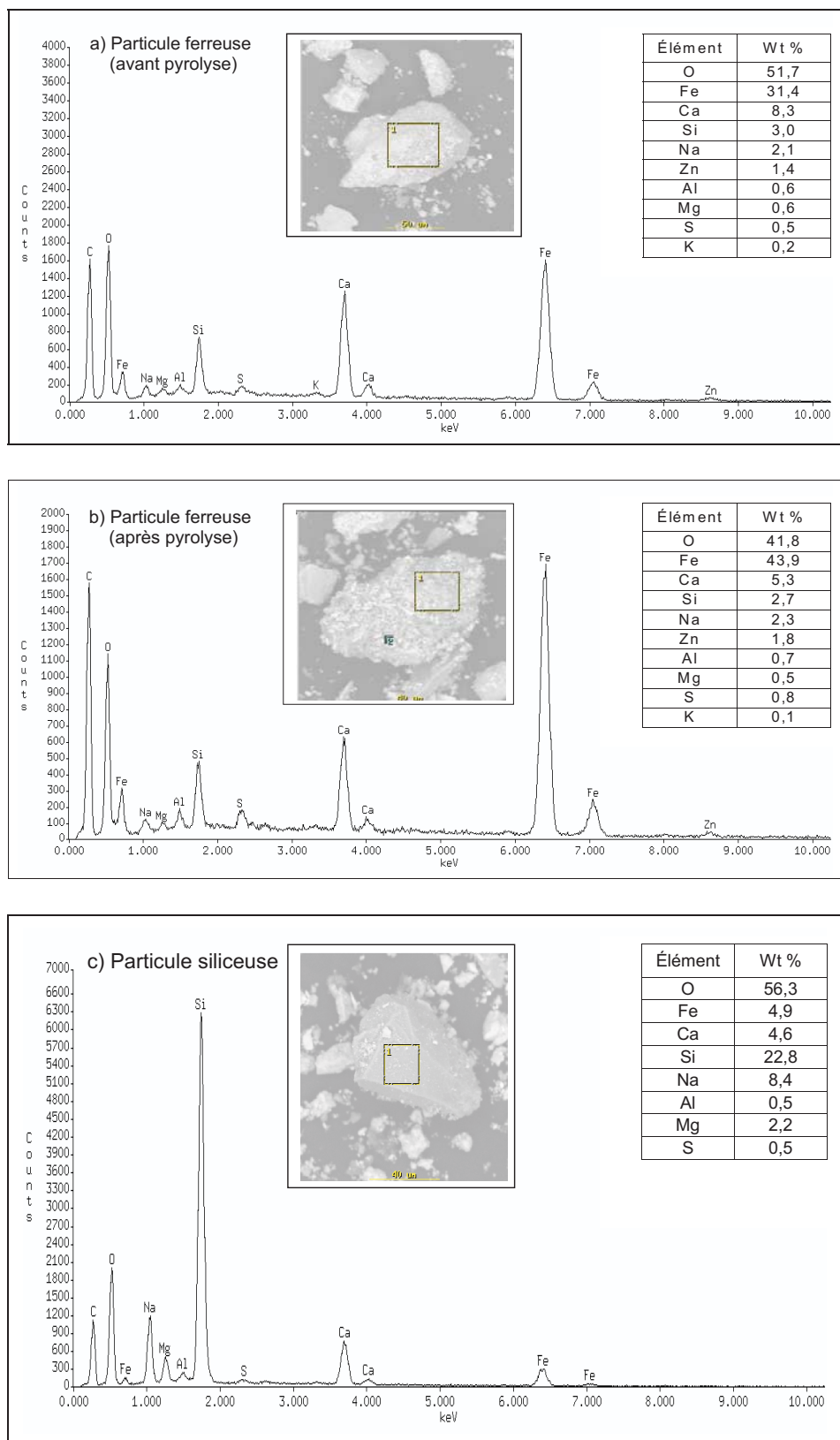


FIGURE 3.6 – Caractérisation ESEM et EDS de quelques particules de l'échantillon $OXY_{<150}$

3.1.7 Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée à l'aide d'une thermobalance de type *TGA 850 Mettler Toledo* sur l'échantillon $\text{OXY}_{<150}$. Ce dernier a subi une montée régulière en température à raison de 10°C par minute de 25 à 800°C (*cf.* figure 3.7.a), sous un flux d'azote de 10 ml/min (pyrolyse).

L'évolution de la perte de poids est illustrée par la courbe de la figure 3.7.b. Elle met en évidence l'existence de trois paliers séparant des intervalles de température dans lesquels on observe des pertes de poids significatives. Sa dérivée temporelle (*cf.* figure 3.7.c) permet de discerner différents phénomènes à l'intérieur de ces intervalles.

Intervalle 1 : 25 à 150°C

La perte de poids relative à cet intervalle est de 1,64%. Elle est due à l'évaporation de l'eau résiduelle présente dans l'échantillon malgré son séchage préalable. Ceci met en évidence le caractère hygroscopique des (oxy-hydr)oxydes de fer.

Intervalle 2 : 150 à 520°C

Cet intervalle correspond à la perte de poids la plus importante, à savoir 9,22%. L'analyse de la dérivée temporelle montre qu'elle est la conséquence de plusieurs phénomènes.

Un premier pic se distingue très clairement entre 150 et 280°C , avec un maximum d'intensité à 240°C . Il correspond à la déshydratation des (oxy-)hydroxydes de fer qui occasionne une perte de poids totale estimée à 4,5%.

Sur des limonites, Connor *et al.* (2006) ont observé que la déshydratation de la goethite se produisait entre 210 et 370°C , avec un maximum de décomposition à 300°C . Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues par d'autres auteurs : 337°C selon Swammy *et al.* (2003)¹⁸ et 385°C selon Schwertmann (1982)¹⁹. Ceux-ci ont néanmoins montré que la température de déshydratation de la goethite augmentait avec son degré de cristallinité. Il en va de même pour la déshydratation de la lépidocrocite en maghémite pour laquelle Giovanoli et Brüttsch (1974)²⁰ ont

18. Cités *in* Connor *et al.*, 2006.

19. Cité *in* Cornell et Schwertmann, 1996.

20. *Ibid.*

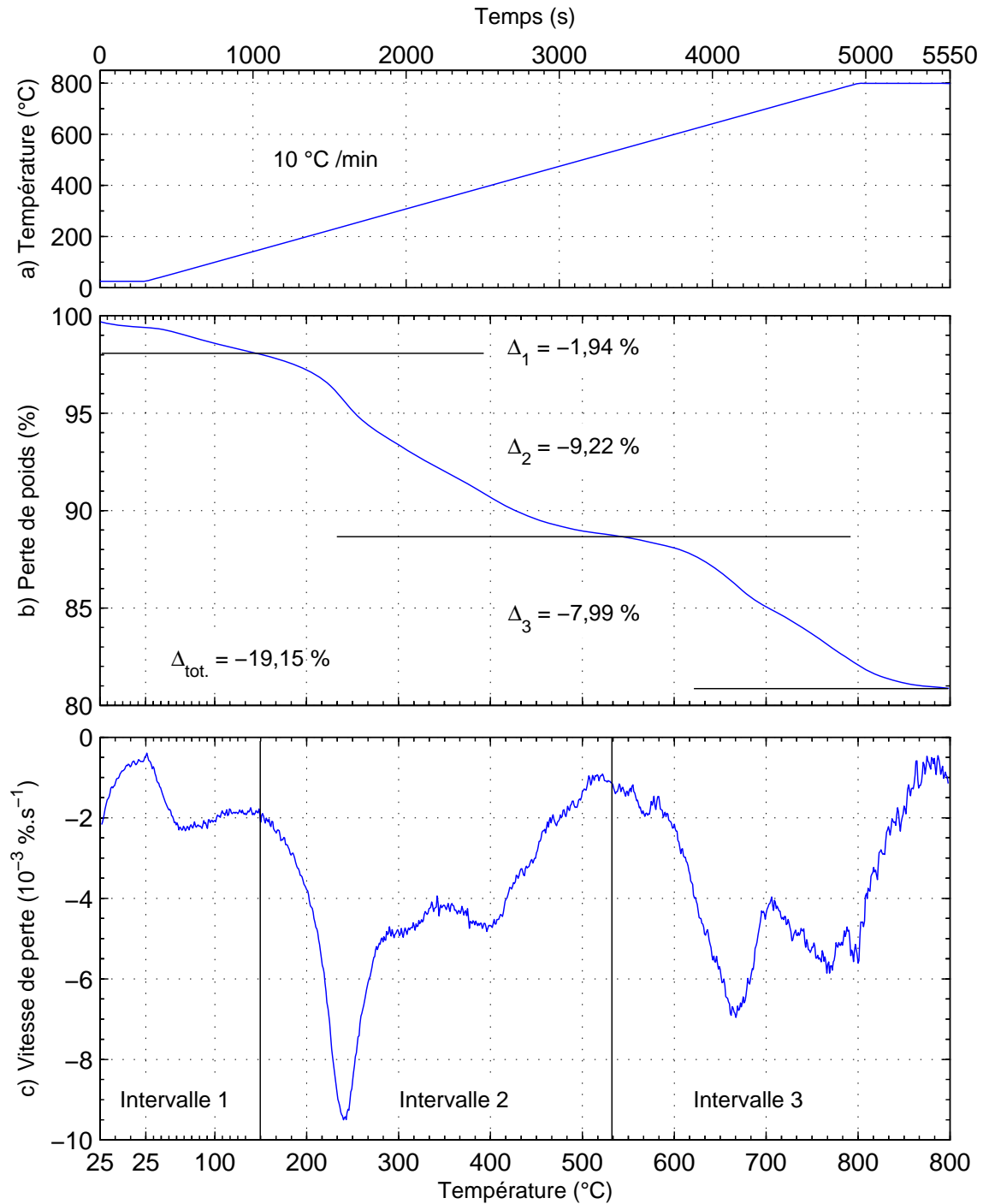


FIGURE 3.7 – Analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère d'azote de l'échantillon $\text{OXY}_{<150>}$:

- a) profil de température
- b) évolution de la perte de poids
- c) dérivée temporelle de la perte de poids

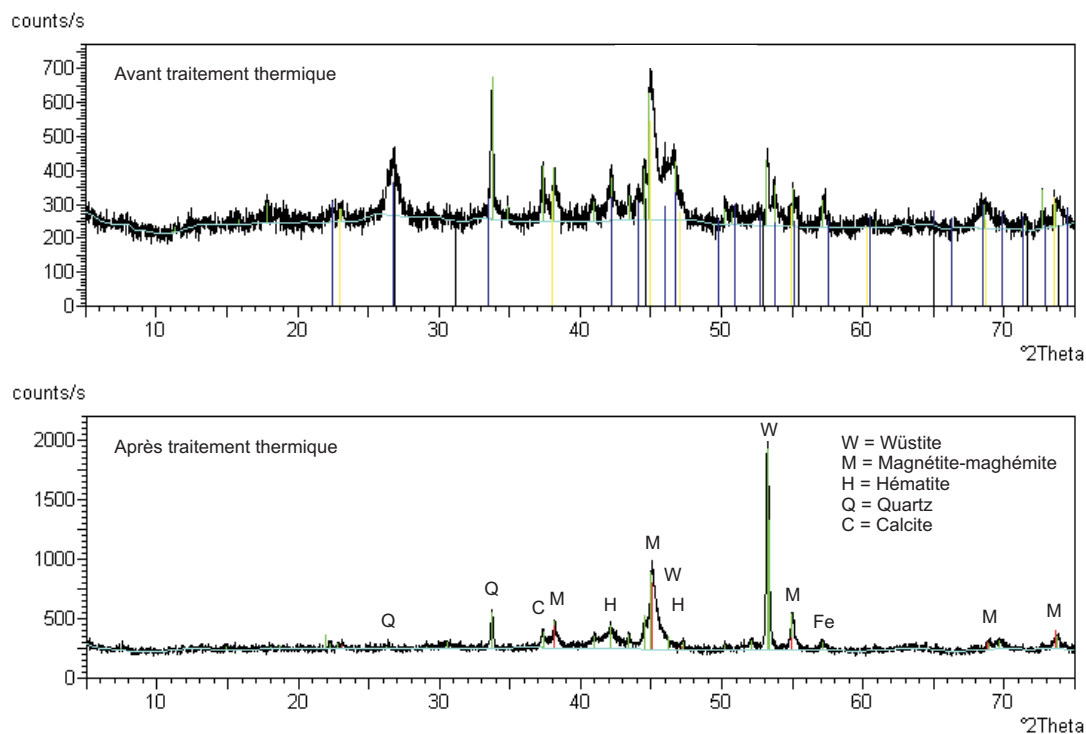


FIGURE 3.8 – Diffractogrammes RX de l'échantillon OXY avant et après traitement thermique à 300 °C sous atmosphère d'azote pendant 30 minutes

observé qu'elle se produisait entre 200 et 280 °C. Seule l'akaganéite se déshydrate à plus haute température (jusqu'à 500 °C). Les (oxy-)hydroxydes contenus dans la fraction ferreuse des RFB ont bien évidemment une faible cristallinité comme l'a montré l'analyse cristallographique par diffraction des rayons X. Cela explique les basses températures de déshydratation observées.

Théoriquement, la déshydratation de la plupart des (oxy-)hydroxydes naturels produit de l'hématite, de la maghémite et, dans certaines conditions, de la magnétite. Afin d'évaluer les proportions relatives de ces différentes phases, une caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée sur l'échantillon OXY_{<150} avant et après lui avoir fait subir un traitement thermique à 300 °C pendant 30 minutes sous une atmosphère d'azote. Les résultats sont présentés à la figure 3.8.

De manière surprenante, la wüstite apparaît comme la phase majeure, suivie

par la magnétite et la maghémite, et enfin par l'hématite. Cette présence de wüstite ne peut pas s'expliquer par des réactions de réduction des oxydes. À cette température, elles sont thermodynamiquement insignifiantes et agiraient d'abord sur l'hématite. De plus, la magnétite se réduirait directement en fer métallique, sans passer par la wüstite ($T < 560^\circ\text{C}$). La présence de wüstite ne peut donc s'expliquer que par des mécanismes liés à la déshydratation des (oxy-)hydroxydes dont l'oxydation n'est pas complète (rouilles blanches, rouilles vertes, ferrihydrite).

Entre 280 et 420°C , l'analyse thermogravimétrique ne permet pas d'observer des pertes de poids correspondant à des pics de vitesse clairement distincts. Il s'agit plutôt d'un sous-intervalle de température dans lequel se produit une série de réactions secondaires. Parmi celles-ci, on peut considérer la décomposition des matières organiques que contient encore la fraction ferreuse des RFB, selon des mécanismes réactionnels similaires à ceux de la pyrolyse des ROB.

Dans ce domaine de température, l'étude théorique du chapitre 2 a montré que les réactions de pyrolyse étaient très actives et occasionnaient environ 60% du dégazage total sous forme d'hydrocarbures, de SO_2 , de H_2O et de CO_2 (*cf.* tableau 2.1). Rausa et Pollesel (1997) ont observé un pic de vitesse aux environs de 425°C .

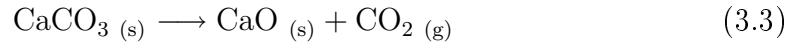
Une autre réaction s'activant dans ces gammes de température est la réduction de l'hématite en magnétite. Cette réaction est rendue possible grâce au caractère réducteur des produits issus de la décomposition thermique des matières organiques. La perte de poids qu'elle pourrait occasionner est cependant minime, à savoir 3,3% du poids total d'hématite de départ.

Intervalle 3 : 550 à 850°C

Dans cet intervalle de température, on observe une perte de poids d'environ 8,0%, provoquée par deux phénomènes distincts.

Le premier se produit entre 600 et 700°C avec un maximum d'intensité à 666°C . Il correspond très certainement à la réduction de la magnétite en wüstite par le carbone résiduel issu de la pyrolyse des matières organiques. À ces températures, cette réaction se produit partiellement selon un schéma menant au CO_2 .

On peut supposer que le deuxième pic observé à 770 ° C correspond à la décarbonatation de la calcite :



qui se produit généralement à des températures comprises entre 620 et 820 ° C selon son degré de cristallinité (Ar et Doğu, 2001). Si l'on suppose que le calcium contenu dans la fraction ferreuse des RFB est entièrement présent sous forme de calcite, la perte théorique due à sa décarbonatation serait de l'ordre de 4,6%. Elle correspond relativement bien à la perte de 4,5% observée. À ces températures, on rappellera que le CO₂ émis par la décarbonatation a évidemment une influence sur la réaction de Boudouard.

3.1.8 Porosité et distribution des pores

La théorie de la réduction directe des mélanges auto-réducteurs a montré l'importance des propriétés texturales des réactifs sur la cinétique des réactions de réduction, en particulier la porosité et la distribution de la taille des pores.

Les mésopores et les macropores constituent l'essentiel du **volume des pores**. Ils favorisent la diffusion des gaz vers les surfaces réactives. Leur quantification a été établie par porosimétrie au mercure, réalisée sur un porosimètre de type *Carlo Erba 2000* permettant de mesurer le volume d'intrusion du mercure dans les pores pour des gammes de pression comprises entre 0,01 et 200 MPa. La taille d_p des pores est liée à la pression P (N.m⁻²) de mercure par l'équation de Washburn :

$$P = \frac{-4 \gamma \cos \theta}{d_p} \quad (3.4)$$

dans laquelle $\gamma = 0,485 \text{ N.m}^{-1}$ est la tension superficielle du mercure et θ est son angle de mouillage avec les matériaux (généralement considéré comme étant égal à 140 °). La porosimétrie au mercure est donc limitée à la mesure des pores de taille supérieure à 75 Å (macropores et grands mésopores). La formule de Rootare-Prenzlow permet de déterminer la surface spécifique développée par ces pores en liant le travail dépensé par la compression à l'accroissement d'énergie de surface du mercure :

$$\gamma \cos\theta S(P) = \int PdV \quad (3.5)$$

Les micropores et les mésopores développent l'essentiel de la **surface spécifique** accessible aux molécules de gaz, et donc aux réactions. Sur les différents échantillons ferreux, la surface spécifique a été estimée selon la *méthode BET*²¹, basée sur un modèle d'adsorption multicouches des molécules d'azote à sa température d'ébullition (77 ° K). Sous sa forme linéarisée, l'*équation BET* est la suivante (Lautrette, 2004) :

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{C - 1}{v_m C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{v_m C} \quad (3.6)$$

dans laquelle V_a est le volume de vapeur d'azote adsorbée par gramme de solide sous la pression P , P_0 est la pression de vapeur saturante, v_m est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir la surface d'une couche monomoléculaire et C est la constante BET, caractéristique du système solide-gaz. Les isothermes d'adsorption-désorption ont été obtenues avec un appareil *Carlo Erba Sorptomatic 1900*. En reportant graphiquement les valeurs de $P/V_a(P - P_0)$ en fonction de P/P_0 , on peut estimer les valeurs de C et de v_m . La surface spécifique s'évalue alors grâce à la formule de Langmuir :

$$S = \sigma \frac{v_m N}{V_m} \quad (3.7)$$

dans laquelle σ est la surface occupée par une molécule d'azote (16,2 Å² à 77 ° K), V_m est son volume molaire (22.414 cm³/mol) et N est le nombre d'Avogadro (6,02 10⁻²³).

Les résultats obtenus par la méthode BET et par porosimétrie au mercure pour les différents échantillons étudiés sont respectivement donnés aux tableaux 3.5 et 3.6.

Échantillon de magnétite

Les isothermes d'adsorption-désorption obtenues pour l'échantillon de magnétite ont les caractéristiques d'un solide non poreux ayant une très faible ad-

21. Méthode BET : Méthode proposée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller.

TABLE 3.5 – Surfaces spécifiques des (oxy-hydr)oxydes de fer (estimation par la méthode BET)

	Volume adsorbé (P = P ₀) cm ³ /g	Surface spécifique m ² /g
Magnétite	6,8	< 0,1
OXY _{<150}	26,1	5,6
OXY _{<150} (pyrolysés à 300 ° C)	70,7	19,9

TABLE 3.6 – Volume d'intrusion de mercure dans les (oxy-hydr)oxydes de fer et surface estimée par la formule de Rootare-Prenzlow

	Volume d'intrusion cm ³ /g	Surface développée m ² /g
Magnétite	0,13	0,037
OXY _{<150}	0,26	0,58
OXY _{<150} (pyrolysés à 300 ° C)	0,25	0,67

sorption d'azote (< 7 cm³/g). L'estimation de la surface spécifique à partir de cette isotherme est très peu fiable car son hystérésis ne ferme pas, l'isotherme d'adsorption est décroissante par endroit et la constante de BET prend une valeur négative. Elle est en tout cas inférieure à 0,1 m²/g.

Le volume total d'intrusion de mercure dans l'échantillon est de 0,17 cm³/g. Il correspond à des cavités intergranulaires de 5 à 70 μm (*cf.* figure 3.10). La surface calculée à partir de la formule de Rootare-Prenzlow est de 0,037 m²/g. Elle semble être développée par les fines de surbroyage.

Échantillon OXY_{<150}

Les isothermes d'adsorption-désorption obtenues pour l'échantillon OXY_{<150} sont données à la figure 3.9. L'isotherme d'adsorption est de type 2 dans la classification BDDT²², caractéristique des solides mésoporeux, avec une branche d'ad-

22. Classification BDDT : classification proposée par Brunauer, Deming, Deming et Teller, Journal of the American Chemical Society, 62, 1940, p. 1723-1732 ; cités *in* Lautrette, 2004.

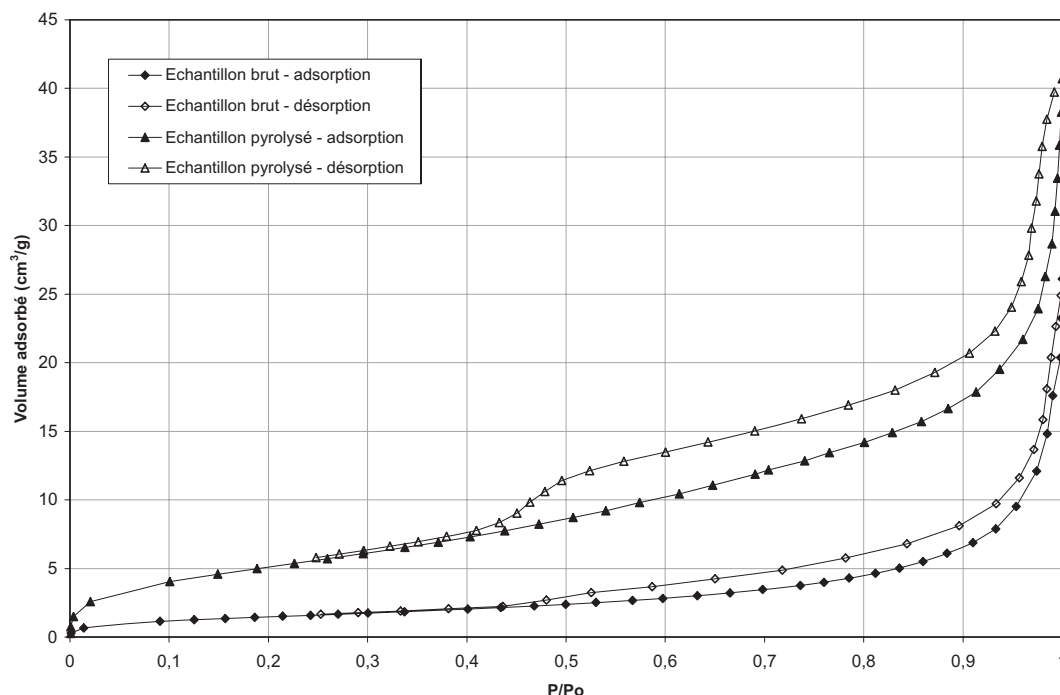


FIGURE 3.9 – Isothermes d’adsorption-désorption de l’azote à 77 ° K obtenues pour l’échantillon $\text{OXY}_{<150}$ avant et après pyrolyse à 300 ° C

sorption asymptotique laissant supposer la présence de macropores. La texture mésoporeuse de l’échantillon est confirmée par l’hystérésis définie par l’isotherme de désorption. Selon la classification de l’*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC)²³, la forme de cette hystérésis entre dans la catégorie H3, caractéristique des pores en fente (*slit-shaped pores*) et/ou des particules en feuillets (*plate-like particles*). Cette deuxième option semble plus probable, compte tenu des structures cristallines bidimensionnelles en feuillets de plusieurs (oxy-)hydroxydes de fer (*i.e.* les rouilles blanches, les rouilles vertes et la lépidocrocite).

La surface spécifique estimée par la méthode BET est de 5,6 m²/g. Elle nettement supérieure à celle de l’échantillon de magnétite, mais plus faible que celles observées dans la littérature : 20 à 300 m²/g pour les oxy-hydroxydes synthétiques (Cornell et Schwertmann, 1996).

23. Classification inspirée de celle de De Boer (1964) et décrite dans le manuel *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity* présenté par la Commission 1.6 de l’IUPAC (Gregg et Sing, 1982).

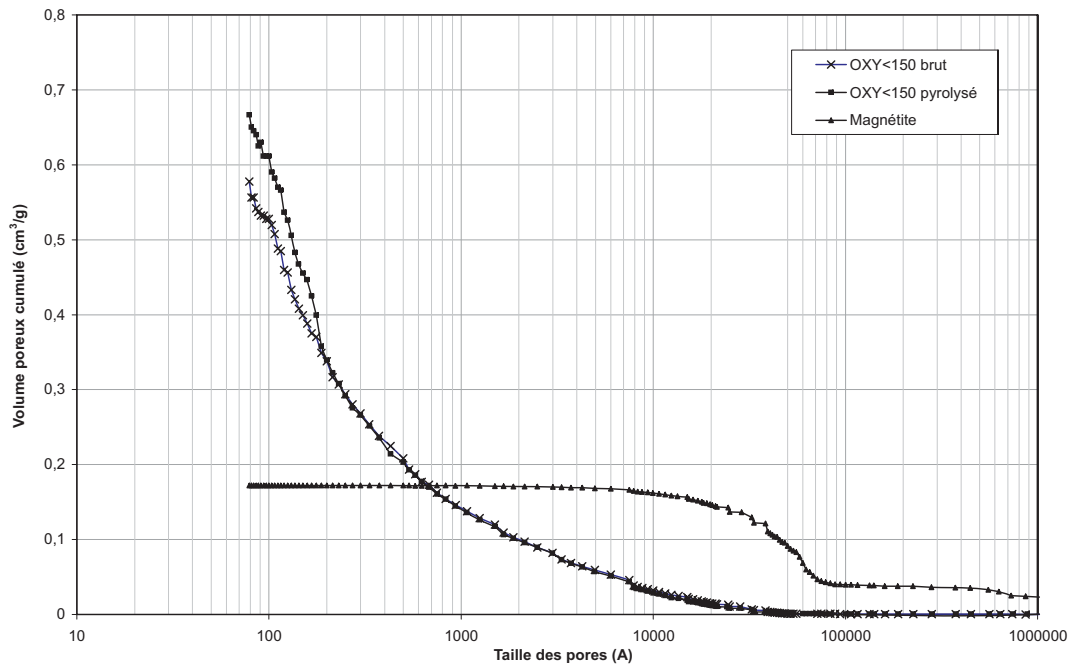


FIGURE 3.10 – Distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores déterminée par porosimétrie au mercure sur l'échantillon de magnétite et de l'échantillon $\text{OXY}_{<150}$ avant et après pyrolyse à 300°C ,

Le volume total d'intrusion de mercure dans l'échantillon $\text{OXY}_{<150}$ est de $0,26\text{ cm}^3/\text{g}$, dont $0,07\text{ cm}^3/\text{g}$ correspondent à des espaces intergranulaires compris entre 5 et $50\ \mu\text{m}$. En comparaison avec la magnétite, ce volume plus faible s'explique par une granulométrie plus dispersée des particules de l'échantillon (*cf.* courbe granulométrique de la figure 3.2). La plus grande partie du volume mesuré correspond à des pores de taille inférieure à $1\ \mu\text{m}$, ce qui confirme la présence de petits macropores et de mésopores mis en évidence par les isothermes d'adsorption-désorption d'azote. La surface estimée par porosimétrie est de $0,58\text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur est largement inférieure à celle obtenue par la méthode BET, ce qui signifie que la surface spécifique est principalement développée par des pores de taille inférieure à $75\ \text{Å}$ (petits mésopores et micropores).

Échantillon OXY_{<150} déshydraté

L'analyse thermogravimétrique a montré que la déshydratation des oxyhydroxydes se produisait à des températures comprises entre 150 et 280 ° C. Afin d'évaluer l'incidence de l'élimination de l'eau sur la texture des oxydes obtenus, des essais d'adsorption-désorption et de porosimétrie ont également été réalisés sur l'échantillon OXY_{<150} préalablement pyrolysé à 300 ° C.

L'isotherme d'adsorption reste de type 2 (*cf.* figure 3.9), avec une hystérésis de désorption plus marquée qui laisse présager une quantité de mésopores plus importante. Sa forme est similaire à celle de l'échantillon non pyrolysé. Les oxydes de fer issus de la déshydratation semblent donc avoir conservé une texture semblable à celle de leurs (oxy-)hydroxydes de départ. La surface spécifique, estimée par la méthode BET à 19,9 m²/g, est par contre largement plus élevée.

À 300 ° C, Gomez-Villaceros *et al.* (1984)²⁴ ont observé que la déshydratation de la goethite et de la lépidocrocite conduisait principalement à la formation de micropores, avec un doublement de la surface spécifique (32 à 68 m²/g). Leur coalescence en mésopores ne se produit qu'à des températures supérieures à 350 ° C. Par contre, même à faible température (<150 ° C), les produits de déshydratation de la ferrihydrite – oxy-hydroxydes microporeux – sont mésoporeux (Cornejo, 1987)²⁵.

Le volume total d'intrusion de mercure dans l'échantillon pyrolysé est de 0,25 cm³/g et sa surface estimée par la formule de Rootare-Prenzlow est de 0,67 m²/g. Ces valeurs sont très semblables à celles de l'échantillon de départ. La distribution du volume poreux confirme un accroissement du nombre de cavités mésoporeuses de taille inférieure à 200 Å (*cf.* figure 3.10). La plupart des pores qui se sont formés lors de déshydratation sont cependant inaccessibles au mercure (< 75 Å).

3.1.9 Conclusions

La fraction ferreuse des Résidus Fins de Broyage (RFB) est constituée de particules complexes d'(oxy-hydr)oxydes de fer, contaminées par des fragments minéraux siliceux et/ou calcaireux, ainsi que de matières organiques. Elle peut

24. Cités *in* Cornell et Schwertmann, 1996.

25. Cité *in ibid.*

être considérée comme un minerai de fer pauvre ($[\text{Fe}]=50,3\%$), dont les qualités sidérurgiques ne permettent pas d'envisager sa valorisation dans la filière traditionnelle de production d'acier (agglomération, haut-fourneau, convertisseur), notamment en raison de teneurs élevées en composés alcalins (*i.e.* Na_2O et K_2O) et en métaux non ferreux (*i.e.* Pb , Cu , Zn). Sa réduction directe dans un mélange auto-réducteur devrait permettre de résoudre les problèmes liés aux éléments volatils, mais les DRI ainsi produits auront des applications limitées en raison de leurs teneurs élevées en éléments de gangue, en soufre et en métaux non-ferreux résiduels.

L'analyse cristallographique a montré que les (oxy-hydr)oxydes de fer contenus dans la fraction ferreuse des RFB sont minéralogiquement hétérogènes. Presque tous les produits de la corrosion du fer ont été observés : (oxy-)hydroxydes (rouilles blanches et vertes, goethite, lépidocrocite), oxydes (hématite, magnétite, maghémite, wüstite), ainsi que des composés plus exotiques (*e.g.* l'akaganéite). La faible cristallinité de ces phases minérales, déduite de la largeur des pics et du bruit de fond observé sur leur diffractogramme, laisse présager des propriétés texturales favorables pour leur réduction.

L'analyse texturale par porosimétrie au mercure et adsorption-désorption d'azote tend à confirmer cette hypothèse. Elle met en évidence le caractère mésoporeux de la fraction ferreuse des RFB, tout en ayant une bonne distribution des pores. Sa surface spécifique, importante pour les réactions solides-gaz, est par contre modérée ($5,6 \text{ m}^2/\text{g}$).

La déshydratation des (oxy-hydr)oxydes de fer permet cependant d'obtenir des oxydes de fer (principalement de la wüstite et de la magnétite) dont la distribution des pores semble plus favorable à la diffusion des gaz (plus de mésopores) et aux réactions chimiques solides-gaz (surface spécifique plus élevée : $20 \text{ m}^2/\text{g}$).

La réductibilité intrinsèque des (oxy-hydr)oxydes de fer contenus dans la fraction ferreuse des RFB aurait pu être étudiée par une analyse thermogravimétrique réalisée sous courant de CO et/ou de H_2 . Cette approche nécessite cependant une calibration spécifique de la thermobalance pour ces gaz. Elle n'a pas pu être mise en œuvre dans le cadre de cette étude.

3.2 Agents réducteurs

Outre la réductibilité des (oxy-hydr)oxydes de fer contenus dans les RFB, un autre objectif de l'étude expérimentale est d'évaluer la réactivité du carbone des *chars* obtenus par pyrolyse des Résidus Organiques de Broyage (ROB). Cette propriété a été étudiée par comparaison avec un agent réducteur typiquement utilisé en réduction directe de pellets auto-réducteurs, à savoir un charbon à haute teneur en matières volatiles.

3.2.1 Essais de pyrolyse des ROB

Deux échantillons de *chars* ayant servis pour l'étude expérimentale ont été produits dans un réacteur pilote de pyrolyse. Ils se différencient par la nature des ROB qui ont été pyrolysés.

Protocole expérimental des essais de pyrolyse

Les essais de pyrolyse ont été réalisés dans les infrastructures de la société CMI-NESA (Louvain-la-Neuve, Belgique) qui commercialise des réacteurs de pyrolyse à soles étagées. Cette technologie effectue la pyrolyse par chauffage direct de la charge *via* la combustion partielle des gaz produits.

Les *chars* ont été produits dans un petit réacteur pilote monosole conçu pour dimensionner les réacteurs multi-étages (*cf.* figure 3.11.b). Il est constitué de deux chambres cylindriques reliées entre elles par une gaine de passage pour les gaz. La première sert à la combustion de gaz naturel au travers d'un brûleur monté tangentiellement sur la virole. Sa puissance est d'environ 55 kW. La combustion est rigoureusement réglée en mesurant les débits d'air et de gaz au moyen de diaphragmes disposés dans les conduites. Le taux d'aération λ^{26} est fixé en fonction des réactions souhaitées.

Les gaz chauds pénètrent dans la chambre de réaction d'un diamètre de 460 mm, équipée d'un arbre central sur lequel est emboîté un double bras de râblage. Trois dents montées sur un des bras font avancer la matière vers la périphérie, tandis que trois autres dents montées sur le second bras la ramènent vers

26. Taux d'aération : rapport entre le volume d'air réel et le volume d'air stœchiométriquement nécessaire à la combustion.

le centre. La matière non râblée située entre les dents et la sole constitue un *lit mort*. Les gaz de pyrolyse sont dépoussiérés dans un cyclone et brûlés avec du gaz naturel dans une chambre de post-combustion. Les fumées sont ensuite traitées dans un laveur *Venturi* puis dans une chambre de neutralisation au NaOH, avant d'être rejetées dans l'atmosphère par un ventilateur d'exhaure. Ce dernier maintient l'ensemble du circuit en dépression.

Lors de chaque essai, des charges de ROB d'environ 10 dm³ ont été introduites en *batch* dans la chambre de réaction. Chaque incrément de matière provoque une diminution brusque de la température de la chambre de combustion liée à la capacité thermique des ROB et aux enthalpies des réactions de pyrolyse, globalement endothermiques. Lorsque la température se stabilise à sa valeur de départ, les réactions sont terminées. Le *char* est alors évacué par un orifice situé au bas de la chambre de réaction. Il est directement *quenché* dans de l'eau pour éviter toute combustion.

Caractérisation des ROB pyrolysés

Deux échantillons de Résidus Organiques de Broyage (ROB) ont servi pour les essais de pyrolyse. Le premier a été constitué à partir de Résidus de Broyage légers bruts, directement collectés à la sortie des installations de broyage du Groupe COMET. Une opération de criblage a permis d'en sortir une fraction de granulométrie comprise entre 4 mm et 200 mm. Ces résidus sont appelés ROB 1 par la suite.

L'échantillon ROB 1 a une faible masse volumique apparente (244 g/dm³). Il est principalement composé de plastiques, de mousses, de textiles et d'élastomères, comme le montrent les résultats de caractérisation macroscopique présentés au tableau 3.7. Son pouvoir calorifique supérieur (PCs) est élevé (21,4 kJ/g). Les analyses *immédiates* et *élémentaires*²⁷ ont été réalisées selon les normes ISO 1171 (teneur en cendres) et ISO 562 (matières volatiles). Le carbone fixe est obtenu

27. En caractérisation des charbons, les analyses immédiates (en anglais : *proximate analysis*) sont les teneurs en humidité, en cendres, en matières volatiles et en carbone fixe (obtenue par différence). Les analyses élémentaires (en anglais : *ultimate analysis*) sont les teneurs des différents éléments qui composent les charbons. Par extension, cette terminologie est fréquemment reprise pour la caractérisation de matières combustibles.

TABLE 3.7 – Caractéristiques macroscopiques des ROB pyrolysés

		ROB 1	ROB 2
Masse vol. apparente	g/dm ³	244	168
Granulométrie	mm	4 - 200	3-22
Plastiques	% de MS ^a	33	22
Élastomères	% de MS	13	16
Bois	% de MS	6	52
Mousses et textiles	% de MS	23	4
Métaux	% de MS	8	4
Divers	% de MS	17	2

^a MS = Matières Sèches

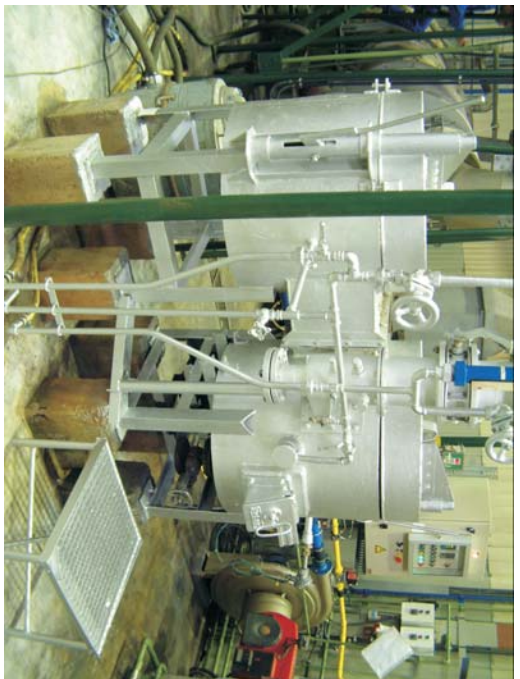
par différence. Le pouvoir calorifique supérieur a été déterminé selon la norme ISO 1928 à l'aide d'une bombe calorimétrique de type *Parr 1266*. Le carbone, l'hydrogène et l'azote ont été mesurés à l'aide d'un analyseur *Leco CHN 2000*. Le soufre et le chlore ont été respectivement déterminés selon les normes ASTM D-3177 (spectrophotométrie) et ASTM D-4208 (électrode sélective). La teneur en oxygène est obtenue par différence. Les résultats sont donnés au tableau 3.8.

La teneur élevée en cendres (37,2%) trouve diverses origines : matières métalliques, charges minérales dans les plastiques, fines particules piégées dans les pores des mousses et des textiles, *etc.* Ceci laisse présager l'obtention d'un *char* cendreux. On remarque également la présence importante de chlore ([Cl] = 2,1%) et de soufre ([S] = 0,15%), que l'on peut attribuer respectivement au chlorure de polyvinyle (PVC) et aux élastomères.

L'objectif des seconds essais de pyrolyse consistait en l'obtention d'un *char* peu cendreux et riche en carbone. Pour ce faire, des charges ont été préparées à partir de résidus issus de l'installation TPB-COMET. Ces résidus, de granulométrie comprise entre 3 et 22 mm, ont subi un second traitement sur une unité pilote conçue pour en extraire des matières plastiques (*cf.* Peigneux et Bareel, 2005). Le résidu final, enrichi en bois et en élastomères – matières offrant de bons rendements en carbone dans le *char* (*cf.* point 2.3.2) – sera appelé ROB 2.



a) Charge de ROB 2



b) Four de pyrolyse



c) Fin de la pyrolyse



d) Char 2 obtenu après trempe

FIGURE 3.11 – Essais de pyrolyse des ROB dans le four pilote de CMI-NESA, Louvain-la-Neuve

TABLE 3.8 – Analyses immédiates et élémentaires des ROB avant pyrolyse

	MV	Cendres		C _{fixe}	PCs		
	%	%		%	kJ/g		
ROB 1	-	37,2		-	21,4		
ROB 2	62,2	23,5		14,3	20,2		

	C	H	O	N	S	Cl	F
	%	%	%	%	%	%	%
ROB 1	46,3	6,5	4,9	2,9	0,15	2,1	-
ROB 2	43,9	5,5	24,3	1,0	0,25	1,5	0,022

La teneur en cendres de cet échantillon est bien inférieure à celle de l'échantillon ROB 1 (23,5% contre 37,2%). Son pouvoir calorifique est par contre assez similaire. L'analyse élémentaire montre une teneur plus élevée en oxygène, expliquée par la présence du bois. Celui-ci est en effet composé de 55 à 75% de cellulose ($C_6H_{10}O_5$)_n, contenant elle-même près de 50% d'oxygène. On remarque de bonnes corrélations entre les teneurs en chlore et en soufre, et les contenus respectifs en plastiques et en élastomères.

Résultats des essais de pyrolyse

Les essais de pyrolyse ont été réalisés à une température d'environ 650 ° C sous une atmosphère légèrement réductrice ($0,90 < \lambda < 0,96$). Ils sont illustrés à la figure 3.11. Le temps nécessaire pour que les charges soient correctement pyrolysées est d'environ 20 minutes. Les bilans massiques des essais de pyrolyse sont donnés au tableau 3.9. La pyrolyse de l'échantillon ROB 2 produit 59,5% de *char* contre 48,0% pour l'échantillon ROB 1.

TABLE 3.9 – Bilans massique des essais de pyrolyse

	Matières volatilisées		<i>Chars</i>
ROB 1	% de MS	52,0	48,0
ROB 2	% de MS	40,5	59,5

3.2.2 Préparation des agents réducteurs

Chars de pyrolyse

Après séchage, les *chars* ont été broyés et tamisés à 150 μm selon le même protocole que celui de la fraction ferreuse des RFB (*cf.* figure 3.1.b). Ces opérations ont permis de libérer et d'extraire des petits *scraps* métalliques, principalement des fils de cuivre et des fragments d'aluminium. Les poudres de *chars* ainsi obtenues sont respectivement appelées *char 1* et *char 2*, selon qu'elles proviennent de la pyrolyse des échantillons ROB 1 ou ROB 2.

Réducteur de référence

Un échantillon de 5 kg de charbon naturel à haute teneur en matières volatiles (35,9%) provenant d'une mine de Nouvelle-Zélande a été fourni par le *Laboratorio de Análisis Químico* de l'Université de Concepción (Chili). Il a été concassé et broyé à 150 μm selon le même protocole que celui du minerai magnétifère (*cf.* figure 3.1.a). Il est appelé *charbon* dans la suite du travail.

3.2.3 Caractéristiques générales

Les trois échantillons d'agents réducteurs se présentent sous la forme de poudres noires dont les caractéristiques générales sont reprises au tableau 3.10. Leurs courbes granulométriques ont été réalisées selon le même protocole que les (oxy-hydr)oxydes de fer. Elles sont illustrées à la figure 3.12.

TABLE 3.10 – Caractéristiques générales des agents réducteurs

	Masse vol. apparente g/cm ³	d ₂₀ μm	d ₈₀ μm	α (-)
Charbon	0,55	12,6	94,8	1,01
<i>Char 1</i>	1,02	25,2	106,3	0,90
<i>Char 2</i>	0,50	5,6	50,2	1,46

Les échantillons de charbon et de *char 2* sont les plus foncés. Leurs masses volumiques apparentes sont proches, à savoir respectivement 0,55 et 0,50 g/cm³.

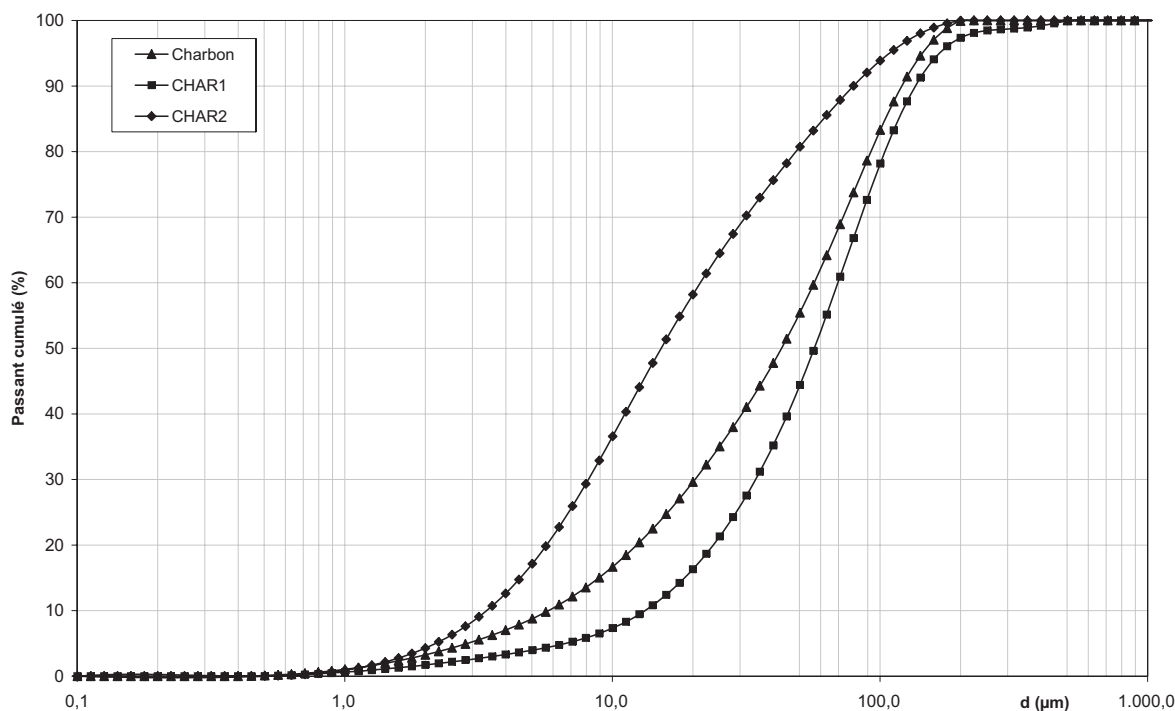


FIGURE 3.12 – Courbes granulométriques des agents réducteurs étudiés

L'échantillon de *char* 2 est par contre plus friable. Son broyage produit des particules deux fois plus petites que celles du charbon, avec un module de distribution élevé ($\alpha=1,46$), caractéristiques d'un matériau peu classé.

L'échantillon de *char* 1 est plus dense et plus grisâtre que les deux autres échantillons. Sa densité leur est deux fois supérieure ce qui laisse supposer une forte teneur en cendres. Ces cendres semblent d'ailleurs difficiles à broyer, comme le montre le décalage vers la droite de la courbe granulométrique et son faible étalement ($\alpha=0,90$).

3.2.4 Analyses immédiates et élémentaires

Les analyses immédiates des agents réducteurs ont été réalisées selon les mêmes méthodes que pour les ROB²⁸. Les teneurs des phases minérales contenues dans les cendres ont été déterminées selon le protocole analytique décrit

28. La spéciation du fer contenu dans les *chars* n'a pas pu être obtenue en raison d'interférences des matières carbonées lors de la mise en solution du fer métallique dans la solution de brome/méthanol.

en annexe 4 pour l'analyse des RFB. Tous les résultats sont présentés dans le tableau 3.11.

Échantillon de charbon naturel

Le charbon naturel se classe dans la catégorie des charbons bitumineux ayant une teneur en matières volatiles comprise entre 18 et 40% (Coheur, 1997). Sa teneur en cendres est relativement élevée (15,4%), mais les analyses élémentaires de ces cendres sont tout à fait conformes à celles observées sur les charbons utilisés en sidérurgie.

Échantillon de *char* 1

L'analyse immédiate du *char* 1 confirme son caractère cendreux. Sa teneur en cendres (76,2%) risque d'ailleurs de pénaliser son utilisation comme agent réducteur. De plus, les propriétés réductrices de la fraction non cendreuse seront probablement limitées par la faible teneur en carbone fixe (7,4%). On notera cependant que cette dernière est systématiquement sous-estimée par l'analyse et ce, en raison de la présence d'une quantité importante de fer dans l'échantillon.

En effet, la teneur en matières volatiles est déterminée en portant l'échantillon pendant 7 minutes à 900 ° C en l'absence d'oxygène (pyrolyse). Dans ces conditions, le fer a tendance à se réduire selon les mêmes mécanismes que ceux décrits pour la réduction des mélanges auto-réducteurs. Il en résulte une surévaluation de la perte de poids réellement occasionnée par le dégazage des matières volatiles.

Le phénomène inverse se produit lors de la détermination des teneurs en cendres. L'échantillon est dans ce cas porté à 900 ° C sous atmosphère oxydante (air), puis refroidi lentement à température ambiante. Dans ces conditions, le fer a tendance à s'oxyder, occasionnant une surévaluation de la teneur en cendres.

Au final, la présence du fer affecte doublement l'estimation de la teneur en carbone fixe obtenue par différence. Dans le pire des cas, sa sous-estimation pourrait atteindre 43% de la teneur en fer, soit environ 7% pour les échantillons de *char* considérés. La teneur réelle en carbone fixe est quoi qu'il en soit comprise entre la valeur obtenue par l'analyse immédiate et la teneur carbone obtenue par l'analyse élémentaire (16,9%).

TABLE 3.11 – Analyses immédiates et élémentaires des agents réducteurs

	MV	Cendres		C _{fixe}	PCs	
	%	%		%	kJ/g	
Charbon	35,9	15,4		48,7	28,2	
<i>Char 1</i>	16,4	76,2		7,4	5,2	
<i>Char 2</i>	16,9	39,5		43,6	19,2	

	C	H	O	N	S	Cl
	%	%	%	%	%	%
Charbon	69,3	4,1	10,1	1,1	0,91	-
<i>Char 1</i>	16,9	1,0	-	0,36	0,77	4,06
<i>Char 2</i>	54,3	1,2	2,5	0,6	0,12	1,79

	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Charbon	1,4	8,6	3,5	0,2	0,2	0,01	0,03	0,06	< 0,01	< 0,01
<i>Char 1</i>	16,6	35,6	7,1	4,5	1,08	1,42	0,69	0,81	0,097	0,017
<i>Char 2</i>	17,1	7,0	1,5	3,8	0,76	0,73	0,16	0,16	0,026	0,051

Échantillon de *char 2*

Le *char 2* contient beaucoup plus de carbone fixe que le *char 1*. Compte tenu de la remarque précédente, elle se situe entre 43,6% et 50,9%. Sa teneur en cendres est élevée (39,5%). Cependant, le fer qu'il contient ne doit pas être considéré comme de la gangue puisqu'il participera aux réactions de réduction. Déduction faite de ce fer, la teneur en cendres est alors similaire à celle du charbon naturel (environ 15,1%).

L'indice de basicité du *char 2* est le plus favorable, avec $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 0,54$ contre 0,13 pour le *char 1* et 0,04 pour le charbon naturel. Parmi les autres éléments de gangue, on pointera des teneurs élevées en métaux non-ferreux tels que Zn, Pb et Cu.

Les teneurs en soufre des échantillons de *char* (respectivement 0,77% pour

le *char* 1 et 0,12% pour le *char* 2) sont inférieures à celle du charbon naturel (0,91%). Elles devraient permettre de compenser en partie le soufre présent dans la fraction ferreuse des RFB.

Les teneurs en chlore sont par contre élevées. On les doit aux réactions de l'acide chlorhydrique, produit lors de la dégradation thermique des polymères chlorés, avec les cations contenus dans les cendres pour donner des chlorures inorganiques qui se concentrent dans le *char* (Day *et al.*, 1996). Dans ce sens, on notera que le calcaire broyé est un *filler* usuel dans les thermoplastiques. Par réaction avec HCl, il forme du CaCl_2 avec dégagement de CO_2 .

3.2.5 Microscopie électronique

L'échantillon de *char* 2 a fait l'objet d'observations au microscope électronique (ESEM), couplé d'un analyseur des rayons X (EDS)²⁹. Une vue générale de l'échantillon, donnée à la figure 3.13, permet d'observer la présence de diverses particules correctement libérées, présentant des formes variées.

Outre une fine poudre de carbone produite par la décomposition pyrolytique des polymères, on y distingue tout d'abord des particules carbonées plus grossières issues de la carbonisation de la biomasse (*i.e.* le bois), dont elles ont conservé la structure fibreuse (*cf.* figure 3.14.a). En plus de leur contenu élevé en carbone, ces particules contiennent un peu de fer ($\pm 1,1\%$), probablement piégé lors du broyage dans les tissus végétaux. On notera également la présence non-négligeable de chlore ($\pm 0,6\%$), sans doute sous forme de sels précipités après attaque des cations contenus dans la cendre par l'acide chlorhydrique libéré lors la décomposition thermique des polymères chlorés.

Parmi les autres particules présentes en quantité appréciable dans l'échantillon de *char* 2, on trouve des particules ferreuses, discernables par leur forme pseudo-sphérique, leur surface rugueuse et leur luminosité élevée (*cf.* figure 3.14.b). Leur teneur en fer ($\pm 50\%$), plus élevée que celle observée sur les particules ferreuses contenues dans l'échantillon OXY_{<150}, témoigne de leur pré-réduction lors

29. Les résultats expérimentaux d'auto-réduction des mélanges contenant du *char* 1 n'ayant pas donné satisfaction (*cf.* chapitre 4), l'échantillon de *char* 1 n'a pas fait l'objet de travaux de caractérisation aussi approfondis que l'échantillon de *char* 2.

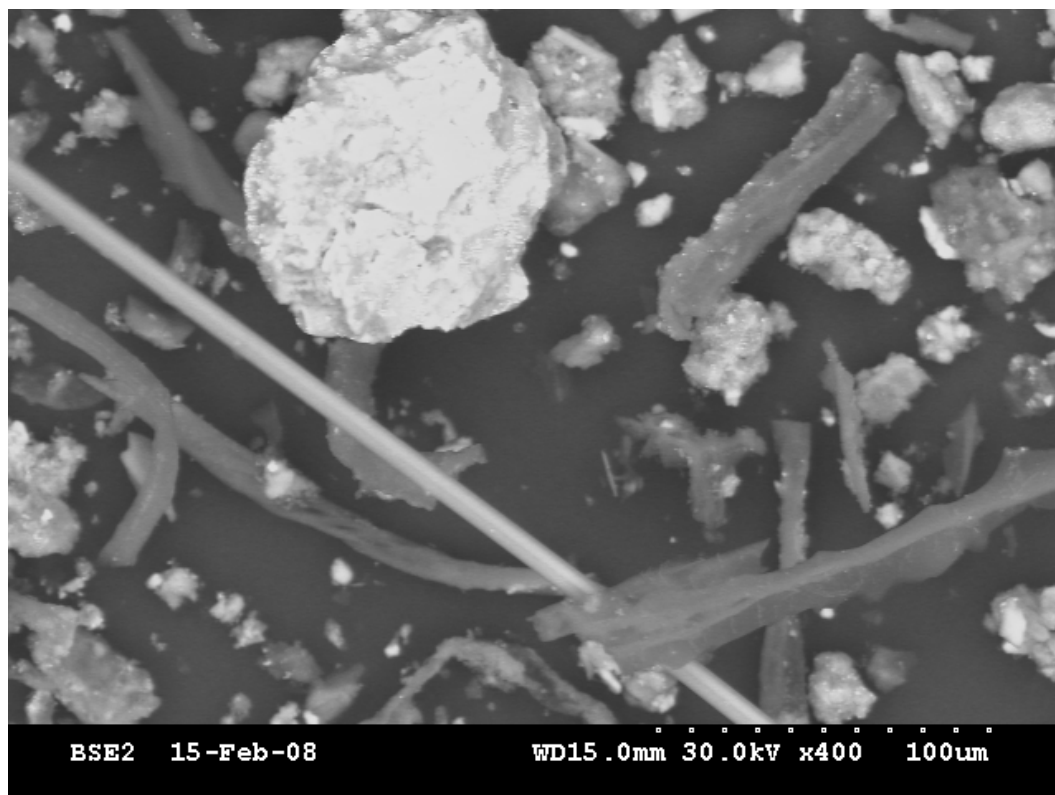


FIGURE 3.13 – Vue générale de l'échantillon *char 2* (caractérisation ESEM).

de l'étape de pyrolyse. Outre les éléments de gangue traditionnellement associés aux rouilles, on constate une teneur en chlore de $\pm 0,6\%$. Son origine est exogène, aucune trace de chlore n'ayant été observée dans les (oxy-hydr)oxydes de fer contenus dans les RFB. Elle peut donc être exclusivement attribuée au mécanisme de précipitation de chlorures décrit précédemment.

La neutralisation des acides produits lors de la dégradation pyrolytique des ROB par les *fillers* présents dans les plastiques est d'ailleurs confirmée à la figure 3.15.c, qui montre une particule isolée de CaCO_3 pour laquelle on observe des teneurs en chlore de $\pm 8,4\%$ et en soufre de $\pm 2,1\%$.

Enfin, on signalera une quantité non-négligeable de fibres de verre (*cf.* figure 3.15), libérées par la destruction thermique des polymères renforcés (*i.e.* le polyester et le polyépoxyde). Leur dimension longitudinale peut dépasser $500 \mu\text{m}$, pour une section d'environ $5 \mu\text{m}$ de diamètre. La silice contenue dans ces fibres ($\pm 15\%$) pénalise l'indice de basicité du *char*.

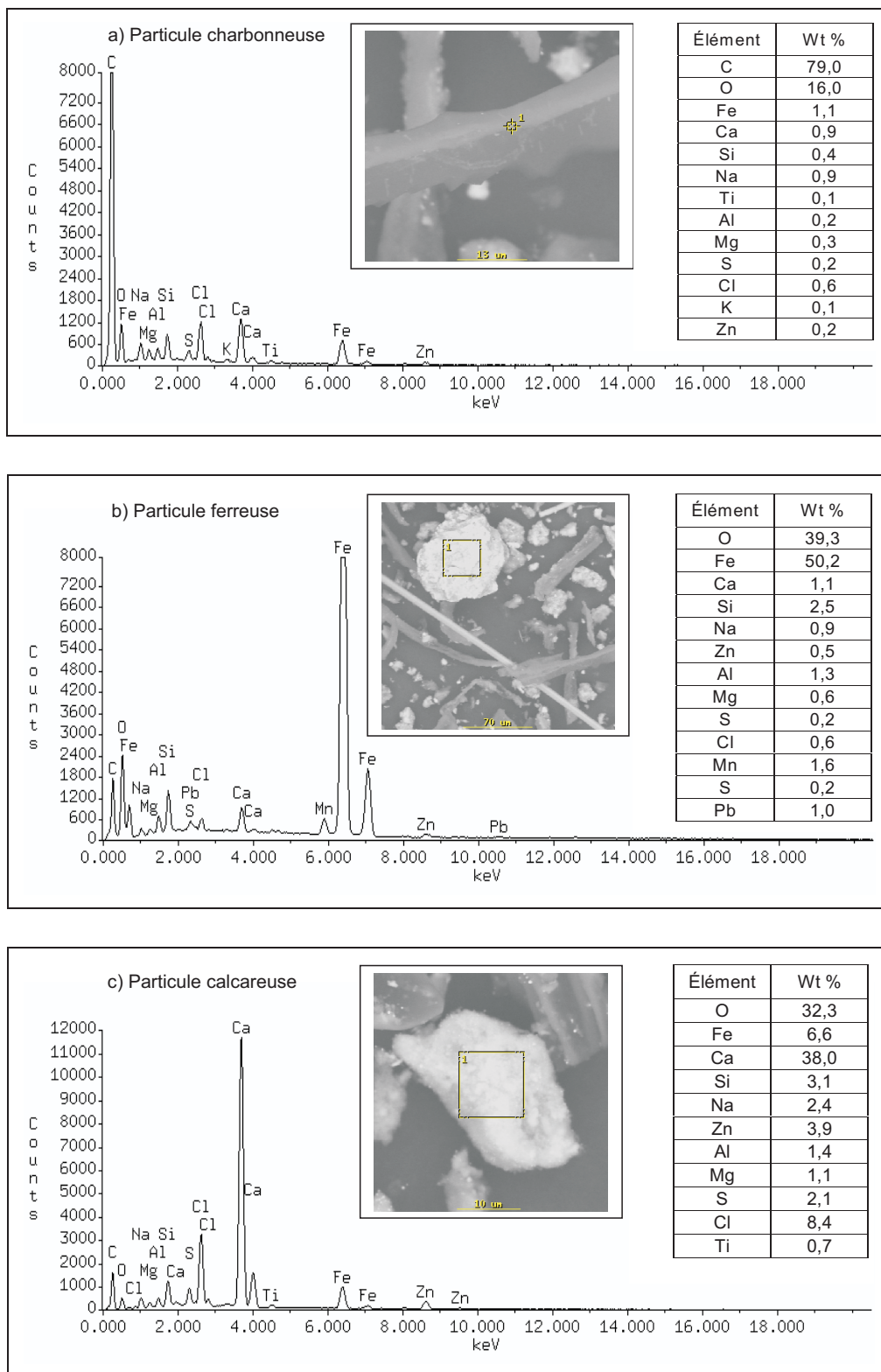


FIGURE 3.14 – Caractérisation ESEM et EDS de quelques particules de l'échantillon *char 2*.

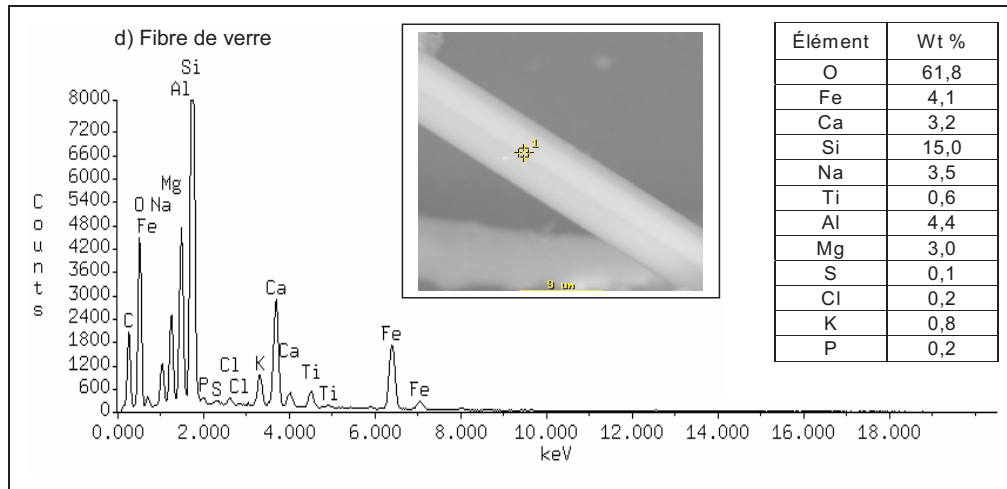


FIGURE 3.15 – Caractérisation ESEM et EDS de quelques particules de l'échantillon *char 2* (suite).

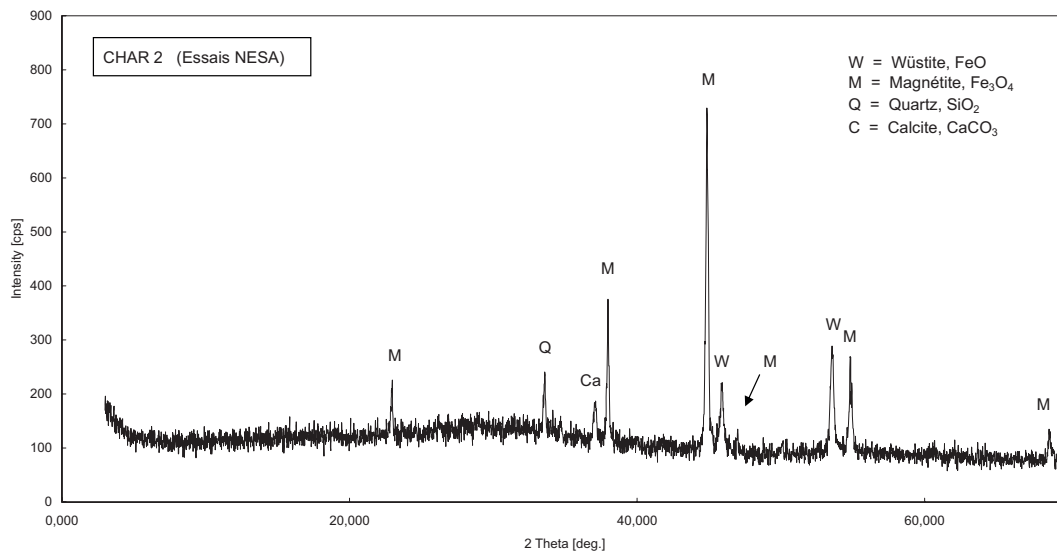


FIGURE 3.16 – Diffractogrammes RX de l'échantillon de *char 2*

3.2.6 Diffraction RX

Une analyse cristallographique par diffraction des rayons X a été réalisée sur l'échantillon de *char* 2. Vu la température à laquelle la pyrolyse a été opérée (600 ° C), il n'est pas étonnant de constater l'absence de graphite sur le diffractogramme présenté à la figure 3.16. Le phénomène de graphitisation s'initie en effet à des températures supérieures à 700 ° C.

Le fer est principalement présent sous forme de magnétite. Les pics de la wüstite montrent cependant que sa réduction est déjà initiée à 600 ° C. Parmi les pics secondaires, on trouve du quartz et de la calcite en accord avec les teneurs élevées en SiO₂ et en CaO dans les cendres.

3.2.7 Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur l'échantillon de *char* 2 dans les mêmes conditions que pour l'échantillon OXY_{<150}, à savoir une montée en température de 10 ° C/min jusqu'à 800 ° C sous un flux d'azote de 10 ml/min (pyrolyse), suivie d'un refroidissement à 400 ° C et d'un réchauffement à 800 ° C sous un flux d'air (calcination). Les résultats sont présentés à la figure 3.17.

Indépendamment de la perte de poids liée à l'humidité initiale de l'échantillon (3,3%), on observe une faible activité de dévolatilisation avant que l'échantillon n'atteigne 600 ° C, température à laquelle les ROB ont été pyrolysés. Seuls 2,8% de matières volatiles sont libérées en dessous de cette température.

Entre 600 et 700 ° C, la dévolatilisation reste limitée, conformément aux résultats obtenus par Rausa et Polletsel (1997, *cf.* tableau 2.1), pour ne vraiment reprendre qu'à partir de 700 ° C, avec un dégagement de 7,5% de gaz, probablement composé de CO, CO₂, H₂ et H₂O. Le pic de maximum de dévolatilisation n'a pas pu être mis en évidence. Il correspond à une température supérieure à 800 ° C.

Lors du réchauffement de l'échantillon sous atmosphère oxydante, on assiste à une combustion rapide et totale des matières volatiles résiduelles et du carbone entre 400 et 528 ° C, avec un maximum à 449 ° C³⁰. Les 56,1% de matière dégazée confirment la sous-estimation du carbone fixe par analyse directe.

30. Le premier pic est dû au décalage entre l'arrivée d'air et la montée en température.

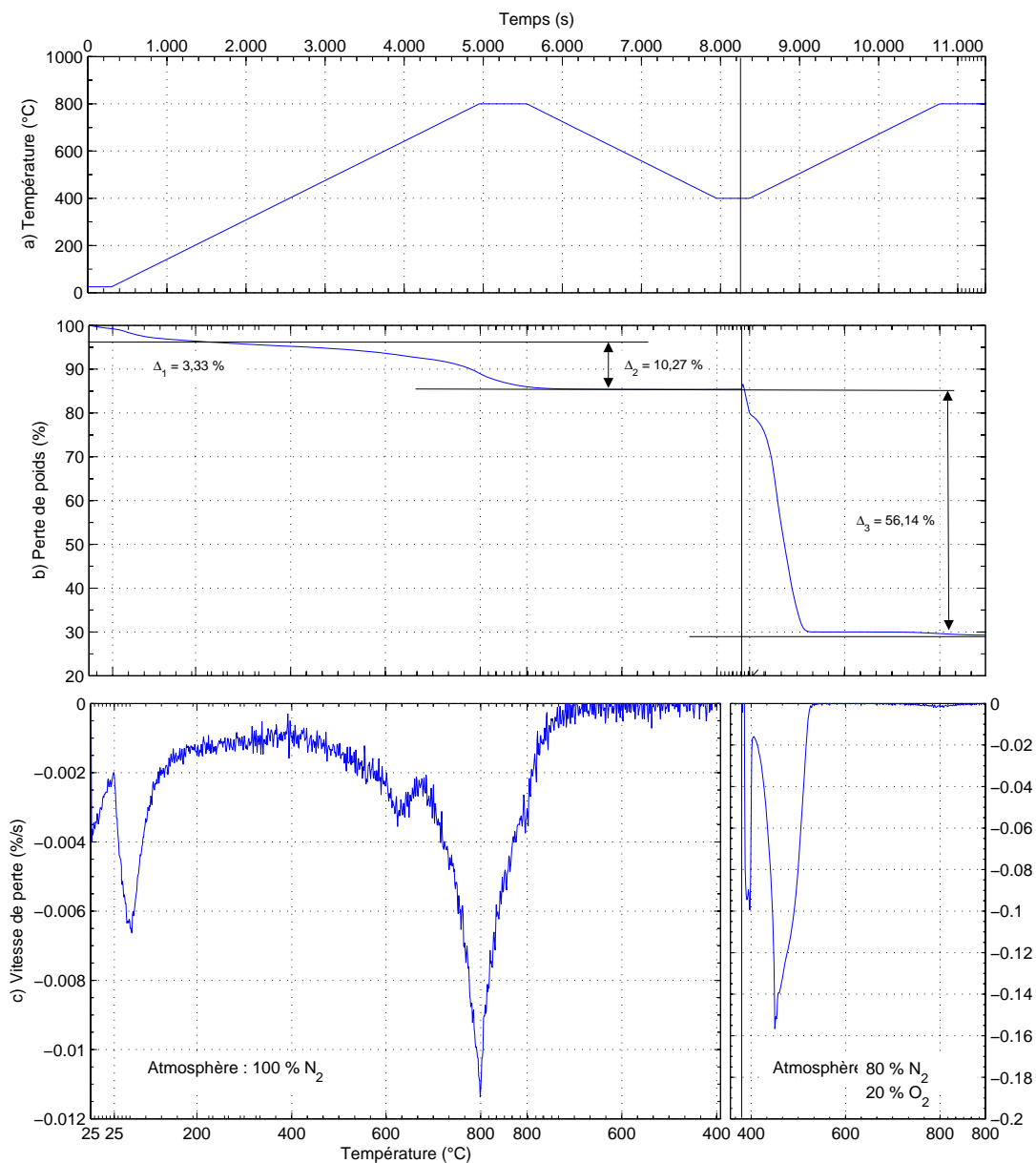


FIGURE 3.17 – Analyse thermogravimétrique (ATG) de l'échantillon *char* 2 sous atmosphère d'azote, puis d'oxygène :

- profil de température
- évolution de la perte de poids
- dérivée temporelle de la perte de poids

3.2.8 Porosité et distribution des pores

L'étude théorique a montré que la réactivité du carbone contenu dans les agents réducteurs dépendait en grande partie de leur porosité et de la distribution de ces pores. Ces propriétés se développent principalement lors de la dévolatilisation. Elles dépendent du type d'agent réducteur de départ et des conditions de dévolatilisation. Afin de comparer les propriétés morphologiques du *char* à celles du charbon naturel, ce dernier a été préalablement pyrolysé dans des conditions similaires à celles des ROB, à savoir 20 minutes dans un four tubulaire préchauffé à 600 ° C sous un flux d'azote (100 ml/min).

Les mesures de porosimétrie au mercure et les isothermes d'adsorption-désorption ont été obtenues selon les mêmes protocoles que ceux appliqués aux (oxyhydr)oxydes de fer. Les résultats sont donnés aux figures 3.18 et 3.19, ainsi que dans les tableaux 3.12 et 3.13.

TABLE 3.12 – Volume d'intrusion de mercure dans les agents réducteurs et surface estimée par la formule de Rootare-Prenzlow

	Volume d'intrusion cm ³ /g	Surface développée m ² /g
Charbon (pyrolysé 600 ° C)	0,83	0,35
<i>char</i> 2	0,88	0,57

TABLE 3.13 – Surfaces spécifiques développées par des agents réducteurs (estimation par la méthode BET)

	Volume adsorbé (P=P ₀) cm ³ /g	Surface spécifique m ² /g
Charbon (pyrolysé 600 ° C)	15,8	29,1
<i>char</i> 2	56,7	77,0

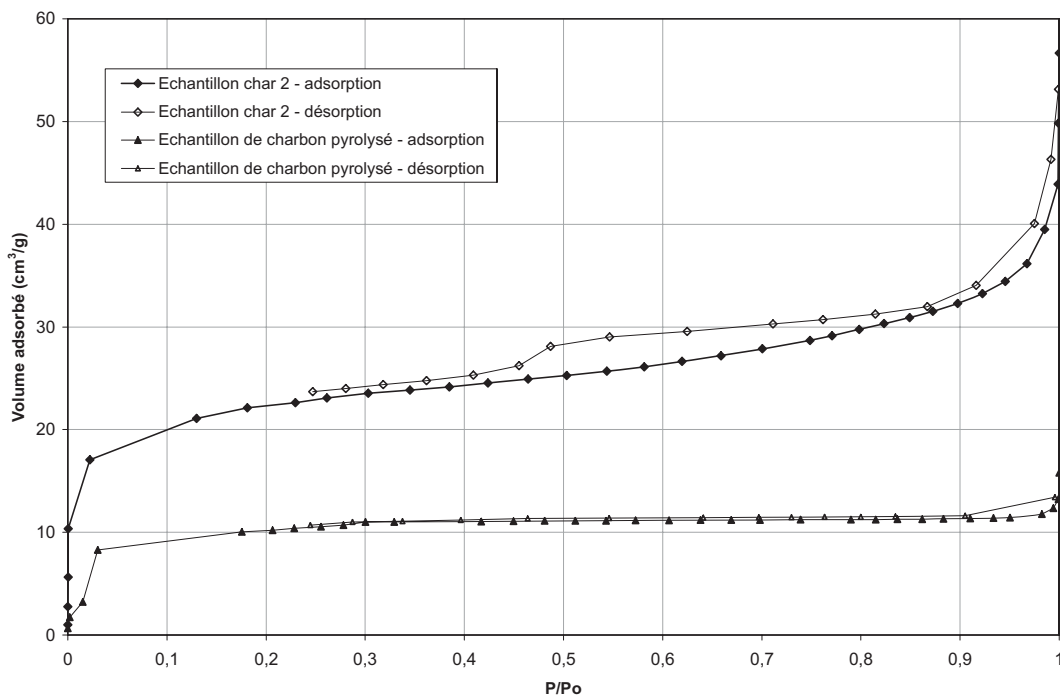


FIGURE 3.18 – Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 ° K de l'échantillon de *char 2* et du charbon naturel préalablement pyrolysé à 600 ° C

Échantillon de charbon pyrolysé

Le volume total d'intrusion du mercure à 200 MPa dans l'échantillon de charbon préalablement pyrolysé (0,83 cm³/g) correspond presque entièrement à des espaces intergranulaires de taille supérieure à 2 μm. L'intrusion observée au-delà de cette pression s'expliquerait par une certaine rugosité de la surface des grains, le mercure n'épousant totalement ces surfaces qu'à pression élevée.

L'isotherme d'adsorption de l'échantillon est de type 1 dans la classification BDDT, caractéristique des matériaux microporeux. Le volume adsorbé est cependant très faible, ce qui peut mettre en doute la reproductibilité de la mesure. La surface spécifique de l'échantillon a néanmoins été estimée à 29,1 m²/g par la méthode BET (précision de ± 20%).

L'absence d'hystérésis indique que la pyrolyse du charbon considéré ne développe pas les mésopores espérés par la théorie. Ce manque de pores de grande taille pourrait affecter la diffusion du CO₂ à l'intérieur des particules de charbon

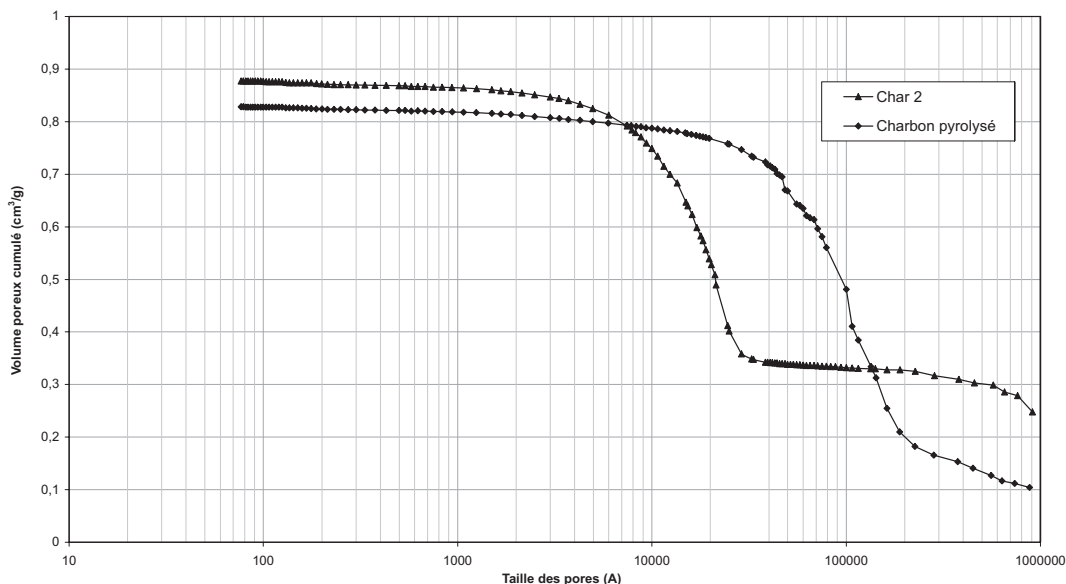


FIGURE 3.19 – Distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores de l'échantillon de *char 2* et du charbon naturel préalablement pyrolysé à 600 ° C (porosimétrie au mercure)

lors de sa gazéification. Pour rappel, cette étape est cinétiquement déterminante pour des températures comprises entre 1100 et 1350 ° C.

Échantillon de *char 2*

Les isothermes obtenues pour l'échantillon de *char 2* sont intermédiaires entre le type 1 (micropores) et le type 2 (macropores) de la classification BDDT. De plus, l'hystérésis observée annonce la présence de mésopores. Le *char 2* contient donc des pores de toutes tailles. Sa surface spécifique, estimée par la méthode BET, est supérieure à celle du charbon pyrolysé, à savoir 77,0 m²/g. Elle est cependant largement inférieure à celles que l'on peut observer sur des charbons activés (400 à 2.000 m²/g).

L'essentiel du volume d'intrusion de mercure (0,53 cm³/g) se produit entre 0,5 et 30 MPa, ce qui correspond à des cavités de 500 Å à 3 μm (macropores). Le volume dû aux cavités intergranulaires est d'environ 0,3 cm³/g. Les mésopores prédits par l'hystérésis des isothermes ne sont pas accessibles au mercure (< 75 Å). La surface calculée à partir de la méthode de Rootare-Prenzlow n'est d'ailleurs

que de $0,57 \text{ m}^2/\text{g}$. L'essentiel de la surface spécifique est donc développé par les micropores et les petits mésopores.

3.2.9 Conclusions

L'étude des caractéristiques physico-chimiques des *chars* obtenus par pyrolyse des ROB a montré la possibilité de les valoriser comme agent réducteur. Leur teneur en fer privilégie leur utilisation en sidérurgie. La présence en grande quantité d'éléments volatils (Pb, Zn, K_2O , Na_2O , Cl, *etc.*), implique un mode de valorisation permettant leur récupération dans les gaz. C'est pourquoi la technique de réduction directe dans des pellets auto-réducteurs semble bien appropriée. Cependant, les propriétés physico-chimiques des *chars* sont largement tributaires de la qualité des ROB pyrolysés. Ainsi, la pyrolyse de ROB bruts (ROB 1) produit un *char* cendreuse dont les propriétés réductrices risquent d'être limitées.

Au contraire, la caractérisation de l'échantillon de *char* 2, obtenu par pyrolyse de ROB enrichis en bois et en élastomères, a montré que celui-ci sera probablement réactif. Il combine en effet une surface spécifique plus importante que le charbon étudié, favorisant le nombre de sites actifs pour l'adsorption du CO_2 , et une distribution des pores favorables à la diffusion des gaz (mésopores et macropores).

Remarque

Il apparaît que l'échantillon de *char* 2 est composé de particules correctement libérées, présentant des propriétés physico-chimiques et morphologiques très diverses. Il pourrait donc être intéressant d'étudier un procédé de concentration du carbone contenu dans ce *char* par des techniques exploitant ces différences : séparations magnétique, gravimétrique et/ou électro-statique, flottation à la mousse, dissolution des sels, *etc.* L'échantillon de *char* 2 présentant déjà des propriétés réductrices satisfaisantes (*cf.* chapitre 4), une étude plus approfondie dans cette direction n'a pas été réalisée dans le cadre de ce travail.

3.3 Agents liants

3.3.1 Introduction

La réduction directe de mélange auto-réducteurs nécessite, dans la plupart des réacteurs, un conditionnement sous forme de pellets ou de briquettes. Quelques expériences de pelletisation sur plateau ont montré que le mélange de la fraction ferreuse des RFB avec du *char* de pyrolyse de ROB n'était pas auto-pelletisant, probablement pour des raisons d'hydrophobicité et de spectre granulométrique trop hétérogène (manque de particules de taille moyenne). Par contre, le briquetage peut donner des résultats satisfaisants. Cette technique consiste à mélanger les produits avec un agent liant. Les briquettes sont produites par une presse équipée de roues tangentes tournant en sens inverse dans un même plan. L'agent liant peut être de type organique (cellulose, mélasse, alcool polyvinylique, goudron, *etc.*) ou minéral (bentonite, chaux, *etc.*).

Des essais d'orientation ont permis de tester la chaux, la bentonite, la mélasse et la cellulose. Au final, le choix s'est porté sur un mélange mélasse-chaux dans des proportions déterminées par des essais plus systématiques. Outre ses propriétés liantes, l'avantage de ce mélange est qu'il n'apporte pas de contamination supplémentaire au mélange auto-réducteur. Au contraire, la matière organique de la mélasse peut participer aux réactions de réduction et la chaux permet de corriger l'indice de basicité des DRI produits.

3.3.2 La mélasse

La mélasse est un co-produit industriel issu du raffinage du sucre³¹. Ce sirop épais, sombre et visqueux est principalement composé de saccharose (35 à 55%), de composés azotés (protéines et acides aminés), de cendres et d'eau (Paturau, 1989)³². Sa masse volumique est d'environ 1,4 g/cm³. Elle est essentiellement employée pour la production de rhum et de bio-éthanol. On l'utilise également comme complément alimentaire pour le bétail, comme amendement dans les sols ou comme matière première dans l'industrie chimique pour la fabrication d'acé-

31. Le raffinage d'une tonne de sucre de canne génère environ 40 kg de mélasse (Paturau, 1989).

32. Cité in Nuissier *et al.* (2005).

tone, de glycérol, *etc.*

Contrairement au sucre purifié, la présence d'une importante quantité d'impuretés empêche la mélasse de cristalliser. Cette cristallisation est néanmoins rendue possible par ajout de chaux. Elle lui confère alors des propriétés mécaniques intéressantes, notamment exploitées pour l'agglomération de matières pulvérulentes telles que les poussières d'aciérie, le poussier de coke, *etc.*

Un échantillon de mélasse a été fourni par la sucrerie *Iansa* de San Carlos (Chili). Ses analyses immédiates et élémentaires ont été réalisées selon le même protocole analytique que pour les agents réducteurs. Les résultats sont donnés au tableau 3.14.

TABLE 3.14 – Analyses immédiates et élémentaires de la mélasse

Humidité	MV	Cendres	C _{fixe}	PCs
%	%	%	%	MJ/kg
13,4	62,7	5,8	18,1	11,7
C	H	O	N	S
%	%	%	%	%
34,0	5,6	31,5	6,4	-

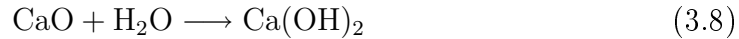
Le taux d'humidité et la teneur en matières volatiles de la mélasse sont évidemment élevés, mais sa teneur en carbone fixe n'est cependant pas négligeable (18,1%). Les cendres de la mélasse n'ont pas été analysées. Selon Nuissier *et al.* (2005), elles contiennent principalement des minéraux alcalins (K₂O, Na₂O) et alcalino-terreux (CaO, MgO).

3.3.3 La chaux

La chaux utilisée lors des essais est une chaux vive de qualité analytique³³ titrant plus de 97% de CaO. Ses teneurs en fer et en autres métaux sont respectivement inférieures à 0,05 et 0,005%.

³³. Référence : Merck 1.02107.1000.

En contact avec l'eau contenue dans la mélasse, la chaux s'hydrate en portlandite selon la réaction exothermique ($\Delta_r H_{298}^\circ = 64,7 \text{ kJ/mol}$) :



Cette réaction permet la cristallisation de la mélasse, assurant ainsi la cohésion des particules. Lors de la montée en température des pellets dans le four de réduction, la déshydratation de la portlandite vient s'ajouter aux différentes réactions décrites au chapitre 2.

3.3.4 Dosage des agents liants

Afin de doser les agents liants nécessaires au briquetage des mélanges auto-réducteurs étudiés, différents essais ont été réalisés sur un mélange $\text{OXY}_{\text{total}}/\text{char}$ 2 (88,5%/11,5% en poids). Pour ce faire, une presse à roue tangente de laboratoire d'un diamètre de 100 mm et d'une largeur de 38 mm a été employée. Elle permet d'appliquer une force de 50 kN. Les pellets qu'elle produit ont une dimension de $34 \times 18 \times 12$ mm. Les principaux paramètres testés sont les proportions respectives en mélasse, en chaux et en eau, ainsi que la vitesse de rotation des roues, qui détermine la productivité de la presse.

Les briquettes produites ont été caractérisées visuellement et soumises à des tests de résistance à la chute afin de vérifier leur bon maintien aux chocs. Industriellement, elles doivent en effet posséder des caractéristiques mécaniques suffisantes que pour être manipulées, transportées et introduites dans des fours de réduction. Les résultats sont présentés au tableau 3.15.

Malgré un apport conséquent en mélasse et en chaux (respectivement 8% et 4%), les essais 1 à 5 n'ont pas permis d'obtenir des briquettes ayant des caractéristiques satisfaisantes : briquettes bâillantes, fragiles et parfois mal formées. L'ajout de liant supplémentaire (essai 6) améliore quelque peu les propriétés sans toutefois apporter une véritable solution.

Une nette amélioration est par contre observée lorsque la proportion d'eau dans le mélange augmente (essai 9), probablement par une accélération de l'hydratation de la chaux et une meilleure cristallisation de la mélasse. Un ajout sup-

plémentaire de chaux (essais 10 à 12) permet d'obtenir des briquettes de bonne qualité avec une bonne productivité.

Au final, les dosages de l'essai 9 ont été retenus. Ils donnent déjà entière satisfaction pour l'application visée. Ils consistent à ajouter 8% de mélasse, 4% de chaux et 5% d'eau dans le mélange auto-réducteur.

TABLE 3.15 – Essais de briquetage dans une presse à roues tangentes

Essais	Mélasse %	Chaux %	Eau %	Rotation tour/min	Propriétés des briquettes
1	8	4	2	5	Légèrement bâillantes et plastiques
2	8	4	2	10	Mal formées et friables
3	8	4	2	7	Correctes, mais restant friables
4	8	4	2	7	Fragiles
5	8	4	0	7	Mieux formées mais restant fragile
6	10	5	2	7	Plus résistantes et bien formées
7	8	4	0	7	Correctes mais fortement bâillantes
8	8	4	0	7	Bâillantes
9	8	4	5	7	Correctes, plastiques, non bâillantes
10	8	5	5	7	Non bâillantes et dures
11	8	8	5	7	Non bâillantes et dures
12	8	8	5	12	Non bâillantes et dures

Chapitre 4

Propriétés réductrices des *chars* issus de la pyrolyse des ROB

4.1 Introduction

La caractérisation des *chars* issus de la pyrolyse des ROB a montré un certain potentiel de valorisation comme agent réducteur dans un procédé de réduction directe de pellets auto-réducteurs. L'étude présentée dans ce chapitre consiste à évaluer leur propension à se substituer à un agent réducteur naturel typiquement utilisé à cet effet.

Pour ce faire, des pellets confectionnés en mélangeant le minerai naturel magnétifère et les différents agents réducteurs caractérisés au chapitre 3 ont été introduits dans un four préchauffé à des températures comprises entre 1100 et 1250 ° C. Outre la bonne adéquation avec les conditions rencontrées dans les fours industriels, ce chauffage rapide à hautes températures permet d'étudier les rôles respectifs joués par les réactions chimiques et le transfert de chaleur dans les pellets.

Les principaux comportements étudiés sont l'évolution temporelle du taux de réduction R , l'influence de la température sur les réactions et les transformations morphologiques des pellets (gonflement/rétraction). Un modèle cinétique simplifié est également proposé afin de comparer quantitativement les différents agents réducteurs.

4.2 Matériel et méthodes

4.2.1 Préparation des pellets

La confection des pellets a été réalisée en laboratoire de manière à ne pas trop s'écarter de leur condition de fabrication dans une presse à roues tangentes. Le mélange de magnétite et d'agent réducteur est d'abord préparé selon le dosage retenu (*cf.* point 4.2.2). La chaux (4%), la mélasse (8%) et l'eau (5%) sont ensuite ajoutées.

Après homogénéisation, $5,5 \pm 0,1$ g de mélange sont introduits dans un moule cylindrique en acier de 15 mm de diamètre (*cf.* figure 4.1). Une pression de 100 kg/cm^2 est appliquée par un piston pendant 5 secondes, permettant de produire des pellets cylindriques d'une hauteur d'environ 15 mm. Ces pellets sont démoulés et séchés dans une étuve.

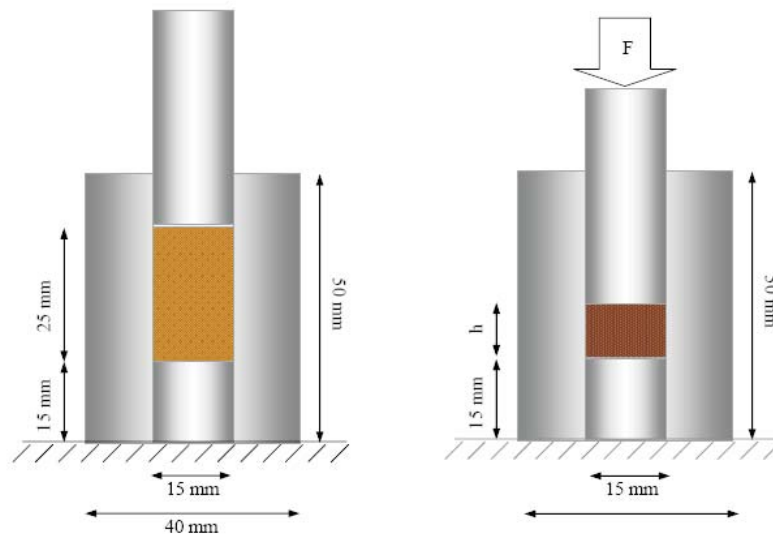


FIGURE 4.1 – Moule de fabrication des pellets

Cette dimension de pellet a largement été adoptée par les chercheurs ayant travaillé sur le sujet. Sur un mélange magnétite/charbon bitumineux, Sun et Lu (1999) ont d'ailleurs montré qu'il s'agissait de la taille optimale pour la productivité d'un four industriel.

4.2.2 Dosage du carbone

Selon la réaction de réduction directe (*cf.* réaction 2.1), le nombre de moles de carbone stœchiométriquement nécessaire pour réduire les oxydes de fer doit être égal au nombre de moles d'oxygène à extraire. Les chercheurs ayant étudié la réduction de pellets auto-réducteurs considèrent généralement que seul le carbone fixe réduit effectivement le fer, les matières volatiles ne jouant qu'un rôle secondaire. Un rapport stœchiométrique $\frac{[O]}{[C_f]}=1$ (mol/mol) est donc souvent choisi, bien que l'on trouve également des données pour des rapports compris entre 0,32 (Narcin *et al.*, 1994) et 2 (Dey *et al.*, 1993).

Pour cette étude, il a été décidé de travailler dans des conditions sous-stœchiométriques. Ce choix est motivé par les considérations suivantes :

1. En raison du transfert de chaleur (*cf.* chapitre 2), la température au sein du pellet n'atteint pas directement des températures élevées. Les oxydes de fer peuvent donc partiellement se réduire selon un schéma menant au CO_2 (*cf.* réaction 2.31), réduisant ainsi la consommation de carbone stœchiométriquement nécessaire.
2. Le rôle des matières volatiles sur la réduction n'est pas si négligeable, comme l'ont montré Coetsee *et al.* (2002). Sur un mélange magnétite/charbon bitumineux, ces auteurs ont observé que les matières volatiles pouvaient extraire jusqu'à 25% de l'oxygène du minerai.
3. L'objectif dans le cas présent n'est pas d'optimiser le dosage du carbone nécessaire à la réduction, mais bien d'évaluer le caractère réducteur des *chars* de pyrolyse de ROB en les comparant avec un charbon naturel.

Un rapport $\frac{[O]}{[C_f]} = \frac{1}{2}$ (mol/mol) a donc été retenu. Il correspond à un rapport $\frac{[C_f]}{[Fe]} = \frac{2}{3}$ (mol/mol) si l'on considère que le fer contenu dans les *chars* est présent sous forme de magnétite, ce qui est presque le cas comme l'a montré le diffractogramme de la figure 3.16.

On notera que le carbone fixe contenu dans la mélasse et le fer contenu dans les *chars* ont été pris en compte lors de la préparation des mélanges.

4.2.3 Dispositif et protocole expérimental

Le dispositif expérimental mis en œuvre pour les essais de réduction est illustré à la figure 4.2. Il est basé sur un four tubulaire *Lindberg Blue M*, de 750 mm de long placé verticalement. Un tube en acier inoxydable, de 1050 mm de long et de 70 mm de diamètre, y est introduit. Sa partie supérieure (a) est obstruée par un bouchon de caoutchouc, traversé par trois petits tuyaux d'acier inoxydable. Le système est isolé de la chaleur par un morceau de brique réfractaire et de la laine de roche. Le premier tuyau permet de suspendre un pellet par un câble de molybdène. Le second sert à introduire un thermocouple de type K¹ permettant de contrôler la température au droit du pellet (b). Le troisième permet d'évacuer les gaz. Ces derniers sont lavés dans un flacon laveur de *Drechsel* rempli d'eau avant d'être refoulés dans une hotte. Le bullage des gaz dans l'eau permet d'évaluer qualitativement l'intensité des réactions.

La partie inférieure du tube (c) est refroidie par un serpentin de cuivre parcouru d'eau froide. Un petit tube d'acier inoxydable soudé sur la paroi latérale permet d'injecter un flux d'azote dont le débit est contrôlé par un rotamètre à bille (e).

Le protocole expérimental réalisé lors de chaque essai est le suivant. Le four est préalablement chauffé à la température de réduction souhaitée (essais isothermiques). Le pellet séché est accroché au câble de molybdène et introduit via l'orifice inférieur du tube. Il est maintenu dans la zone froide jusqu'au démarrage de l'essai. Un film de polyéthylène (PEBD) est ensuite tendu sur l'orifice par un élastique afin d'assurer l'étanchéité du tube. Un flux d'azote de qualité analytique est injecté à raison de 100 ml/min. Il permet de mettre le tube en légère surpression, et donc d'éviter toute entrée d'air dans le système. Selon De Carvalho *et al.* (1994), le flux d'azote ne pénalise pas les réactions de réduction pour autant que son débit ne dépasse pas 500 ml/min. Au-delà, les réactions s'en retrouvent affectées par une dilution des réactifs (CO, CO₂). Cet effet s'observe principalement lors des dernières étapes de réduction, pour lesquelles la génération de gaz à l'intérieur des pellets est faible.

1. Thermocouple composé d'une jonction en chromel (alliage chrome/nickel) et une jonction en alumel (alliage aluminium/nickel/silicium) permettant de réaliser des mesures dans des gammes de températures comprises entre -270 et 1300 ° C.

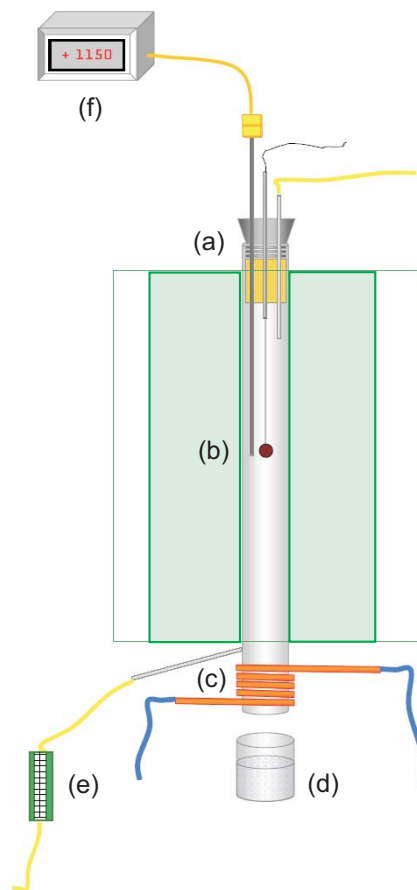


FIGURE 4.2 – Schéma du dispositif expérimental (essais isothermiques)

Au temps initial, le pellet est soulevé dans la zone chaude du four (b), au niveau du thermocouple de contrôle. Il y reste jusqu'au temps final souhaité. Le pellet est alors désolidarisé du câble de molybdène par une secousse, tombe par gravité, transperce le film de PEBD avant d'être *quenché* dans un bûcher rempli d'eau. Il est ensuite plongé dans de l'acétone et séché à l'air chaud afin de limiter sa ré-oxydation. Le *quench* de l'échantillon inhibe rapidement les réactions et permet de maintenir la wüstite dans un état métastable à température ambiante.

Les différents essais ont été réalisés à 1200 °C sur des mélanges auto-réducteurs composés d'une part de magnétite, et d'autre part de charbon naturel (référence), de *char* 1 et de *char* 2. Quelques essais complémentaires ont été réalisés à 1100 et 1250 °C sur certains mélanges. Des intervalles de temps de 2,5 ou de 5

minutes ont été retenus, avec un temps de séjour maximum de 20 à 30 minutes. Trois pellets ont systématiquement été réduits par temps de séjour considéré.

4.2.4 Caractérisation des pellets après auto-réduction

Les pellets obtenus après leur auto-réduction ont été caractérisés rapidement afin de limiter les risques de ré-oxydation. Après un broyage manuel dans un broyeur à agate et un tamisage à 100 μm , leurs teneurs en fer total $[\text{Fe}_{\text{tot.}}]$ et en fer métallique $[\text{Fe}^\circ]$ ont été respectivement déterminées par titrimétrie au dichromate de potassium et par une méthode de cémentation du cuivre, ponctuellement contrôlée par la méthode ISO 5416. Ces méthodes sont décrites en annexe 3.

Les poudres ont également été caractérisées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre *Panalytical PW-3710* ($\text{FeK}_\alpha = 1,9373 \text{ \AA}$). Un pellet a systématiquement été conservé pour des observations macroscopiques.

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 Taux de réduction

Dès leur introduction dans le four, la température au droit du pellet diminue d'environ 20 °C. Deux minutes sont nécessaires pour qu'elle se rétablisse à 1200 °C. Quel que soit l'agent réducteur utilisé, une dévolatilisation rapide des matières volatiles est observée dans les deux premières minutes de réaction. La figure 4.3 illustre les taux de réduction ($R = \frac{[\text{Fe}^\circ]}{[\text{Fe}_{\text{tot.}}]} \times 100$) obtenus en fonction du temps de séjour des pellets dans le four préchauffé à 1200 °C.

Les diffractogrammes obtenus pour les pellets auto-réduits après 5, 10 et 15 minutes sont donnés à la figure 4.4. On constate sans surprise la disparition complète de la magnétite dans les 5 premières minutes de réaction. Sa réduction en wüstite (réaction 2.22) est en effet rapide et nécessite peu de CO dans le mélange gazeux produit, à savoir 28,1% à 800 °C et 25,0% à 1200 °C (*cf.* figure 2.5). Cette réduction peut également se produire par diffusion à l'état solide du fer métallique (*cf.* réactions 2.26).

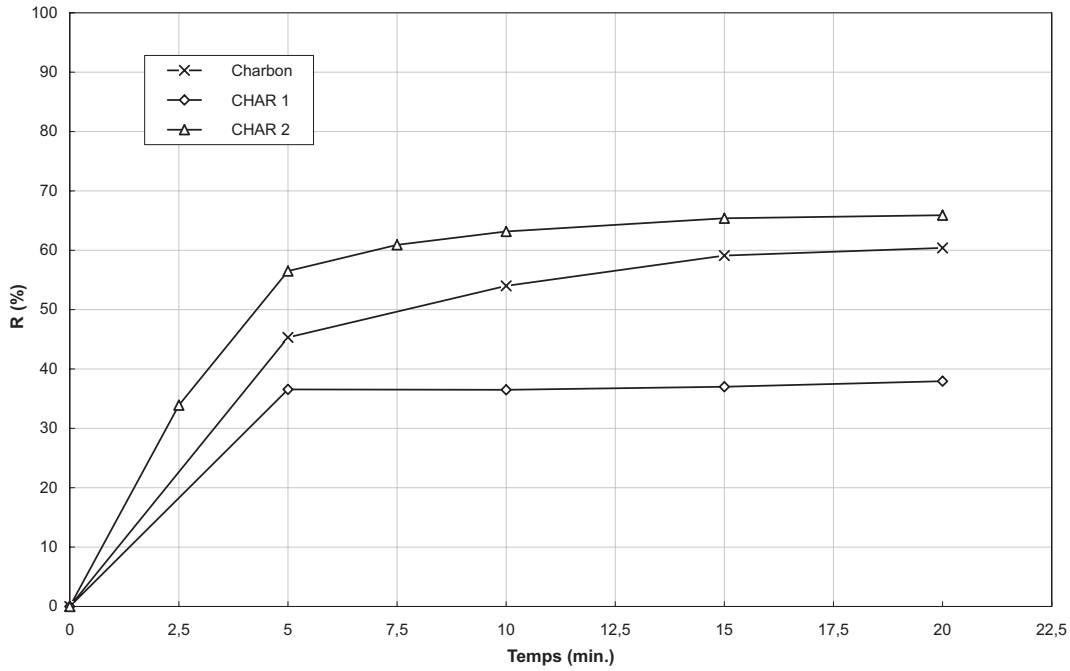
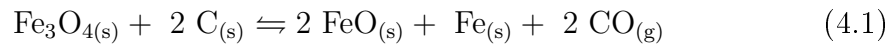


FIGURE 4.3 – Influence du type d'agent réducteur sur le taux de réduction R de la magnétite ($T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\frac{C_f}{Fe} = 0,67$)

Mélange magnétite/charbon

L'auto-réduction des pellets de magnétite/charbon ($\frac{C_f}{Fe} = \frac{2}{3}$) à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ permet d'atteindre un taux de réduction R de 60,6% après 20 minutes de séjour dans le four. L'allure de la courbe montre qu'un palier correspondant à l'épuisement du carbone est presque atteint. Ce taux de réduction est cependant largement supérieur au plafond de 33% qui ne devrait théoriquement pas être dépassé si seul le carbone fixe intervenait dans le schéma réactionnel de réduction directe :



Ce résultat montre tout d'abord que les matières volatiles jouent probablement un rôle substantiel dans la réduction globale, bien que ce phénomène ne soit actif que dans les deux premières minutes de chauffe au-delà desquelles la dévolatilisation est achevée.

De plus, la réduction du fer doit s'effectuer partiellement selon un schéma réactionnel menant au CO_2 (cf. équation 2.31). Cette affirmation est confortée par l'observation d'une métallisation radialement non-uniforme pour des temps

$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ est égale à 0,27, soit une proportion de 21,3% de CO_2 dans le mélange gazeux.

Dans cette hypothèse, le taux de réduction maximum pouvant théoriquement être obtenu n'est plus de 33%, mais de 47,5%. La réduction par les matières volatiles et l'influence du gradient de température sur l'équilibre de Boudouard se répartiraient alors le solde $\Delta R=13,1\%$, permettant d'atteindre les 60,6% observés.

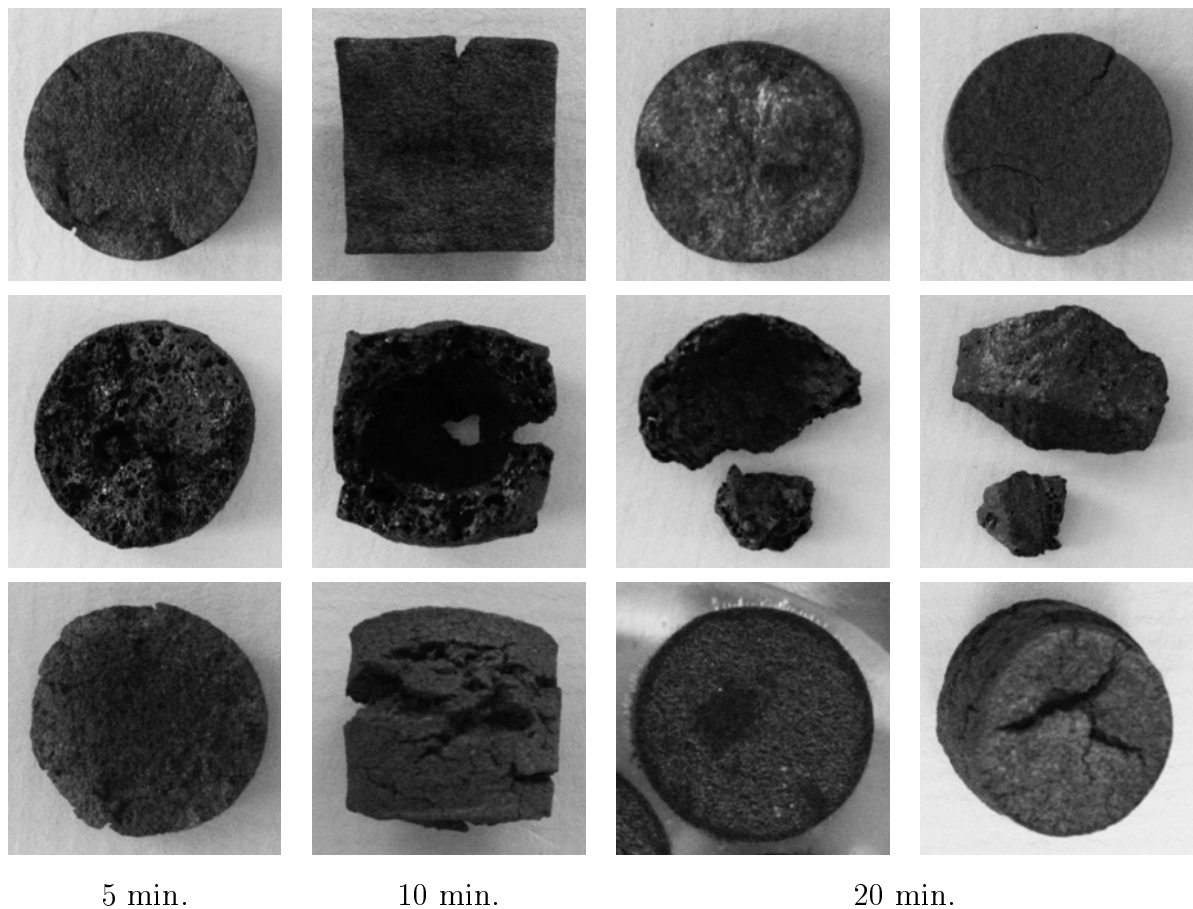


FIGURE 4.5 – Observations macroscopiques des pellets auto-réduits ($T = 1200^\circ \text{C}$, $\frac{C_{\text{f}}}{\text{Fe}} = \frac{2}{3}$) :

- ligne 1 : mélange magnétite/charbon naturel
- ligne 2 : mélange magnétite/char 1
- ligne 3 : mélange magnétite/char 2

Mélange magnétite/*char* 1

Pour un même rapport $\frac{C_f}{Fe}$, le taux de réduction R obtenu après 20 minutes de réduction des pellets composés du mélange magnétite/*char* 1 atteint seulement 39,8%, soit 20,8% de moins que le mélange de référence magnétite/charbon. Plus surprenant, le palier semble être atteint dès les premières minutes de réaction, avec $R = 36,5\%$ pour $t_i = 5$ min et $R = 36,6\%$ pour $t_i = 10$ min. Les observations macroscopiques (*cf.* figure 4.5, ligne 2) permettent d'expliquer le phénomène par la formation de phases fondues qui affectent l'activité du fer (effet thermodynamique) et inhibent les surfaces réactives nécessaires aux réactions solides-gaz (effet cinétique).

L'examen du diagramme d'équilibre pseudoternaire FeO-CaO-SiO₂ illustré à la figure 4.6 montre en effet que le mélange magnétite/*char* 1 se situe dans une *vallée* à bas point de fusion ($T_f < 1200$ ° C). La présence de Al₂O₃ et MgO dans le *char* accentue probablement le phénomène². De plus, la *trajectoire* suivie par le mélange lors de la réduction de la wüstite en fer métallique le conduit vers des zones de plus en plus fusibles ($T_f < 1100$ ° C).

La proportion des phases fondues dans les pellets est d'autant plus importante que leur teneur initiale en éléments de gangue est élevée. Or, celle du mélange considéré est de 58,7% contre 19,1% pour le mélange de référence. On la doit à la grande quantité de cendres contenue dans le *char* 1 (76,2%), mais aussi à sa faible teneur en carbone fixe (7,4%). Pour atteindre le rapport $\frac{C_f}{Fe} = \frac{2}{3}$, le mélange auto-réducteur doit ainsi contenir 55,6% de *char* 1 contre seulement 13,5% de charbon pour le mélange de référence.

D'un point de vue thermodynamique, la dilution de FeO dans une phase liquide affecte son activité a_{FeO} , et l'équilibre de la réaction 2.3 (réduction de FeO par CO) devient,

$$K_p = \frac{P'_{CO_2}}{P'_{CO} a_{FeO}} \quad (4.2)$$

pour lequel P'_{CO_2} et P'_{CO} sont les nouvelles valeurs des pressions partielles dans les conditions de réaction. Pour une température donnée, K_p reste constante. En égalant les relations 2.27 et 4.2, on en déduit :

2. Bien que réfractaires, ces oxydes sont en effet des fondants du système CaO-SiO₂ (Coheur, 1997).

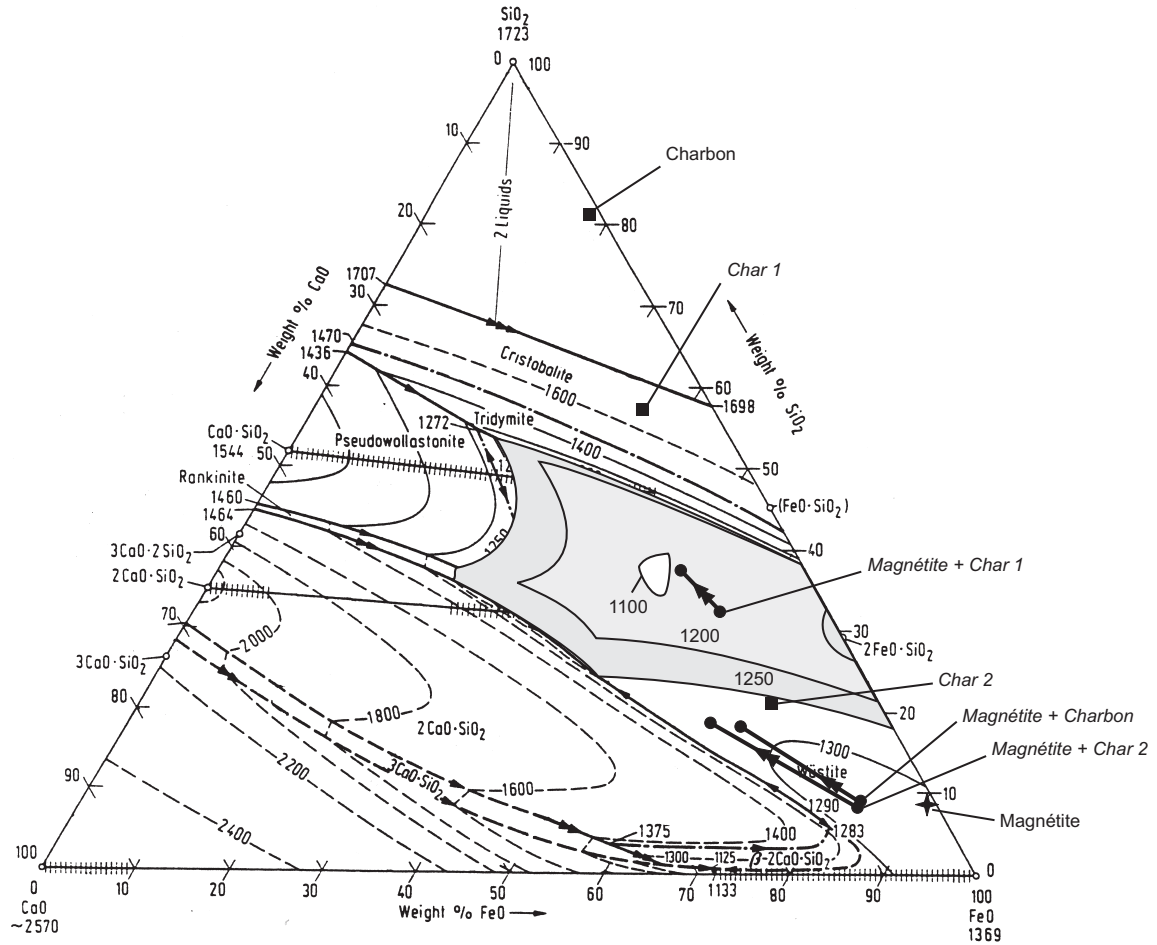


FIGURE 4.6 – Diagramme d'équilibre pseudoternaire FeO-CaO-SiO₂ (Levin *et al.*, 1964, cités *in* Ballaster *et al.*, 2000)

$$\frac{P'_{\text{CO}_2}}{P'_{\text{CO}}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} a_{\text{FeO}} \quad (4.3)$$

qui se traduit par un déplacement des équilibres de réduction vers des zones plus réductrices comme le montre la figure 4.7 (diagramme de Chaudron) qui illustre le cas assez extrême d'une activité des oxydes métalliques de 0,05.

Dans le cas présent, l'activité de FeO est probablement faible, compte tenu de sa dilution et de son affinité pour les phases fondues dont les compositions sont du type 2(Fe, Ca)O.SiO₂, intermédiaires entre l'olivine FeO.CaO.SiO₂ et la fayalite 2FeO.SiO₂. Sa réduction nécessite donc des conditions réductrices pous-

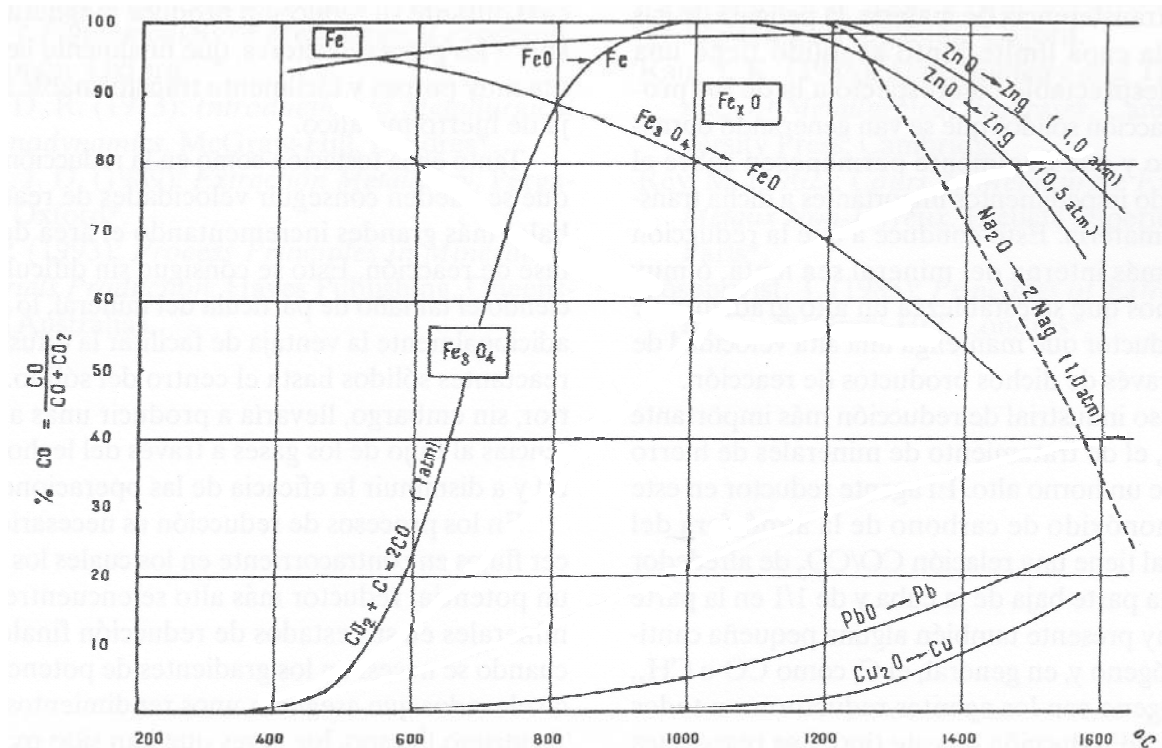


FIGURE 4.7 – Équilibres de réduction des oxydes de fer par le CO (activité du fer $a_{\text{FeO}} = 0,05$) – Diagrammes de Chaudron (source : Rey, 1962, cité in Ballaster *et al.*, 2000)

sées.

D'un point de vue cinétique, l'apparition de phases fondues affecte doublement la vitesse des réactions. D'une part, elle réduit la porosité des réactifs, nécessaire pour une bonne diffusion des gaz au travers des pellets. D'autre part, elle inhibe leurs surfaces réactives, cruciales pour les réactions solide/gaz.

Au vu de ce qui précède, il apparaît que la réduction du FeO contenu dans les phases fondues par le CO devient rapidement difficile. Elle se prolonge cependant *via* le mécanisme réactionnel solide-liquide :



dont l'équilibre est caractérisé par la relation :

$$K_p = \frac{a_{\text{Fe}} P_{\text{CO}}}{a_{\text{FeO}} a_{\text{C}}} \quad (4.5)$$

Cette réaction est cependant limitée par la faible activité de FeO et la viscosité élevée des phases fondues qui rend difficile le transfert du CO, entraînant donc une augmentation de P_{CO} .

On notera que le fer obtenu par la réaction 4.4 est fortement carburé, ce qui le rend partiellement, voire totalement, fusible à 1200 ° C.

Le mauvais dégazage du CO est confirmé par les observations macroscopiques des pellets auto-réduits (*cf.* figure 4.5, ligne 2). Après 5 minutes de réaction, on observe la formation de petites bulles de tailles comprises entre 10 et 500 μm . Leur répartition uniforme laisse supposer un meilleur transfert de la chaleur que pour l'échantillon magnétite/charbon de référence. Il peut s'expliquer par une bonne conductivité de la gangue – grâce notamment à la présence de métaux non-ferreux – et par une amélioration de la conduction *via* des points de fusion inter-granulaires. L'examen de la surface externe du pellet montre que les phases fondues l'ont rendue imperméable.

Après 10 minutes de réaction, on observe une cavité sphérique d'environ 8,5 mm de diamètre à l'intérieur du pellet, probablement formée par coalescence des bulles de gaz. Le CO produit par la réaction 4.4 provoque un gonflement de cette cavité. Son diamètre atteint ainsi 10,3 mm puis 12,2 mm après respectivement 15 et 20 minutes de temps de séjour dans le four.

Il est difficile de prédire le comportement des pellets pour des temps de séjour plus longs. Le scénario le plus probable est une augmentation de la pression interne exercée par le CO jusqu'à éclatement et effondrement complet du pellet. Ceci ne peut évidemment pas être accepté dans un four de réduction direct industriel (*cf.* chapitre 6).

Mélange magnétite/*char* 2

L'auto-réduction des pellets de magnétite/*char* 2 à 1200 ° C semble avoir atteint son palier après un temps de séjour de 15 minutes dans le four. Le taux

de réduction R est alors de 65,9%, soit 5,3% de plus que pour le mélange magnétite/charbon de référence. Cette différence s'explique en bonne partie par la sous-estimation de la teneur en carbone fixe $[C_f]$ contenu dans le *char*. Le calcul de la page 134 a montré que $\Delta[C_f]$ pouvait atteindre 7,3%, justifiant un ΔR hypothétique de 11,0%. Si tel est le cas, les matières volatiles du *char*, malgré leur dévolatilisation à haute température ($> 600^\circ\text{C}$), ne joueraient pas un rôle prépondérant.

L'écart entre le taux de réduction obtenu sur le mélange magnétite/*char* 2 et le mélange magnétite/charbon est encore plus marqué dans les premières minutes de réaction. Il est de 20% après 5 minutes, laissant supposer une meilleure réactivité du *char* et une bonne réductibilité des oxydes de fer qu'il contient. On ne peut en tout cas pas l'imputer à un meilleur transfert de chaleur. Tout comme pour le mélange de référence, une dizaine de minutes sont en effet nécessaires pour voir disparaître toute zonation dans la métallisation des pellets (*cf.* figure 4.5, ligne 3). Certains pellets présentent toutefois de grosses craquelures qui favorisent la pénétration de la chaleur vers le cœur des pellets.

L'examen macroscopique plus approfondi des pellets ne laisse pas apparaître de phases fondues, respectant ainsi les prévisions du diagramme pseudoternaire de la figure 4.6. En effet, la composition initiale du mélange le place dans une zone où les points de fusion sont supérieurs à 1300°C . L'avancement des réactions de réduction de la wüstite lui font suivre une trajectoire pour laquelle la fusion n'est jamais atteinte à 1200°C , quel que soit R . Cette trajectoire est d'ailleurs légèrement plus favorable que celle du mélange de référence.

4.3.2 Influence de la température

Étant donné les phénomènes d'inhibition des réactions par la présence de phases fondues lors de l'auto-réduction du mélange magnétite/*char* 1 à 1200°C , des essais complémentaires ont été menés à 1100°C . Des essais sur le mélange magnétite/charbon ont été réalisés en parallèle à cette même température. Les résultats sont illustrés à la figure 4.8. La figure 4.9 permet de comparer les diffractogrammes RX obtenus pour les deux mélanges après 5 minutes de séjour dans le four à 1100°C et 1200°C .

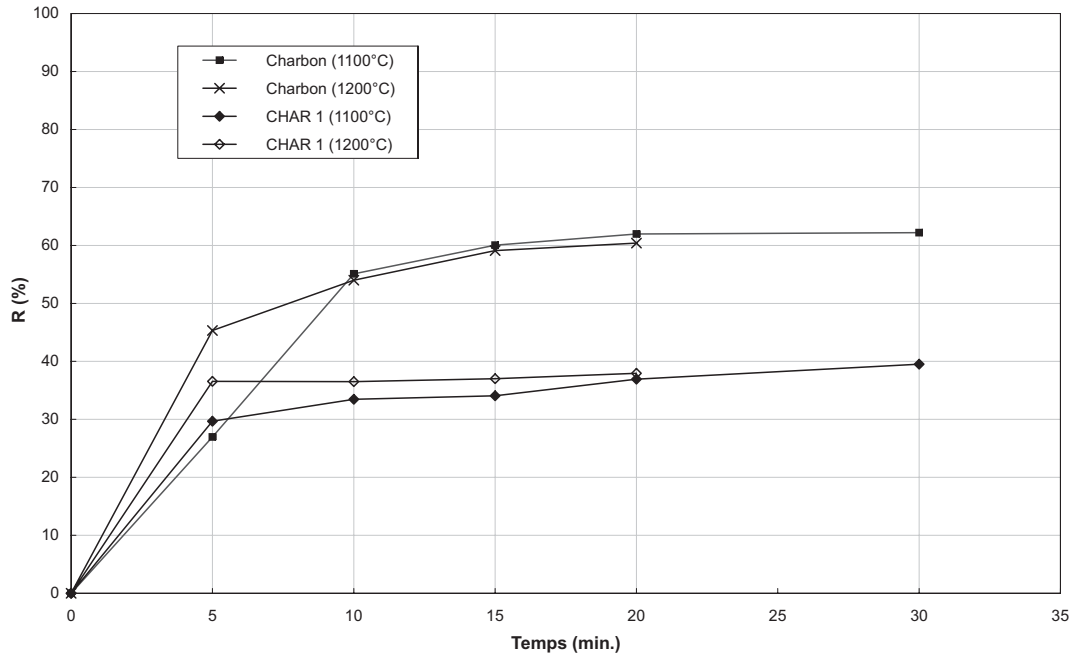


FIGURE 4.8 – Influence de la température sur le taux de réduction R de la magnétite

$$\left(\frac{C_F}{Fe} = \frac{2}{3}\right)$$

Mélange magnétite/*char* 1

À 1100 °C, le taux de réduction R obtenu sur le mélange magnétite/*char* 1 après 5 minutes de réaction est supérieur à celui observé pour le mélange magnétite/charbon, ce qui laisse pressentir une meilleure réactivité du carbone contenu dans le *char*. Cependant, le phénomène d'inhibition par des fusions partielles persiste à cette température et l'on observe un brusque ralentissement des réactions entre 5 et 10 minutes de temps de séjour dans le four. Ce résultat est conforme aux prédictions du diagramme d'équilibre pseudoternaire de la figure 4.6 qui, sans tenir compte de MgO et de Al₂O₃, montre que la réduction de la wüstite en fer métallique conduit le mélange dans une zone ayant des points de fusion avoisinant 1100 °C.

Le taux de réduction atteint après inhibition des réactions est inférieur à celui obtenu à 1200 °C (33,5% vs 36,6%). Ceci laisse supposer que le phénomène d'inhibition prend plus rapidement le dessus sur les réactions solide-gaz. La réduction en phases fondues (*cf.* réaction 4.4) semble par contre plus active à cette

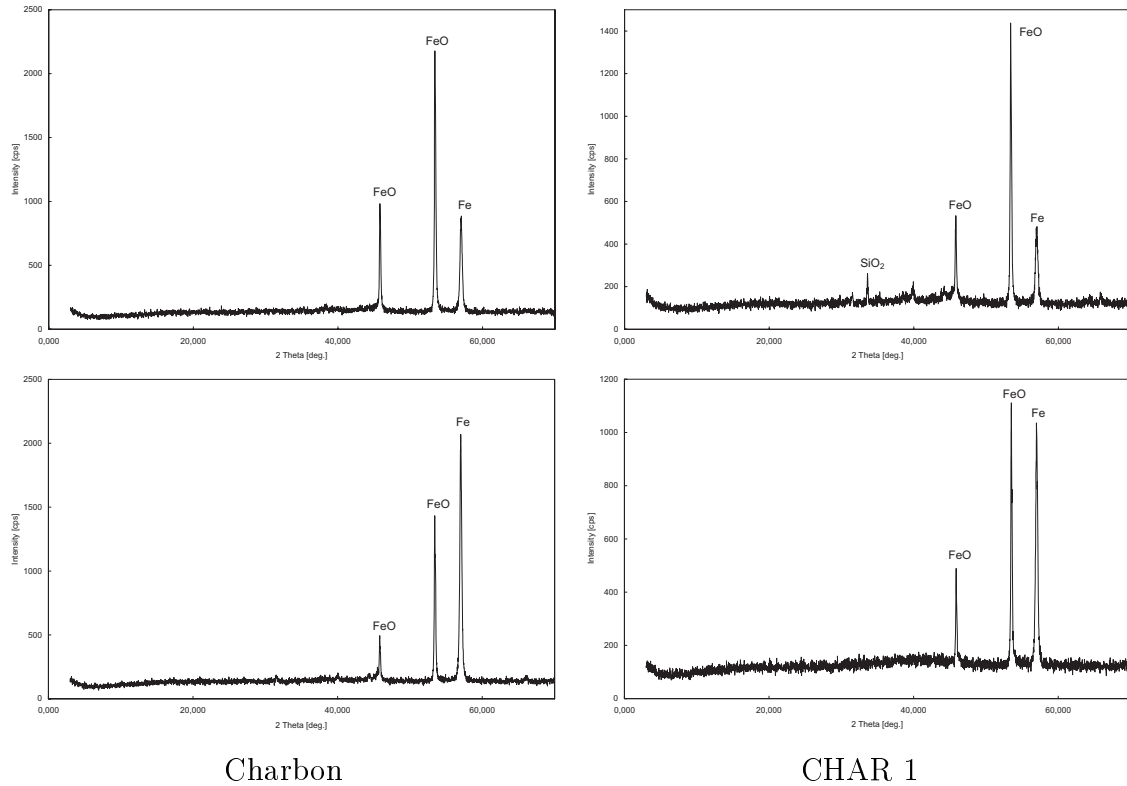


FIGURE 4.9 – Diffractogrammes RX illustrant l'influence de la température sur l'auto-réduction du mélange magnétite/*char* 1 ($t = 5$ min., $\frac{C_f}{Fe} = 0,67$) :

- ligne 1 : essais à 1100 ° C
- ligne 2 : essais à 1200 ° C

température. Ainsi, le ΔR observé entre 10 et 20 minutes de réaction est de 3,5% à 1100 ° C contre 1,4% à 1200 ° C. Les observations macroscopiques montrent qu'à 1100 ° C, la structure interne des pellets est parsemée de bulles d'un diamètre moyen compris entre 10 et 100 μm (*cf.* figure 4.10). Leur répartition est homogène quel que soit le temps de séjour des pellets dans le four. La surface externe des pellets conserve une certaine perméabilité permettant au CO produit par la réaction 4.4 de s'évacuer sans trop d'entraves. Contrairement aux pellets réduits à 1200 ° C, il ne se produit donc pas de surpression anormale de CO, ce qui permet au fer contenu dans les phases fondues de se réduire plus facilement.

Compte tenu des résultats qui précèdent, il apparaît qu'une température inférieure à 1100 ° C est nécessaire pour éviter les phénomènes d'inhibition des

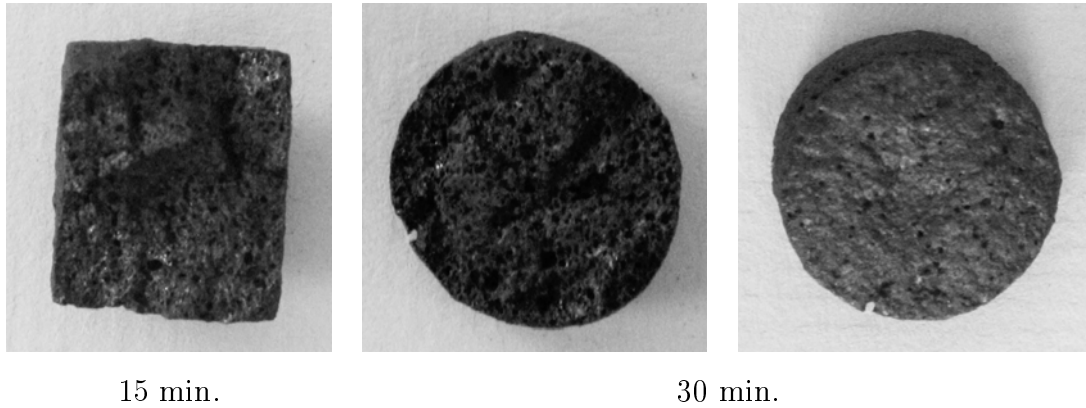


FIGURE 4.10 – Observations macroscopiques des pellets auto-réduits ($T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, mélange magnétite/*char* 1, $\frac{C_f}{Fe} = \frac{2}{3}$)

réactions solides/gaz par des fusions partielles. Cependant, une trop faible température affecterait fortement la cinétique des réactions (*i.e.* l'équilibre de Boudouard). Ainsi, De Carvalho *et al.* (1994) ont observé que l'auto-réduction d'un mélange stœchiométrique de magnétite/charbon bitumineux était quatre fois plus lente à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ qu'à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, à savoir 30 min. contre 7,5 min. pour atteindre $R=90\%$. De tels temps de réaction ne sont plus compatibles avec les contraintes de productivité qu'imposerait une mise en œuvre industrielle, c'est pourquoi aucun essai complémentaire n'a été réalisé avec le *char* 1.

Mélange magnétite/charbon

Pour le mélange de magnétite/charbon, le taux de réduction obtenu après 20 minutes est légèrement supérieur à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ qu'à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$: 62,2% *vs* 60,4%. Cette différence s'explique par un schéma réactionnel produisant plus de CO_2 , réduisant de ce fait la consommation de carbone. À $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 76,9% de CO sont nécessaires dans le mélange gazeux pour réduire la wüstite en fer métallique, contre 74,8% à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Essais complémentaires à $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$

Pour terminer, on notera que quelques essais complémentaires ont été réalisés à $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sur le mélange magnétite/*char* 1, on constate une fusion complète du mélange, conduisant à l'effondrement des pellets.

Sur le mélange magnétite/*char* 2, le phénomène d'inhibition des réactions solide-gaz par fusion partielle de la gangue est observé. Les essais n'ont donc pas été prolongés dans cette direction. On remarquera sur le diagramme d'équilibre pseudoternaire FeO-CaO-SiO₂ de la figure 4.6 qu'un léger ajout de CaO dans le mélange magnétite/*char* 2 pourrait lui permettre de suivre une trajectoire dans des zones beaucoup plus réfractaires.

4.3.3 Paramètres cinétiques

L'objectif des prochains paragraphes n'est pas d'établir un modèle permettant de simuler les comportements des pellets lors de leur auto-réduction. De tels modèles ont été partiellement exposés au chapitre 2. Selon leur niveau de complexité, ils intègrent l'ensemble des réactions chimiques, les transferts de masses et de chaleurs, les transformations morphologiques, *etc.* Ils impliquent donc de connaître un grand nombre de données supplémentaires à celles déjà déterminées : chaleurs spécifiques, capacités thermiques, conductivités thermiques, *etc.* La démarche menée ici se veut plutôt comparative. Elle se base sur un modèle simplifié pouvant s'ajuster de manière satisfaisante aux données expérimentales.

L'approche la plus répandue pour prédire l'avancement des réactions de réduction d'un pellet auto-réducteur porté rapidement à haute température est d'assumer un système isothermique dont la cinétique est contrôlée par les réactions chimiques (Donskoi *et al.*, 2003). Le mécanisme réactionnel est alors substitué par une réaction pseudohomogène de premier ordre, dont la vitesse d'avancement est caractérisée par l'équation :

$$\frac{df}{dt} = k(1 - f) \quad (4.6)$$

dans laquelle f est le *degré de réduction* et k est la constante cinétique dont on admet qu'elle respecte la loi d'Arrhénius (*cf.* équation 2.39). Reddy *et al.* (1991)³ ont défini le degré de réduction f par la formule,

$$f = \frac{\Delta m_{\text{O}}}{m_{\text{O},\text{tot}}} \times 100 \quad (4.7)$$

3. Cités *in* Donskoi *et al.*, 2003.

dans laquelle Δm_o est le poids d'oxygène extrait des oxydes et $m_{o,tot.}$ est le poids total d'oxygène pouvant être extrait.

Sous sa forme intégrée, l'équation 4.6 s'écrit,

$$\ln(1 - f) = -kt \quad (4.8)$$

et la constante cinétique k peut être évaluée à partir des données expérimentales en reportant graphiquement $-\ln(1 - f)$ en fonction de t . De Carbalho *et al.* (1994) ont montré que ce modèle simplifié pouvait correctement s'ajuster sur les données expérimentales obtenues à des températures modérées ($< 1200^\circ \text{C}$). Des déviations sont par contre observées à plus hautes températures, notamment lorsque des points de fusion apparaissent.

Dans le cas présent, en considérant que la magnétite est rapidement réduite en wüstite, le degré de réduction f peut être relié au taux de réduction R par l'approximation,

$$f \simeq \frac{1 + 3 (R/100)}{4} \quad (4.9)$$

Cette approximation est confortée par les observations des diffractogrammes RX qui montrent une disparition complète de la magnétite après 5 minutes de réaction (*cf.* figure 4.4).

L'équation 4.8 suppose cependant que la réduction quasi complète du fer peut être atteinte ($\lim_{t \rightarrow \infty} f = 1$), ce qui n'est pas le cas des mélanges auto-réducteurs *sous-stœchiométriques* étudiés. Le problème peut être contourné en divisant f par sa valeur maximale f_{max} . L'équation 4.8 s'écrit alors,

$$\ln \left(\frac{f_{max} - f}{f_{max}} \right) = -kt \quad (4.10)$$

avec $\lim_{t \rightarrow \infty} f = f_{max}$.

À défaut de connaître f_{max} , celui-ci a été considéré comme étant la valeur de f obtenue après 20 minutes de réaction. Celle du mélange auto-réducteur magnétite/*char* 1 étant anormalement faible en raison de l'inhibition due aux phases fondues, la valeur de f_{max} du *char* 2 a été retenue.

Le graphique de la figure 4.11 illustre les valeurs de $-\ln\left(\frac{f_{max}-f}{f_{max}}\right)$ en fonction du temps, calculées à partir des données expérimentales obtenues à 1200 ° C. Un travail similaire a été réalisé à 1100 ° C (*cf.* figure 4.12). Les constantes cinétiques k , déterminées à partir de la pente des différentes droites, sont reprises au tableau 4.1.

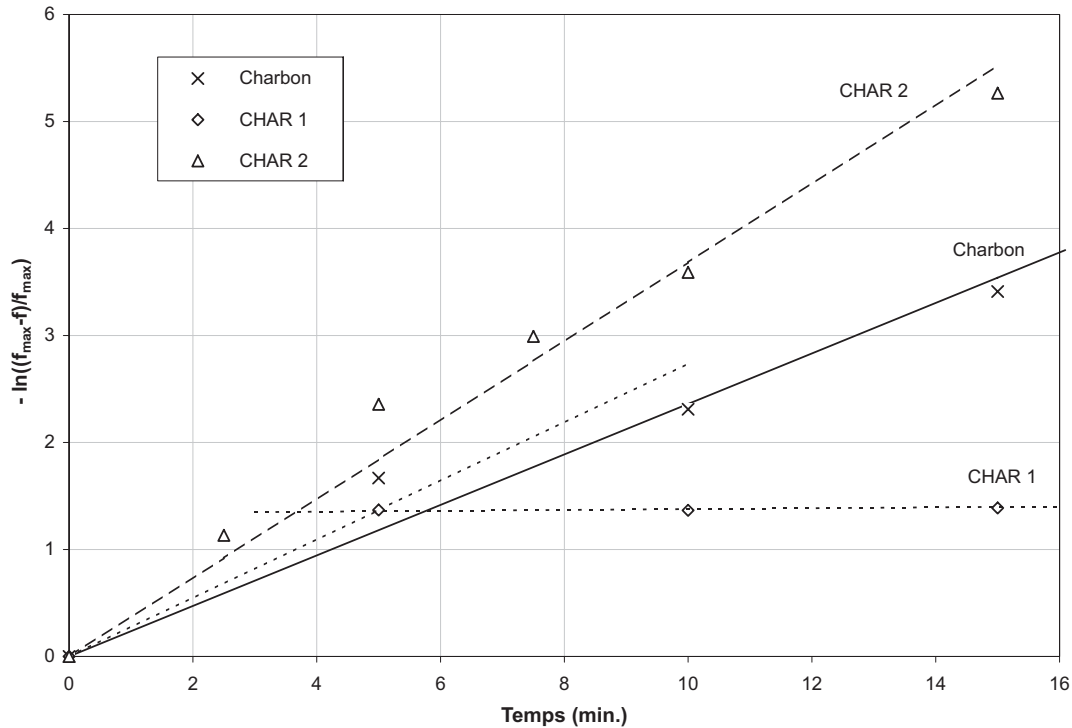


FIGURE 4.11 – Détermination des constantes cinétiques k d'auto-réduction à 1200 ° C des pellets étudiés

Mélanges magnétite/charbon et magnétite/*char 2*

On constate tout d'abord des corrélations satisfaisantes entre le modèle proposé et les résultats expérimentaux pour les mélanges contenant le charbon et le *char 2*. Les valeurs obtenues pour les constantes cinétiques k montrent que la réduction de la magnétite par le *char 2* est 56% plus rapide que celle par le charbon naturel. Si, tel que le suggèrent les observations macroscopiques, le transfert de chaleur est similaire pour les deux mélanges auto-réducteurs, ce résultat peut être attribué en grande partie à une meilleure réactivité du *char*.

TABLE 4.1 – Valeurs des constantes cinétiques k déterminées pour les différents mélanges auto-réducteurs étudiés.

Agents réducteurs	k (1100 ° C) (min ⁻¹)	k (1200 ° C) (min ⁻¹)
magnétite/charbon	0,214	0,236
magnétite/ <i>char</i> 1 ($t < 5$ min.)	(0,210)	(0,274)
magnétite/ <i>char</i> 1 ($t > 5$ min.)	(0,0148)	(0,0064)
magnétite/ <i>char</i> 2	-	0,368

Pour rappel, Ergun (1956) a montré que la réactivité du carbone était proportionnelle à sa concentration superficielle en sites actifs et à sa surface spécifique. La concentration superficielle en sites actifs du charbon est probablement inférieure à celle du *char* 2. En effet, les métaplastes issus de sa dévolatilisation doivent être plus structurés que ceux du *char*, vu la présence de précurseurs à la graphitisation dans le charbon tels que les hétérocycles et les cycles aromatiques. Cette supposition n'a cependant pas été mesurée expérimentalement.

La caractérisation des agents réducteurs a montré que la surface spécifique du *char* 2 était 2,6 fois plus élevée que celle du charbon préalablement pyrolysé (77,0 m²/g contre 29,1 m²/g). Ce paramètre permet à lui seul d'expliquer en grande partie la différence observée entre les vitesses de réduction.

Enfin, signalons que la gangue du *char* contient plus d'éléments basiques – susceptibles de catalyser la réaction de Boudouard – que celle du charbon.

Mélange magnétite/*char* 1

Le modèle cinétique proposé s'ajuste logiquement mal avec les résultats obtenus lors de la réduction du mélange contenant le *char* 1. Pour ce dernier, on doit plutôt imaginer un modèle en deux phases. Dans les premières minutes, les réactions semblent se produire normalement via des réactions solides-gaz. Par manque de données expérimentales pour des temps de séjour inférieurs à 5 minutes, il n'est pas possible de déterminer leur vitesse de réaction. On peut néanmoins estimer que la valeur de k est supérieure à 0,274 min⁻¹ à 1200 ° C et supérieure à 0,210 min⁻¹ à 1100 ° C.

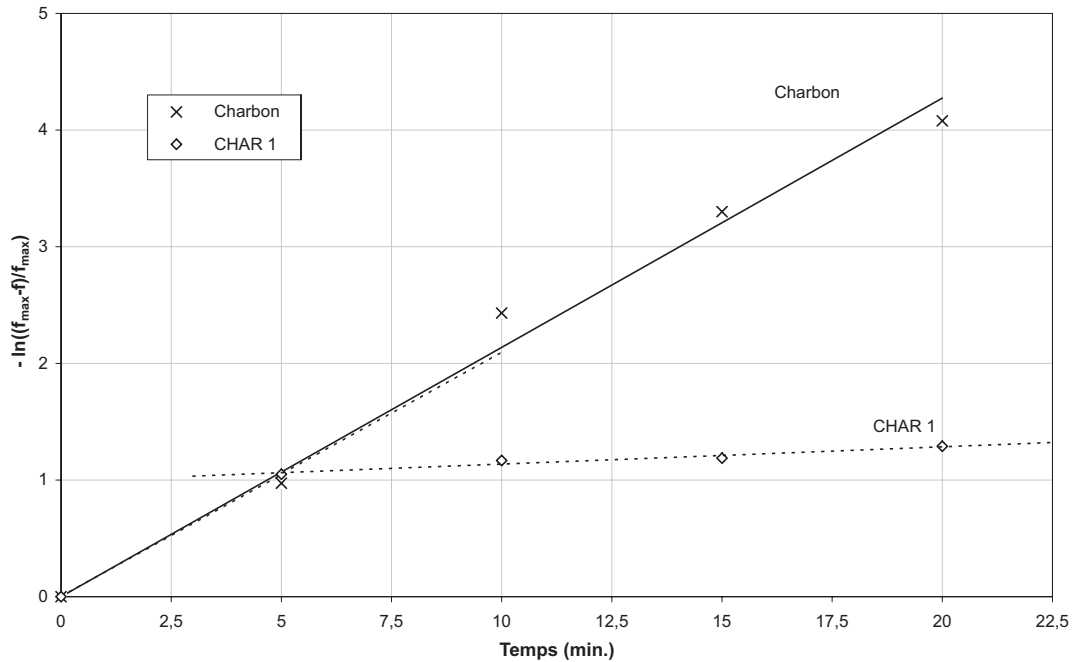


FIGURE 4.12 – Détermination des constantes cinétiques k d'auto-réduction à 1100 °C des pellets étudiés

Les réactions solides-gaz sont rapidement inhibées et remplacées par la réaction solide-liquide 4.4 dont la cinétique est deux ordres de grandeur inférieure à celle des réactions solides-gaz. Le meilleur dégazage du CO à 1100 °C pourrait expliquer la cinétique deux fois plus rapide de cette réaction à 1100 °C ($k=0,0148\text{ min}^{-1}$) qu'à 1200 °C ($k=0,0064\text{ min}^{-1}$).

4.3.4 Évolution morphologique des pellets

Les phénomènes de gonflement/rétraction observés lors de l'auto-réduction des pellets ont été quantifiés par leur variation relative de volume ΔV , déterminée à partir de la formule,

$$\Delta V(\%) = \frac{V_f - V_0}{V_0} \times 100 \quad (4.11)$$

dans laquelle V_0 et V_f (mm^3) sont respectivement les volumes des pellets avant et après réduction. Pour les calculer, le diamètre d et la hauteur h des pellets ont systématiquement été mesurés à l'aide d'un pied à coulisse avant et après leur introduction dans le four. Étant donné les déformations non-homogènes de certains pellets auto-réduits, les valeurs de d et de h considérées sont des

moyennes obtenues après plusieurs mesures en différents endroits (minimum 4 mesures par dimension).

La figure 4.13 illustre graphiquement les valeurs de ΔV observées en fonction du temps pour les trois mélanges auto-réduits à 1200°C . Il s'agit de gonflement lorsque ΔV prend une valeur positive et de rétraction lorsqu'il prend une valeur négative.

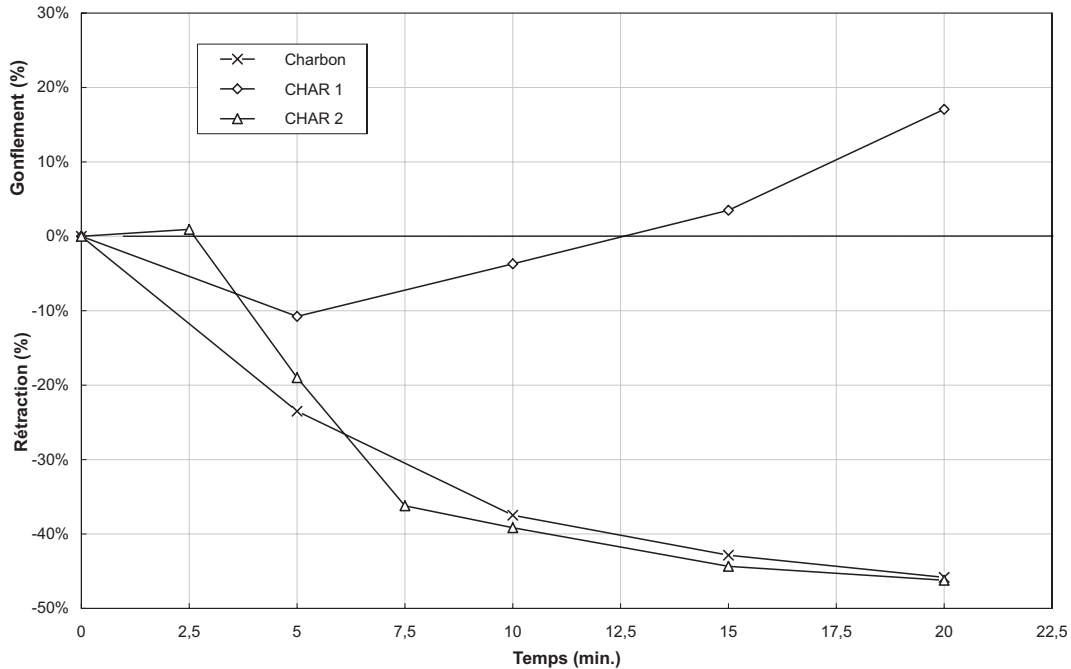


FIGURE 4.13 – Rétraction-gonflement des pellets ($T = 1200^\circ\text{C}$, $\frac{C_f}{Fe} = \frac{2}{3}$)

Mélanges magnétite/charbon et magnétite/*char 2*

Les comportements des pellets composés des mélanges magnétite/charbon et magnétite/*char 2* sont très semblables à ceux observés par Seaton *et al.* (1983) sur des pellets composés d'un mélange stoechiométrique magnétite/charbon bitumineux, à savoir, un léger gonflement dans les premières minutes de réaction suivi d'une rétraction importante.

Le gonflement est causé d'une part, par la dilation thermique des différents réactifs, mais surtout, par l'expansion des particules d'agents réducteurs lors de leur dévolatilisation. Or, les dévolatilisations observées lors des différents essais

sont très rapides (moins de 2 minutes). Sur le mélange magnétite/*char* 2, le gonflement est déjà presque totalement compensé par les phénomènes de rétraction après 2,5 minutes de réaction. Dans le cas du mélange magnétite/charbon, le gonflement n'a pas pu être observé ; la première valeur de ΔV ayant été obtenue après 5 minutes de réaction.

Pour des temps de séjour plus longs, les rétractions deviennent conséquentes. Pour les deux mélanges, elles atteignent 46% après 20 minutes de réaction, soit une valeur légèrement supérieure à celle observée par Seaton *et al.* (42%). Aucun *whisker* de fer métallique n'a été observé. Pour rappel, ces structures monocristallines filamenteuses se développent dans des conditions très spécifiques : températures comprises entre 900 et 1050 ° C, présence de catalyseurs (*i.e.* CaO), *etc.* Sur les pellets observés macroscopiquement, le fer présente plutôt une structure poreuse légèrement dendritique dont le frittage explique les contractions. Ce frittage confère d'ailleurs aux pellets des résistances mécaniques élevées qui seront appréciées lors de leur mise en œuvre industrielle.

Mélange magnétite/*char* 1

Le changement de volume observé sur les pellets composés du mélange magnétite/*char* 1 est tout à fait différent. Bien que l'on puisse supposer un comportement similaire aux autres mélanges dans les premières minutes de réaction ($t < 5$ minutes), avec probablement un léger gonflement suivi d'une rétraction liée à l'apparition de fer métallique, la rétraction est rapidement contre-balançée par un gonflement anormal lié à la formation et à l'accroissement de la cavité interne selon le mécanisme décrit au point 4.3.1. Après 20 minutes de réaction, le gonflement atteint 17,1%. L'épaisseur de la paroi des pellets n'est alors que de 1,2 à 2,5 mm, ce qui les rend extrêmement fragiles une fois refroidis.

4.4 Conclusions

Les essais d'auto-réduction de pellets composés d'un mélange de magnétite et de *chars* obtenus par pyrolyse de ROB permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. Le *char* de pyrolyse des ROB peut se substituer au charbon dans un mélange

auto-réducteur, pour autant que ses propriétés physico-chimiques soient adaptées (*i.e.* teneur en carbone élevée, teneur en cendres limitée). Ainsi, l'emploi d'un *char* trop cendreux, tel que le *char* 1 étudié (teneur en cendre > 75%), a montré que les réactions de réduction solides/gaz étaient rapidement inhibées, même à 1100 ° C, par l'apparition de phases fondues qui limitent le taux de réduction à des valeurs inférieures à 40%. Ces fusions partielles modifient par ailleurs la morphologie des pellets de manière irréversible (gonflements anormaux de plus de 15%). La réduction à des températures inférieures à 1100 ° C risquant de pénaliser la productivité d'un four industriel, l'emploi de ce type de *char* est à proscrire.

2. Pour pallier ce problème, une solution explorée a consisté à pré-concentrer la charge de ROB en matières dont la pyrolyse permet de hauts rendements en carbone dans le *char*, (*i.e.* la biomasse et les élastomères). De cette manière, un *char* ayant des teneurs en cendres et en carbone proches de celle du charbon a pu être obtenu (*char* 2). Les expériences ont montré qu'un tel *char* permettait d'atteindre des taux de réduction des pellets supérieurs à ceux contenant du charbon. Sa réactivité, favorisée par une structure moins ordonnée et une surface spécifique plus élevée, est également meilleure. Il en résulte une cinétique globale de réduction des pellets 50% plus rapide. Aucun phénomène de gonflements anormaux n'a été observé.
3. Une autre voie serait d'étudier un post-traitement du *char* par un procédé basé sur les propriétés physico-chimiques de ses composants, afin d'en extraire les éléments cendreux. Une condition à ce post-traitement est de conduire correctement le processus de pyrolyse afin d'obtenir un *char* dépourvu de phase goudronnée qui pourrait compromettre la libération de ces composants. Cette voie n'a pas été abordée dans cette étude. Elle pourrait faire l'objet de travaux complémentaires.

Chapitre 5

Réductibilité de la fraction ferreuse des RFB

5.1 Introduction

La réductibilité d'un minerai de fer est son aptitude à se réduire dans des conditions réductrices spécifiques. Pour la quantifier, les sidérurgistes ont mis au point divers essais standardisés mettant en contact un gaz réducteur avec des minerais de granulométrie définie dans des conditions de pression et de température déterminées. En suivant l'évolution de la perte de poids, de la composition du mélange gazeux et/ou du taux de réduction, un indice de réductibilité leur est ainsi attribué (Coheur, 1997).

La caractérisation des (oxy-hydr)oxydes de fer contenus dans la fraction ferreuse des RFB a montré qu'ils possédaient des propriétés chimiques, cristallographiques et texturales tout à fait propices à une bonne réductibilité. L'objectif de ce chapitre n'est pas d'évaluer leur réductibilité intrinsèque en présence d'un gaz réducteur, mais plutôt d'apprécier leur aptitude à se réduire lorsqu'ils sont conditionnés sous forme de pellets auto-réducteurs en mélange avec un agent réducteur solide.

Pour ce faire, des essais de réduction ont été réalisés dans des conditions opératoires similaires à celle du chapitre précédent. L'agent réducteur retenu pour ces essais est le *char* 2, obtenu par pyrolyse de l'échantillon de ROB 2 (*cf.* chapitre 3). Les essais de réduction sur la magnétite ont en effet montré que ce *char* possédait des propriétés réductrices appréciables. De plus, ce choix permettra d'étudier les

perspectives qu'offre la valorisation conjointe de la fraction ferreuse des RFB et du *char* de pyrolyse des ROB dans un procédé industriel (*cf.* chapitre 6).

Une première série d'essais a été réalisée à partir de l'échantillon $\text{OXY}_{<150}$ afin d'observer la réductibilité des (oxy-hydr)oxydes de fer des RFB dépourvus de tout fragment métallique, par comparaison avec celle de la magnétite. Une seconde série d'essais a ensuite été menée sur la fraction ferreuse des RFB telle qu'obtenue lors de sa concentration (échantillon $\text{OXY}_{\text{total}}$). Ces essais ont permis d'examiner l'influence des fragments métalliques la cinétique globale de réduction des pellets.

5.2 Matériel et méthodes

5.2.1 Dispositifs expérimentaux

Les dispositifs expérimentaux de fabrication et de réduction des pellets étudiés sont identiques à ceux décrits au chapitre 4. Il en va de même pour la caractérisation des pellets obtenus après auto-réduction. Des analyses complémentaires en Zn, Pb et Cu ont été réalisées par absorption atomique selon le protocole analytique décrit en annexe 4 page 279. Pour chaque condition expérimentale, un pellet a été conservé et scié diamétralement en son milieu pour la réalisation de sections polies. Ces dernières ont été caractérisées au microscope métallurgique en lumière réfléchie.

5.2.2 Dosage du carbone

Pour ce volet de l'étude, le choix de travailler dans des conditions de réactions sous-stœchiométriques a été maintenu. Une partie du fer des échantillons $\text{OXY}_{<150}$ et surtout $\text{OXY}_{\text{total}}$ étant déjà présente sous sa forme métallique, elle a été déduite pour le dosage du carbone,

$$[\text{Fe}^*] = [\text{Fe}]_i - [\text{Fe}^\circ]_i \quad (5.1)$$

expression dans laquelle $[\text{Fe}^*]$ (%) est la concentration en fer devant être réduit; $[\text{Fe}]_i$ (%) et $[\text{Fe}^\circ]_i$ (%) sont respectivement les concentrations en fer total et en fer métallique initialement contenues dans l'échantillon.

Les résultats de la diffraction RX de l'échantillon $\text{OXY}_{<150}$ préalablement déshydraté à 300 ° C sous atmosphère neutre ont montré une coexistence d'hématite, de magnétite et de wüstite (*cf.* figure 3.8). La répartition exacte entre $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Fe}^{3+}]$ n'étant pas connue avec exactitude, la spéciation du fer oxydé présent dans les échantillons a été considérée comme étant équivalente à celle de la magnétite ($\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{1}{2}$). La même hypothèse a été retenue pour le fer contenu dans l'échantillon de *char* 2, conformément aux observations effectuées sur le diffractogramme de la figure 3.16.

Au final, un rapport $\frac{[\text{C}_f]}{[\text{Fe}^*]} = \frac{2}{3}$ a été retenu pour les essais comparatifs de réduction des différents (oxy-hydr)oxydes de fer considérés : magnétite, $\text{OXY}_{<150}$ et $\text{OXY}_{\text{total}}$. Le carbone fixe contenu dans la mélasse a été intégré au calcul. Ces essais ont été réalisés à 1200 ° C pour des temps de séjour dans le four de 2,5/5/7,5/10 et 15 minutes.

Quelques essais complémentaires d'optimisation du dosage du carbone ont également été menés à 1200 ° C pour des temps de séjour de 15 minutes.

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Taux de réduction

Les taux de réduction R obtenus pour les différents mélanges en fonction de leur temps d'auto-réduction sont illustrés à la figure 5.1. Les résultats obtenus pour le mélange de référence magnétite/*char* 2 ont déjà été interprétés au chapitre 4.

Quel que soit le mélange considéré, d'importants dégagements gazeux liés à la dévolatilisation du *char*, mais aussi à la déshydratation des (oxy-hydr)oxydes de fer ont été observés dans les deux premières minutes de réaction.

Mélange $\text{OXY}_{<150}/\text{char}$ 2

Malgré les conditions sous-stœchiométriques précédemment décrites, l'auto-réduction des pellets composés du mélange $\text{OXY}_{<150}/\text{char}$ 2 permet d'atteindre un taux de réduction R de 90,5% après 15 minutes de réaction. Cette valeur est

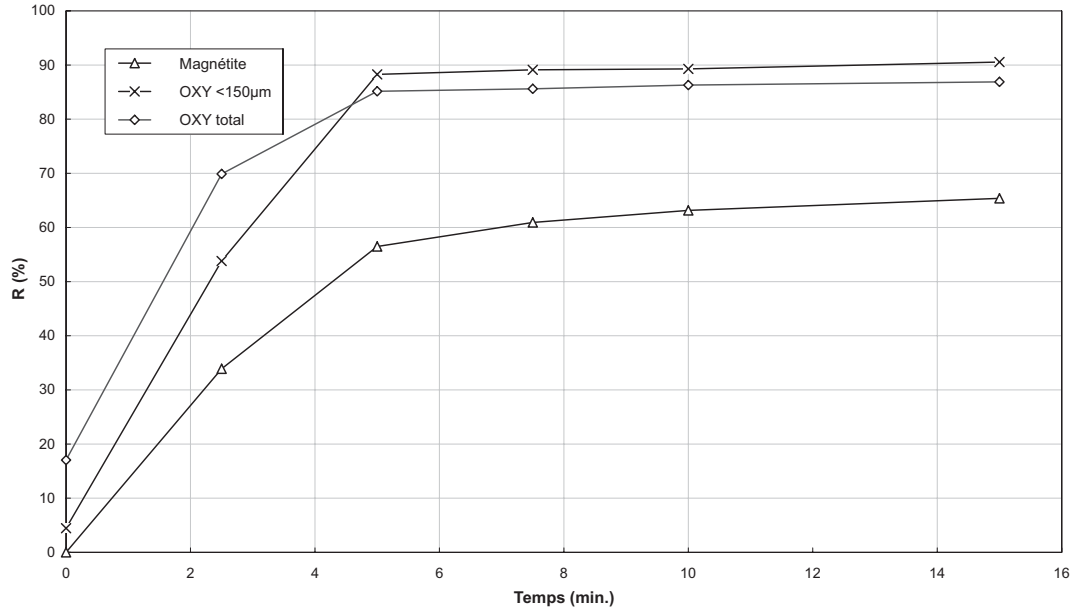


FIGURE 5.1 – Influence de la nature des (oxy-hydr)oxydes de fer sur leur taux de réduction R ($T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\frac{C_f}{Fe^*} = \frac{2}{3}$, agent réducteur = *char 2*).

largement supérieure aux 65,4% obtenus dans les mêmes conditions sur le mélange magnétite/*char 2*, soit un ΔR de 25,1% pouvant avoir différentes origines :

1. Le taux de réduction initial du mélange $OXY_{<150}/char\ 2$ n'est pas nul, mais bien de 4,5%, vu la présence de fer métallique dans l'échantillon $OXY_{<150}$. Déduction faite de ces conditions initiales, l'écart ΔR réel entre les deux mélanges est donc de 20,6%.
2. Contrairement à l'hypothèse formulée pour le dosage du carbone, la déshydratation des (oxy-hydr)oxydes de fer ne produit pas exclusivement de la magnétite ou de la maghémite, mais également de la wüstite (*cf.* diffractogramme RX de la figure 3.8). La stœchiométrie des réactions est donc moins défavorable que supposé.
3. Les (oxy-hydr)oxydes de fer contiennent de la matière organique (*i.e.* fibres textiles, mousses et bois imprégnés de particules ferreuses) dont la proportion n'a pas pu être déterminée lors des travaux de caractérisation. L'analyse thermogravimétrique a montré que les produits issus de la décomposition thermique de ces matières organiques participaient de manière

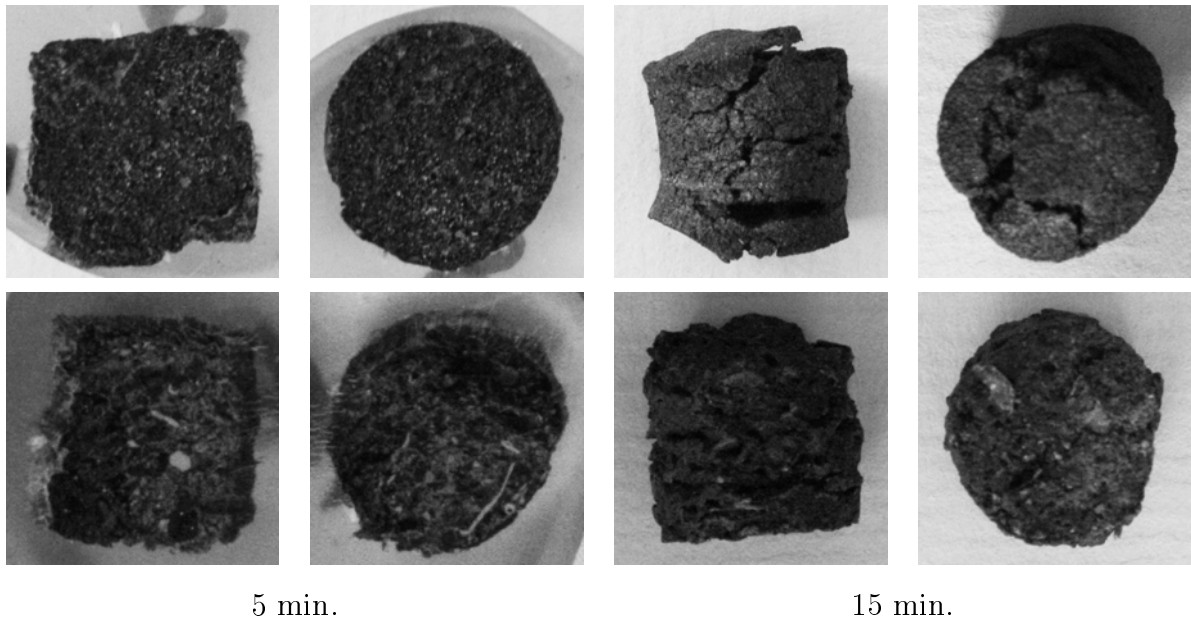


FIGURE 5.3 – Observations macroscopiques des pellets auto-réduits (sections polies et photos macros, $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\frac{C_f}{Fe^*} = \frac{2}{3}$) :

- ligne 1 : mélange $OXY_{<150}/char\ 2$
- ligne 2 : mélange $OXY_{total}/char\ 2$

tion macroscopique des pellets auto-réduits après 2,5 minutes¹ montre une légère zonation radiale de la métallisation, ce qui suggère une limitation de la cinétique globale de réduction par le transfert de chaleur. Après 5 minutes, la métallisation des pellets est par contre homogène (*cf.* figure 5.3, ligne 1).

Une analyse plus minutieuse des pellets laisse entrevoir la présence de points de fusion intergranulaires présumant une inhibition partielle des surfaces réactives et une diffusion difficile des gaz produits par les réactions, confirmée par la présence de bulles de quelques dizaines de microns de diamètre. L'importance de ce second phénomène semble cependant limité grâce à la perméabilité des surfaces des pellets et à la présence de craquelures en feuillets dont l'orientation perpendiculaire à l'axe de symétrie des pellets peut être mise en relation avec la direction des forces de compression exercées lors de leur confection dans le moule

1. Aucune photographie de ces pellets n'a pu être prise avec satisfaction, étant donné leur extrême fragilité après leur *quench* dans l'eau.

(cf. figure 4.1).

L'examen de la *trajectoire* parcourue par le mélange $\text{OXY}_{<150}/\text{char 2}$ sur le diagramme pseudo-ternaire $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (cf. figure 5.4) montre qu'il frôle des zones à faibles températures de fusion. La présence d' Al_2O_3 et de MgO dans le *char* termine d'expliquer les points de fusion partielle. Tout comme pour le mélange magnétite/*char 2*, on notera qu'un faible ajout supplémentaire de CaO permettrait de *dévier* cette trajectoire vers des zones beaucoup plus réfractaires.

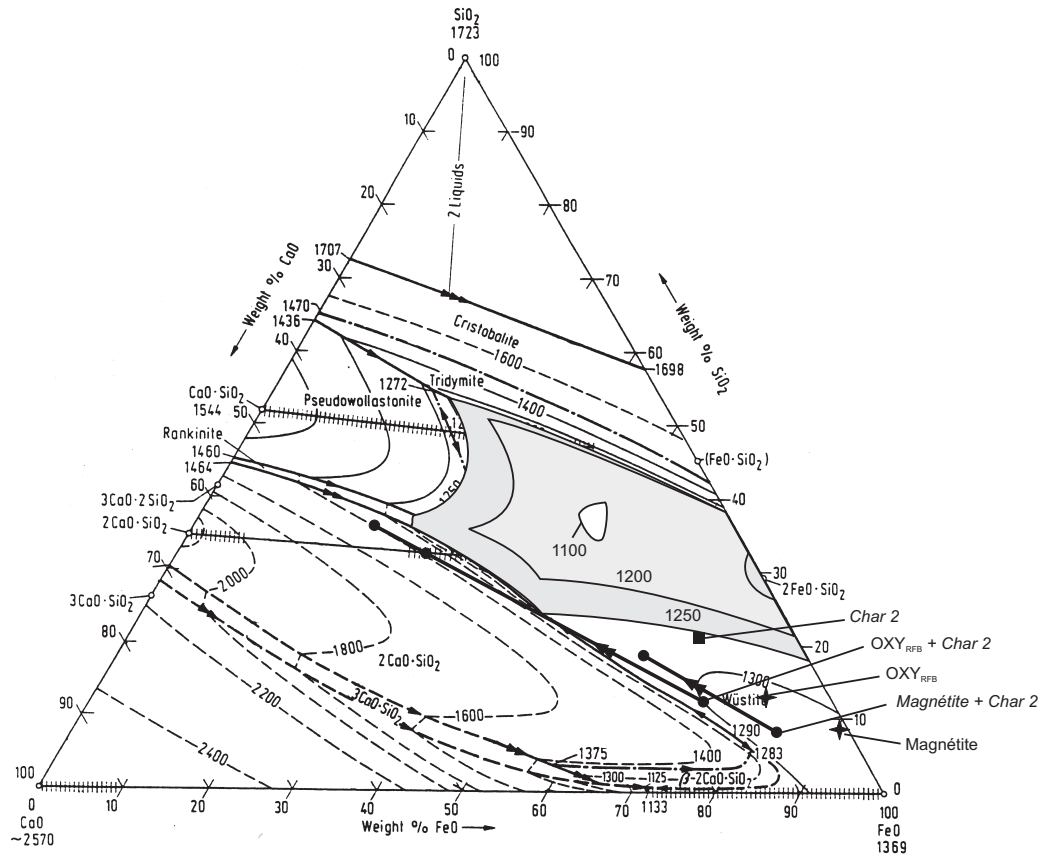


FIGURE 5.4 – Diagramme d'équilibre pseudo-ternaire $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (Levin *et al.*, 1964 cités in Ballaster *et al.*, 2000)

Mélange $\text{OXY}_{\text{total}}/\text{char 2}$

La particularité des pellets auto-réducteurs confectionnés à partir de la fraction ferreuse complète des RFB (échantillon $\text{OXY}_{\text{total}}$) est leur contenu en petits

scraps de fer métallique. Leur taux de réduction R initial est déjà de 14,2%. Il atteint 86,9% après 15 minutes d'auto-réduction, soit 3,6% de moins que celui observé sur le mélange $\text{OXY}_{<150}/\text{char } 2$, pour un même rapport stœchiométrique.

Cet écart peut s'expliquer par une meilleure conduction de la chaleur dans les pellets par le biais des scraps métalliques. Les réactions au cœur des pellets se produisent alors à des températures plus élevées, consommant ainsi plus de carbone (*cf.* diagramme de Chaudron figure 2.5). Les observations macroscopiques montrent en effet une métallisation radialement homogène des pellets dès les premières minutes de réaction.

Une autre explication est l'inhibition des réactions par des fusions partielles. Celles-ci sont plus rapidement observées sur les pellets $\text{OXY}_{\text{total}}/\text{char } 2$ que sur les pellets $\text{OXY}_{<150}/\text{char } 2$, toujours en raison d'une meilleure conductivité thermique.

D'un point de vue cinétique, on observe que le palier est quasiment atteint après 5 minutes de réaction, avec $R=85,2\%$. Passé ce délai, les diffractogrammes RX de la figure 5.2 montrent que les pics de la wüstite disparaissent totalement, ce qui confirme sa fusion dans des phases de type $2(\text{Fe}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. L'examen des sections polies réalisées sur l'échantillon obtenu après 15 minutes de réaction au microscope métallographique en lumière réfléchie simplement polarisée permet d'observer ces phases fondues dans laquelle se dégage de manière clairsemée le fer métallique (*cf.* figure 5.5). Elles montrent également la présence de fractures et de bulles exprimant un dégazage limité.

Une analyse plus approfondie (grossissement $20\times$) montre cependant que la fusion de la wüstite n'est pas tout à fait complète. On peut en effet la distinguer, enclavée entre des grains de fer métallisé.

Même s'il n'est pas évident, l'effet des scraps métalliques contenus dans la fraction ferreuse des RFB est toutefois positif du point de vue du transfert de chaleur. Cet effet pourrait être beaucoup plus sensible pour des pellets de plus grande taille pour lesquels le transfert de chaleur deviendrait beaucoup plus limitant. Sun et Lu (1999) ont abouti à des conclusions similaires, suggérant d'ailleurs de recycler les fines métalliques dans les mélanges auto-réducteurs.

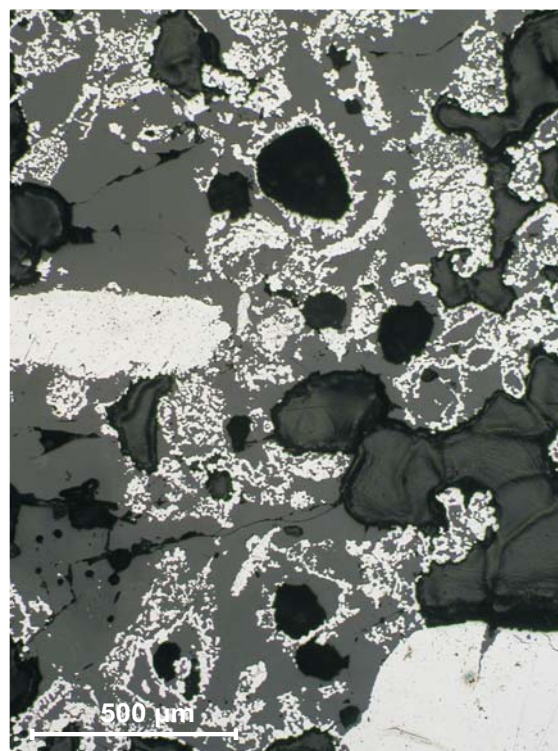
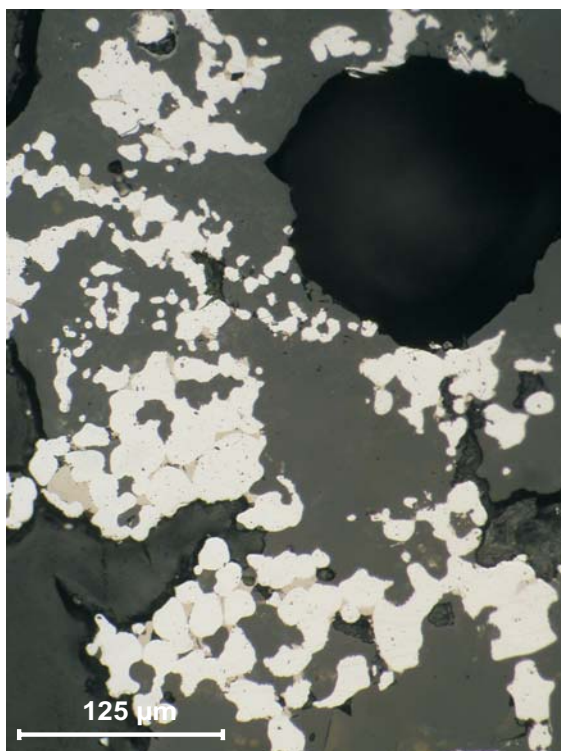
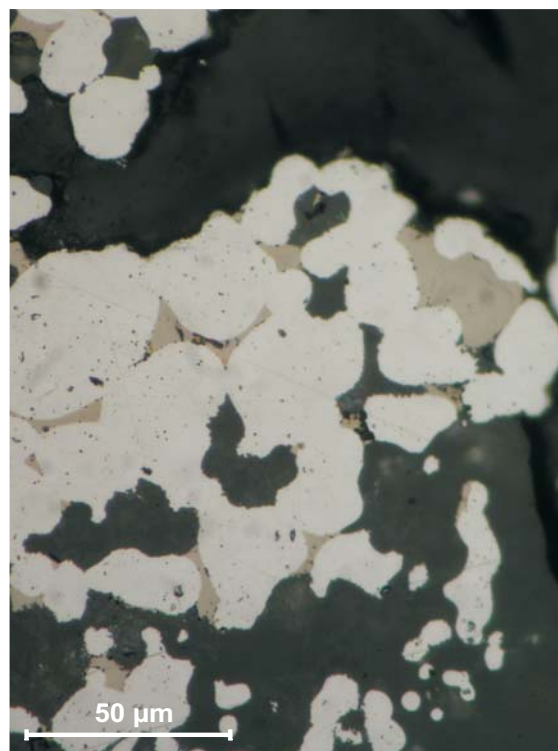
a) Mélange $\text{OXY}_{\text{total}}/\text{char 2}$ (5 \times)b) Mélange $\text{OXY}_{\text{total}}/\text{char 2}$ (5 \times)c) Mélange $\text{OXY}_{\text{total}}/\text{char 2}$ (20 \times)d) Mélange $\text{OXY}_{\text{total}}/\text{char 2}$ (50 \times)

FIGURE 5.5 – Observations au microscope métallurgique des pellets auto-réduits
($T = 1200^\circ \text{C}$, $\frac{C_f}{\text{Fe}^*} = \frac{2}{3}$, $t = 20 \text{ min.}$)

5.3.2 Paramètres cinétiques

Afin de comparer d'un point de vue cinétique les différents résultats, le modèle proposé au chapitre 4 a été adapté. Pour rappel, il suppose un système isothermique contrôlé par un mécanisme réactionnel pseudohomogène de premier ordre. Dans le cas présent, l'estimation du degré de réduction f doit tenir compte de la métallisation initiale du mélange. En maintenant l'hypothèse d'une minéralogie initiale des oxydes de fer apparentée à de la magnétite, f peut être relié au *taux de réduction ajusté* R' par l'approximation,

$$f \simeq \frac{1 + 3(R'/100)}{4} \quad (5.2)$$

avec,

$$\frac{R'}{100} = \frac{R - R_i}{100 - R_i} \quad (5.3)$$

dans laquelle R_i (%) est le taux de réduction initial des pellets.

Le graphique de la figure 5.6 illustre les valeurs de $-\ln\left(\frac{f_{max}-f}{f_{max}}\right)$ calculées à partir des données expérimentales en fonction du temps, en considérant f_{max} comme étant la valeur de f après 15 minutes de réduction. Les valeurs des constantes cinétiques k , déterminées à partir des pentes des différentes droites, sont données au tableau 5.1. Seules les 5 premières minutes de réaction ont été considérées. Au-delà, les données expérimentales s'écartent du modèle linéarisé. Ces écarts s'expliquent par les phénomènes de fusion qui ralentissent anormalement la réduction.

Les résultats confirment la bonne réductibilité des (oxy-hydr)oxydes de fer prédite lors de leur caractérisation. Celle-ci a en effet mis en évidence :

- une distribution de leurs pores favorable à la diffusion des gaz (*i.e.* grâce à la présence de mésopores) ;
- une surface spécifique qui, bien que limitée pour les (oxy-hydr)oxydes de départ (5,6 m²/g), quadruple lors de leur déshydratation (20,0 m²/g), favorisant l'adsorption des gaz réducteurs et la désorption des gaz oxydés ;
- leur faible cristallinité (*cf.* diffractogramme RX figure 3.4), qui facilite l'extraction de l'oxygène par les gaz réducteurs.

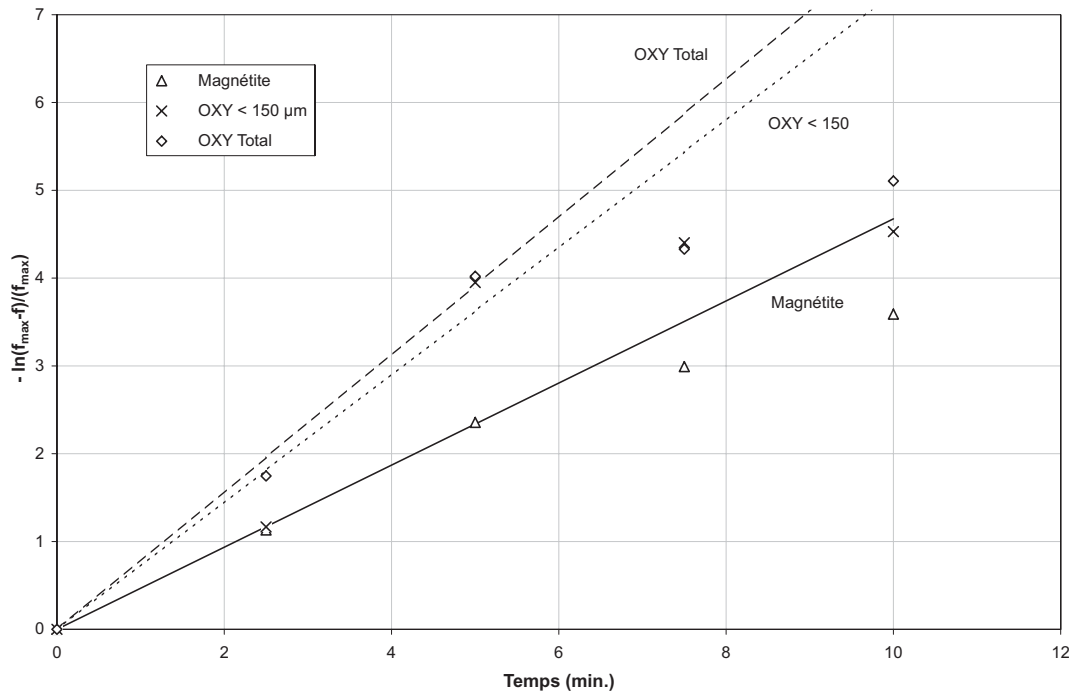


FIGURE 5.6 – Détermination des constantes cinétiques k d'auto-réduction des pellets étudiés ($T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\frac{C_f}{Fe^*} = \frac{2}{3}$, agent réducteur = *char 2*)

Il en résulte des pellets auto-réducteurs dont les constantes cinétiques k ont des valeurs 65% plus élevée que celle obtenue pour le mélange de magnétite/*char 2*.

La conduction de la chaleur par les scraps métalliques contenus dans les pellets confectionnés à partir du mélange $OXY_{total}/char 2$ n'a qu'un effet limité sur la cinétique globale de réduction, 8% d'augmentation par rapport au mélange $OXY_{<150}/char 2$. Il est probable que cet effet soit beaucoup plus significatif pour des pellets de plus grandes tailles. En cas de validation industrielle, un travail d'optimisation de la productivité d'un four en fonction de la taille des pellets devrait être réalisé.

5.3.3 Évolution morphologique des pellets

Les phénomènes de gonflement/contraction observés sur les différents pellets auto-réduits ont été mesurés de la même manière qu'au chapitre 4. La figure 5.7 illustre graphiquement les variations relatives de volume ΔV observées en fonction

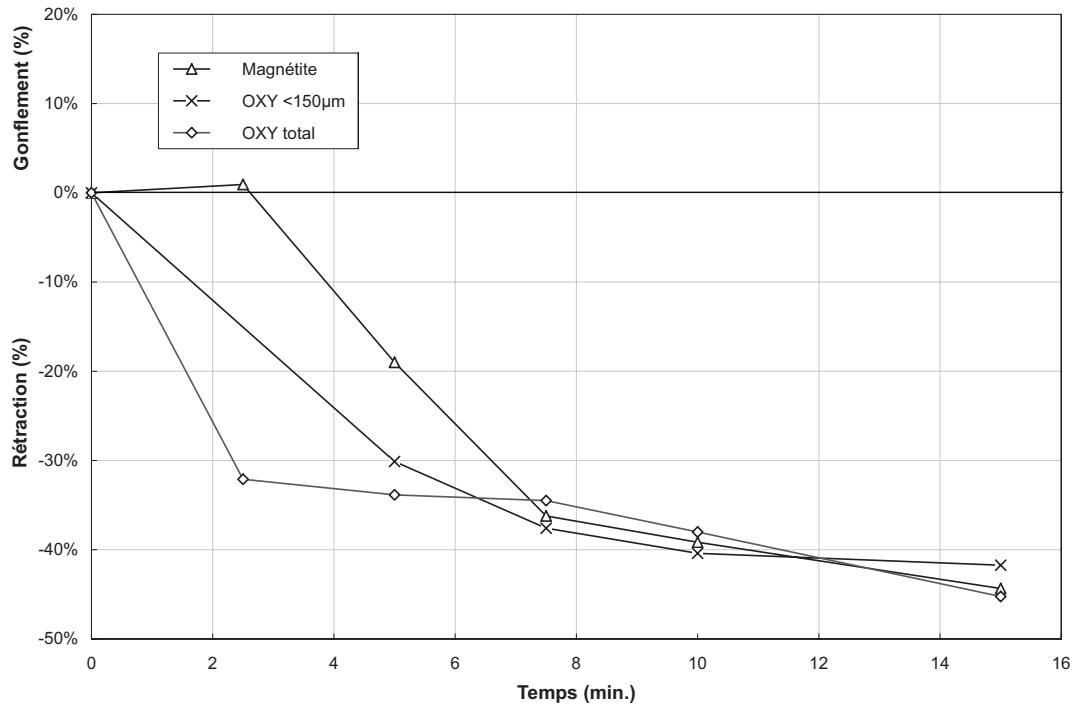


FIGURE 5.7 – Rétraction-gonflement des pellets ($T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\frac{C_f}{Fe^*} = \frac{2}{3}$, agent réducteur = *char 2*)

des temps de séjour dans le four des trois mélanges auto-réducteurs considérés. Le comportement du mélange magnétite/*char 2* a déjà été interprété au chapitre 4.

Mélanges $OXY_{<150}/char\ 2$ et $OXY_{total}/char\ 2$

Les variations de volume observées sur les pellets contenant des (oxy-hydr)oxydes provenant des RFB sont assez similaires. Dès les premières minutes de réaction, on observe des phénomènes de contraction assez importants. Ceux-ci semblent proportionnels au taux de métallisation R atteint, ce qui se traduit par une contraction plus rapide du mélange $OXY_{total}/char\ 2$ par rapport au mélange $OXY_{<150}/char\ 2$. Au final, les rétractions observées sont respectivement de 41,7% pour le mélange $OXY_{<150}/char\ 2$ et de 45,2% pour le mélange $OXY_{total}/char\ 2$, soit des valeurs typiquement publiées dans la littérature pour les minerais. Les mécanismes qui les provoquent sont cependant différents de ceux observés sur les mélanges contenant de la magnétite pour lesquels la contraction a été expliquée par des phénomènes de frittage (*cf.* point 4.3.4). Dans le cas présent, il apparaît

que la rétraction est plutôt liée aux phénomènes de fusion partielle.

Du point de vue morphologique, on observe l'éclatement de certains pellets composés du mélange $OXY_{<150}/char\ 2$ (cf. figure 5.3). Pour leur part, les pellets composés du mélange $OXY_{total}/char\ 2$ restent plus compacts grâce au squelette créé par les scraps métalliques qui leur assurent une bonne cohésion. Cet effet, combiné aux points de fusion partielle de la gangue, confère à ces pellets une résistance mécanique qui sera appréciée lors de leur mise en œuvre industrielle.

5.3.4 Comportement des métaux non-ferreux

Les caractérisations chimiques de la fraction ferreuse des RFB et des *chars* issus de la pyrolyse des ROB ont mis en évidence des teneurs significatives en métaux non-ferreux. La présence de trois d'entre eux est prépondérante : le zinc, le plomb et le cuivre. Une attention particulière a donc été portée sur leur comportement lors de la réduction des pellets $OXY_{total}/char\ 2$. Pour ce faire, ces trois éléments ont été dosés aux différents stades de réduction des pellets. Les résultats obtenus sont illustrés à la figure 5.8.

Comportement du zinc

La teneur initiale en zinc dans les pellets $OXY_{total}/char\ 2$ est de 1,41%. Dès les premières minutes de réaction, celle-ci diminue rapidement pour atteindre un seuil de 0,04% après 7,5 minutes. Ces résultats confirment la bonne volatilisation du zinc.

TABLE 5.1 – Valeurs des constantes cinétiques k déterminées pour les différents mélanges auto-réducteurs étudiés ($T = 1200\ ^\circ\text{C}$, $\frac{C_t}{Fe^*} = \frac{2}{3}$, agent réducteur = *char 2*, $t \leq 5$ min.)

Agents réducteurs	k ($1200\ ^\circ\text{C}$) (min^{-1})
magnétite/ <i>char 2</i>	0,475
$OXY_{<150}/char\ 2$	0,725
$OXY_{total}/char\ 2$	0,783

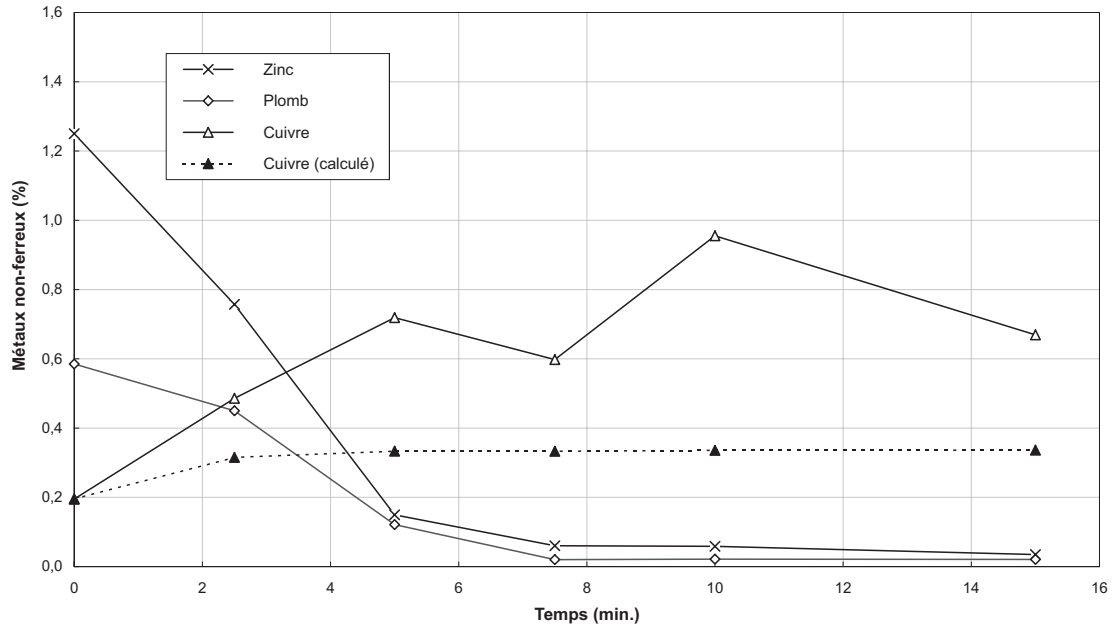


FIGURE 5.8 – Comportements de Zn, Pb et Cu au cours de l'auto-réduction des pellets $\text{OXY}_{\text{total}} / \text{char 2}$ ($T = 1200 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\frac{C_f}{Fe^*} = \frac{2}{3}$)

Les mécanismes qui conduisent à cette volatilisation diffèrent selon l'état initial du zinc dans les réactifs. Ainsi, avec une température de vaporisation de $907 \text{ } ^\circ\text{C}$, le zinc métallique se volatilise complètement et rapidement à la température de réduction appliquée ($1200 \text{ } ^\circ\text{C}$).

L'oxyde de zinc (ZnO) est par contre peu volatil. À $1975 \text{ } ^\circ\text{C}$, il se décompose en vapeur de zinc et en oxygène. En présence de carbone, il se réduit selon le mécanisme de réduction directe,



qui, tout comme la réduction directe des oxydes de fer, se produit par le biais de phases gazeuses selon un mécanisme impliquant la réaction de Boudouard et la réaction de réduction indirecte,



Les équilibres pour différentes pressions de vapeur P_{Zn} sont illustrés dans les diagrammes de Chaudron de la figure 2.5. À faible température, on constate

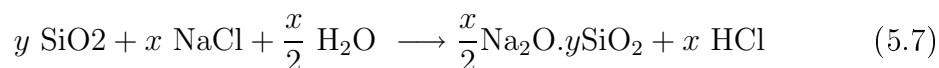
que ZnO est moins réductible que FeO, ce qui limite la volatilisation du zinc. À plus hautes températures, les réactions de réduction de ces deux phases solides s'équilibrent pour donner la réaction,



qui génère déjà une pression de vapeur de zinc de 0,1 atm. à 1.000 ° C, et de 1 atm. à 1200 ° C.

Compte tenu de ce qui précède, il semble tout à fait normal d'observer une volatilisation rapide et quasiment complète du zinc contenu dans les pellets composés du mélange OXY_{total}/char 2. De plus, étant donné la teneur élevée en chlore du char 2 (1,8%), la volatilisation du zinc sous forme de chlorure (ZnCl₂) dont la température de vaporisation est de 756 ° C peut également intervenir. Ce chlorure peut se former durant la pyrolyse des ROB par l'HCl produit par dégradation du PVC. En étudiant le comportement des métaux non-ferreux lors de la dégradation thermique d'un mélange synthétique de ROB à 1100 ° C, Trouvé *et al.* (1998) ont montré que pour des concentrations de PVC croissantes, se formaient successivement ZnCl₂, PbCl, PbCl₂, CuCl et enfin PbCl₄.

Le ZnCl₂ peut également se former lors de l'auto-réduction des pellets. Dans ce cas, l'acide chlorhydrique est obtenu par hydrolyse des sels contenus dans le char (CaCl₂, NaCl) en présence des silicates ou alumino-silicates de la gangue (Brittan, 1970) selon une réaction de type,



Sans pouvoir le quantifier, il est donc très probable qu'une partie du zinc contenu dans le mélange OXY_{total}/char 2 se volatilise sous forme de chlorure.

Comportement du plomb

La teneur initiale en plomb dans le mélange OXY_{total}/char 2 est de 0,66%. Son comportement lors de l'auto-réduction des pellets est très similaire à celui du zinc, c'est-à-dire une volatilisation rapide qui réduit sa teneur à un seuil de 0,02% après 7,5 minutes de réaction. Les mécanismes qui permettent cette volatilisation sont cependant différents.

Le plomb est en effet un métal relativement peu volatil. Sa température de vaporisation est de 1744 ° C à l'état métallique et de 1477 ° C à l'état oxydé (PbO). De plus, cet oxyde est facilement réduit par le CO comme le montre le diagramme de Chaudron (*cf.* figure 2.5). Compte tenu de l'atmosphère fortement réductrice qui règne au sein des pellets lors de leur auto-réduction, le plomb est probablement volatilisé sous sa forme métallique.

Une explication à la bonne volatilisation du plomb peut venir de sa pression de vapeur P_{Pb} . À 1200 ° C, celle-ci vaut $8,0 \cdot 10^{-4}$ atm. Or, l'auto-réduction des pellets occasionne un important dégazage : déshydratation des (oxy-hydr)oxydes de fer, dévolatilisation du *char*, réactions de réduction. Le nombre n_{Pb} de moles de plomb pouvant être théoriquement volatilisées est lié au nombre total n_{tot} de moles de gaz produites par la loi de Dalton² :

$$n_{\text{Pb}} = \frac{P_{\text{Pb}}}{P_{\text{tot}}} n_{\text{tot}} \quad (5.8)$$

dans laquelle P_{tot} est la pression totale dans le pellet, soit une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

En faisant l'hypothèse que le mélange gazeux généré par l'auto-réduction des pellets est composé de 41% (mol/mol) de H₂O³, 45% (mol/mol) de CO et de 14% (mol/mol) de CO₂⁴ – soit un poids molaire moyen de 26,2 g/mol – le nombre de moles de gaz n_{tot} émis par un pellet peut être estimé à $8,1 \cdot 10^{-2}$. On en déduit une volatilisation théorique de $6,5 \cdot 10^{-5}$ moles de plomb, soit à peine 40,8% de la teneur en plomb de départ.

Le solde du plomb est peut-être volatilisé sous forme de PbCl₂ dont la température de vaporisation est de 950 ° C. Son mécanisme de formation est probablement semblable à celui précédemment décrit pour le ZnCl₂ et mériterait d'être étudié de manière plus approfondie.

2. La loi de Dalton n'est rigoureusement valable que pour un mélange de gaz parfaits.

3. Estimation à partir de la perte d'eau générée par la déshydratation des (oxy-hydr)oxydes de fer (*cf.* analyse thermogravimétrique, figure 3.7) et de l'hydrogène contenu dans le *char* 2 (*cf.* tableau 3.11).

4. Estimation à partir d'un rapport $\frac{\text{CO}}{\text{CO}+\text{CO}_2}$ de 75% (*cf.* diagramme de Chaudron, figure 2.5).

Comportement du cuivre

La teneur initiale en cuivre des pellets, calculée à partir des teneurs respectives des échantillons OXY_{total} et *char* 2, est de 0,20%. Cependant, les considérations théoriques sur l'échantillonnage des résidus de broyage détaillées en annexe 4 montrent que l'estimation de cette teneur est entachée d'une erreur importante (*cf.* tableau 7.5 page 283). Dans le cas présent, l'écart relatif théorique est de 83%, soit un écart absolu s_{Cu} de 0,16%⁵.

Le cuivre présent dans les pellets n'est pas susceptible de se volatiliser. Le cuivre métallique, ses oxydes (CuO , Cu_2O), ses sulfures (CuS , Cu_2S) et la plupart de ses chlorures ($CuCl$, $CuCl_2$) sont très peu volatils. Seul le Cu_3Cl_3 peut facilement se trouver à l'état gazeux aux températures considérées, mais la quantité de chlore présente dans le *char* n'est pas suffisante pour justifier sa formation⁶. On peut donc prévoir *a priori* un enrichissement progressif en cuivre des pellets en fonction de leur perte de poids liée aux différentes réactions prenant part lors de leur auto-réduction. Un tel comportement, obtenu par calcul, est représenté par la courbe en pointillé de la figure 5.8.

La courbe en trait plein illustre les résultats obtenus par analyses chimiques. On constate d'une part, un comportement fort aléatoire qui s'explique par la faible représentativité des résultats analytiques. Les analyses ne sont en effet effectuées qu'à partir d'une dizaine de grammes de matières, ce qui porte théoriquement l'écart relatif d'estimation s_{Cu} à plus de 250%. D'autre part, on observe que l'ensemble des teneurs obtenues sont supérieures à celles calculées. On peut donc supposer que la teneur initiale en cuivre dans le mélange auto-réducteur est sous-estimée. Cette estimation de la teneur initiale devrait faire l'objet d'une étude complémentaire car l'application finale des pellets auto-réduits pourrait en dépendre (*cf.* chapitre 6).

5. En considérant que l'Erreur Globale d'Estimation (EGA) respecte une distribution normale, la probabilité que la teneur exacte en cuivre $[Cu^*]$ se trouve dans l'intervalle $[Cu] \pm s_{Cu}$ est de 68,3%. Elle est de 95,4% pour l'intervalle $[Cu] \pm 2s_{Cu}$.

6. Le procédé Torco, développé dans les années 60 par l'Anglo American Corporation group, est basé sur la volatilisation de Cu_3Cl_3 formé à partir de minerais de cuivre (oxydes et/ou sulfures), chauffés à 825 ° C en présence de carbone et de NaCl. Brittan (1970) a cependant montré que le Cu_3Cl_3 se formait difficilement à partir de cuivre métallique. Ce type de mécanisme est donc difficilement imaginable comme solution à la présence de cuivre dans les pellets auto-réduits.

Cinétique de volatilisation de Zn et Pb

Pour quantifier la cinétique de volatilisation du zinc et du plomb, une approche simple est de considérer le pellet comme un système isothermique dans lequel la volatilisation se produit selon une réaction pseudohomogène de premier ordre de type :



et dont la vitesse d'avancement est définie par un modèle de *nucléation aléatoire* :

$$\frac{dG}{dt} = k (1 - G) \quad (5.10)$$

dans laquelle G (-) représente la volatilisation du métal considéré.

Compte tenu de l'importante perte de poids des pellets au cours de leur auto-réduction, l'évolution des teneurs en zinc et en plomb ne permettent pas de quantifier correctement leur volatilisation. On préférera dès lors définir G par :

$$G = \frac{\Delta m_M}{m_{M,i}} \quad (5.11)$$

expression dans laquelle $m_{M,i}$ est la masse du métal M initialement contenue dans les pellets et Δm_M sa perte de masse au cours des réactions.

La volatilisation ainsi définie est liée à la teneur en métal par la relation :

$$G = 1 - \frac{m_{e,t} [M]_t}{m_{e,i} [M]_i} \quad (5.12)$$

dans laquelle $[M]_i$ et $[M]_t$ sont respectivement les teneurs du métal M dans les pellets au temps initial et au temps t . De même, $m_{e,i}$ et $m_{e,t}$ sont les masses des pellets au temps initial et au temps t .

Ces dernières n'ont pas été mesurées lors des essais. On peut cependant s'affranchir de ces mesures en tenant compte du fait que le fer contenu dans les pellets ne volatilise pas et en supposant que les analyses chimiques de ce métal sont suffisamment représentatives⁷. Sur base du principe de conservation de la

7. Selon les considérations théoriques sur l'échantillonnage décrites en annexe 4 et compte tenu des teneurs élevées en fer rencontrées dans les pellets, l'Erreur Globale d'Estimation (EGA) commise lors de la détermination des teneurs est principalement liée à l'Erreur d'Analyse (EA) et non à l'Erreur Totale d'Échantillonnage (ETE). Le mode de dosage du fer ayant été retenu (titrage au $K_2Cr_2O_7$) permet d'estimer que l'erreur commise est inférieure à 5%.

matière :

$$m_{\text{Fe}} = m_{e,i} [\text{Fe}]_i = m_{e,t} [\text{Fe}]_t \quad (5.13)$$

la volatilisation G peut alors être calculée selon la formule :

$$G = 1 - \frac{[\text{Fe}]_i [\text{M}]_t}{[\text{Fe}]_t [\text{M}]_i} \quad (5.14)$$

Sous sa forme intégrée, l'équation 5.10 s'écrit :

$$-\ln(1 - G) = kt \quad (5.15)$$

et la constante cinétique k peut être évaluée à partir des données expérimentales, en reportant graphiquement $-\ln(1 - G)$ en fonction de t .

Les résultats obtenus, illustrés à la figure 5.9, montrent une bonne linéarité pour des temps de séjour inférieurs à 10 minutes. Les valeurs de k , déterminées à partir des pentes des droites, ainsi que les valeurs maximales de G sont données au tableau 5.2. Elles confirment une volatilisation rapide et presque totale ($> 98\%$) de ces deux métaux, avec une cinétique légèrement plus rapide pour le zinc que pour le plomb. La cinétique de volatilisation est néanmoins légèrement plus lente que la cinétique globale de réduction du fer déterminée au point 5.3.2 ($k=0,783 \text{ min}^{-1}$).

TABLE 5.2 – Valeurs des constantes cinétiques k de volatilisation du zinc et du plomb lors de l'auto-réduction à 1200°C des pellets OXY_{<150}/char 2

Métaux	k (1200°C) (min^{-1})	G_{max} (%)
Zinc	0,565	98,8
Plomb	0,497	98,2

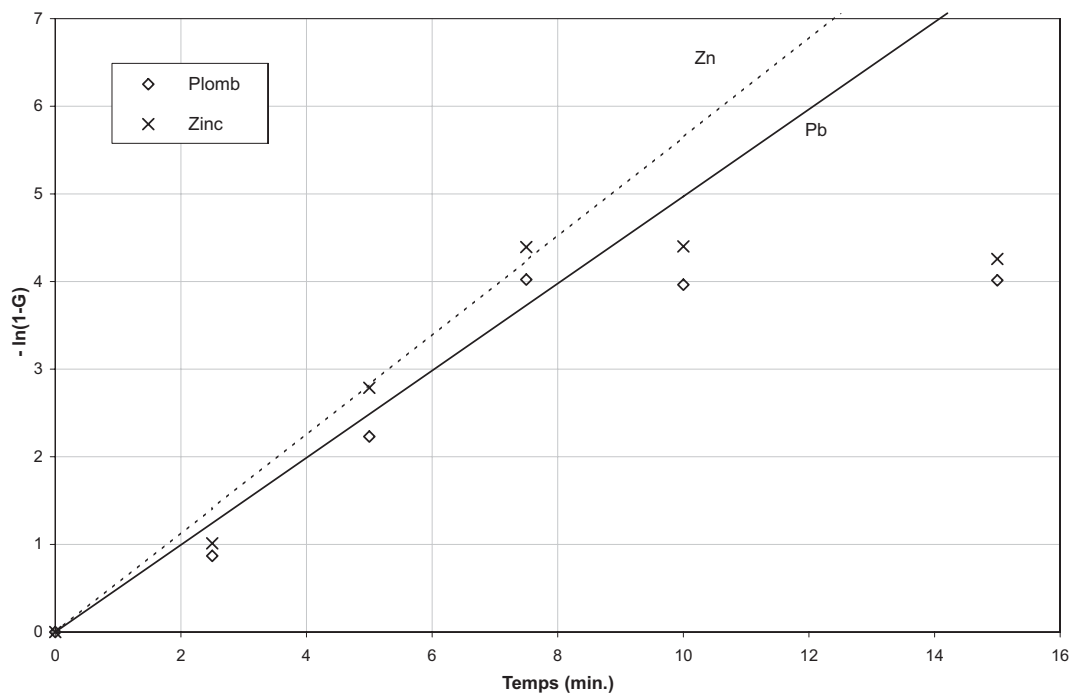


FIGURE 5.9 – Détermination des constantes cinétiques k de volatilisation du zinc et du plomb lors de l'auto-réduction à 1200 °C des pellets $\text{OXY}_{<150}/\text{char 2}$ ($\frac{C_f}{\text{Fe}^*} = \frac{2}{3}$)

5.3.5 Proportion optimale d'agent réducteur

Les essais de réduction des pellets auto-réducteurs précédemment décrits ont volontairement été réalisés dans des conditions sous-stœchiométriques pour des raisons expliquées au point 4.2.2. Il est cependant intéressant de connaître la quantité optimale d'agent réducteur nécessaire à l'obtention de pellets ayant un taux de métallisation R requis pour une application industrielle. Pour ce faire, des essais complémentaires, à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour des temps de séjour de 15 min, ont été réalisés sur des pellets confectionnés à partir des mélanges magnétite/charbon et de $\text{OXY}_{<150}/\text{char 2}$ pour des rapports $\frac{C_f}{\text{Fe}^*}$ croissants, compris entre $\frac{2}{3}$ et $\frac{4}{3}$. Les résultats sont présentés graphiquement à la figure 5.10.

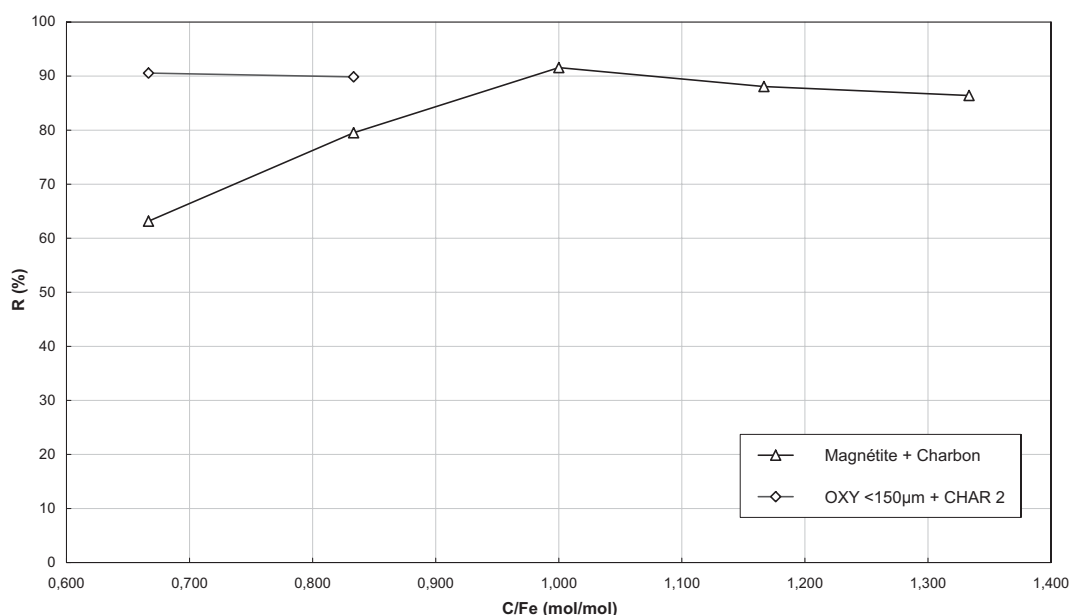


FIGURE 5.10 – Détermination du rapport $\frac{C_f}{\text{Fe}}$ optimum ($T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 20$ min).

Mélange magnétite/charbon

Le taux de réduction R obtenu après 15 minutes d'auto-réduction du mélange magnétite/charbon augmente fortement avec l'ajout d'agent réducteur pour atteindre une valeur optimale de $R = 91,6\%$ pour un rapport $\frac{C_f}{\text{Fe}} = 1$. Cette valeur est très proche des 92% généralement visés dans les procédés de réduction directe

à combustible gazeux (*Midrex*, *HYL*, etc) et solide (SL/RN, RHF). Des valeurs supérieures à 95% sont d'ailleurs rarement atteintes en raison des phénomènes de frittage et de fusions partielles qui affectent les échanges gazeux.

Mélange $\text{OXY}_{<150}$ /*char* 2

Le taux de réduction atteint par le mélange $\text{OXY}_{<150}$ /*char* 2 après 15 minutes de réaction pour un rapport $\frac{C_f}{Fe} = \frac{2}{3}$ est de 90,5%. Cette valeur semble être très proche de l'optimum pouvant être atteint. En effet, pour un rapport $\frac{C_f}{Fe} = \frac{5}{6}$, le taux de réduction obtenu est déjà inférieur, avec $R = 88,1\%$. Aucun essai n'a d'ailleurs pu être mené sur des pellets contenant des proportions supérieures d'agent réducteur. On assiste en effet à un effondrement des pellets dès les premières minutes d'auto-réduction. L'examen de matières récupérées montre un manque de cohésion des particules pouvant être attribué à un excès de carbone.

5.4 Conclusions

Les essais décrits dans ce chapitre ont montré que la fraction ferreuse contenue dans les RFB est nettement plus réductible que le minerai magnétifère. En mélange avec du *char* 2, sa cinétique d'auto-réduction sous forme de pellets est 65% plus rapide que celle du mélange magnétite/*char* 2 de référence, tout en nécessitant 33% de *char* en moins. Un taux de réduction supérieur à 85% a ainsi pu être atteint après 5 minutes de réaction pour un rapport $\frac{[C_f]}{[Fe^*]} = \frac{2}{3}$.

Des observations macroscopiques ont montré que la présence des scraps métalliques favorise très certainement le transfert de la chaleur vers le cœur des pellets. Cet effet n'a cependant pas pu être quantifié en raison de la taille limitée des pellets. Des essais sur des pellets de plus grande taille gagneraient à être menés.

D'un point de vue morphologique, des contractions d'environ 45%, similaires à celles du mélange de référence, ont été observées. La présence de fusions partielles impliquera cependant une certaine prudence quant au risque de *collage* lors de la manipulation à chaud des pellets.

Une volatilisation élevée (>98%) et rapide (<7,5 min.) du zinc et du plomb a été mise en évidence, avec une probable intervention du chlore présent dans le *char* et dont les mécanismes réactionnels mériteraient d'être étudiés de manière

plus approfondie. Conformément aux prédictions théoriques, le cuivre reste par contre fixé dans la phase solide. Toute amélioration technologique permettant de réduire sa teneur dans les réactifs de départ limitera sa présence finale dans les DRI.

Au final, les résultats expérimentaux obtenus dans ce chapitre ont montré que la réduction directe de pellets auto-réducteurs composés de la fraction ferreuse des RFB et de *char* de pyrolyse adéquat de ROB offrait des perspectives suffisamment intéressantes pour imaginer son intégration dans un procédé industriel, décrit au prochain chapitre.

"Chaque progrès donne un nouvel espoir, suspendu à la solution d'une nouvelle difficulté. Le dossier n'est jamais clos."

Claude Lévi-Strauss, 1908 - ...

Perspectives et conclusions

Chapitre 6

Proposition d'un procédé intégré de valorisation des RB

Les résultats expérimentaux présentés aux chapitres 4 et 5 ont montré la faisabilité de produire des DRI correctement métallisés à partir d'un mélange auto-réducteur composé de la fraction ferreuse des RFB et de *char* obtenu par pyrolyse de ROB. L'objectif de ce dernier chapitre est de proposer un schéma de traitement industriel capable de reproduire ces résultats. Pour ce faire, les différentes technologies permettant de réaliser la réduction de pellets auto-réducteurs sont d'abord recensées et comparées, afin de mettre en évidence un procédé. Les bilans massique, énergétique, environnemental et économique de ce procédé sont ensuite établis et comparés aux procédés traditionnels basés sur les minerais.

6.1 Inventaire des technologies de réduction de pellets auto-réducteurs

Les technologies qui permettent de réduire des pellets auto-réducteurs peuvent être différenciées selon qu'elles intègrent ou non la fusion des DRI obtenus. Cette fusion peut s'effectuer dans le réacteur de réduction ou dans un réacteur subséquent.

6.1.1 Procédés de réduction directe simple

Les réacteurs de réduction directe se limitent théoriquement à chauffer les pellets auto-réducteurs aux températures de travail souhaitées et à apporter les calories nécessaires aux différentes réactions, tout en maintenant les pellets dans un état solide. La conception de ces réacteurs doit tenir compte du comportement des pellets lors de leur auto-réduction. Pour les pellets composés de la fraction ferreuse des RFB et de *char* de pyrolyse des ROB, les caractéristiques suivantes doivent notamment être considérées :

- un temps de séjour court (<10 minutes), imposant une bonne circulation des matières ;
- des températures élevées (>1100 ° C), pour lesquelles les pellets peuvent devenir collants ;
- une capacité thermique élevée, liée au caractère endothermique global des réactions ;
- la possibilité d'extraire les métaux volatils (*i.e.* Zn, Pb, K, Na) *via* la phase gazeuse.

Les réacteurs possibles sont donc peu nombreux. Le four à cuve est par exemple exclu à cause du long temps de séjour, des difficultés d'écoulement des matières et de l'accumulation des métaux volatils. De même, le four à grille n'est pas envisageable compte tenu des températures visées. Au final, seules les quelques technologies énumérées ci-après offrent de réelles perspectives industrielles.

Four rotatif

Le *four rotatif* ou *four tournant* (en anglais : *rotary kiln*), tel qu'utilisé pour la cuisson du *clinker* entrant dans la composition du ciment, est probablement le plus simple réacteur potentiel. En sidérurgie, il est utilisé pour la cuisson des *pellets verts*¹ (procédé *Grate Kiln*) et pour la réduction directe de minerais de fer en roche par du charbon (procédé *SL/RN*, *cf.* chapitre 2). Aucune application pour la réduction directe de pellets auto-réducteurs n'existe à ce jour.

Le four rotatif offre les avantages d'un investissement modéré et d'une facilité

1. Pellets verts (en anglais : *green pellets*) : pellets de minerai de fer finement broyé qui, après cuisson à ± 1200 ° C, acquièrent des propriétés mécaniques suffisantes pour alimenter les haut-fourneaux.

d'exploitation. Il souffre cependant de plusieurs inconvénients : faible productivité, temps de séjour difficiles à contrôler (fonction de la forme et de la taille des pellets), problèmes de collage et mise en mouvement des pellets pouvant provoquer leur désagrégation. Pour pallier ce dernier inconvénient, certaines versions de ce four utilisées pour la cuisson des pellets verts sont munies d'une grille de préchauffage (Coheur, 1997).

Four à soles multiples

Le *four à soles étagées* ou *four à soles multiples* (en anglais : *Multiple Hearth Furnace*, MHF) est un four cylindrique vertical garni de soles horizontales disposées en étages. La matière est alimentée au sommet du four. Elle s'écoule gravitairement de sole en sole grâce à des bras de râblage. Ce réacteur, initialement développé pour le grillage de sulfures (*i.e.* FeS₂ et la sphalérite ZnS), est utilisé de nos jours pour l'activation de charbon, la déshydratation de boues et la pyrolyse de déchets industriels (*cf.* procédé CMI-NESA, chapitre 1).

Le MHF est particulièrement bien adapté pour la récupération des matières à haute teneur en métaux volatils (*e.g.* poussières d'aciérie électrique). Le râblage permet d'homogénéiser les pellets tout en assurant un faible mouvement relatif entre eux. Les températures de travail de ce réacteur sont cependant limitées à 900 °C², au détriment de la productivité et du taux de métallisation.

Four à sole tournante

Le four à sole tournante (en anglais : *Rotary Hearth Furnace*, RHF) est constitué d'une sole en anneau effectuant une rotation continue à contre-courant des gaz chauds produits par des brûleurs disposés dans la voûte du four (*cf.* figure 6.1). Les pellets sont disposés en couches sur la sole dont la vitesse de rotation détermine leur temps de séjour dans le four. En fin de cycle, une vis d'Archimède refroidie extrait à chaud les DRI obtenus.

Le RHF est notamment employé pour effectuer le recuit de pièces métalliques. Son utilisation en réduction directe de pellets auto-réducteurs (mélange minéral

2. Des températures légèrement supérieures (max. 1.050 °C) peuvent être atteintes moyennant un système de refroidissement sophistiqué des bras de râblage (Source : P.D. Oudenne, CMI-NESA, 2009).

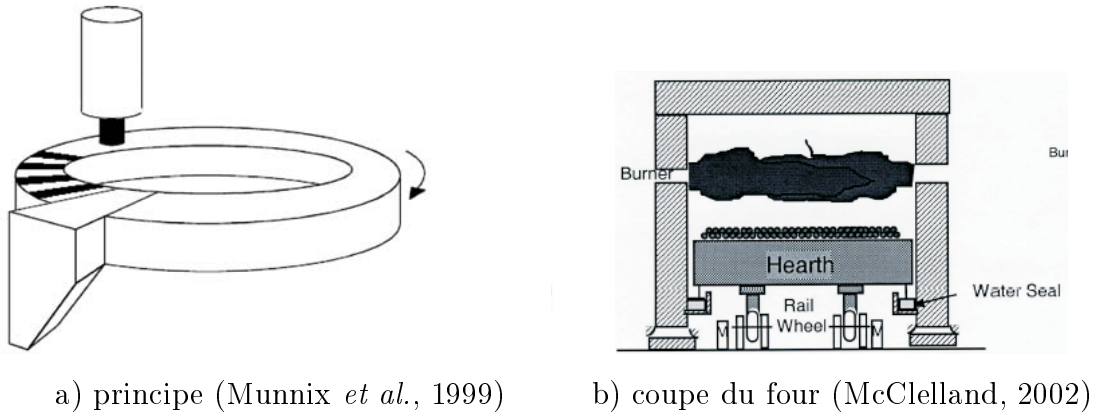


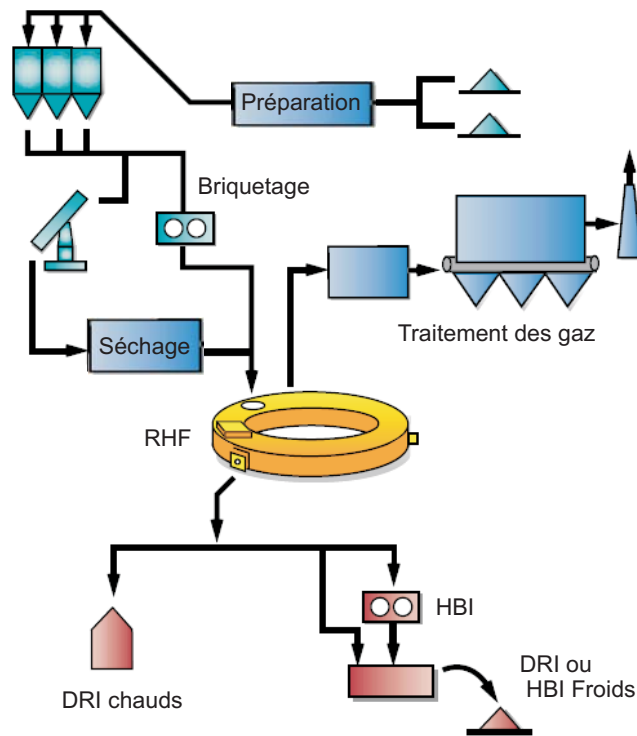
FIGURE 6.1 – Four à sole tournante

fin/charbon) a été proposée dans les années 60 par la Midland Ross Corporation (Midrex) pour le développement du procédé Heat Fast (McClelland, 2002). Un four pilote d'une capacité de 2 t/h a vu le jour en 1965. À cette époque, ce procédé ne put concurrencer les procédés de réduction directe basés sur le réformage du gaz naturel.

Dans les années 70, le producteur de métaux non-ferreux Inco Ltd a développé le procédé Inmetco, basé sur l'auto-réduction de co-produits de la métallurgie des aciers inoxydables dans un RHF (Fontana et Degel, 2004). Une unité industrielle d'une capacité de 50.000 t/an est exploitée depuis 1978 en Pennsylvanie (USA).

Sur les mélanges minerais/charbon, les recherches de la société Midrex reprirent dans les années 80, après avoir constaté que la réduction directe au charbon pouvait offrir une alternative intéressante au gaz naturel dans certaines conditions locales. Après 15 années de mise au point, le procédé Heat Fast, rebaptisé Fastmet[®] est arrivé à maturité (*cf.* figure 6.2). Une unité de démonstration d'une capacité de 2,5 t/h de DRI a été installée en 1995 à Kakogawa (Japon), en partenariat avec la société Kobe Steel.

Le procédé Fastmet[®] a rapidement montré son efficacité pour le traitement des co-produits sidérurgiques, la réduction des minerais naturels peinant à concurrencer les autres procédés. Une unité produisant annuellement 140.000 tonnes de DRI à partir de boues de haut-fourneaux et de convertisseurs a été construite en 2000 par la société Nippon Steel à Hirohata (Japon). À ce jour, il existe quatre

FIGURE 6.2 – Procédé Fastmet[®]

installations de ce type au Japon, pour une capacité totale de traitement de 730.000 t/an de co-produits (H. Ishikawa *et al.*, 2008).

En marge du procédé Fastmet[®], la société allemande SMS Demag a travaillé à la fin des années 90 sur l'adaptation du procédé Inmetco pour la valorisation de co-produits ferreux (Fontana et Degel, 2004). Ce procédé, toujours basé sur le RHF, est aujourd'hui commercialisé par la société luxembourgeoise Paul Wurth sous le nom de procédé RedIron.

Les principaux avantages du RHF en réduction directe de pellets auto-réducteurs sont l'absence de mouvement relatif entre les pellets et sa grande flexibilité, indispensable pour le traitement de co-produits : démarrage et arrêt rapides, profil de température modulable grâce à un chauffage par zones, temps de séjour ajustés par la vitesse de la sole, *etc.* Sa productivité est cependant affectée par un faible transfert de la chaleur – principalement par rayonnement des fumées de combustion et de la voûte du four – qui limite à 2 ou 3 le nombre de couches de

pellets pouvant être déposés sur la sole.

Conclusions

Au vu de ce qui précède, il apparaît que le four à sole tournante est un réacteur flexible et efficace, bien adapté pour réaliser la réduction directe de pellets auto-réducteurs. Il est d'ailleurs utilisé dans plusieurs procédés industriels (Inmetco, Fastmet[®], RedIron).

À la sortie du four, les pellets auto-réduits peuvent être stockés dans des conteneurs thermofuges avant d'alimenter un réacteur de fusion (*cf.* figure 6.2). Ils peuvent également être refroidis en milieu non-oxydant afin d'obtenir des DRI commercialisables. Si le marché visé nécessite un transport sur de longues distances, il est préférable de briqueter à chaud les pellets auto-réduits afin d'augmenter leur masse volumique apparente. Leur porosité s'en retrouve également diminuée, limitant ainsi leur réoxydation. Le produit obtenu est alors commercialisé sous le nom de *Hot Briquetted Iron* (HBI).

A priori, l'introduction des DRI ou des HBI dans un four à arc électrique (en anglais : *Electric Arc Furnace*, EAF), en mélange avec de la ferraille, est la voie la plus appropriée. Cette pratique est déjà courante pour les DRI produits à partir de procédés au gaz naturel. Leur grande pureté permet de compenser et de gérer les teneurs en métaux non-ferreux présents dans les ferrailles (Coheur, 1997). Leur teneur en gangue, souvent acide, est par contre pénalisante. Elle implique une neutralisation par ajout de CaO afin de produire une scorie dont l'indice de basicité recherché est généralement compris entre 1,7 et 2,5.

Les DRI obtenus à partir des RB ne sont pas exempts de métaux non-ferreux. De plus, leur teneur en gangue de $\pm 29\%$, d'un indice de basicité de 1,1, nécessite un ajout de 123 à 300 kg de CaO par tonne d'acier pour satisfaire le cahier des charges des aciéristes³. Enfin, bien qu'il permette de maintenir un milieu réducteur dans le four, le carbone résiduel contenu dans ces DRI implique des temps de conversion plus longs, pénalisant la productivité du four (Coheur, 1997). Ce mode de valorisation n'est donc pas la panacée.

Dans le même ordre d'idée, l'introduction des DRI de RB dans un convertis-

3. Estimations effectuées à partir des hypothèses retenues au point 6.2.2.

seur est une alternative à proscrire, l'indice de basicité recherché pour la scorie produite dans ce réacteur étant comprise entre 2,8 et 4,4. De plus, une telle scorie dissout inévitablement une grande quantité de FeO (18 à 28%), affectant la *mise au mille*⁴ de l'acier produit.

Au final, le haut-fourneau semble être le seul réacteur sidérurgique traditionnel pouvant raisonnablement réaliser la fusion des DRI obtenus à partir de RB. L'indice de basicité recherché pour le laitier produit par ce réacteur est d'environ 1,15, soit une valeur très proche de celles des DRI de RB. Cependant, le haut fourneau est avant tout un four de fusion réductrice. L'introduction de matières réduites peut s'avérer coûteuse en énergie (coke) et peut complètement déstabiliser son fonctionnement (Coheur, 1997).

Les paragraphes qui précèdent montrent que la valorisation de DRI produits à partir de pellets auto-réducteurs dans des réacteurs sidérurgiques traditionnels n'est pas évidente. C'est pourquoi, bon nombre de procédés intègrent directement une étape de fusion des DRI dans un four approprié. On peut classer ces procédés en deux catégories selon que la fusion est réalisée dans un four subséquent ou directement dans le réacteur de réduction.

6.1.2 Procédés de réduction directe combinés à un four de fusion

Les DRI peuvent être fondus dans un four spécifiquement dédié à cette application. Cette opération permet d'extraire les éléments de gangue dans une scorie, de terminer la réduction du FeO résiduel et de réaliser la désulfuration de la fonte ainsi obtenue.

Four à arc immergé

Le *four à arc immergé* (en anglais : *Submerged Arc Furnace*, SAF) est un four électrique dont les électrodes sont immergées dans la scorie surnageant la

4. La mise au mille désigne la quantité de matières premières nécessaire à l'obtention de 1.000 kg de produit final (Dictionnaire des métaux non ferreux, 1972).

fonte liquide. La chaleur est principalement transmise à la charge par *effet joule*. La scorie est extraite par débordement tandis que la fonte est déchargée périodiquement en poche pour être désulfurée. Elle est ensuite transvasée dans des poches-torpilles pour une application sur site, ou coulée en lingot pour être commercialisée.

Le SAF est particulièrement bien adapté pour terminer la réduction du FeO lorsque le taux de réduction des DRI est inférieur à 85% (Hoffman, 2000). Un tel four est ainsi installé en aval du RHF du procédé Inmetco. Il est également utilisé dans le procédé Primus, développé par la société Paul Wurth pour le traitement des poussières riches en zinc de four électrique. Dans ce procédé, la réduction directe des pellets est réalisée dans un four à soles étagées pour volatiliser le zinc. Les pellets auto-réduits à 75% alimentent à chaud et en continu un four à arc immergé pour terminer la réduction. La fonte est coulée en lingot et la scorie est valorisée comme granulats de construction. Une unité industrielle d'une capacité de 80.000 t/an est exploitée depuis 2001 par la société Primorec (ArcelorMittal) à Dusseldange (Luxembourg).

Toujours pour les poussières d'aciérie, la société anglo-belge ZincOx s'apprête à exploiter un procédé combinant un four à sole tournante et un four à électrodes faiblement immergées (en anglais : *Brushing Arc Furnace*). Dans ce dernier, les DRI – métallisés à 80% – sont alimentés entre trois électrodes dont la position à la surface de la scorie confère à celle-ci une grande fluidité qui facilite la pénétration des DRI (Minet, 2009).

Pour les minerais de fer et les co-produits ferreux, la société SMS Demag a travaillé sur une amélioration du procédé RedIron, en complétant l'étape de réduction directe au RHF par une étape de fusion au four à arc immergé (Fontana et Degel, 2004). Ce procédé, aujourd'hui commercialisé par la société Paul Wurth sous le nom de Redsmelt, n'a pas encore connu de développement industriel. Un procédé similaire est exploité depuis 1998 par la société Iron Dynamics en Indiana (USA). Basé sur la réduction de poussières de minerai de fer, cette unité est capable de produire 500.000 t/an de fonte liquide qui alimente un four électrique de fusion de ferrailles.

Four à arc électrique

Les sociétés Midrex et Kobe Steel proposent également une version du procédé Fasmel[®] permettant de produire de la fonte liquide. Ce procédé, dénommé Fastmelt[®], utilise un four électrique fixe, fonctionnant en continu avec extraction ponctuelle de la fonte à 1.550 ° C (cf. figure 6.3). La chaleur est transmise à la charge par des arcs électriques. Selon les développeurs du four, ce mode de chauffage permettrait de réduire d'environ 30% la consommation électrique pour la fusion de DRI fortement métallisés ($R > 85\%$), contenant peu de cendres (Hoffman, 2000). D'autres améliorations telles que la désulfuration en continu et la récupération des gaz riches en CO, recyclés par injection au RHF, ont conduit les inventeurs à baptiser ce four du nom de *Electric Ironmaking Furnace* (EIF). Une unité pilote d'une capacité de 300 kg/h est installée au Midrex Technical Center (Charlotte, USA) depuis 2001.

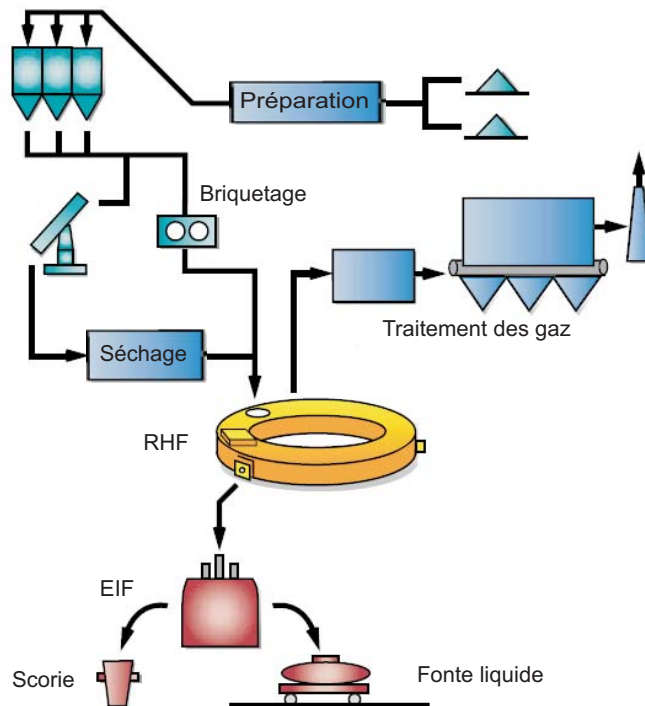


FIGURE 6.3 – Procédé Fastmelt[®]

Autres technologies de fusion

Des solutions alternatives aux fours électriques ont été étudiées. Ainsi, on notera le procédé Redsmelt NST, variante du procédé Redsmelt. La fusion des DRI est réalisée dans un four muni d'une lance oxygène/charbon (Fontana et Degel, 2004). Son développement s'est arrêté au stade d'un pilote de démonstration d'une capacité 30.000 t/an de fonte, érigé en 2004 à Piombino (Italie). Des investigations similaires sont menées sur le procédé Fastmelt[®].

Conclusions

La fusion des DRI produits à partir de RB permet d'obtenir de la fonte et une scorie dont les valorisations sont plus facilement garanties. Bien qu'il implique une consommation d'électricité importante, le four à arc immergé (SAF) est probablement le four le plus approprié pour la fusion de DRI obtenus à partir de RB, compte tenu de leur teneur élevée en gangue. Les technologies alternatives, basées sur des lances oxygène/carbone, doivent encore arriver à une maturité industrielle.

L'utilisation d'un four de réduction directe combiné à un four de fusion implique cependant des investissements et des coûts de traitements relativement élevés, ainsi que des difficultés technologiques, *i.e.* liées au transfert des DRI chauds vers le four de fusion. Pour pallier ces inconvénients, plusieurs sociétés travaillent sur des procédés permettant d'intégrer ces deux opérations dans un seul four.

6.1.3 Fours de réduction intégrant la fusion

Il ne s'agit plus de réacteurs de réduction directe au sens strict de la définition mais plutôt de fours alimentés par des pellets s'auto-réduisant à l'état solide avant d'entrer en fusion.

Le procédé ITmk3[®]

Faisant suite au développement du procédé Fasmel[®], les sociétés Midrex et Kobe Steel ont travaillé dès 1996 sur le procédé ITmk3[®] pour *Iron Making Technology Mark 3* (Kobayashi *et al.*, 2001). Les objectifs visés par ces sociétés

sont la production en une seule étape de *nuggets* de fonte pouvant alimenter des fours électriques (EAF), et ceci en diminuant les rejets de CO₂ par rapport aux procédés traditionnels.

Le procédé ITmk3[®] est basé sur un phénomène de coalescence et de fusion des cristaux de fer obtenus par auto-réduction de pellets de composition appropriée (*i.e.* agent réducteur faiblement volatil et gangue alumino-siliceuse). L'évolution de ce phénomène peut être observée à la figure (*cf.* figure 6.4). Industriellement, les réactions se produisent dans un RHF selon un mode de chauffage maîtrisé permettant d'atteindre un taux de métallisation élevé des pellets avant de provoquer leur fusion à des températures d'environ 1.500 °C. Il en résulte des *nuggets* de fonte se détachant de la gangue, récupérés par extraction magnétique après refroidissement.

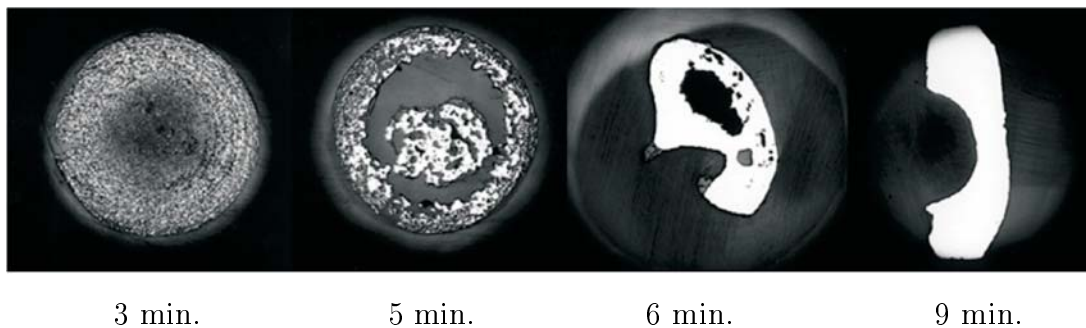


FIGURE 6.4 – Sections polies de pellets composés d'un mélange minéral/charbon auto-réduits à 1500 °C pour différents temps de séjour (Kobayashi *et al.*, 2001)

En 2000, le procédé ITmk3[®] a été validé sur un RHF pilote d'une capacité de 400 kg/h situé à Kakogawa (Japon), puis sur une installation de démonstration d'une capacité de 2 t/h, inaugurée en juin 2003 à Silver Bay (Minnesota, USA). Ces fours comportent quatre zones distinctes de fonctionnement : une zone d'alimentation, une zone de réduction, une zone de fusion et une zone de refroidissement/extraction (*cf.* figure 6.5). Aucune unité industrielle n'a encore été installée à ce jour.

Le procédé ITmk3[®] permet de produire de la fonte à basse température

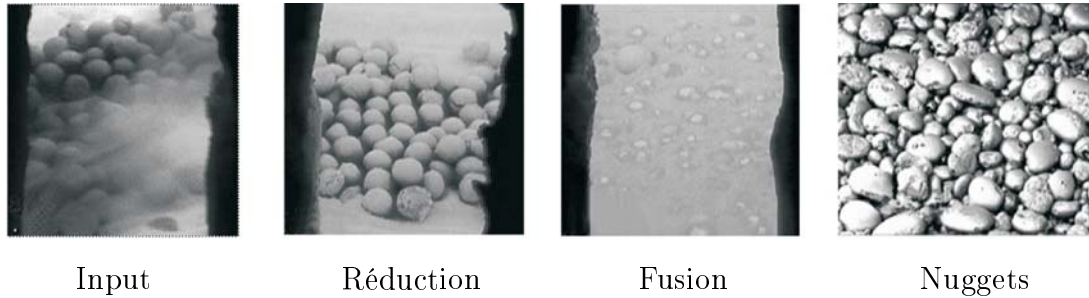


FIGURE 6.5 – Illustration des quatre zones de fonctionnement du procédé ITmk3[®] (Kobayashi *et al.*, 2001)

à partir d'un seul réacteur thermique. Ce mode de production offre des avantages énergétiques et environnementaux intéressants⁵. Contrairement aux DRI, les *nuggets* de fonte sont dépourvus de gangue. Ils peuvent être transportés sur de grandes distances sans risque de réoxydation important.

Le procédé ITmk3[®] nécessite cependant un mode de fonctionnement précis qui implique une alimentation en matières premières de qualité homogène. Il est donc peu approprié à la problématique des co-produits.

En marge du procédé ITmk3[®], on notera que la Kawasaki Steel Corporation développe le procédé Hi-QIP (*High Quality Iron Pebbles*) pour lequel le mélange auto-réducteur est simplement placé dans des cavités creusées dans une couche de charbon fin préalablement posé sur la sole (Murao *et al.*, 2008). Après un cycle de chauffe similaire au procédé ITmk3[®], des *nuggets* de fer dépourvus de scories sont également récupérés. Ce procédé offre l'avantage de ne pas requérir d'étape préalable de briquetage.

Le procédé OxiCup

Le procédé OxiCup, implanté en 2004 par la société ThyssenKrupp Steel AG, met en œuvre un four à cuve pour traiter 250.000 t/an de résidus ferreux très divers (*cf.* figure 6.6), produits par le complexe sidérurgique de Duisburg (Bar-

5. Il en résulte notamment une réduction de 30% des émissions de CO₂ par tonne de fonte produite par rapport à la filière haut-fourneau (Negami, 2001).

tels *et al.*, 2003). Les co-produits fins sont intimement mélangés avec des agents réducteurs tels que du poussier de coke, du coke de pétrole et de l'antracite, puis liés avec 8 % de ciment et 8 % d'eau (Endemann *et al.*, 2006). Ce mélange est ensuite pressé dans des moules afin d'obtenir des briques hexagonales d'un volume d'environ 25 cm³. Après durcissement, ces briques auto-réductrices sont introduites par le gueulard du four (*cf.* figure 6.7.a). De l'air, enrichi en oxygène et chauffé à 650 °C, est injecté au bas du four par des tuyères. Au cours de leur descente, les produits subissent une élévation progressive de température. La réduction des oxydes de fer s'accélère vers 1000 °C pour s'achever vers 1400 °C, température à laquelle se produit la fusion des éponges de fer.

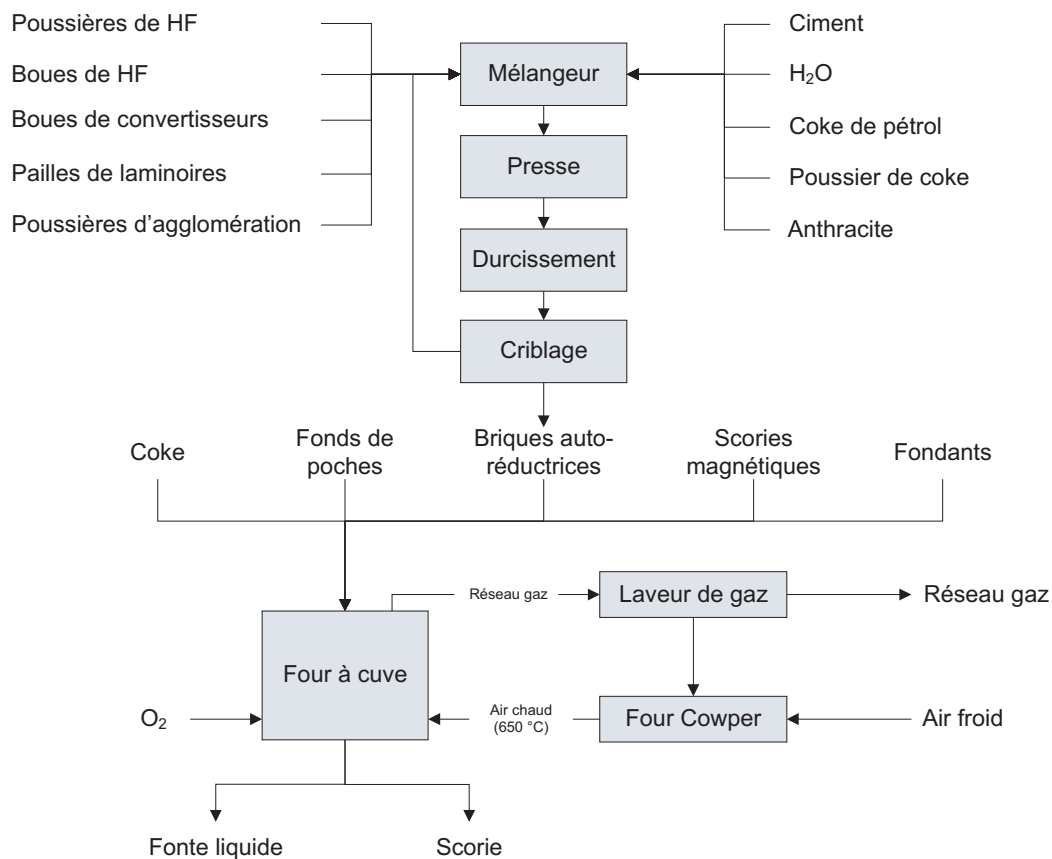


FIGURE 6.6 – Schéma de traitement du procédé OxiCup (Endemann *et al.*, 2006)

La fonte obtenue est coulée dans des poches-torpilles pour alimenter les convertisseurs du site. La scorie est valorisée en tant que granulat routier. La

quasi totalité du zinc et une grande partie des alcalins sont volatilés et extrait par le gueulard volontairement maintenu chaud. Ils sont récupérés dans les poussières, suffisamment enrichies en zinc que pour être valorisées. Les gaz sont lavés avant d'alimenter une centrale électrique.

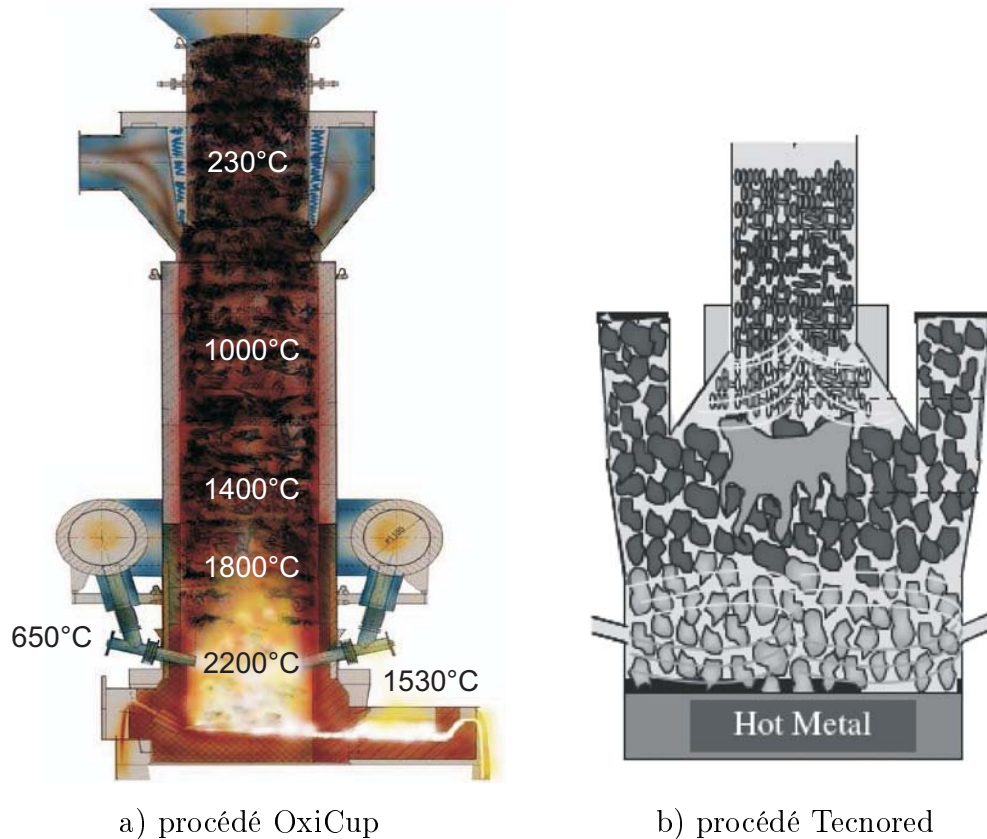


FIGURE 6.7 – Coupes des fours à cuve utilisés dans les procédés OxiCup (Endemman *et al.*, 2006) et TecnoRed (Noldin *et al.*, 2005)

Le procédé OxiCup est intéressant lorsqu'il est implanté dans un site permettant de profiter de mutualisations telles qu'un réseau de gaz, une centrale de production d'oxygène, une aciérie, *etc.* Par rapport à d'autres procédés, il offre l'avantage de pouvoir valoriser également des produits grossiers (*e.g.* fonds de poches, fraction magnétique des scories). Il est par contre peu flexible, nécessite une alimentation relativement homogène et requiert du personnel hautement qualifié (mode de fonctionnement similaire au haut-fourneau).

Le procédé Tecnored

Le procédé Tecnored est un procédé de fusion réductrice en cours de développement depuis le début des années 80 par la société Tecno-Logos (Brésil), en partenariat avec l'Université Catholique de Rio de Janeiro et l'Université de São Paulo. Historiquement conçu pour la réduction d'hématite issue de la fabrication d'acide sulfurique à partir de pyrite (Noldin *et al.*, 2004), ce procédé est basé sur un four à cuve de petite taille, alimenté par des pellets auto-réducteurs dans sa partie supérieure (gueulard). Des goulottes d'alimentation latérales servent à introduire divers combustibles solides en milieu de four (*cf.* figure 6.7.b). Ce mode d'enfournement permet de scinder les apports en agents réducteurs – contenu dans le mélange auto-réducteur – et les apports en énergie.

Au cours de leur descente dans les goulottes d'alimentation, les combustibles solides se dévolatilisent. Le carbone contenu dans les *chars* qui en résultent est gazéifié en CO par de l'air chaud injecté par des tuyères. Cette réaction libère l'énergie nécessaire à la fusion des pellets auto-réduits. Plusieurs types de matières carbonées ont été testés : anthracite, coke de pétrole, charbon de bois, *etc.* Noldin *et al.* (2005) annoncent des essais réalisés à partir d'un mélange composé de 70% d'anthracite et de 30% de RBA, sans toutefois donner de résultat.

Après avoir conçu trois unités pilotes de petite taille, les partenaires du projet ont construit en 2006 une unité de démonstration d'une capacité horaire de 10 tonnes de fonte liquide. Le choix s'est finalement porté sur un four de section rectangulaire de manière à pouvoir proposer un outil modulaire. Aucun résultat expérimental n'a encore été publié.

Le procédé Recyco

Quelques initiatives ont consisté à effectuer directement la fusion réductrice de pellets auto-réducteurs dans un four électrique à arc immergé, en s'affranchissant de l'étape de réduction directe. Les coûts énergétiques qui en résultent rendent ce type de procédé peu compétitif (Coheur, 1997). Seul le procédé Recyco inauguré en février 2009 par ArcelorMittal à Isbergues (France) semble pouvoir concurrencer les autres procédés grâce à la reconversion de deux fours électriques

anciennement dédiés à l'élaboration d'aciers inoxydables⁶.

Conclusions

De tous les procédés de réduction de pellets auto-réducteurs intégrant dans un même réacteur une étape de fusion, le procédé OxiCup est le plus abouti. L'obligation de l'implanter dans un site sidérurgique intégré le rend cependant peu attrayant par rapport aux objectifs visés dans ce travail.

Le procédé ITmk3 requiert des matières premières homogènes de compositions bien spécifiques, contraintes que les matières issues de RB ne rencontrent probablement pas. Le principe des *nuggets* ne doit cependant pas être rejeté trop vite. En effet, lors d'essais d'auto-réduction menés dans ce travail à trop hautes températures (> 1.250 °C), une ségrégation de la scorie et la formation de billes métalliques ont pu être observées. Des essais complémentaires pourraient être envisagés dans cette voie.

Les dernières phases de développement du procédé Tecnored valent également la peine d'être suivies avec attention. Ce procédé offre l'avantage de produire de la fonte liquide dans un seul réacteur avec une productivité élevée, sans requérir d'outils périphériques coûteux.

6.1.4 Choix technologique

Au regard des principaux avantages et inconvénients des procédés qui viennent d'être énumérés, deux principaux constats peuvent être formulés. D'une part, les débouchés offerts par les procédés se limitant à la production de DRI ou HBI ne permettent pas de garantir leur valorisation. D'autre part, les procédés basés sur les fours intégrés de réduction et de fusion n'ont pas encore atteint une maturité industrielle.

Le choix d'un procédé basé sur un four de réduction directe suivi d'une étape de fusion dans un four électrique apparaît donc être la solution la plus robuste pour le traitement des co-produits issus des RB. Dans ce sens, la combinaison d'un four à sole tournante (RHF) avec un four à arc immergé (SAF) sera retenue comme étant la plus adaptée. Le RHF s'impose comme étant le meilleur réacteur de réduction directe de pellets auto-réducteurs. Le choix du SAF est justifié par

6. Source : Recyclage-Récupération, n° 28, p.6, 2008.

les propriétés des DRI obtenus à partir de RB : métallisation moyennement élevée ($R \simeq 85\%$) et teneur en gangue importante ($> 30\%$).

On remarquera que cette combinaison de fours a été pointée dans les conclusions de la première phase du vaste programme de recherche européen ULCOS (Ultra Low CO₂ Steelmaking) comme étant une des technologies les plus prometteuses en matière de réduction des émissions de CO₂ pour la production d'acier à partir de combustibles solides (Birat et Hanrot, 2006).

6.2 Procédé intégré de valorisation des RB

Un procédé basé sur la combinaison d'un four à sole tournante (RHF) avec un four de fusion à arc immergé (SAF) permet d'obtenir une fonte, une scorie et des poussières riches en métaux volatils. Les bilans massique, énergétique et économique d'un tel procédé sont établis dans les prochains paragraphes.

6.2.1 Proposition d'un *flowsheet*

Le *flowsheet* retenu pour la valorisation conjointe de la fraction ferreuse des RFB et du *char* issu de la pyrolyse des ROB est illustré à la figure 6.8. Il comprend 8 étapes unitaires de traitement.

1. Le ***traitement mécanique des RFB*** (TPB-RFB) est basé sur le procédé présenté au chapitre 1 (Bareel, 2005). Il permet d'en extraire la fraction ferreuse.
2. Le ***traitement mécanique des ROB*** (TPB-ROB) permet d'en extraire une partie des matières plastiques (Peigneux et Bareel, 2005). Il en résulte un résidu enrichi en bois et en élastomères (ROB 2) qui, par pyrolyse, produit le *char* étudié dans ce travail (*char 2*).
3. La ***pyrolyse*** des ROB 2 peut être opérée dans un four à soles étagées tel que simulé lors des essais décrits au chapitre 3. Outre le *char*, elle génère également un gaz combustible dont la valorisation comme apport énergétique pour la réduction directe (étape 7) peut être imaginée⁷.

7. L'injection de gaz de pyrolyse dans un RHF sera techniquement difficile à réaliser en cas de présence de composés condensables (*i.e.* cires, goudrons). Les techniques de pyrolyse actuellement développées pour éviter la formation de ces composés devront être suivies avec

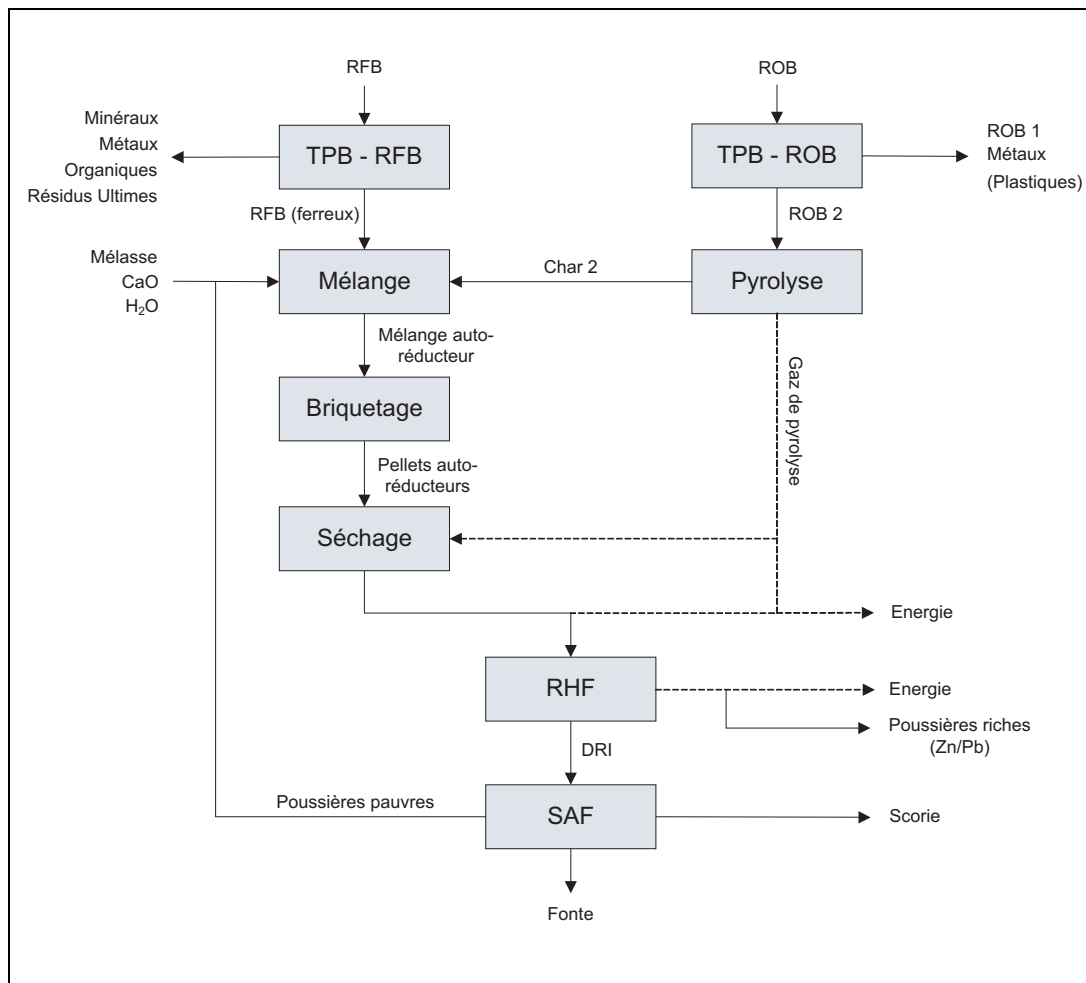


FIGURE 6.8 – Proposition d'un procédé intégré de recyclage des Résidus de Broyage (RB)

4. Une *étape de mélange* de la fraction ferreuse des RFB, du *char* 2 et des agents liants (mélasse, CaO, eau) dans les proportions requises est ensuite opérée.
5. Le mélange auto-réducteur obtenu est introduit dans une *unité de briquetage* (presse à roues tangentes) produisant des pellets auto-réducteurs de taille homogène⁸.
6. Avant leur auto-réduction, il est préférable de sécher les pellets dans une *unité de séchage* (*e.g.* un tambour sécheur), de manière à leur conférer des propriétés mécaniques optimales. Cette opération peut être couplée à une étape de criblage, avec un recyclage des fractions fines en amont du mélangeur.
7. La réduction directe des pellets est réalisée dans un *four à sole tournante (RHF)* dont la zone de chauffe est maintenue à 1200 ° C. Les gaz, riches en CO, libérés par les réactions de réduction, sont oxydés et refroidis pour en récupérer les poussières dans des filtres à manches. L'énergie de refroidissement peut servir au séchage des pellets (étape 6) et/ou être valorisée (*e.g.* production d'électricité).
8. Les pellets auto-réduits (DRI) alimentent à chaud un *four à arc immergé (SAF)* réalisant leur fusion à une température de l'ordre de 1.500 ° C. Du carbone supplémentaire doit éventuellement être ajouté (*e.g.* sous forme de briquettes de *char*) pour terminer la réduction du FeO résiduel en phase fondue. Le SAF produit une fonte, une scorie ainsi que des poussières pauvres en Zn et en Pb pouvant être recyclées dans le mélangeur.

attention (pyrolyse catalysée, craquage post-pyrolyse, *etc.*).

8. Quelques idées permettant de s'affranchir de l'opération de briquetage ont été proposées. Sumitomo Metal Industries (Japon) développe le procédé SMIMMET (Sheet Material Inserting Metallization Method) pour lequel le mélange auto-réducteur est directement comprimé en galette sur la sole du RHF (Kamijo *et al.*, 2001). La société Thyssen Krupp (Allemagne) a pour sa part expérimenté l'extrusion de *boudins* de mélanges auto-réducteurs. Le procédé COMET (COal-based METallization), développé par le Centre de Recherches Métallurgiques (CRM, Liège), propose quant à lui d'alimenter la sole d'un RHF en couches successives de charbon et de minerai (Munnix *et al.*, 1999).

6.2.2 Bilan matière et valorisation des co-produits

À partir des données expérimentales des chapitre 4 et 5, le bilan matière du *flowsheet* proposé peut être évalué moyennant quelques hypothèses. À titre de comparaison, ce travail a été réalisé en parallèle pour une alimentation composée du minerai magnétifère et du charbon naturel.

Hypothèses de travail

Les essais expérimentaux ont montré qu'il était possible d'obtenir des DRI ayant un taux de réduction $R = 87\%$ après 7,5 minutes d'auto-réduction d'un mélange composé de la fraction ferreuse des RFB (échantillon OXY_{total}) et du *char 2* ($\frac{[C_f]}{[Fe^*]} = \frac{2}{3}$)⁹. Ces conditions opératoires seront prises comme référence dans les calculs.

La teneur finale en carbone des DRI n'a pas été établie. Un ajout de *char 2* dans le SAF a été considéré dans des proportions stœchiométriquement suffisantes que pour terminer la réduction du FeO résiduel en phase fondue¹⁰.

Pour le mélange auto-réducteur magnétite/charbon, les essais expérimentaux ont montré qu'un taux de réduction de $R = 91,6\%$ était atteint en 20 minutes pour un rapport $\frac{[C_f]}{[Fe]} = 1$. Dans ce cas, on supposera la teneur en carbone résiduel suffisante que pour terminer la réduction en phase fondue, la difficulté d'atteindre un taux de réduction supérieur étant liée à un manque d'accès aux réactifs par les phases gazeuses.

L'indice de basicité de la scorie du SAF est fixé à 1,15, moyennant une correction par ajout de CaO. Une consommation d'électrodes de graphite de 0,97 kg par tonne de matière fondue est considérée, conformément aux observations de Hoffman (2000).

9. En considérant que 25% de la surface de la sole du RHF sont nécessaires aux chargement et déchargement des pellets, une vitesse de rotation de 6 tours/heure permettrait d'obtenir des DRI correctement métallisés.

10. La réduction dans le SAF est lente. Le FeO doit se dissoudre dans la scorie avant de se trouver en contact avec les briquettes de *char* la surnageant. Il est donc préférable d'ajuster préalablement la teneur en carbone avec précision dans le mélange auto-réducteur. Des essais de réduction directe d'un tel mélange devraient être conduits pour affiner le bilan.

Bilan matière

La *mise au mille* du procédé, c'est-à-dire la quantité de matières nécessaires pour obtenir une tonne de fonte, est donnée au tableau 6.1. La production de fonte à partir de RB est comparée à celle obtenue à partir de minerais.

Sur base des hypothèses formulées, on constate que 7.238 kg de RFB et 1.967 kg de ROB sont respectivement nécessaires pour produire une tonne de fonte. Vu que le broyage des ferrailles génère des quantités plus ou moins égales de RFB et de ROB (*cf.* tableau 1.6), le procédé sera systématiquement excédentaire en ROB, et donc en *char*. Cet excédent pourrait permettre de réduire d'autres co-produits ferreux (*e.g.* issus de la sidérurgie). Ainsi, à consommation de *char* égale, pour une tonne de fonte produite à partir de la fraction ferreuse de RFB, 2,7 tonnes de fonte pourraient être produites à partir de co-produits sidérurgiques. Cette constatation ouvre la porte à des possibilités de collaborations industrielles.

Le RHF doit être alimenté par 2.297 kg de pellets auto-réducteurs de RB (*vs* 2.185 kg pour les *pellets de minerai*) pour obtenir les 1.559 kg (*vs* 1.315 kg) de DRI nécessaires à la production d'une tonne de fonte. Conformément aux résultats expérimentaux, la production de cette tonne de fonte à partir de RB nécessite nettement moins d'agent réducteur, à savoir 245 kg de *char 2* contre 365 kg de charbon pour la filière minerai. Outre la fonte, 63 kg (*vs* 5 kg) de poussières et 559 kg (*vs* 346 kg) de scorie sont générés. Les caractéristiques chimiques hypothétiques de ces différents co-produits sont données au tableau 6.2.

Qualité et valorisation des poussières

L'absence de mouvement relatif entre les pellets dans le RHF limite fortement leur érosion, et donc l'émission de particules dans les fumées. Les poussières collectées dans les filtres contiennent ainsi presque exclusivement des composés ayant été volatilisés. Leurs compositions ont été déterminées à partir des résultats expérimentaux (98% de volatilisation du Zn et Pb) ou estimées moyennant les quelques hypothèses suivantes.

TABLE 6.1 – Bilan matière du procédé : mise au mille par tonne de fonte

	RB		Minerais	
	In/-out	kg/t _{fonte}	In/-out	kg/t _{fonte}
TPB-RFB				
In	RFB	7.238		
Out	- RFB ferreux	1.838		
	- autres	5.399		
TPB-ROB				
In	ROB	1.967		
Out	- ROB 2	604		
	- ROB résiduels	1.260		
	- métaux	104		
Pyrolyse				
In	ROB 2	604		
Out	- char 2	245		
	- gaz	359		
Mélange				
In	RFB ferreux	1.838	Magnétite	1.558
	Char 2	183	Charbon	365
	Mélasses	184	Mélasses	175
	CaO	92	CaO	87
	H ₂ O	115	H ₂ O	109
Out	- pellets	2.412	- pellets	2.295
Séchage				
In	Pellets	2.412	Pellets	2.295
Out	- pellets secs	2.297	- pellets secs	2.185
	- H ₂ O	115	- H ₂ O	109
Auto-réduction				
In	Pellets secs	2.297	Pellets secs	2.185
Out	- DRI	1.559	- DRI	1.315
	- poussières	63	- poussières	5
Fusion				
In	DRI	1.559	DRI	1.315
	Char 2	62		
	CaO	9	CaO	73
	Graphite	2	Graphite	1
Out	- fonte	1.000	- fonte	1.000
	- scorie	559	- laitier	346
	- poussières	2	- poussières	0

TABLE 6.2 – Compositions hypothétiques des co-produits du procédé proposé

Mélanges auto-réducteurs										
	Fe	Fe _{met.}	C _{fixe}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
RB	41,6	7,2	4,9	7,5	1,2	8,3	0,8	0,3	0,5	0,2
Minerais	44,7	0,0	9,6	8,6	3,5	0,2	0,2	-	-	-
	S	P	Cl	Mn	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
RB	0,35	0,08	0,14	0,47	1,27	0,60	0,20	0,12	0,09	
Minerais	0,17	0,04	-	0,42	0,01	0,01	0,03	-	-	

Pellets auto-réduits (DRI)										
	Fe	Fe _{met.}	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
RB	61,3	53,3	-	14,1	2,2	15,5	1,6	0,6	0,05	0,01
Minerais	74,3	68,0	-	10,3	2,5	7,9	2,2	-	-	-
	S	P	Cl	Mn	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
RB	0,5	0,17	-	0,88	0,04	0,03	0,37	0,23	0,18	
Minerais	0,2	0,06	-	0,66	<0,01	<0,01	0,05	-	-	

Poussières riches								
	Fe	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Zn	Pb
	%	%	%	%	%	%	%	%
RB	0,5	0,6	0,2	18,2	5,2	5,1	44,9	21,0
Minerais	0,5	0,6	0,2	46,3	40,7		3,7	4,4

Fontes										
	Fe	Si	Mn	S	P	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
RB	96,3	0,8	1,4	0,03	0,24	0,004	0,002	0,59	0,36	0,28
Minerais	97,5	0,4	0,9	0,01	0,07	<10 ⁻³	<10 ⁻³	0,06	-	-

Laitiers								
	SiO ₂	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Zn	Pb
	%	%	%	%	%	%	%	%
RB	38,5	0,7	44,9	4,5	6,3	1,6	0,004	0,002
Minerais	37,9	0,7	43,4	8,4	9,6	-	<10 ⁻³	<10 ⁻³

Les teneurs en FeO, SiO₂ et CaO sont inspirées des résultats obtenus par Hoffman (2000) sur différents co-produits sidérurgiques traités dans l'unité pilote Fasmet[®] de Kakogawa. La volatilisation des métaux alcalins a été estimée à 95% et celle du chlore à 100%. Enfin, conformément aux observations de Munnix *et al.* (1999), il a été considéré que 25% du soufre se retrouvait dans la phase gazeuse.

Avec 44,9% de zinc et 21,0% de plomb, les poussières récoltées lors de la réduction directe du mélange de RB trouveront un débouché en hydrométallurgie du zinc au même titre que les oxydes de zinc obtenus lors du traitement des poussières de fours électriques au four Waelz (oxydes Waelz). Au contraire, les poussières obtenues par réduction du mélange magnétite/charbon n'offrent aucun intérêt économique ([Zn] = 3,7%, [Pb] = 4,4%). Elles devront être progressivement enrichies par recyclage en tête du procédé.

Qualité et valorisation de la fonte

Les teneurs en carbone des DRI n'ayant pas été déterminées, celles des fontes obtenues après leur fusion n'ont pas pu être estimées. Les teneurs en silicium ont été calculées à partir des données de Hoffman (2000), celui-ci ayant observé que 8% de la silice étaient réduits et dissout dans la fonte lors de la fusion des DRI dans un SAF ($\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 1,15$). La teneur en Si de 0,8% obtenue pour la fonte issue des RB (0,44% pour le minerai magnétifère) est du même ordre de grandeur que les teneurs observées dans les fontes de haut-fourneaux.

De même, Minet (2009) a observé que 4% du soufre contenu dans les DRI se retrouvaient dans la fonte. Il en résulterait des teneurs en soufre inférieures à 0,05% dans les fontes, soit des valeurs acceptables. En cas de teneurs supérieures à 0,05%, une étape de désulfuration pourrait être envisagée par ajout de réactifs (*i.e.* Na₂CO₃, CaO, Ca₂C) dans les poches de transfert.

Le phosphore se réduit et se dissout dans la fonte. La fonte obtenue à partir de RB aurait ainsi une teneur en P de 0,24%, à la limite des fontes dites *hématite* ([P] < 0,25%) pouvant être affinées en une seule étape (Coheur, 1997). Cet affinage nécessitera un apport important d'additifs (*i.e.* CaO) pour atteindre les 0,010 à 0,015% typiquement recherchés dans les aciers.

Concernant les métaux, il a été supposé que le zinc et le plomb se volatilisent

selon des rendements similaires à ceux observés lors de la réduction directe au RHF. Il en résulte des teneurs très faibles dans les fontes ($<0,005\%$). Par contre, les métaux tels que le cuivre, le nickel et le chrome se concentrent presque totalement dans la fonte. Pour la fonte produite à partir de RB, les teneurs dépassent les critères de la plupart des aciers au carbone. Les aciéristes devraient réaliser une dilution importante pour les accepter¹¹. Dans ce cas de figure, une dilution dans une proportion 1/2,7 avec de la fonte obtenue à partir de co-produits sidérurgiques – pauvres en ces métaux – réduits par du *char* 2 permettrait d'atteindre des teneurs nettement plus acceptables, à savoir $[Cu]= 0,20\%$, $[Ni]= 0,11\%$ et $[Cr]= 0,09\%$.

La métallurgie de l'acier inoxydable pourrait offrir une alternative intéressante aux aciers au carbone, permettant au passage de valoriser le chrome et le nickel à leur juste valeur. Une autre possibilité serait les fonderies spécialisées dans des gammes de fonte ou d'acier qui ne sont pas affectées par la présence de ces éléments.

Qualité et valorisation du laitier

La correction de l'indice de basicité de la scorie du SAF implique un ajout de 9 kg de CaO contre 73 kg pour la filière basée sur le mélange magnétite/charbon. Les compositions chimiques de ces scories ont été calculées en se basant sur les résultats obtenus par Minet (2009) pour la fusion de DRI de poussières électriques. Celui-ci a observé une bonne réduction du FeO résiduel dans le SAF, avec une teneur finale de 0,65% dans la scorie.

Les caractéristiques chimiques des deux scories diffèrent peu l'une de l'autre. Des teneurs légèrement plus élevées en MgO et en Al_2O_3 sont observées pour la scorie venant du minerai magnétifère. Combinées à une teneur en TiO_2 plus faible, elles laissent présager une meilleure fluidité de la scorie.

Ces compositions chimiques sont assez semblables à celles des laitiers de haut-fourneaux. Deux types de valorisation sont donc envisageables : la substitution de *clinker Portland* dans la fabrication de ciment *via* une étape de granulation, ou la valorisation comme matériaux de construction après refroidissement en fosse

11. On notera que la connaissance des teneurs en métaux résiduels dans la fonte offre un réel avantage par rapport aux ferrailles pour lesquelles ces teneurs sont difficiles à établir avant fusion. Elle permet aux aciéristes d'effectuer leur mélange en connaissance de cause.

et concassage (Borlée *et al.*, 2005). Les modestes capacités de production probablement visées par un projet industriel risquent d'orienter la décision vers cette seconde possibilité, l'investissement d'une unité de granulation étant conséquente.

6.2.3 Bilan énergétique

À partir du bilan massique, et moyennant quelques hypothèses, la mise au mille des différents apports énergétiques nécessaires à la production d'une tonne de fonte à partir de RB a été estimée. Les résultats sont présentés au tableau 6.3. Afin de comparer objectivement ces résultats avec ceux obtenus pour une alimentation composée de minerais, les étapes de préparation des réactifs sont décrites et analysées séparément des étapes sidérurgiques proprement dites.

Préparation des matières premières

Les besoins énergétiques liés à l'acheminement et au post-traitement des RB ont été estimés à partir des hypothèses suivantes :

- une consommation en diesel routier de 44,7 Wh/km par tonne de RB transportés (Jancovici, 2007). Une distance moyenne de transport de 200 km a été retenue. Les transbordements ont été négligés.
- des consommations électriques par les post-traitements de 4,8 kWh/t pour les RFB et de 7,2 kWh/t pour les ROB¹².

À titre de comparaison, les besoins énergétiques liés à l'extraction, au traitement et à l'acheminement de minerai de fer et de charbon ont été calculés en considérant un approvisionnement depuis le Canada vers l'Europe, avec :

- une consommation d'hydrocarbures liée aux activités d'extraction minière de 11,7 kWh/t de minerais¹³ ;
- une consommation électrique liée au broyage et à la concentration de 20,9 kWh/t de minerais¹⁴ ;

12. Source : valeurs observées sur les procédés TPB-COMET.

13. Source : *Analyse comparative de la consommation énergétique des mines à ciel ouvert du Canada*, Programme d'économie d'énergie de l'industrie canadienne c/o Ressources Naturelles Canada (<http://oee.nrcan.gc.ca>).

14. *Ibid.*

TABLE 6.3 – Bilan énergétique du procédé : mise au mille par tonne de fonte

RB	kWh/t _{fonte}	Minerais	kWh/t _{fonte}
TPB-RFB		Minerai de fer	
- transport	65	- extraction	18
- traitement	35	- broyage	33
		- transport	62
TPB-ROB		Minerai de charbon	
- transport	17	- extraction	4
- traitement	14	- traitement	8
		- transport	15
Pyrolyse ROB 2			
- électricité	30		
- gaz	(-1.341)		
Mélange		Mélange	
- électricité	29	- électricité	28
- char 2	970	- charbon	2.851
- mélasse	597	- mélasse	568
Séchage		Séchage	
- électricité	20	- électricité	19
- gaz	158	- gaz	151
Auto-réduction		Auto-réduction	
- électricité	122	- électricité	104
- gaz	894	- gaz	757
Fusion		Fusion	
- électricité	564	- électricité	480
- char 2	326	- charbon	0
- graphite	14	- graphite	12
Récapitulatif par source d'énergie			
- diesel	82	- diesel	88
- électricité	784	- électricité	682
- réducteur	1.908	- réducteur	3.431
- gaz	1.052	- gaz	908
Sous-total	3.826		5.109
Crédit gaz			
- pyrolyse ^a	1.124		
- auto-réduction ^b	177	- auto-réduction	319
Total	2.525		4.790

^a Partiellement sous forme de gaz et d'électricité; ^b Sous forme d'électricité.

- une consommation de diesel marin liée au transport maritime de 6,2 Wh/km.t¹⁵ et une consommation d'électricité liée au transport ferroviaire de 11,2 kWh/km.t (Jancovici, 2007). Un transport de 5.500 km en minéralier et de 500 km en train a été retenu. Les transbordements ont été négligés.

Au final, on constate que les mises au mille en énergie d'acheminement et de préparation des réactifs sont fort semblables, avec 131 kWh/t pour la fonte produite à partir de RB, contre 139 kWh/t pour les minerais. Ces étapes représentent moins de 4% des besoins énergétiques globaux du procédé. Une analyse plus fine montre que le léger surcoût énergétique de la filière minerais peut être imputé à l'étape d'extraction. Ce résultat va dans le sens de la qualification de *minerais de surface* parfois donnée aux déchets (De Silguy, 2009).

Pyrolyse des ROB

L'énergie électrique consommée par le four de pyrolyse est liée à son système d'alimentation, au râblage de la matière dans le four à soles étagées (MHF) et aux ventilateurs d'extraction des gaz. Elle a été estimée à 50 kWh par tonne de ROB pyrolysée.

Outre la production de *char* utile comme agent réducteur, la pyrolyse des ROB génère des gaz combustibles dont la valorisation dans le procédé vaut la peine d'être étudiée (*cf.* énergie récupérée).

Réduction directe et fusion

L'évaluation des besoins énergétiques des différentes étapes du procédé de réduction et de fusion a été réalisée sur base des hypothèses suivantes :

- une consommation électrique du mélangeur de 12 kWh/t de matière mélangée¹⁶ ;
- un séchage dans un tambour rotatif consommant respectivement 176 kWh d'électricité (transport et ventilation) et 1.380 kWh de gaz par tonne d'eau évaporée (Léonard, 2002) ;
- une consommation du RHF par tonne de DRI de 66,6 kWh d'électricité et de 486 kWh de gaz (Hoffman, 2000) ;

15. Basé sur la consommation d'un minéralier moderne d'une capacité de transport de 150.000 tonnes (Jancovici, 2007).

16. Source : mélangeur Eirich Intensive (<http://www.eirich.com>).

- une consommation électrique du SAF de 346 kWh/t de matière fondue.

Des pouvoirs calorifiques (PCi) du *char* 2, du charbon et de la mélasse conformes à ceux déterminés au chapitre 3 ainsi qu'un PCi de 9,1 kWh/kg pour le graphite ont été considérés¹⁷.

Au final, on constate que la confection, la réduction et la fusion de pellets auto-réducteurs nécessitent 3.695 kWh d'énergie par tonne de fonte produite à partir de RB, contre 4.970 kWh pour la filière minerais. Cette différence notable est à mettre au compte de la consommation en agent réducteur, la mise au mille du *char* 2 étant, pour rappel, de 245 kg contre 365 kg pour le charbon. On notera toutefois une consommation d'électricité supérieure d'environ 100 kWh pour la filière RB, principalement liée à la fusion d'une quantité plus importante de laitier (559 kg contre 346 kg).

Énergie récupérée

L'énergie contenue dans les gaz produits lors de la pyrolyse d'un kilo de ROB peut être calculée à partir du *principe de conservation de l'énergie*,

$$Q_{ROB} = Q_{char} + Q_{gaz} + Q_{pertes} \quad (\text{kWh/kg}_{ROB}) \quad (6.1)$$

équation dans laquelle :

- Q_{ROB} est l'énergie contenue dans les ROB, c'est-à-dire leur pouvoir calorifique (PC_{ROB});
- Q_{char} est l'énergie contenue dans le *char* à la sortie du pyrolyseur. On l'estime à partir de son pouvoir calorifique et de sa chaleur sensible :

$$Q_{char} = x_{char} (PC_{char} + c_p \Delta T) \quad (6.2)$$

expression dans laquelle x_{char} (-) est la proportion de *char* produit par pyrolyse, PC_{char} (kWh/kg) est le pouvoir calorifique du *char* et c_p (kWh/kg.K) sa chaleur spécifique¹⁸. ΔT (K) est l'écart entre la température du *char* à la sortie du pyrolyseur et la température de définition du PC (298 K);

17. L'apport énergétique des matières organiques contenues dans la fraction ferreuse des RFB a été négligé.

18. L'évaluation de la chaleur spécifique du *char* a fait l'objet d'une étude postérieure sur un *char* similaire à ceux étudiés dans ce travail. La valeur observée de $2,9 \cdot 10^{-4}$ kWh/kg.K sera retenue.

- Q_{gaz} est l'énergie contenue dans les gaz générés lors de la pyrolyse des ROB ;
- Q_{pertes} sont les pertes du réacteur, estimées à 2% de l'énergie totale pour un four à soles étagées¹⁹.

À partir de ces données, l'énergie contenue dans les gaz de pyrolyse peut être estimée par l'équation :

$$Q_{gaz} = 0,98 PC_{ROB} - x_{char} (PC_{char} + c_p \Delta T) \quad (6.3)$$

résolue dans les cas des ROB 1 et ROB 2 au tableau suivant :

		ROB 1	ROB 2
PC_{ROB}	kWh/kg	5,9	5,6
x_{char}	-	0,48	0,595
PC_{char}	kWh/kg	1,4	5,3
c_p	kWh/kg.K	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
ΔT	K	625	625
Q_{gaz}	kWh/kg	5,04	2,22

Au final, la pyrolyse des 604 kg de ROB 2 nécessaires à la mise au mille en *char* 2 génère 1.341 kWh de gaz combustible. Si leur injection dans les brûleurs du sécheur et du RHF pouvait être techniquement validée, ils permettraient de couvrir les 1.052 kWh de gaz requis pour produire une tonne de fonte. La valorisation de l'excédent dans une chambre de combustion combinée à une turbine à vapeur générerait 72 kWh d'électricité supplémentaires ($\eta=25\%$).

Indépendamment des gaz de pyrolyse, la réduction directe de pellets auto-réducteurs au RHF et leur fusion au SAF produisent des gaz riches en CO. Leur combustion, nécessaire à l'oxydation et la récupération des poussières, génère des gaz chauds dont la chaleur sensible a été estimée par Hoffman (2000) à 37,2% de l'énergie contenue dans les agents réducteurs enfournés. Leur conversion en électricité *via* une turbine à vapeur permettrait de générer 177 kWh d'électricité supplémentaires ($\eta=25\%$) pour la filière RB (319 kWh pour la filière minerais).

19. Source : P.-D. Oudenne, CMI-NESA (2009).

Bilan énergétique global

En regroupant les consommations énergétiques spécifiques aux différentes étapes du procédé proposé, on obtient une mise au mille globale en énergie de 3.826 kWh par tonne de fonte produite à partir de RB, soit 25% de moins que la production à partir de minerais. Elle se répartit en 82 kWh de diesel (2%), 784 kWh d'électricité (20%), 1.908 kWh d'agent réducteur (50%) et 1.052 kWh de gaz (28%).

En intégrant la valorisation du gaz de pyrolyse dans les brûleurs du sécheur et du RHF, ainsi que la production d'électricité avec le gaz excédentaire et la chaleur sensible des gaz du RHF et du SAF, le bilan énergétique global se réduit à 2.525 kWh par tonne de fonte. Le tableau 6.4 compare ces résultats²⁰ avec la mise au mille des procédés Fastmelt[®], Primus²¹ ainsi que la filière agglomération/cokerie/haut-fourneau. Par rapport à cette dernière, le procédé proposé offre un gain énergétique de près de 50%.

De plus, on remarquera que si les 1.260 kg de ROB résiduels générés par l'installation TPB-ROB étaient également pyrolysés (sans valorisation du *char*), la conversion en électricité des gaz pyrolytiques générés produirait 1.587 kWh supplémentaires d'électricité²², soit près d'un MWh de plus que les 617 kWh non couverts par la pyrolyse des ROB 2. D'un point de vue théorique, l'ensemble des besoins énergétiques du procédé pourrait être couverts par la conversion pyrolytique des ROB.

6.2.4 Bilan économique

À partir de quelques hypothèses simplificatrices, un bilan économique et comparatif a été réalisé afin d'évaluer la compétitivité du procédé proposé, dans un contexte européen.

20. Transport et préparation des réactifs non inclus.

21. La mise au mille élevée en énergie du procédé Primus s'explique par le fait que la fonte est un sous-produit de ce procédé, le produit principal étant des oxydes de zinc et de plomb.

22. Les PCi des ROB 1 et des ROB 2 étant très proches (respectivement de 21,4 kJ/g et de 20,2 kJ/g), le PCi des ROB résiduels le sera également, ces derniers étant composés des ROB totaux dépourvus des ROB 2.

TABLE 6.4 – Comparaison énergétique des procédés

	RB	Minerai	Fastmelt® ^a	Haut-fourneau ^a	Primus ^b
	kWh/t fonte	kWh/t fonte	kWh/t fonte	kWh/t fonte	kWh/t fonte
- électricité	765	611	764	239	459
- réducteur	1.908	3.431	3.403	4.097	5.421
- gaz	1.052	908	744	953	50
Sous-total	3.725	4.950	4.911	5.289	5.930
Crédits gaz					
- pyrolyse ^c	1.124	-	-	-	-
- auto-réduction ^d	177 ^a	319	316	340	recyclés
Total	2.424	4.631	4.595	4.949	5.930

^a Source : Hoffman (2000) ; ^b Source : I. Kremer, Paul Wurth de Chile (2006) ;

^c Partiellement sous forme de gaz et d'électricité, ^d Sous forme d'électricité.

Hypothèses de travail

Les coûts de transformation ont été calculés sur base d'une unité de production de 100.000 tonnes de fonte par an (8.000 h/an), alimentée par la fraction ferreuse de RFB et des co-produits sidérurgiques dans un rapport 27%/73%. Une telle unité nécessite une/des installation(s) de pré-traitement des RFB (PST-RFB) d'une capacité totale de 195.000 t/an et consommerait le *char réducteur* (*char 2*) produit par un four pyrolyse traitant quelques 185.000 t/an de ROB (*cf. bilan matière*)²³. Le pyrolyseur couvrirait également l'ensemble des besoins énergétiques nécessaires à la mise au mille du procédé, avec un excédent d'électricité de 970 kWh/t_{fonte} revendus au réseau (*cf. bilan énergétique*).

La ventilation des investissements liés à une telle installation est donnée au tableau 6.5. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- une unité de pyrolyse d'une capacité de 185.000 t/an de ROB dont l'investissement est estimé à 60 M€²⁴ ;
- une unité de mélange et de briquetage d'une capacité de 240.000 t/an estimée à 5 M€²⁵, ainsi qu'une unité de séchage estimée à 2,5 M€ ;
- des fours de réduction (RHF) et de fusion (SAF) d'une capacité de 100.000 t par an de fonte, estimés à 117,5 M€²⁶.

L'investissement total est de 185 M€. Des hypothèses similaires ont été retenues pour le procédé ne traitant que du minerai, avec un réajustement proportionnel aux capacités requises pour ces produits (*cf. bilan matière*), soit un investissement total estimé à 118,1 M€.

Les charges salariales directes sont calculées sur base de 110 emplois (85 pour la filière minerais). Un amortissement linéaire des unités de traitement a été considéré sur une période de 10 ans. Les coûts de maintenance, sur base annuelle, sont supposés correspondre à 4% de l'investissement consenti. Les frais généraux représentent à 10% des coûts directs de transformation. Un taux d'intérêt de 5% a

23. Le gisement de ferraille à broyer pour obtenir ces RB est d'environ 1.800.000 t/an, soit environ 1,5% du gisement mondial (*cf. chapitre 1*).

24. Source : P.-D. Oudenne, CMI-NESA (2008).

25. Source : P. Hervieu, Euragglo (2008).

26. Source : Ohio Recycling Project de la société ZincOx (<http://zincOx.com>, 2009).

TABLE 6.5 – Ventilation des investissements du procédé (100.000 t_{fonte}/an)

Investissements	RB		Minerai	
	M€	%	M€	%
Pyrolyse	60,0	37	-	-
Briquetage	5,0	3	4,2	4
Séchage	2,5	2	2,1	2
RHF + SAF	117,5	58	111,8	94
Total	185,0	100	118,1	100

été appliqué pour le calcul des charges financières.

Les différents coûts d'achat et les prix de revente des matières premières, des consommables et de l'énergie sont donnés au tableau 6.6. Ils ont été établis sur base des hypothèses suivantes :

- les traitements des RFB et des ROB sont considérés comme des achats subventionnés, alternatifs à l'enfouissement en CET dont le coût retenu est de 100 €/t. Seuls 80% de cette somme ont été repris pour la fraction ferreuse des RFB, son pré-traitement (PST-RFB) lui apportant une légère valeur ajoutée ;
- le prix du minerais de fer, du charbon ainsi que des électrodes de graphite correspondent à la moyenne des prix observés entre 2004 et 2008²⁷ ;
- la valeur de revente des poussières riches du RHF est calculée selon la formule :

$$P = 0,8 ([Zn]P_{Zn} + [Pb]P_{Pb}) - CT \quad (\text{€/t}) \quad (6.4)$$

dans laquelle [Zn], [Pb] sont leurs teneurs respectives en zinc et en plomb. P_{Zn} et P_{Pb} sont les valeurs respectives de ces métaux à la *London Metal Exchange* (LME)²⁸. Les coûts de traitement CT sont estimés à 200 €/t ;

- les prix d'achat et de revente de l'électricité sur le réseau sont respectivement fixés à 80 €/MWh et 40 €/MWh²⁹. Le prix du gaz est fixé à

27. Source : US Geological Survey (2009, <http://www.usgs.gov>).

28. Valeurs moyennes entre 2004 et 2008 (Source : *Ibid.*).

29. Source : *Prix du Gaz et de l'Électricité en Europe au 1^{ier} janvier 2009*, publication de

- 30 €/MWh³⁰ ;
- les coûts des consommables nécessaires à la confection des pellets auto-réducteurs sont de 200 €/t pour la mélasse, 150 €/t pour la chaux et de 5 €/t pour l'eau ;
 - enfin, une valorisation à prix nulle de la scorie comme granulat de construction a été prise en compte.

TABLE 6.6 – Valeurs hypothétiques des coûts d'achat et des prix de vente

Achats		Ventes	
- minerais ^b	40 €/t	- RFB ferreux ^a	80 €/t
- charbon ^b	50 €/t	- ROB ^a	100 €/t
- électricité ^c	80 €/MWh	- électricité ^c	40 €/MWh
- gaz ^c	30 €/MWh	- Zn ^b	1.640 €/t
- mélasse	200 €/t	- Pb ^b	1.200 €/t
- CaO ^d	150 €/t	- laitier	0 €/t
- H ₂ O	5 €/t		
- électrodes ^b	3.000 €/t		
- char cendreux ^a	100 €/t		

^a Achats subventionnés ; ^b Source : USGS (2009) ;

^c Source : Observatoire de l'Énergie, France (2009) ; ^d P. Hervieu, Euraglo(2008).

Bilan économique

Le tableau 6.7 donne la répartition des différentes charges et produits qui interviennent dans le prix de revient d'une tonne de fonte à partir du procédé proposé. Selon les hypothèses décrites dans le paragraphe qui précède, le coût de revient total de la fonte exclusivement produite à partir de RB est de 126 €/t.

l'Observatoire de l'Énergie, Ministère de l'Écologie, du Développement et de l'Aménagement Durable, France (<http://www.industrie.gouv.fr/energie>).

30. Source : *Ibid.*

TABLE 6.7 – Prix de revient de la tonne de fonte selon le procédé proposé : (-)
= charges ; (+) = produits

RB	€/t _{fonte}	Minerai	€/t _{fonte}
Achat / reventes :			
- RFB ferreux	147	- minerai	-62
- ROB	186	- charbon	-18
- électricité	39	- électricité	-29
- gaz	0	- gaz	-27
- <i>char</i> cendreux	-37		
- mélasse	-37	- mélasse	-35
- CaO	-15	- CaO	-24
- H ₂ O	-1	- H ₂ O	-1
- poussières (Zn/Pb)	38	- poussières (Zn/Pb)	1
- électrodes	-5	- électrodes	-4
- laitier	0	- laitier	0
Sous-total achats-reventes :	316		-200
Coûts directs de transformation :			
- charges salariales	-59	- charges salariales	-46
- amortissements	-185	- amortissements	-123
- maintenance	-74	- maintenance	-49
Coûts de production :	-2		-417
Frais généraux et financiers :			
- frais généraux	-32	- frais généraux	-22
- frais financières (i=5%)	-93	- frais financières (i=5%)	-61
Prix de revient total :	-126		-500

Cette valeur est inférieure à la valeur moyenne des prix de la fonte³¹ entre août 2004 et juillet 2009 (cf. figure 6.9), à savoir 166 €/t. La marge de 40 €/t générée laisse présager une viabilité possible du procédé, à condition qu'une décote trop importante ne soit pas appliquée à la fonte en raison de ses teneurs en métaux non-ferreux.

Au contraire, avec un coût de revient de 500 €, la tonne de fonte produite à partir de minerais n'est pas à même de concurrencer le haut-fourneau. Ce résultat explique pourquoi le procédé Fastmelt[®] n'a été commercialisé à ce jour que pour le traitement de co-produits sidérurgiques, dans un contexte japonais pour lequel les coûts d'enfouissement en CET dépassent 150 €/t.

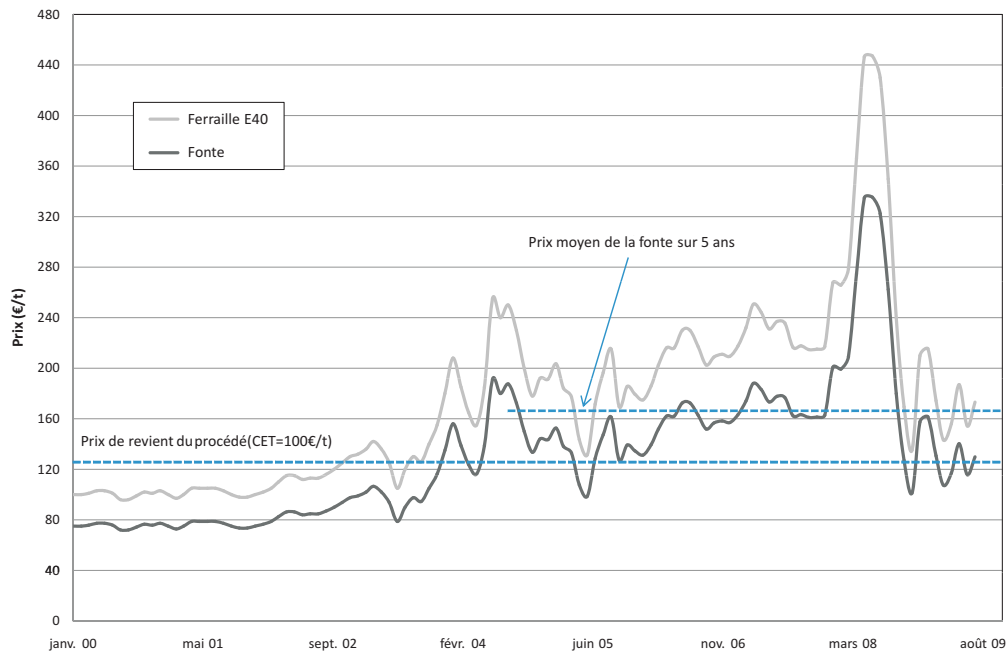


FIGURE 6.9 – Évolution du prix de la ferraille (E40) et de la fonte (Source : Fédération Française de l'Acier)

L'analyse du tableau 6.7 montre que le prix de revient de la fonte à partir de RB est fortement tributaire du coût d'élimination en CET. Cette influence est illustrée à la figure 6.10 sur laquelle les prix d'enfouissement pour différents pays

31. Le prix de la fonte a été évalué à 75% du prix de la ferraille broyée (E40) dont les cours ont été obtenus auprès de la Fédération Française de l'Acier (www.acier.org).

ont été ajoutés³². On peut déduire que, pour un prix moyen de la fonte de 166 €/t (moyenne entre août 2004 et juillet 2009), le procédé proposé est compétitif dès que le coût de l'enfouissement est supérieur à 87 €/t. C'est notamment le cas aujourd'hui pour des pays tels que les Pays-Bas, l'Italie, la Suède et l'Allemagne.

Le prix de revient de la fonte s'annule pour des coûts d'élimination supérieurs à 142 €/t, pratiqués dans des pays comme le Japon, l'Autriche et la Suisse. Avec une croissance annuelle du prix de l'enfouissement en Europe d'environ 7%, le procédé devrait être compétitif pour l'ensemble des pays de l'Union Européenne dans les dix prochaines années (4 ans pour la Belgique, la France et la Norvège).

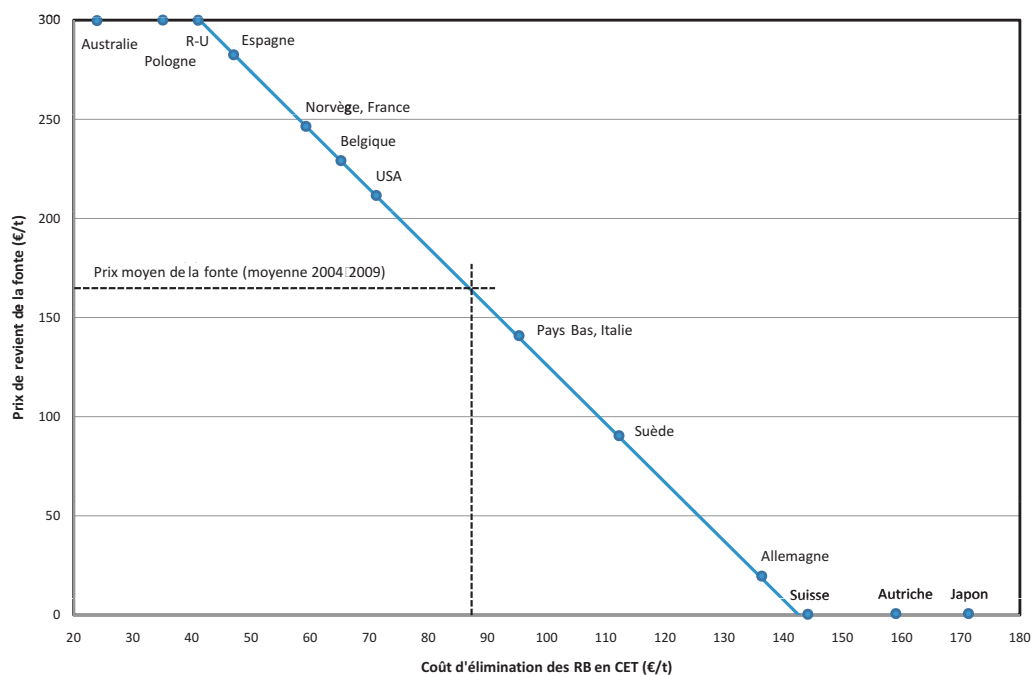


FIGURE 6.10 – Coût de production d'une tonne de fonte *vs* coûts d'élimination des RB en CET

32. Source : Coûts de l'année 2003, publiés par Kanari *et al.* (2005), pour lesquels une majoration de 46%, telle qu'observée en Belgique entre 2003 et 2009, a été appliquée.

6.3 Conclusions, recommandations et perspectives

6.3.1 Conclusions

L'inventaire des technologies permettant de réaliser la réduction de pellets auto-réducteurs a mis en évidence un procédé basé sur le four à sole tournante (RHF) et le four à arc immergé (SAF). Cette combinaison de fours permet d'obtenir des produits directement valorisables, à savoir de la fonte, de la scorie et des poussières riches en Zn et en Pb. Le *flowsheet* d'un procédé permettant de produire de la fonte exclusivement à partir de RB a ainsi été proposé.

La mise au mille de ce procédé a montré que la production d'une tonne de fonte à partir de RB générerait un excédent de *char* réducteur pouvant être mis à profit pour la réduction d'autres produits ferreux (*e.g.* des co-produits sidérurgiques). L'analyse des propriétés des poussières, de la fonte et de la scorie a montré que celles-ci devraient pouvoir intégrer sans trop de problèmes des filières de valorisation. Les teneurs en métaux non-ferreux résiduels dans la fonte (*i.e.* Cu, Ni et Cr) risquent néanmoins de limiter sa valorisation à des gammes d'aciers n'étant pas pénalisés par ces éléments.

Les besoins globaux en énergie pour produire une tonne de fonte à partir de RB sont 25 à 30% inférieurs à la production de fonte à partir de minerais. De plus, l'énergie des gaz libérés lors de la décomposition pyrolytique de l'ensemble des ROB – et non pas des seuls ROB produisant du *char* réducteur – permet de largement couvrir ces besoins globaux.

Une analyse économique relative aux coûts de production d'une tonne de fonte à partir du procédé proposé a montré que la rentabilité de celui-ci était fortement tributaire des coûts d'enfouissement des RB en CET et donc, de sa localisation géographique. Le seuil de rentabilité serait déjà atteint dans les pays exerçant une forte pression environnementale sur ses industries. Compte tenu de l'évolution croissante des coûts d'enfouissement en CET, le procédé devrait être compétitif sur l'ensemble des pays de l'Union Européenne dans les 10 prochaines années.

6.3.2 Recommandations

Les différents bilans établis dans ce chapitre sont basés sur les résultats obtenus lors des expérimentations et sur des hypothèses qui devront être validées. Quelques recommandations sur les suites à donner à la présente étude peuvent être formulées.

Expérimentations

D'un point de vue expérimental, la formulation des pellets auto-réducteurs devrait être approfondie, afin de réduire les problèmes de fusibilité du mélange liée aux éléments de gangue contenus dans la fraction ferreuse des RFB et dans le *char* de pyrolyse des ROB. De même, une quantification exacte du carbone contenu dans les pellets, avant et après leur réduction, ainsi que dans la fonte obtenue après fusion devra être réalisée.

L'influence de la taille des pellets sur leur taux de réduction devrait également faire l'objet d'une étude spécifique afin de confirmer l'amélioration suspectée de la conduction thermique par les *scrap*s métalliques que contient la fraction ferreuse des RFB. Cet effet pourrait avoir des conséquences positives sur la productivité du RHF.

La réduction d'autres co-produits ferreux (sidérurgiques ou autres) en mélange avec du *char* de pyrolyse sous forme de pellets auto-réducteurs pourrait également être étudiée afin d'élargir le procédé à d'autres matières que la seule fraction ferreuse des RFB.

Enfin, les mécanismes de volatilisation du zinc et du plomb pourraient faire l'objet d'une étude plus approfondie, notamment pour mieux comprendre l'influence du chlore sur les résultats obtenus.

Industrialisation

Préalablement à l'industrialisation du procédé, plusieurs investigations devraient être menées.

En ce qui concerne la préparation des matières, toute initiative permettant de diminuer les teneurs en métaux non-ferreux (*i.e.* Cu, Ni et Cr) dans la fraction ferreuse des RFB et dans le *char* de pyrolyse permettrait de renforcer les dé-

bouchés pour la fonte produite par le procédé. La solution viendra probablement d'un procédé de traitement mécanique basé sur les propriétés physico-chimiques de ces matières. Dans le même ordre d'idée, un traitement mécanique permettant de réduire la teneur en cendre des *chars* obtenus par pyrolyse de l'ensemble des ROB permettrait d'augmenter leur taux de valorisation.

Au niveau de la pyrolyse, l'opportunité de pouvoir injecter directement les gaz de pyrolyse dans le RHF ou dans le sécheur apporte un réel gain énergétique au procédé. Cette pratique n'est pas exempte de difficultés techniques qu'il faudra s'attarder à résoudre.

Sur le conditionnement des matières, la recherche de liants alternatifs à la solution mélasse/chaux pourrait s'avérer utile, étant donné les coûts non-négligeables qu'occasionnent ces réactifs. De plus, une attention particulière devra être portée sur l'évolution des procédés de réduction de mélanges auto-réducteurs s'affranchissant de l'étape coûteuse de briquetage (procédés SMIMMET et Hi-QIP).

Enfin, les productivités du RHF ($t/m^2.h$) et du SAF ($t/m^3.h$) devront être simulées sur des fours pilotes afin de dimensionner correctement un four industriel. Compte tenu de l'excédent en *char* du procédé, mais également du fait que la seule fraction ferreuse des RFB aura du mal à satisfaire à elle seule les besoins en matières premières d'une unité industrielle, une approche similaire devra être menée sur d'autres co-produits ferreux (sidérurgiques ou autres). Un inventaire de ces matières ainsi qu'une évaluation de leur disponibilité devront être préalablement réalisés.

6.3.3 Perspectives

L'insertion du procédé proposé dans la filière globale de traitement et de valorisation des déchets métalliques est illustrée à la figure 6.11. On constate qu'en cas de validation et d'industrialisation, ce procédé permettrait d'accroître de 45% le taux de valorisation des Résidus de Broyage.

La filière globale présentée porterait ainsi à 92,7% le taux de réutilisation et de valorisation des déchets métalliques, avec un taux de réutilisation et de recyclage de 87,1%. Ces résultats approchent sensiblement les objectifs respectifs de 95% et de 85% fixés par l'Union Européenne à l'horizon 2015 (Directive VHU),

les deux principaux résidus non valorisés par cette filière étant :

- la fraction résiduelle des Résidus Fins de Broyage (4%), constituée de particules organiques poreuses ayant piégé des particules minérales dans leur pores. Un traitement (thermique) spécifique pourrait lui être appliqué afin de libérer ses différents composants. Dans ce sens, la pyrolyse de cette fraction, bien que coûteuse en énergie, permettrait déjà de la réduire de 20%.
- le *char* cendreux issu de la pyrolyse des ROB appauvris en bois et en élastomères (3,3%). Une piste suggérée précédemment serait d'en extraire mécaniquement une fraction enrichie en carbone et en fer pouvant intégrer le procédé de réduction directe. Un tel traitement permettrait de réduire de moitié ce résidu.

Ces deux pistes de réflexion laissent entrevoir des perspectives de recherche scientifique et de développement industriel intéressants.

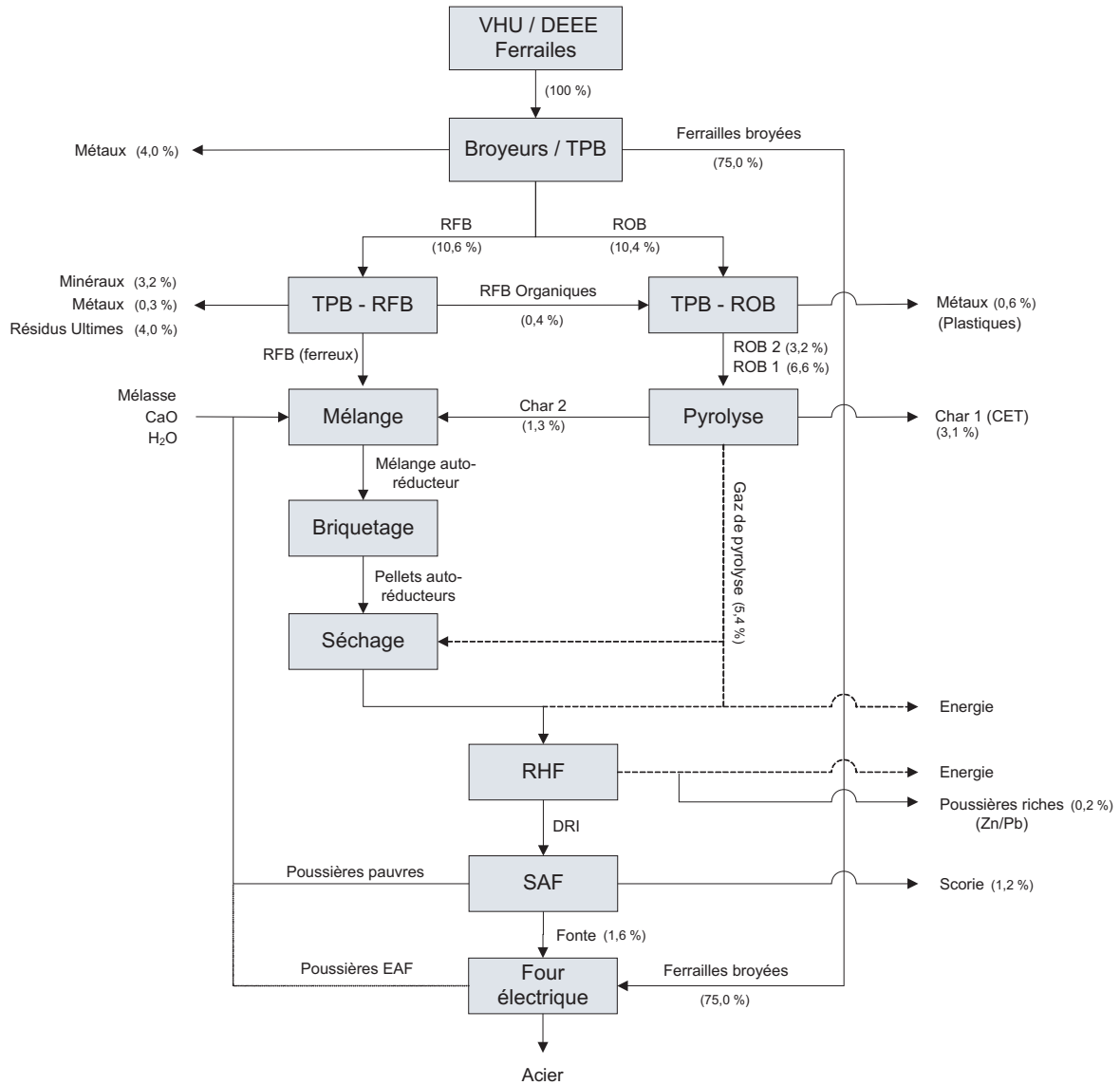


FIGURE 6.11 – Proposition d'un procédé intégré de recyclage de déchets métalliques

Chapitre 7

Conclusions

La présente étude a porté sur la valorisation des Résidus de Broyage (RB) générés lors du traitement des déchets métalliques (ferrailles, Véhicules Hors d'Usage, Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques, *etc.*), en s'efforçant de les considérer comme de véritables *mines de surface* dont l'exploitation peut présenter un avantage économique et environnemental.

La première partie du travail s'est penchée sur la géologie des RB dont les gisements, estimés à 30 Mt, ont la particularité de se renouveler chaque année. L'analyse des propriétés physico-chimiques des RB a abouti à une proposition de classification en deux catégories, d'égales proportions, basée sur leurs propriétés énergétiques.

Les **Résidus Fins de Broyage** (RFB), de granulométrie inférieure à 2-10 mm, ne présentent pas d'intérêts énergétiques. Un procédé de traitement permettant de les séparer en quatre familles de matière avait été établis lors de travaux antérieurs (Bareel, 2002). Des solutions de valorisation pour la fraction minérale, les fragments organiques et les métaux non-ferreux qu'ils contiennent avait été proposées (Bareel 2005, Chatelain, 2005). Une fraction riche en (oxyhydr)oxydes de fer (la rouille), également isolée par le procédé, avait été assimilée à un minerai de substitution. Sa valorisation dans les filières sidérurgiques traditionnelles est cependant compromise par la présence de certains éléments problématiques (*i.e.* les métaux volatils).

Les **Résidus Organiques de Broyage** (ROB), contenus dans les fractions plus grossières des RB, sont essentiellement constitués de matières aux propriétés

énergétiques intéressantes (plastiques, élastomères, textiles, bois, *etc.*), mais dont les teneurs en contaminants (*i.e.* Cl, S) impose l'usage de technologies de valorisation appropriées. La *pyrolyse* (dégradation thermique en l'absence d'oxygène) fait partie des solutions prometteuses mais partielles, compte tenu de l'absence actuelle de solutions de valorisation pour le résidu carboné (le *char*) qu'elle génère.

De ces considérations a mûri l'idée de produire de la fonte en réduisant les (oxy-hydr)oxydes de fer contenus dans la fraction ferreuse des RFB avec le carbone du *char* obtenu par pyrolyse des ROB. Les outils sidérurgiques traditionnels ne permettant pas d'intégrer ce type de matières premières dites *secondaires*, le choix s'est finalement porté sur le principe de réduction directe de pellets auto-réducteurs. Cette technologie, émergeant dans le domaine des co-produits sidérurgiques, consiste à conditionner ces réactifs fins sous forme de pellets et de les faire réagir, à l'état solide, afin de produire des éponges de fer réduit, les DRI (*Direct Reduced Iron*).

Bien qu'elle implique des réactifs solides, la réduction directe des oxydes de fer par le carbone se produit par le biais de réactions solides-gaz. L'étude théorique des mécanismes réactionnels a mis en évidence l'importance des deux propriétés que sont la *réductibilité* des (oxy-hydr)oxydes de fer et la *réactivité* du *char* sur la cinétique de réduction. Ces propriétés dépendent des caractéristiques physico-chimiques de ces réactifs et des réactions préliminaires de déshydratation et de dévolatilisation qu'ils subissent respectivement lors de la montée en température des pellets.

L'influence du transfert de chaleur vers le cœur des pellets sur la cinétique globale de réduction a également été étudiée au travers d'un modèle mathématique, pointant l'importance de la conductivité thermique du mélange.

Les travaux de caractérisation de la fraction ferreuse des RFB ont montré que celle-ci était composée d'une grande variété d'(oxy-hydr)oxydes issus de la corrosion du fer, contaminés par des éléments de gangue et des métaux non-ferreux (*i.e.* Zn, Pb et Cu). La faible cristallinité de ces (oxy-hydr)oxydes, leur surface spécifique appréciable (surtout après déshydratation) et la bonne distribution de leurs pores sont autant de propriétés favorables à une réduction rapide.

Les caractéristiques des *chars* sont largement tributaires des propriétés des ROB pyrolysés ; les ROB bruts produisant un *char* très cendreur. Les fractions riches en bois et en élastomères permettent par contre d'obtenir un *char* dont les caractéristiques chimiques et morphologiques (structure, porosité, surface spécifique) sont propices à la réduction directe.

Les propriétés réductrices du *char* ont été évaluées à partir d'essais d'auto-réduction en mélange avec un minerai magnétifère. Les résultats expérimentaux ont montré que le *char* de pyrolyse des ROB pouvait se substituer au charbon naturel, pour pour autant qu'il ne soit pas trop cendreur. Sa bonne réactivité a permis de mettre en avant une cinétique globale d'auto-réduction des pellets 50% plus rapide que celle observée pour un charbon volatil.

Des essais de réduction directe de la fraction ferreuse des RFB en mélange avec du *char* de pyrolyse ont confirmé la bonne réductibilité des (oxy-hydr)oxydes de fer qu'elle contient. Des DRI compacts, métallisés à plus de 85%, sont rapidement obtenus, avec une volatilisation du zinc et du plomb supérieure à 98%. La cinétique globale de réduction est probablement favorisée par un transfert de la chaleur vers le cœur des pellets amélioré par la présence de particules métalliques initialement contenues dans la fraction ferreuse des RFB.

Ces résultats expérimentaux encourageants ont conduit à l'élaboration d'un procédé intégrant un réacteur de pyrolyse, des étapes de préparation des réactifs et une unité de réduction combinant un four à sole tournante (RHF) pour l'auto-réduction des pellets, et un four à arc immergé (SAF) pour la fusion des DRI. Ce procédé permet de produire des matières valorisables dans des marchés existants : de la fonte pour la sidérurgie, de la scorie pour le secteur du génie civil (granulat de construction) et des poussières riches pour l'hydrométallurgie du zinc et du plomb. La présence de métaux non-ferreux résiduels dans la fonte (*i.e.* Cu, Cr et Ni) limitera cependant sa valorisation à des gammes d'aciers ou de fonte ne souffrant pas de leur présence.

La mise au mille du procédé a mis en évidence les avantages du procédé proposé par rapport aux procédés traditionnels de production de fonte. Un avantage majeur est son indépendance énergétique. L'énergie contenue dans les gaz libérés lors la pyrolyse des ROB permettrait en effet, d'un point de vue théorique, de

couvrir les besoins globaux du procédé.

Sur le plan économique, il a été montré que les coûts de production de la fonte à partir du procédé proposé dépendaient largement des conditions tarifaires locales d'élimination des RB en Centre d'Enfouissement Technique (CET). Sous les hypothèses retenues, le procédé serait rentable dans les pays exerçant une forte pression taxatoire sur les déchets. Compte tenu de l'augmentation inexorable des prix d'enfouissement, la compétitivité du procédé devrait se généraliser sur l'ensemble des pays de l'Union Européenne dans les dix prochaines années.

En cas de validation du procédé, son intégration dans la filière globale de traitement des déchets métalliques porterait leur taux de valorisation à 92,7%. Quelques pistes de recherches permettant d'accroître encore ce résultat ont été émises. Leur succès permettrait de satisfaire les objectifs de valorisation fixés à 95% par l'Union Européenne. Par ce travail, nous espérons avoir apporté une contribution à la réalisation de ces objectifs ambitieux.

Sur le temps de lecture de cet ouvrage, près de 25.000 tonnes d'acier se sont corrodées. Autant d'(oxy-hydr)oxydes de fer pouvant intégrer le procédé de réduction directe proposé dans ce travail.

Annexes

Annexe 1 : Données du modèle de transfert du chaleur dans les pellets

A1.1 Chaleur spécifique C_p

Donskoi et McElwain (2003) proposent de calculer la chaleur spécifique des différents composants des pellets auto-réducteurs par une équation polynomiale de type :

$$C_p = A + B 10^6 T^{-2} + C 10^{-3} T + D 10^{-6} T^2 + E 10^{-9} T^3 \quad (1.1)$$

dont les coefficients sont donnés dans le tableau suivant :

	T (° C)	A	B	C	D	E
Fe ₂ O ₃	298-960	100,884	-1,729	75,165		
	960-1000	3525,454		-6352,989	2978,286	
	1000-1100	1930,36		-3307,81	1528,2	
	1100-1700	132,754		7,299		
Fe ₃ O ₄	298-850	-72,613		1289,43	-2250,183	1463,478
	850-1870	609,742		-797,923	494,706	-97,605
FeO	298-1650	48,786	0,28	8,368		
Fe	298-800	14,379		49,006	-57,471	41,243
	800-1000	213,76		-460,596	301,135	
	1000-1042	8759,86		-17497,2	8773,75	
	1042-1060	124237,633		-234458,544	110661,111	
	1060-1184	542,908		-816,002	331,482	
	1184-1642	24,036		8,295	0,022	
C	298-800	-5,086		55,527	-34,74	5,327
	800-700	4,129		31,068	-16,903	3,265

A1.2 Conductivité thermique en milieu poreux

Modèles de conductivité thermique en milieux poreux recensés par Akiyama *et al.* (1992) :

Équations	Commentaires
$k_c = \phi k_g + (1 - \phi)k_s$	Limite supérieure
$k_c = \left(\frac{\phi}{k_g} + \frac{1-\phi}{k_s}\right)^{-1}$	Limite inférieure
$k_c = k_s^{1-\phi} k_g^\phi$	Moyenne géométrique
$k_c = k_s \left[1 - \frac{2\phi(\kappa-1)}{2\kappa+1}\right] / \left[1 + \frac{\phi(\kappa-1)}{2\kappa+1}\right]$	Eucken (1932)
$k_c = k_s [\phi^{\frac{2}{3}} + \kappa(1 - \phi^{\frac{2}{3}})] / [\phi^{\frac{2}{3}} - \phi + \kappa(1 - \phi^{\frac{2}{3}} + \phi)]$	Russel (1935)
$k_c = k_s [(1 - \phi) + \phi / (\frac{\phi k_s}{h_r d_p} + 1 - \phi)]$	Loeb (1954)
$k_c = k_s [1 - \phi^{\frac{2}{3}} + \phi^{\frac{2}{3}} [(1 - \phi^{\frac{1}{3}}) + \phi^{\frac{1}{3}} / (\frac{k_s}{k_g} + \frac{2}{3} \frac{h_r d_p}{k_s})]^{-1}]$	Kunii (1962)
$k_c = \frac{2}{3} [\frac{\phi}{k_g} + \frac{1-\phi}{k_s}]^{-1} + \frac{1}{3} [\phi k_g + (1 - \phi)k_s]$	Dulner <i>et al.</i> (1970)
$k_c = k_s [1 + \frac{2\phi(1-\kappa')}{2\kappa'+1}] / [1 - \frac{\epsilon(1-\kappa')}{2\kappa'+1}]$	Saegusa <i>et al.</i> (1973)

$$\kappa = \frac{k_s}{k_g} ; \kappa' = \frac{k_s}{k_g} \exp \frac{-0,2d_p h_r}{k_g} ; h_r = 0,0227 \frac{\phi}{2-\phi} \left(\frac{T}{100}\right)^3 ;$$

h_r est un coefficient de transfert de chaleur par radiation ;

d_p est la dimension des particules.

A1.3 Coefficients de conductibilité thermique

La conductibilité thermique du charbon durant sa décomposition peut être estimée à partir de l'équation développée par Atkinson et Merrick (1983)¹ :

$$k_{\text{charbon}} = \left(\frac{\rho_m}{4511}\right)^{3,5} \times T^{\frac{1}{2}} \text{ (Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)} \quad (1.2)$$

dans laquelle ρ_m est la densité du charbon sec.

La conductibilité thermique des gaz $k_{g,i}$ et des autres solides $k_{s,i}$ rencontrés lors de la réduction directe de pellets auto-réducteurs varie avec la température selon une relation pouvant être exprimée selon une relation polynomiale de type :

$$k_{(s,g),i} = A + B T^{-1} + C T + D T^2 \quad (1.3)$$

1. Cités *in* Donskoi et McElwain (2003).

dans laquelle A , B , C et D sont des coefficients déterminés empiriquement. Leurs valeurs retenues par Donskoi et McElwain (2003) sont :

		T (K)	A	B	C	D
k_{CO}	^a	-	$-9,70 \cdot 10^{-3}$	$6,61 \cdot 10^{-1}$	$8,96 \cdot 10^{-5}$	$-1,34 \cdot 10^{-8}$
k_{CO_2}	^a	-	$-6,24 \cdot 10^{-3}$	$6,76 \cdot 10^{-2}$	$6,97 \cdot 10^{-5}$	$-7,13 \cdot 10^{-9}$
k_{C}	^b		4,05	$-5,54 \cdot 10^2$	$2,55 \cdot 10^{-3}$	$-1,58 \cdot 10^{-6}$
$k_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	^c	298-912	-	$5,42 \cdot 10^3$	-	-
		912-1500	$8,10 \cdot 10^{-2}$	$9,98 \cdot 10^2$	-	-
$k_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	^c	298-906	-	$5,91 \cdot 10^3$	-	-
		906-1500	6,33	$1,69 \cdot 10^2$	-	-
k_{FeO}	^c	298-825	2,03	$1,02 \cdot 10^3$	-	-
		825-1500	5,44	$-1,80 \cdot 10^3$	-	-
k_{Fe}	^c	380-800	32,0	$1,15 \cdot 10^4$	$4,13 \cdot 10^{-2}$	$3,76 \cdot 10^{-5}$
		800-1025	9,48	-	$7,21 \cdot 10^{-2}$	-
		1025-1175	$-4,39 \cdot 10^2$	-	$8,36 \cdot 10^{-1}$	$3,78 \cdot 10^{-4}$
		1175-1500	-2,27	-	$5,72 \cdot 10^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$
k_{gangue}	^d	< 1273	$-4,57 \cdot 10^{-2}$	$2,99 \cdot 10^{-4}$	-	-
		1273-1473	-7,92	$6,49 \cdot 10^{-1}$	-	-
		> 1473	9,36	$1,74 \cdot 10^{-3}$	-	-

Sources : ^a Gray *et al.*(1976), ^b Rohsenov *et al.*, ^c (1985) Akiyama (1992),
^d Elliot (1981).

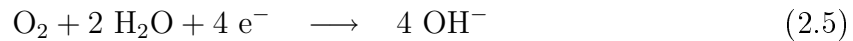
Annexe 2 : La corrosion du fer

A2.1 Mécanisme de corrosion

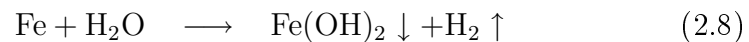
La corrosion est un phénomène électro-chimique caractérisé par une réaction d'oxydation d'un métal, *i.e.* pour le fer :



Cette réaction est combinée à une réaction de réduction de l'oxygène ou de l'hydrogène :



les réactions globales d'oxydo-réduction étant :



La corrosion implique donc la formation d'une pile ayant l'oxydation du métal pour anode et la réduction d'oxygène ou le dégagement d'hydrogène comme cathode. Le passage du courant électrique se fait par transfert d'électrons à l'intérieur du métal et par migration d'ions dans l'eau (*cf.* figure 2.1).

Le produit de la corrosion du fer est un hydroxyde de fer divalent $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_2$, appelé ***rouille blanche***² en raison de sa couleur verte très pâle. Sa structure bidimensionnelle de type *brucite*, est constituée de feuillets dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. Cette phase est cependant difficile à observer car elle se transforme facilement en (oxy-)hydroxydes, voire en oxydes de fer par des mécanismes d'oxydation et de déshydratation.

2. *White rust*, en anglais.

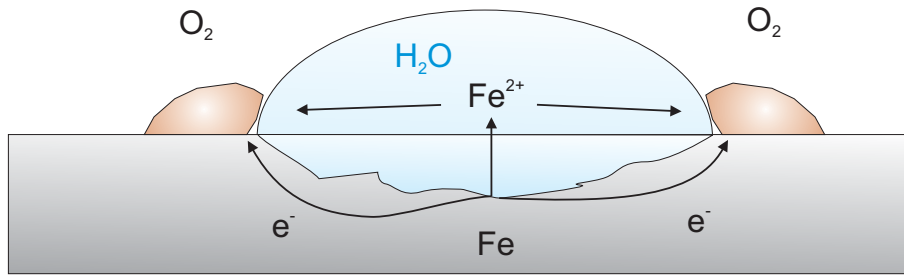


FIGURE 2.1 – Mécanisme de corrosion du fer

A2.2 Les (oxy-)hydroxydes de fer

Les structures minérales issues de l'oxydation des rouilles blanches dépendent du milieu dans lequel se produisent les transformations.

1. En *milieu neutre* ($4 < \text{pH} < 9$), et en présence d'anions, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ s'oxyde en hydroxydes mixtes de fer divalent et trivalent, appelés *rouilles vertes*³. La structure bidimensionnelle en feuillets de la rouille blanche est conservée, mais le fer trivalent crée un excès de charges positives, compensé par l'introduction d'anions dans l'espace inter-feuillet. Des molécules d'eau assurent la cohésion par des liaisons hydrogène. Les anions peuvent être Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ou PO_4^{3-} . Dans le cas du chlore, la formule chimique générale s'écrit :

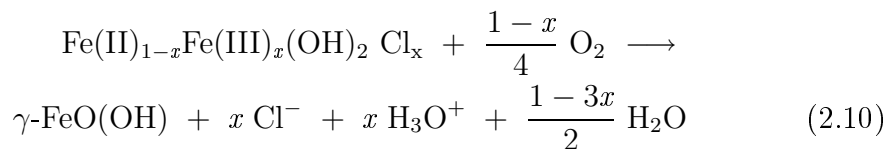


x pouvant varier jusqu'à une valeur de 0,33. La présence d'anions dans l'espace inter-feuillet des rouilles vertes provoquent des distorsions cristallographiques importantes qui rendent difficile toute reconnaissance par diffraction des rayons X.

Les rouilles vertes sont des phases de transition conduisant à certains oxyhydroxydes. Ainsi, la *lépidocrocite* $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ s'obtient par oxydation rapide et transformation topotactique de la GR1(Cl) (Cudennec et Lecerf,

3. *Green rusts*, en anglais.

2003) :



Cet oxy-hydroxyde métastable possède une structure bidimensionnelle en feuillets ondulés. La rémanence de la structure des rouilles vertes est due aux ions Cl^- qui, avant d'être désorbés, empêchent la formation de liaisons inter-feuillets par effet écran.

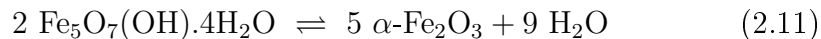
La métastabilité de la lépidocrocite s'explique par l'environnement particulier d'un de ses atomes d'oxygène, constitué seulement de deux atomes de fer et d'un atome d'hydrogène. Cet environnement est peu stable par rapport à celui de l'oxygène de la *goethite* $\alpha\text{-FeO(OH)}$ composé de trois atomes de fer et d'un d'hydrogène.

La goethite est donc thermodynamiquement beaucoup plus stable. Ce composé tridimensionnel peut se former par réajustement de l'ensemble des atomes de la structure de la lépidocrocite durant lequel s'établissent des connexions entre les feuillets.

De même, lorsque les anions présents dans les rouilles vertes sont des sulfates ou des carbonates, leur transformation conduisent à la cristallisation de goethite et non de lépidocrocite. Ces anions ont en effet tendance à stabiliser les rouilles vertes en diminuant la vitesse d'oxydation de Fe^{2+} . Ils favorisent ainsi la création de liaisons inter-feuillets.

2. En *milieu acide* ($\text{pH} < \text{environ } 4$), la concentration en ions OH^- est trop faible que pour former des rouilles vertes. Il se forme un composé instable et faiblement cristallisé, appelé *ferrihydrate*. Cet oxy-hydroxyde à structure tridimensionnelle contient exclusivement du fer trivalent. Sa formule chimique fait débat : $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$.

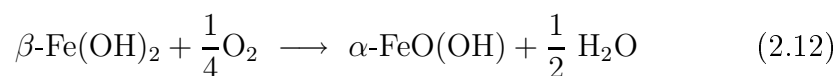
La solubilité de la ferrihydrate est relativement importante. À pH faible, elle se transforme en goethite plus stable, selon des mécanismes complexes de solubilisation-recristallisation. Par contre, à pH modéré, ces mécanismes entrent en compétition avec un phénomène de déshydratation de la ferrihydrate en hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:



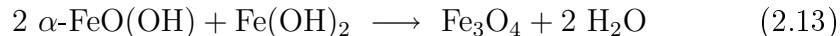
Cudennec et Lecerf (2005) proposent un mécanisme de transformation topotactique pour expliquer la déshydratation à faible température. Cette hypothèse est confortée par les similarités observées entre les structures cristallines de ces deux composés.

Les produits de la transformation de la ferrihydrite sont donc un mélange de goethite et d'hématite dont le ratio dépend fortement du pH et de la température.

3. En *milieu basique* (pH > environ 9), les mécanismes de transformation de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sont moins connus. Une des hypothèses avancées serait la formation de goethite par transformation topotactique :



L'oxydation du fer ferreux par l'oxygène dissout s'accompagnerait du départ d'hydrogène, compensé par des liaisons intra et inter-feuillets. Un réajustement des atomes déboucherait alors sur la structure tridimensionnelle de la goethite. Notons que celle-ci peut réagir en partie avec de l'hydroxyde résiduel pour donner naissance à de la magnétite :



Cet oxyde de fer stable peut donc également être rencontré en mélange avec de la goethite.

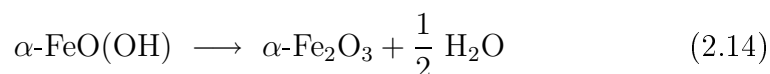
4. Une dernière variété allotropique de la goethite est la ***ferroxyhite*** $\delta\text{-FeO}(\text{OH})$ qui se forme à haute pression (*i.e.* dans le fond des océans). Sa structure fait l'objet d'une controverse (Cornell et Schwertmann, 2000).
5. Pour terminer, notons que certaines bactéries (*e.g.* *Shewanella Putrefaciens*) peuvent réduire le fer trivalent de la goethite et de la lépidocrocite en fer divalent, ramenant ces composés à des rouilles vertes.

A2.3 Les oxydes de fer

Même à température ambiante, l'oxydation de la rouille blanche $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_2$ peut conduire à la formation d'oxydes de fer. Les mécanismes de co-formation directe d'(oxy-)hydroxydes et d'oxydes explicités dans les paragraphes qui précèdent

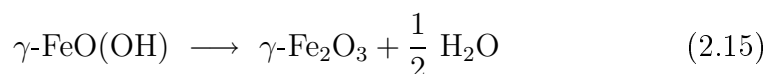
ne sont pas les seuls. L'instabilité thermodynamique de certains (oxy-)hydroxydes conduit également à la formation d'oxydes par des mécanismes de déshydratation, parfois accompagnés de réactions d'oxydation, voire de réduction.

1. L'**hématite** $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est l'oxyde de fer le plus stable du point de vue thermodynamique. Outre sa formation par transformation topotactique de la ferrihydrite, l'hématite s'obtient également par déshydratation de la goethite :



Cornell et Schwertmann (1996) [39] ont montré que cette réaction se produisait notamment par calcination de la goethite à des températures comprises entre 260 et 320 °C selon le degré de cristallinité et la taille des cristaux. Cudennec et Lecerf (2005) ont également observé que la déshydratation de la goethite pouvait se produire à plus basse température par transformation topotactique. Le système cristallin tridimensionnel de type rhomboédrique de l'hématite possède en effet certaines similarités avec le système orthorhombique de la goethite : atomes de fer situés sur des sites octaédriques, relations entre les paramètres de mailles, *etc.* La déshydratation de la goethite n'entraîne donc pas de profondes modifications de sa structure cristalline.

2. Contrairement à la goethite, la déshydratation de la lépidocrocite ne produit pas directement de l'hématite. Un composé de transition appelé **maghémite** $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se forme d'abord selon la réaction :



La maghémite doit son nom au fait qu'elle a la même formule chimique que l'hématite, mais que sa structure cristallographique est cubique de type spinelle inverse, tout comme la magnétite. Elle est d'ailleurs ferrimagnétique. La déshydratation de la lépidocrocite en maghémite se produit à des températures relativement faibles, comprises entre 200 et 280 °C.

La maghémite est un minéral métastable. Sa recristallisation en hématite ne se produit qu'à des températures supérieures à 600 °C.

3. La **magnétite** Fe_3O_4 est un oxyde couramment rencontré dans les produits de la corrosion du fer. Elle peut se former directement par des mécanismes

tels que celui décrit par la réaction 2.13 ou par la réaction suivante :



Elle se forme également de manière indirecte par réduction partielle d'oxydes ou d'oxy-hydroxydes. Cette réduction nécessite des conditions favorables : milieu réducteur, températures suffisantes (minimum 450 ° C), présence éventuelle de bactéries.

4. La *wüstite* $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ ne se forme que dans des conditions très particulières : air humide et absence de CO_2 pour éviter la formation de carbonate. De plus, elle est thermodynamiquement instable au-dessous de 567 ° C et se décompose en fer α et en magnétite. Cette décomposition est cependant très lente. En corrosion du fer, la décomposition de la wüstite est généralement supplantée par une oxydation en ferrihydrites, puis en hématite.

La wüstite cristallise dans le réseau cubique faces centrées (type NaCl). L'instabilité électronique provoquée par les lacunes de fer divalent est compensée par du fer trivalent.

Annexe 3 : Détermination de la spéciation du fer

Le calcul du taux de réduction R atteint par les pellets auto-réduits implique de déterminer les concentrations en fer métallique $[\text{Fe}^{\circ}]$ et en $[\text{Fe}_{\text{tot.}}]$. Le $[\text{Fe}_{\text{tot.}}]$ a été dosé par titrimétrie au dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ après réduction au chlorure d'étain SnCl_2 (méthode ISO 9507 :1990). Plusieurs méthodes ont par contre été étudiées pour le dosage du fer métallique.

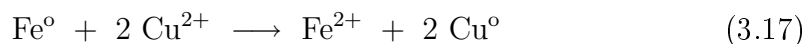
A3.1 Méthode titrimétrique au brome-méthanol

La méthode standard reconnue internationalement pour le dosage du fer métallique dans les DRI est la méthode ISO 5416 :1997(E). Elle consiste à dissoudre le fer métallique contenu dans l'échantillon broyé à $160\ \mu\text{m}$ dans une solution de brome/méthanol (5/95 ml). Après avoir filtré le résidu insoluble, de l'acide sulfurique 0,5 molaire est ajouté et la solution est évaporée jusqu'à l'apparition de vapeur blanche d'acide. Le résidu est oxydé à l'eau oxygénée, de nouveau évaporé jusqu'à l'apparition de vapeur d'acide, puis repris à l'acide chlorhydrique. Le fer contenu dans la solution est enfin dosé par titrimétrie au dichromate de potassium.

La méthode ISO 5416 est très fiable et s'applique à des échantillons dont la teneur en fer métallique est comprise entre 15 et 95 %. Elle est cependant longue à mettre en œuvre. De plus, elle nécessite beaucoup de consommables, dont certains doivent être manipulés avec précaution (*i.e.* le brome, composé toxique volatil).

A3.2 Méthodes par cémentation

La cémentation est un processus de précipitation par réduction d'un métal oxydé en solution mis en présence d'un autre métal plus réducteur (réaction d'oxydo-réduction). Ainsi, des ions cuivriques mis en présence de fer métallique précipitent sous forme de cuivre métallique selon la réaction :



Cette réaction permet de ne mettre en solution que le fer métallique. La cémentation est réalisée à chaud à partir d'une solution de CuCl_2 /méthanol (5 %) pendant une heure. Elle nécessite un broyage très fin des échantillons (max. 70 μm) car lors de sa déposition, le cuivre métallique peut créer une couche protectrice qui enrobe les particules et piège ainsi le fer métallique non encore dissout. Après filtration du résidu insoluble, de l'acide chlorhydrique concentré est ajouté et la solution est évaporée à sec. Le résidu est repris avec de l'acide chlorhydrique concentré. Deux méthodes de dosage sont alors possibles :

1. le titrage au TiCl_3 après l'élimination de toute trace de cuivre résiduel dans la solution, réalisée par une succession de précipitations amoniales, filtration, lavage et re-dissolution à l'acide chlorhydrique.
2. la détermination directe par absorption atomique, moyennant une calibration avec des standards contenant du cuivre.

La mise en solution du fer métallique par cémentation peut également être réalisée avec du PbCl_2 ou du HgCl qui offrent l'avantage de pouvoir titrer directement la solution obtenue. Plusieurs essais ont néanmoins démontré que ces méthodes entraînaient des biais importants pour les hautes teneurs en fer métallique (sous-évaluation).

A3.3 Méthode retenue

La méthode ISO 5416 est certainement la plus fiable pour le dosage du fer métallique. Sa mise en œuvre est cependant longue et délicate. Elle n'est pas adaptée pour une étude expérimentale nécessitant un grand nombre d'analyses.

La méthode par cémentation du cuivre a donc été appliquée pour l'ensemble de l'étude. Cette méthode a d'ailleurs été retenue par le Centre de Recherches Métallurgiques (CRM) lors du développement du procédé COMET[®] (Munnix *et al.*, 1999).

Pour chaque série d'échantillon, quelques analyses de contrôle ont été réalisées en parallèle par la méthode ISO 5416. De bonnes corrélations ont été observées entre les deux méthodes pour des teneurs en fer métallique comprises entre 15 % et 68 %.

Annexe 4 : Considération théorique sur l'échantillonnage des Résidus de Broyage

L'extrême hétérogénéité des matières qui alimentent les shredders se répercute inévitablement sur les Résidus de Broyage. Ceci suscite les délicates questions de la représentativité des échantillons prélevés et de la fiabilité des résultats analytiques obtenus.

En se basant sur les considérations théoriques formulées par Pierre Gy pour l'échantillonnage des minerais, cette annexe tente d'apporter quelques éléments de réponses à ces problèmes récurrents dans le domaine l'échantillonnage des résidus solides.

A4.1 L'échantillonnage des matières granulaires (P. Gy)

A4.1.1 L'Erreur Globale d'Estimation

Le but d'une procédure d'échantillonnage est d'obtenir un échantillon de laboratoire analysable, représentatif d'une période donnée, appelée le *lot*. Les différentes opérations réalisées pour acquérir cet échantillon engendrent des erreurs qui, additionnées à l'*Erreur d'Analyse (EA)*, donne l'*Erreur Globale d'Estimation (EGE)* :

$$EGE = ETE + EA \quad (4.18)$$

L'Erreur Totale d'Échantillonnage (*ETE*) englobe un certain nombre d'erreurs, généralement classées selon leurs origines. Une première distinction peut être faite entre les erreurs dues à un *Échantillonnage Correct* (*EEC*), de celles dues à un *Échantillonnage Incorrect* (*EEI*).

1. Les **erreurs relatives à un échantillonnage correct** sont une conséquence de la composition et de la structure de la matière échantillonnée. Elles sont inévitables et comprennent :
 - l'*Erreur Fondamentale* (*EF*), intrinsèquement liée à l'hétérogénéité de la matière. Elle constitue un minimum incompressible qui peut être calculé lorsque les propriétés de la matière échantillonnée sont suffisamment connues.
 - l'*Erreur de Groupement et de Ségrégation* (*EGS*), due au fait que les particules constituant l'échantillon ne sont pas prélevées indépendamment les unes des autres. Elle est une conséquence de la distribution de l'hétérogénéité.
 - l'*Erreur de Sélection* (*ES*), qui apparaît lorsque les incréments de matières sont prélevés dans un lot en écoulement.

2. Les **erreurs relatives à un échantillonnage incorrect** sont dues au non respect de la procédure menant à un échantillonnage correct. On en dénombre quatre sortes :
 - les *Erreurs de Délimitation* (*ED*), dues à la géométrie des appareils servant à prélever l'échantillon (parallélisme des riffles d'un diviseur, constance de la vitesse d'un échantillonneur automatique, etc.).
 - les *Erreurs d'Extraction* (*EE*), liées à la pertinence du choix d'un appareil d'échantillonnage par rapport au matériel prélevé (*i.e.* espace inter-riffles suffisamment grand par rapport à la taille des particules).
 - les *Erreurs de Traitement* (*ET*), qui sont généralement la somme de six composantes : la contamination par des matières étrangères, les pertes durant les différentes manipulations, les altérations chimiques, les altérations physiques, les fautes involontaires commises par l'opérateur, les fautes volontaires commises délibérément pour arranger les données.
 - les *Erreurs de Pesées* (*EP*).

L'Erreur Totale d'Echantillonnage est donc la somme de sept composantes :

$$\begin{aligned} ETE &= EEC + EEI \\ &= (EF + EGS + ES) + (ED + EE + ET + EP) \end{aligned} \quad (4.19)$$

A de rares exceptions près, ETE peut être considérée comme étant une variable aléatoire qui respecte une distribution normale⁴. En supposant que les erreurs soient indépendantes les unes des autres, la relation 4.19 peut être exprimée en terme de moyenne :

$$m_{ETE} = m_{EEC} + m_{EEI} \quad (\text{Additivité des biais}) \quad (4.20)$$

L'expérience et des simulations ont montré que la moyenne des erreurs relatives d'échantillonnage correct m_{EEC} était presque toujours négligeable :

$$m_{ETE} \simeq m_{EEI} \quad (4.21)$$

Cette expression définit mathématiquement le *biais* d'un échantillon. Dans le cas d'un échantillonnage correct, le biais est donc nul.

On dit également qu'un échantillon est *reproductible* (ou suffisamment reproductible), lorsque la variance de l'erreur totale d'échantillonnage est inférieure à une valeur considérée comme *acceptable* :

$$\sigma_{ETE}^2 = \sigma_{EEC}^2 + \sigma_{EEI}^2 \leq \sigma_0^2 \quad (\text{Additivité des variances}) \quad (4.22)$$

Selon P. Gy, *un échantillon est représentatif lorsqu'il est à la fois correct et reproductible*, ce qui se traduit mathématiquement par :

$$m_{ETE} \simeq 0 \quad (\text{Contrôle du biais}) \quad (4.23)$$

$$\sigma_{ETE}^2 \leq \sigma_0^2 \quad (\text{Contrôle de la variance}) \quad (4.24)$$

Ainsi, pour obtenir un échantillon représentatif d'une production de Résidus de Broyage, il faudra d'une part s'assurer que l'échantillonnage a été effectué

4. Valable si les teneurs déterminées sont suffisamment importantes. Si elles sont inférieures à 1 ppm, la distribution devient asymétrique. Elle est alors approchée par une distribution lognormale ou de Poisson.

correctement - ce qui suppose de limiter au maximum les erreurs ED , EE , ET et EP - et d'autre part, contrôler la variance de l'erreur totale d'échantillonnage :

$$\begin{aligned}\sigma_{ETE}^2 &= \sigma_{EEC}^2 && \text{(Échantillonnage correct)} \\ &= \sigma_{EF}^2 + \sigma_{EGS}^2 + \sigma_{ES}^2\end{aligned}\quad (4.25)$$

Les erreurs de ségrégation σ_{EGS}^2 et de sélection σ_{ES}^2 ne peuvent être quantifiées. On peut néanmoins les minimiser en établissant une *stratégie d'échantillonnage* appropriée. Dans ce cas, l'erreur fondamentale σ_{EF}^2 , également appelée *erreur systématique d'échantillonnage*, est prépondérante dans l'expression 4.25. P. Gy a démontré qu'elle pouvait être calculée si on connaissait un minimum les caractéristiques de la matière échantillonnée. Ce calcul établit une relation directe entre σ_{EF}^2 et la quantité de matière prélevée. En fixant une valeur acceptable pour σ_{EF}^2 , il est donc possible de déterminer la masse minimale de matière qu'il faut prélever pour être représentatif d'un lot. Ces deux notions de *masse minimale représentative* et de *stratégie d'échantillonnage* appropriée sont abordées dans les paragraphes qui suivent.

A4.1.2 La masse minimale représentative

L'erreur systématique d'échantillonnage EF est due au fait qu'il existe toujours un écart entre le caractère d'un lot hétérogène et celui de l'échantillon qui le représente. Elle constitue un minimum incompressible qui n'implique aucunement la responsabilité de l'échantillonneur.

Selon les développements mathématiques de P. Gy, dans le cadre d'un échantillonnage équiprobable⁵, l'erreur systématique d'échantillonnage est liée à la masse m_e (g) d'échantillon prélevée par la relation :

$$\sigma_{EF}^2 = \left(1 - \frac{m_e}{M}\right) \frac{lgfc}{m_e} d^3 \quad (4.26)$$

dans laquelle,

5. L'échantillonnage d'un lot composé de n fragments est dit équiprobable lorsque les C_p^n combinaisons possibles de p fragments ont une égale probabilité d'être retenues pour constituer l'échantillon.

{	σ_{EF}^2	(-)	la variance de l'erreur systématique d'échantillonnage
	l	(-)	un paramètre de libération de la matière
	g	(-)	un paramètre de distribution granulométrique
	f	(-)	un paramètre de forme
	c	(g/cm ³)	un paramètre de constitution minéralogique
	d	(cm)	la dimension des plus gros fragments du lot
	M	(g)	la masse totale du lot

Dans la pratique, le *taux d'échantillonnage* $\frac{m_e}{M}$ est négligeable. De plus, les paramètres l, g, f et c peuvent être regroupés en une seule et même constante K appelée *constante d'échantillonnage du minerai*. La relation 4.26 se ramène donc à :

$$\sigma_{EF}^2 = \frac{K}{m_e} d^3 \quad (4.27)$$

Si l'on fixe l'erreur relative tolérée lors de la prise d'échantillon, il est donc possible de calculer m_e pour des particules de dimension d donnée :

$$m_e = \frac{K}{\sigma_{EF}^2} d^3 \quad (4.28)$$

Il s'agit de la quantité minimale de matière qu'il faut prélever afin d'être assuré de commettre une erreur systématique d'échantillonnage inférieure à une valeur acceptable. Son calcul implique de déterminer la valeur de la constante d'échantillonnage K qui dépend directement des caractéristiques de la matière prélevée. L'exercice a été réalisé pour les Résidus Fins de Broyage (*cf.* point A2.2.1).

A4.1.3 La stratégie d'échantillonnage

La stratégie d'échantillonnage est l'ensemble des opérations qui permettent d'obtenir un échantillon d'analyse, représentatif du lot à caractériser. Sa mise en œuvre doit éviter toutes les erreurs relatives à un échantillonnage incorrect. Elle doit de plus permettre de minimiser au mieux l'erreur de ségrégation σ_{EGS}^2 et l'erreur de sélection σ_{ES}^2 . Enfin, elle doit idéalement approcher un prélèvement équiprobable afin de pouvoir calculer la quantité minimale m_e de matière qu'il faut prélever pour représenter le lot selon la formule de P. Gy.

Dans ce sens, les prélèvements dans les tas sont à proscrire pour des raisons de ségrégation des particules. Le prélèvement à la chute, directement à l'extrémité des bandes transporteuses est, par contre plus approprié. On peut en effet considérer que chaque tranche de matière prélevée perpendiculairement à la direction d'avancement est équiprobable.

La masse minimale m_e est obtenue en effectuant une série de p prélèvements m_j tels que :

$$m_e = \sum_{j=1}^p m_j \quad (4.29)$$

La plupart des échantillonneurs industriels sont réglés de manière à prélever les incréments m_j après des intervalles de temps réguliers. Ce type d'échantillonnage, dit *systématique*, peut poser problème lorsque les propriétés de la matière prélevée varient selon des cycles. Lors d'une campagne de prélèvement expérimentale, on peut s'affranchir de ce risque en réalisant un *échantillonnage stratifié au hasard*. Il consiste à prélever au hasard des tranches de matière dans des intervalles de temps de fréquence déterminée (*cf.* figure 4.2).

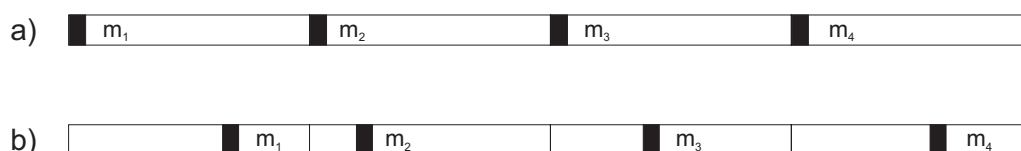


FIGURE 4.2 – Stratégie d'échantillonnage :

- a) échantillonnage systématique ;
- b) échantillonnage stratifié au hasard.

Une fréquence de prélèvements élevée prend mieux en compte l'hétérogénéité du produit mais elle est limitée par la taille physique des prélèvements. Pour pallier ce problème, on peut réaliser des prélèvements tels que la masse de l'échantillon soit beaucoup plus importante que la masse minimale représentative du lot. On effectue ensuite une succession de k réductions par homogénéisation-quartage et/ou homogénéisation-division jusqu'à ce que :

$$\begin{aligned} m_k &= \frac{1}{2^k} m_0 \\ &\geq m_e \end{aligned} \quad (4.30)$$

avec m_0 , la masse de l'échantillon de départ, et m_k , la masse de l'échantillon obtenu après k divisions.

Cet échantillon constitue l'*échantillon primaire*. Si sa taille le permet, il peut être envoyé au laboratoire pour être analysé. Dans le cas contraire, il faut recourir au broyage de l'échantillon afin de réduire la dimension des particules de plus grande taille. Un *échantillon secondaire* peut alors être constitué, après réévaluation à la baisse de m_0 selon la formule de Gy. Ces opérations doivent être renouvelées autant de fois que nécessaire (*échantillon tertiaire, quaternaire, etc.*) jusqu'à obtenir un échantillon analysable, appelé *échantillon d'analyse*.

* * *

Les paragraphes développés ci-dessus ont placés des bases théoriques permettant d'orienter les démarches à suivre lorsque l'on souhaite échantillonner des matières granulaires aussi hétérogènes que des Résidus de Broyage. Ils ont montré l'importance de définir une bonne stratégie d'échantillonnage, minimisant les erreurs dues à un échantillonnage incorrect et limitant les erreurs de groupement et de ségrégation, ainsi que les erreurs de sélection. Ils ont également montré qu'aussi parfait qu'il soit, tout protocole d'échantillonnage entraîne une erreur incompressible, directement liée à la quantité de matière prélevée par la formule P. Gy. Son évaluation nécessite néanmoins de connaître un minimum les caractéristiques des matières échantillonnées. L'exercice est proposé pour les Résidus Fins de Broyage dans les paragraphes qui suivent.

A4.2 Échantillonnage des RFB

Les Résidus Fins de Broyage sont caractérisés par une grande hétérogénéité dans leur constitution, mais ont une granulométrie limitée. Selon la formule de P. Gy, la masse minimale à prélever pour représenter un lot dépendra donc fortement de la constante d'échantillonnage K . Son évaluation doit donc se faire avec minutie, d'autant plus que les caractéristiques recherchées sont principalement des propriétés chimiques pour lesquelles les erreurs d'analyses sont faibles.

A4.2.1 Calcul de la masse minimale représentative

Le calcul de la masse minimale selon la formule 4.28 peut se faire moyennant une évaluation des différents paramètres intervenant dans la constante d'échantillonnage K :

1. le **paramètre de constitution minéralogique** c (g/cm³) se calcule à l'aide de la formule suivante, établie dans le cas d'un minéral valorisable contenu dans une gangue :

$$c = \left(\frac{1-a}{a} \right) [(1-a)\rho_m + a\rho_g] \quad (4.31)$$

avec,

$$\begin{cases} a & (-) & \text{la teneur du minéral dans le minerai} \\ \rho_m & (\text{g/cm}^3) & \text{la masse volumique du minéral} \\ \rho_g & (\text{g/cm}^3) & \text{la masse volumique de la gangue} \end{cases}$$

Sa détermination nécessite de connaître *a priori* la teneur du minéral valorisable. Généralement, lors de l'établissement d'un protocole d'échantillonnage systématique, la teneur est préalablement déterminée sur un échantillon surdimensionné. Elle est ensuite affinée avec les données disponibles. Dans le cas étudié, il n'est pas question de doser un élément dans une gangue, mais bien de déterminer l'ensemble des éléments qui constituent les Résidus Fins de Broyage. Une manière de contourner le problème est de considérer chaque élément séparément et de déterminer un paramètre de constitution minéralogique c_i pour chacun d'eux :

$$c_i = \left(\frac{1-a_i}{a_i} \right) [(1-a_i)\rho_i + a_i\rho_{g_i}] \quad (4.32)$$

expression dans laquelle ρ_{g_i} est la masse volumique d'une gangue hypothétique qui considère l'élément i comme minéral valorisable. Elle peut être calculée en prenant la somme pondérée des masses volumiques des $(n-1)$ autres éléments :

$$\rho_{g_i} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n a_j \rho_j = (\rho_{RFB} - a_i \rho_i) \quad (4.33)$$

avec ρ_{RFB} (g/cm^3), la masse volumique des RFB, évaluée⁶ à $3,5 \text{ g}/\text{cm}^3$.

En remplaçant la relation 4.33 dans la formule 4.32, on obtient :

$$c_i = \left(\frac{1 - a_i}{a_i} \right) [(1 - a_i - a_i^2)\rho_i + a_i\rho_{RFB}] \quad (4.34)$$

Cette expression laisse présager les problèmes que l'on peut rencontrer lorsque l'on souhaite quantifier la présence d'éléments denses contenus en faibles quantités dans les échantillons (ex : métaux en trace).

2. le **paramètre de libération** l (-) prend des valeurs empiriques comprises entre 0 et 1 selon que la matière n'est pas ou est correctement libérée. Sa détermination dans le cas des Résidus de Broyage n'est pas toujours évidente. Un élément tel que le zinc est par exemple présent sous des formes très diverses : alliages métalliques, pigments dans les polymères, galvanisation de l'acier, *etc.* Par sécurité, la valeur $l_i = l_{max} = 1$ sera retenue en l'absence de critères permettant d'attribuer à l'élément une valeur plus spécifique.
3. le **paramètre de forme** f (-) est le rapport entre le volume des particules de l'échantillon ayant une dimension d et le volume d'un cube de côté d . Dans le domaine minéral, ce paramètre prend des valeurs comprises entre 0,208 (or en paillette) et 0,530 (cassitérite pure). Pour des particules sphéroïdales, ce rapport vaut $f \approx 0,502$, valeur communément admise dans la pratique. On peut néanmoins s'interroger sur sa validité pour certaines particules des RFB qui peuvent présenter des formes parfois très complexes. Un paramètre de forme spécifique f_i doit alors leur être attribué.

Un exemple assez particulier est le cas des fils de cuivre, élément qui joue un rôle économique important dans la valorisation des Résidus de Broyage⁷. Selon sa définition, le paramètre de forme peut être calculé à partir de la formule du volume du cylindre :

$$f_{Cu} = \frac{\pi e^2 l}{4d^3} \quad (4.35)$$

6. Evaluation à partir de la courbe de lavabilité réalisée lors de la caractérisation des RFB (Bareel, 2002).

7. Un véhicule contient jusqu'à 5000 câbles électriques servant pour la distribution de l'énergie électrique ou pour la transmission d'informations. Mis bout à bout, ils s'étalent sur plus de 3 km (Emanuele, 2003).

avec e , le diamètre du fil et l , sa longueur. Théoriquement, d est la plus petite dimension d'une maille de tamis carrée susceptible de laisser passer la particule. Un fil de cuivre ayant la particularité de pouvoir glisser dans cette maille, d prend donc une valeur égale à e , et la formule 4.35 devient⁸ :

$$f_{Cu} = \frac{\pi l}{4 e} \quad (4.36)$$

Le rapport $\frac{l}{e}$ des fils de cuivre rencontrés dans les Résidus Fins de Broyage peut facilement prendre des valeurs comprises entre 10 et 100, c'est-à-dire des valeurs de f_{Cu} comprises entre 7,9 et 79.

L'exemple des fils de cuivre illustre bien l'importance que peut prendre le paramètre de forme lorsque l'on sort du domaine minéral. Ce n'est pourtant pas un cas isolé. Une simple visualisation macroscopique des Résidus Fins de Broyage permet facilement d'observer toute une série de particules aux formes hétéroclites : plaquettes de plastiques, éclats de peinture, baguettes de bois, pseudo-cubes de verre, billes de roulement, *etc.*

4. le **paramètre de distribution** g (-) prend une valeur qui dépend de la définition donnée à la dimension des plus gros fragments du lot. Généralement, on utilise la valeur $g_{95\%} = 0,25$, valable pour une dimension $d_{95\%}$ qui correspond à l'ouverture d'un tamis imaginaire à mailles carrées qui laisserait passer 95 % de la masse totale du lot.

Au final, la constante d'échantillonnage prend différentes valeurs K_i en fonction de l'élément i considéré :

$$K_i = l_i g_{95\%} f_i c_i \quad (4.37)$$

La formule de P. Gy (4.28) prend donc la forme générale :

$$m_{e,i} = \frac{K_i}{\sigma_{EF}^2} d_{95\%}^3 \quad (4.38)$$

À partir de leur courbe granulométrique obtenue lors des travaux de caractérisation (Bareel, 2002), le $d_{95\%}$ peut être évalué à 0,169 cm.

8. Cette approche ne prend pas en compte les fils noués auxquels cas il d ne correspond plus à e , mais bien à la plus petite projection du nœud.

Une erreur fondamentale σ_{EF}^2 ayant un ordre de grandeur similaire à l'erreur d'analyse σ_{EA}^2 est généralement tolérée. L'erreur d'analyse dépend évidemment de la technique utilisée, mais aussi de l'élément analysé et de sa concentration. Il faut donc idéalement considérer une erreur tolérée $\sigma_{EF,i}^2$ pour chaque élément.

Exemple numérique :

Le tableau 4.1 donne des valeurs de K_i et de $m_{e,i}$ calculées pour les principaux éléments qui constituent les Résidus Fins de Broyage bruts. Les teneurs a_i retenues sont les moyennes obtenues sur une campagne d'analyses de 2 ans (Bareel, 2005). L'absorption atomique étant la principale technique utilisée, une erreur relative de 5 % est assumée pour tous les éléments. Ce tableau permet de classer les éléments constituant les Résidus Fins de Broyage en quatre catégories :

- les *éléments majeurs* (silice, alumine, fer, matière organique) pour lesquels un échantillon inférieur à une cinquantaine de grammes suffit pour représenter le lot.
- les *métaux majeurs* ayant des teneurs comprises entre 1 et 3 % (zinc, plomb) pour lesquels un échantillon de quelques centaines de grammes suffit. Le cuivre nécessite un échantillon plus important pour les raisons de forme évoquées précédemment.
- les *métaux mineurs* (chrome, manganèse, nickel) pour lesquels la masse minimale est de quelques kilos. Pour ces éléments, le paramètre de libération a pu être évalué à la baisse car ils sont principalement présents sous forme d'alliage dans les aciers.
- les *métaux précieux* pour lesquels l'échantillon devient trop conséquent que pour être directement analysé. Pour remédier à cela, il est nécessaire d'accepter une erreur systématique d'échantillonnage plus importante ou bien de prélever un échantillon plus conséquent, de réduire la taille de ses fragments par broyage et de l'échantillonner à nouveau.

L'exercice peut également être réalisé pour les concentrés d'oxy-hydroxydes de fer, les minéraux, les concentrés métalliques, *etc.* Cela implique une ré-évaluation des constantes d'échantillonnage K_i selon leurs caractéristiques physico-chimiques respectives.

TABLE 4.1 – Constante d'échantillonnage K_i et masse minimale représentative $m_{e,i}$ pour quelques éléments constituant les RFB

Elément	l_i	f_i	ρ_i	a_i	c_i	K_i	$m_{e,i}$
	-	-	g/cm ³	%	g/cm ³	g/cm ³	g
M.O. ⁹	1	0,502	0,8-1,5	17,4	5	0,7-1,2	1,4-2,4
SiO ₂	1	0,502	2-3,1	32,6	5	0,6-0,8	1,2-1,5
CaO	1	0,502	2-3,1	7,0	28	3,5-5,2	6,8-10,0
Fe	1	0,502	7,9	19,5	28	3,5	6,8
Al	1	0,502	2,7	2,8	96	12	23
Mg	1	0,502	1,7	0,48	363	45	88
Zn	1	0,502	7,2	1,62	433	54	105
Cu	1	7,9-79	8,9	0,51	1731	3454-34182	6600-66000
Pb	1	0,502	11,3	1,23	900	113	218
Mn	0,3	0,502	7,4	0,18	4116	155	299
Cr	0,3	0,502	7,2	0,04	17989	677	1308
Ni	0,3	0,502	8,9	0,03	29652	1116	2155
Au	1	0,502	19,3	0,001 ¹⁰	1929965	242211	467642

A4.2.2 Protocole d'échantillonnage et d'analyse

Si l'on ne tient pas compte des métaux précieux et du problème du cuivre, le tableau 4.1 montre que la quantité de matière nécessaire pour représenter un lot de Résidus Fins de Broyage se limite à quelques kilogrammes. Dans une installation de post-traitement de Résidus de Broyage, les RFB sont produits à raison d'une vingtaine de tonnes par heure. La moindre tranche de matière prélevée dans le flux représente directement plusieurs centaines de grammes. Seuls quelques incréments prélevés selon un échantillonnage stratifié au hasard suffisent donc pour obtenir la masse calculée. Ce faible nombre de prélèvements ne minimise cependant ni l'erreur de groupement et de ségrégation (EGS), ni celle de sélection (ES). Il est donc préférable de prélever un échantillon dont la masse est largement supérieure à la masse minimale représentative et de le sous-échantillonner pour la suite.

Exemple numérique (suite) :

Lors des travaux de caractérisation des Résidus Fins de Broyage (Bareel, 2005), l'objectif a été de constituer des échantillons représentatifs de productions mensuelles. Les incréments constituant l'échantillon primaire ont été prélevés manuellement selon un échantillonnage stratifié au hasard dont les intervalles de temps correspondaient à des demi-journées de production au cours desquelles un opérateur prélevait $0,2 \text{ dm}^3$ de matière à la chute. Après un mois, une quarantaine d'incrémentes d'environ 300 g, soit une quantité $m_0 \simeq 12.000 \text{ g}$, étaient rassemblés. Après une série de $k_1 = 3$ étapes d'homogénéisation-quartage, un échantillon primaire de masse $m_1 \simeq 1.500 \text{ g}$ était envoyé au laboratoire où étaient effectuées $k_2 = 4$ opérations successives d'homogénéisation-division à l'aide d'un diviseur à raffles dont l'écartement inter-raffle de 12,5 mm permet de limiter les erreurs d'extraction^a. Un échantillon de laboratoire de masse $m_2 \simeq 100 \text{ g}$ était ainsi obtenu.

^a. Afin de limiter les erreurs d'extraction, P. Gy préconise un écart inter-raffle compris entre 3 et 10 fois le diamètre des plus grandes particules.

Le protocole d'analyse mis au point pour déterminer les différentes caracté-

ristiques des RFB est le suivant :

- Le **taux d'humidité** est obtenu par séchage de l'échantillon pendant une demi-heure dans une étuve à 105 ° C.
- La **teneur en cendre** est obtenue par calcination de l'échantillon pendant une demi-heure dans un four à 750 ° C.
- Les **teneurs en métaux** sont déterminées après calcination sur les cendres broyées dans un broyeur à mortier et tamisées à 100 μm (*cf.* figure 4.3). Une masse $m_3 \simeq 0,3$ g est prélevée et subit une fusion oxydante au peroxyde d'azote suivie d'une dissolution à l'acide chlorhydrique. La solution est analysée par absorption atomique. Les particules métalliques qui n'ont pas pu être broyées sont attaquées à l'eau régale et analysées séparément.
- Les **teneurs en silice** et **en alumine** sont déterminées par des techniques gravimétriques d'analyse.

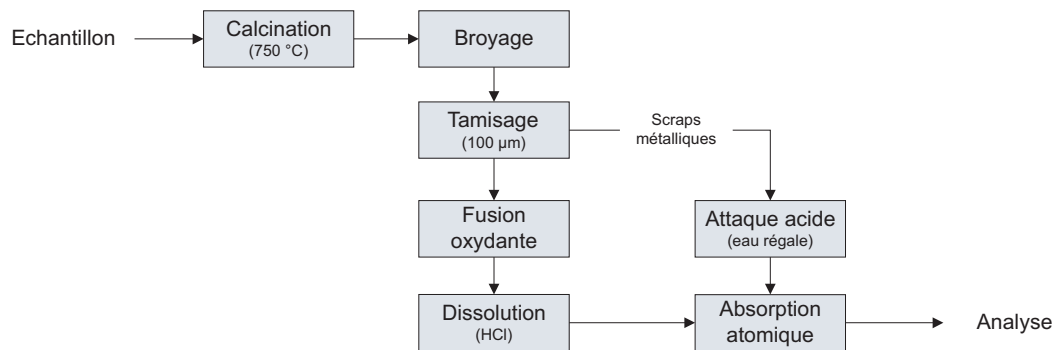


FIGURE 4.3 – Protocole d'analyse des métaux des Résidus Fins de Broyage.

A4.2.3 Erreur Globale d'Estimation

Compte tenu du protocole d'échantillonnage et d'analyse établi, et moyennant quelques hypothèses, il est possible d'évaluer les écarts imputables à l'Erreur Globale d'Estimation (*EGE*).

Selon la loi de propagation des erreurs, l'écart-type de l'erreur relative globale est égale à :

$$s_{EGE} = \sqrt{(s_{EF}^2 + s_{EGS}^2 + s_{ES}^2) + (s_{ED}^2 + s_{EE}^2 + s_{ET}^2 + s_{EP}^2) + s_{EA}^2} \quad (4.39)$$

Si l'on suppose que les erreurs dues à un échantillonnage incorrect sont négligeables par rapport à celles d'un échantillonnage correct, et que l'Erreur Fondamentale (EF) est largement supérieure aux Erreurs de Sélection (ES) et à celles de Groupement et de Ségrégation (EGS), l'expression 4.39 se ramène à :

$$s_{EGE} = \sqrt{s_{EF}^2 + s_{EA}^2} \quad (4.40)$$

dont les deux termes peuvent être évalués.

Exemple numérique (suite) :

Dans ce cas, aucune réduction granulométrique n'est opérée entre l'échantillon primaire et l'échantillon de laboratoire. Si l'on suppose que le sous-échantillonnage a été correctement réalisé, l'erreur fondamentale $s_{i,2,EF}^2$ due à l'échantillonnage de la masse m_2 peut être calculée selon la formule de P. Gy. Il en va de même pour le calcul de $s_{i,3,EF}^2$ due au sous-échantillonnage de la masse m_3 après broyage de l'échantillon calciné.

Selon la loi de propagation des erreurs, l'erreur fondamentale relative pour l'ensemble de la procédure vaut donc :

$$\begin{aligned} s_{i,EF}^2 &= s_{i,2,EF}^2 + s_{i,3,EF}^2 \\ &= \frac{K_i d_2^3}{m_2} + \frac{K_i d_3^3}{m_3} \end{aligned} \quad (4.41)$$

Dans cette expression, les constantes d'échantillonnage K_i prennent les mêmes valeurs que celles données au tableau 4.1.

Les valeurs des autres termes sont :

$$\begin{cases} d_2^3 = 0,2 \text{ cm} \\ m_2 = 100 \text{ g} \end{cases} \quad \begin{cases} d_3^3 = 0,01 \text{ cm} \\ m_3 = 0,3 \text{ g} \end{cases}$$

Théoriquement, la variance de l'erreur relative s_{EA}^2 d'une analyse obtenue par absorption atomique dépend de l'élément analysé et de sa concentration. Par souci de simplification, un écart relatif de 5 % sera assumé.

Au final, pour tout élément i , l'écart-type de l'Erreur relative Globale d'Estimation est donc égale à :

$$s_{r,i} = \sqrt{\frac{K_i d_2^3}{m_2} + \frac{K_i d_3^3}{m_3} + s_{EA}^2} \quad (4.42)$$

Le tableau 4.2 donne les valeurs des contributions respectives des erreurs d'échantillonnage à l'écart relatif de l'erreur globale d'estimation $s_{r,i}$ pour les différents éléments analysés dans les RFB,. Les teneurs moyennes a_i - obtenues à partir des analyses d'une vingtaine d'échantillons (Bareel, 2005) - et les écarts théoriques absolus $s_{a,i}$ sont également repris.

On observe que pour les éléments majeurs, la part de l'erreur d'analyse est prépondérante par rapport aux erreurs d'échantillonnage. Il n'en va pas de même pour les métaux mineurs pour lesquels l'échantillonnage occasionne le plus d'erreurs. Cette remarque est d'autant plus valable pour le cuivre, en raison du paramètre de forme retenu pour le calcul de la constante d'échantillonnage. Étant donné que l'Erreur Globale d'Estimation respecte presque toujours une distribution normale (Gy, 2004), et moyennant les hypothèses préalablement établies, on peut considérer qu'il est probable à 68,3% que la teneur exacte a_i^* se trouver dans un intervalle :

$[a_i - s_{a,i}; a_i + s_{a,i}]$. De même, il est probable à 95,4 % que a_i^* appartienne à l'intervalle $[a_i - 2s_{a,i}; a_i + 2s_{a,i}]$.

La dernière colonne du tableau 4.2 reprend les écarts réellement calculés à partir de la vingtaine d'échantillons analysés. On constate que :

- pour la plupart des éléments majeurs, les écarts théoriques sont nettement inférieurs aux écarts dus aux variations inhérentes aux RFB ($s_{a,i} < s_i$).
- pour les métaux mineurs, les écarts théoriques sont du même ordre de grandeur que les écarts calculés ($s_{a,i} \simeq s_i$). Pour ces éléments, seuls des échantillons plus conséquents permettraient de distinguer les écarts pouvant être réellement imputés aux RFB.

Enfin, on notera que des développements de la formule de P. Gy ont également été proposés pour l'analyse des fluides organiques en trace : hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) et polycycliques (HAP), solvants chlorés, PCB's, *etc.* On peut imaginer les problèmes d'échantillonnage qui peuvent être rencontrés sachant que les quantités à détecter sont souvent inférieures au mg/kg.

TABLE 4.2 – Contribution aux écarts relatifs théoriques dus à l’Erreur Globale d’Échantillonnage $s_{r,i}$, teneurs moyennes a_i des éléments constituant les RFB, écarts théoriques absolus $s_{a,i}$ et écarts s_i réellement observés à partir de 20 échantillons de RFB

Élément	$s_{2,i}$ %	$s_{3,i}$ %	s_{EA} %	$s_{r,i}$ %	a_i %	$s_{a,i}$ %	s_i %
M.O.	0,69	0,14	5,00	5,05	17,4	0,88	3,41
SiO2	0,69	0,14	5,00	5,05	32,6	1,65	4,07
CaO	1,68	0,34	5,00	5,27	7,0	0,37	3,23
Fe	1,68	0,34	5,00	5,27	19,5	1,03	6,39
Al	3,11	0,63	5,00	5,89	2,75	0,16	1,69
Mg	3,30	0,67	5,00	5,98	0,48	0,029	0,055
Zn	3,61	0,74	5,00	6,17	1,62	0,10	0,56
Cu	83,21	1,93 ^a	5,00	83,355	0,51	0,43	0,92
Pb	9,50	1,94	5,00	10,74	1,23	0,13	0,62
Mn	11,14	2,27	5,00	12,21	0,18	0,02	0,04
Cr	23,277	4,75	5,00	23,81	0,04	0,01	0,11
Ni	29,885	6,10	5,00	30,30	0,03	0,01	0,10

a. Après calcination et broyage, le paramètre de forme f_{Cu} peut être ré-évalué à 0,502.

Bibliographie

- [1] Dictionnaire des métaux non ferreux. Marabout Université, 1972.
- [2] Direct Reduced Iron - Determination of metallic iron content - Bromine-methanol titrimetric method. International Standard ISO 5416 :1997(E), 1997.
- [3] Directive 2000/53/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux véhicules hors d'usage. Journal Officiel de l'Union Européenne, Septembre 2000.
- [4] Directive 2002/96/CE du Parlement Européen et du Conseil relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). Journal Officiel de l'Union Européenne, Janvier 2003.
- [5] Directive 2003/33/CE du Parlement européen et du Conseil établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE. Journal Officiel de l'Union Européenne, Janvier 2003.
- [6] Analyse comparative de la consommation d'énergie des mines à ciel ouvert du canada. Programmme d'économie d'énergie dans l'industrie canadienne c/o Ressources Naturelles Canada, 2005.
- [7] Décision CD-5j18-CWape relative à la définition des rendements annuels d'exploitation des installations modernes de référence, définis en application de l'article 2, 3 du décret du 12 avril 2001 relatif à l'organisation du marché régional de l'électricité. Journal Officiel de l'Union Européenne, Octobre 2005.
- [8] Réalité et perspectives du marché de l'énergie en Région Wallonne. Présentation orale, avril 2005.

- [9] G. Agricola. *De Re Metallica, translated from the first latin edition of 1556 by H.C. Hoover and L.H. Hoover*. Dover Publications, Inc., 1950.
- [10] R. Aguado, M. Olazar, B. Gaisán, R. Orieto, and J. Bilbao. Kinetics of polystyrene pyrolysis in conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 92 :91–99, 2003.
- [11] F. Ajersch. Chemical and physical characteristics affecting the reduction kinetics of iron oxide pellets with solid carbon. *Canadian Metallurgy Quarterly*, 26(2) :137–144, 1987.
- [12] T. Akiyama, H. Hirochimi, R. Takahashi, Y. Waseda, and J. Yagi. Measurement and modeling of thermal conductivity for dense iron oxide and porous iron ore agglomerates in stepwise reduction. *ISIJ International*, 32(7) :829–837, 1992.
- [13] Anonyme. Résultats d’une année de recherches sur le bas fourneau. *Revue Universelle des Mines*, 11(2) :45–67, 1955.
- [14] I. Ar and G. Doğu. Calcination kinetics of high purity limestones. *Chemical Engineering Journal*, 83 :131–137, 2001.
- [15] P. Arnaud. *Cours de chimie physique, 3e édition*. Dunod éditions, 1993.
- [16] A. Ballester, L.F. Verdeja, and J. Sancho. *Metalurgia extractiva*, volume 1. Editorial Sintesis, 2000.
- [17] D. Bandyopadhyay, N. Chakraborti, and A. Ghosh. A study on the kinetics of iron oxide reduction by solid carbon. *Steel Research*, 64(7) :340–345, 1993.
- [18] D. Bandyopadhyay and A. Ghosh. Validity of rate equation based on langmuir-hinshelwood mechanism for gasification of carbon - a reappraisal. *Steel Research*, 67(3) :79–86, 1996.
- [19] P.-F. Bareel. Caractérisation et valorisation des Résidus de Broyage Automobiles (RBA). TFE en Sciences Appliquées, Université de Liège, Septembre 2002.
- [20] P.-F. Bareel. Traitement des Résidus Fins de Broyage (RFB) de déchets métalliques en vue de leur valorisation. DEA en Sciences Appliquées, Université de Liège, Septembre 2005.
- [21] P.-F. Bareel, D. Bastin, C. Bodson, and J. Frenay. Sampling of Fine Shredder Residues (FSR) and characterisation oriented to physical separations.

In *Proceedings of Sohn International Symposium on advanced processing of metals and materials : Principles, Technologies and Industrial Practice*, volume 5, pages 359–372, San Diego, USA, August 2006.

- [22] P.-F. Bareel, D. Bastin, and J. Frenay. Potential valorization for the fine light fraction of Automotive Shredder Residue. In *Proceedings of Metals and Energy Recovery*, Skellefteå, Suède, Juin 2003.
- [23] P.-F. Bareel, M. Mordant, D. Bastin, and J. Frenay. Potential valorization for the finest particles of automotive shredder residue. In *Acta Metallurgica Slovaca*, volume 2, pages 35–42, 2004.
- [24] C. Bartels, V. Varnbüler, K. Kessler, and L. Stahl. Zero Waste - Zero cost concept for integrated steel mills, Oxycup process for steel mill waste oxides. Küttner GmbH & Co KG Essen presentation, 2003.
- [25] E.M. Beunder, K.A. van Olst, and P.C. Rem. Shape separation on a rotating cone. *International Journal of Mineral Processing*, (67) :145–160, 2002.
- [26] M.W. Biddulph. Separation of waste by elutriation. *Conservation & Recycling*, 3 :361–373, 1980.
- [27] J.H. Jr Bilbrey, J.W. Sterner, and E.G. Valdez. Resource recovery from automobile shredder residues. In *Proc. 1st Recycling World Congress*, Basles, Switzerland, March 1978.
- [28] J.-P. Birat and F. Hanrot. Ulcos : The european steel industry’s effort to find breakthrough technologies to cut its CO2 Emissions significantly. In *EU/Asia Workshop on Clean production and nanotechnologies*, October 2006.
- [29] M. Bittner, W. Michaeli, and G. Menges. *Recycling and Recovery of plastics*. Hanser, 1995.
- [30] J. Borlée, A. Fleischanderl, U. Gennari, M. Gimenez, F. Sorrentino, J.-M. Delbecq, C. Grisvard, J. Hoffmann, J. Calloens, K. Kubica, E. Roubaud, and M. Raclavsky. Development of a new metallurgical process for the production of valuable metallic and mineral materials from by-products generated by steel industry and other major activity sectors. *La Revue Métallurgique*, pages 59–67, Janvier 2005.

- [31] J. Braslaw, D.J. Melotik, R.L. Gealer, and R.C. Wingfield Jr. Hydrocarbon generation during the inert gas pyrolysis of automobile shredder waste. *Thermochimica Acta*, pages 1–18, 1991.
- [32] T. Bürgler. Kunststoffgranulate aus der Shredderrückstandsaufbereitungslange der TBS GmbH als Reduktionsmittel im Hochofenprozess des voestalpine Stahl GmbH. In *Beurteilungsbogen zum Forum EBS aus Shredderleichtfraktion*, 2008.
- [33] M.I. Britan. Kinetics of copper segregation by the Torco Process. *Journal of the South African institute of mining and metallurgy*, pages 278–289, 1970.
- [34] A. Buyle and P. Charon. Deux questions sur le bas fourneau international. *Contact*, t.a.p, 1953.
- [35] R.J. De Carvalho, P.G. Quariguasi Netto, and J.C. Carlos d’Abreu. Kinetics of reduction of composite pellets containing iron ore carbon. *Canadian Metallurgy Quaterly*, 33(3) :217–225, 1994.
- [36] T. Coetsee, P.C. Pistorius, and E.E. de Villiers. Rate-determining steps for reduction in magnetite-coal pellets. *Minerals Engineering*, 15 :919–929, 2002.
- [37] J.P. Coheur. *Notes de cours de Sidérurgie*. Université de Liège, Faculté des Sciences Appliquées, 1997.
- [38] P. Coheur, M. Fouassin, and E. Frenay. Le bas fourneau international de liège. *Revue Universelle des Mines*, 9(8) :482–492, 1953.
- [39] R.M. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. VCH, 1996.
- [40] J. Cox, R. Gander, and K. Scott. EAF Charge Options : The choice is wider than never. Technical report, Hatch Communication, 2001.
- [41] Y. Cudennec and A. Lecerf. Étude des mécanismes de formation des oxyhydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques. *C.R. Chimie*, (6) :437–444, 2003.
- [42] Y. Cudennec and A. Lecerf. Topotactic transformations of goethite and lepidocraocite into hematite and maghemite. *Solid State Sciences*, (7) :520–529, 2005.

- [43] Y. Cudennec and A. Lecerf. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *Journal of Solid State Chemistry*, (179) :716–722, 2006.
- [44] J. Cui and E. Forssberg. Mechanical recycling of waste and electronic equipment : a review. *Journal of Hazardous Materials*, B99 :243–263, 2003.
- [45] W.L. Dalmijn and J.A. van Houwelingen. Car scrap recycling towards 2000. In *EMC'91 : Non-Ferrous Metallurgy-Present and Future*, pages 265–271, 1991.
- [46] M. Day, J.D. Cooney, and Z. Shen. Pyrolysis of automobile shredder residue : an analysis of the products of a commercial screw kiln process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pages 49–67, 1996.
- [47] M. Day, J. Graham, R. Lachmansingh, and E. Chen. Characterization of auto shredder residue - a canadian perspective. *Ressources, Conservation & Recycling*, 9 :255–279, 1993.
- [48] R. Debaere and O. François. Galloo shredder residues treatment line. pages 1–4, 2003.
- [49] J. Devaux and A. Van Lierde. *Valorisation et traitement des déchets solides (MAPR 2690)*. Université Catholique de Louvain, 2002.
- [50] E. Donskoi and D.L.S. McElwain. Mathematical modelling of non-isothermal reduction in highly swelling iron ore-coal char composite pellet. *Ironmaking and Steelmaking*, 28(5) :384–389, 2001.
- [51] E. Donskoi and D.L.S. McElwain. Estimation and modeling of parameters for direct reduction in iron ore/coal composites : Part I. Physical Parameters. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2003.
- [52] E. Donskoi, D.L.S. McElwain, and L.J. Wibberley. Estimation and modeling of parameters for direct reduction in iron ore/coal composites : Part II. Kinetic Parameters. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 34B :255–266, 2003.
- [53] P. Drillaud and M. Théron-Navatel. *De fer, d'eau et de feu : La forge à la catalane*. P. Drillaud, 1994.
- [54] S.K. Duta and A. Ghosh. A new method for measurement of degree of reduction in composite pellets of iron ore with carbonaceous matter. *ISIJ International*, 33(10) :1104–1106, 1993.

- [55] C. Ek and A. Masson. *Cours de minéralurgie*. Université de Liège, Faculté des Sciences Appliquées, 1973.
- [56] M. Emanuele, P. Bevilacqua, S. De Marco, and J. Zavada. Recovery of copper wires and secondary metals from ASR fraction. In *7th Conference on Environment and Mineral Processing, Part 2*, pages 37–44, Czech Republic, June 2003.
- [57] G. Endemann, H.B Lüngen, and C.-D. Wuppermann. Dust, scale and sludge generation and utilisation in German Steelworks. *Stahl und Eisen*, 126(9) :25–32, 2006.
- [58] R. Evrard and A. Descy. *Histoire de l'usine des venues*. Editions Solédi, Liège, 1948.
- [59] M. Fergusson. ELV Directive : An assesment of the current state of implementation in the member states. Technical report, European Parliament's Committee on the Environment, Public Health and Food Safety, 2007.
- [60] G. Ferrara and T.P. Meloy. Low dense media process : a new process for low-density solid separation. *International Journal of Mineral Processing*, (103) :151–155, 1999.
- [61] J.K. Fink. Pyrolysis and combustion of polymer wastes in combination with metallurgical processes and the cement industry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (51) :239–252, 1999.
- [62] R. Font, A. Fullana, J.A. Caballero, J. Candela, and A. García. Pyrolysis study of polyurethane. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (58-59) :63–77, 2001.
- [63] P. Fontana and R. Degel. SMS Demag technology for zero-waste steel production. *La Revue de Métallurgie*, pages 505–512, Juin 2004.
- [64] O.T. Forton, M.K. Harder, and N.R. Moles. Value from shredder waste : Ongoing limitations in the UK. *Ressources, Conservation & Recycling*, (46) :104–113, 2006.
- [65] A. Foucault and J.-F. Raoult. *Dictionnaire de géologie*. Dunod, 2000.
- [66] N. Fraunholz. Separation of waste plastics by froth flottation : a review, part 1. *Minerals Engineering*, (17) :261–268, 2004.

- [67] J. Frenay, P.-F. Bareel, B. Mordant, H. Demoulin, and C. Bodson. Recyclage des Résidus de Broyage Automobiles. *Techniques de la Société de l'Industrie Minérale*, pages 22–25, 2005.
- [68] J. Frenay, C. Pagnoule, R. Jérôme, and P. Ancia. Recycling of plastics - experimental works on froth flotation. In *Mineral Processing and the Environment*, pages 295–312, 1996.
- [69] D. Froelich, N. Haous, Y. Leroy, and H. Renard. Development of new methodology to integrate ELV treatment limits into requirements for metal automotive part design. *Mineral Engineering*, (20) :891–901, 2007.
- [70] A. Funazakia, K. Tanedaa, K. Taharab, and A. Inabab. Automobile life cycle assessment issues at end-of-life and recycling. *JSAE Review*, (24) :381–386, 2003.
- [71] S. Galvagno, F. Fortuna, G. Cornacchia, S. Casu, T. Coppola, and V.K. Sharma. Pyrolysis process for treatment of automobile shredder residue : preliminary experimental results. *Energy Conversion and Management*, pages 573–586, 2001.
- [72] A.J. Gesing. ELVs : How they fit in the global material recycling system and with technologies developed for production or recycling of other products and materials. In *6th International Automobile Recycling Congress*, Amsterdam, March 2006. IARC.
- [73] GHK and BIOIS. A study to examine the benefits of the End of Life Vehicles Directive and the costs and benefits of a revision of the 2015 targets for recycling, re-use and recovery under the ELV Directive. Technical report, European Commission DG Environment, 2006.
- [74] D. Goldmann and E. Gierrh. Rückgewinnung von metallen aus feinkörnigen mineralischen abfällen. *Recycling und Rohstoffe*, (15) :239–253, 2008.
- [75] S.J. Gregg and K.S.W. Sing. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press of London, 1982.
- [76] P. Gy. Sampling of discrete materials. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 74 :7–47, 2004.
- [77] M.K. Harder and O.T. Forton. A critical review of developments in the pyrolysis of automotive shredder residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 :387–394, 2007.

- [78] G.E. Hoffman. A closer look at Fastmet and Fastmelt. In *Electric furnace conference proceedings*, 2000.
- [79] B.H. Huang and W.K Lu. Kinetics and mechanisms of reactions in iron ore/coal composites. *ISIJ International*, 33(10) :1055–1061, 1993.
- [80] I.H. Hwang, T. Matsuto, N. Tanaka, Y. Sasaki, and K. Tanaami. Characterization of char derived from various types of solid wastes from the standpoint of fuel recovery and pretreatment before landfilling. *Waste Management*, 27 :1155–1166, 2007.
- [81] I.H. Hwang, D. Nakajima, T. Matsuto, and T. Sugimoto. Improving the quality of waste-derived char by removing ash. *Waste Management*, 28 :424–434, 2008.
- [82] H. Ishikawa, J. Kopfle, J. McClelland, and J. Ripke. Rotary hearth furnace technologies for iron ore and recycling applications. *Archives of Metallurgy and Materials*, 53(2), 2008.
- [83] J.-M. Jancovici. Guide des facteurs d'émissions, version 5.0. Technical report, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, 2007.
- [84] C.G. Jung and A. Fontana. Small scale waste to energy gasification and pyrolysis plants. In *International Symposium : Metals and Energy Recovery*, 2003.
- [85] K. Kakimoto, Y. Nakano, T. Yamasaki, K. Shimizu, and T. Idemitsu. Use of fine-grained shredder dust as a cement admixture after melting, rapid-cooling and pulverizing process. *Applied Energy*, (79) :425–442, 2004.
- [86] C. Kamijo, M. Hoshi, T. Kawaguchi, and H. Yamaoka. Production of direct reduced iron by a sheet material inserting metallization method. *La Revue de Métallurgie*, 9 :144–145, 2003.
- [87] C. Kamijo, M. Hoshi, T. Kawaguchi, H. Yamaoka, and Y. Kamei. Production of direct reduced iron by a sheet material inserting metallization method. *ISIJ International*, 41 :S13–S16, 2001.
- [88] N. Kanari, J.-L Pineau, and S. Shallari. End-of-life vehicle recycling in the european union. *Journal of Metallurgy*, 55(8) :15–19, 2003.
- [89] K.H. Kim, H.T Joung, H. Nam, Y.C. Seo, J.H. Hong, T.W Yoo, B.S. Lim, and J.H. Park. Management status of end-of-life vehicles and characteristics

- of automobile shredder residues in Korea. *Waste Management*, (24) :533–540, 2004.
- [90] K.H. Kim, H.T. Joung, H. Nam, Y.C. Seo, J.H. Hong, T.W. Yoo, B.S. Lim, and J.H. Park. Use of fine-grained shredder dust as a cement admixture after melting, rapid-cooling and pulverizing process. *Waste Management*, (24) :533–540, 2004.
- [91] I. Kobayashi, Y. Tanigaki, and A. Uragami. A new process to produce iron directly from fine ore and coal. *ISS Ironmaking Conference*, 28(9), 2001.
- [92] M. Kondoh, M. Hamai, M. Yamaguchi, and S. Mori. Study of gasification characteristics of automobile shredder residue. *JSAE Review*, 22(2) :234–236, 2001.
- [93] S.K. Kumar, B. Jana, and A. Basumallick. Kinetics and reduction characteristics of hematite-noncoking coal mixed pellets under nitrogen gas atmosphere. *ISIJ International*, (7) :735–739, 1993.
- [94] D. Lanoir, G. Trouvé, and L. Delfosse. Laboratory scale studies on gaseous emissions generated by the incineration of an artificial automotive shredder residue presenting a critical composition. *Waste Management*, 8 :475–482, 1997.
- [95] S. Lautrette. Utilisation de Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation. Application à la synthèse d’analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [96] G.-S Liu, V. Strezov, J.A. Lucas, and L.J. Wibberley. Thermal investigations of direct iron ore reduction with coal. *Thermochimica acta*, 410 :133–140, 2004.
- [97] A. Léonard. Qu’est-ce que le séchage? Technical report, Université de Liège, 2002.
- [98] W.K Lu and D.F. Huang. The evolution of ironmaking process based on coal-containing iron ore agglomerates. *ISIJ International*, 41(8) :807–812, 2001.
- [99] H.T. Makkonen, J. Heino, L. Laitila, A. Hiltunen, E. Pöyliö, and J. Härkki. Optimisation of steel plant recycling in Finland : dusts, scales and sludge. *Resources, Conservation & Recycling*, (35) :77–84, 2002.

- [100] T. Malkow. Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. *Waste Management*, (24) :53–79, 2003.
- [101] I.d. Marco, B. Caballero, A. Torres, M.F. Laresgoiti, M.J. Chomón, and M.A. Cabrero. Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77(7) :817–824, 2002.
- [102] J. McClelland. Fastmet[®] : Proven process for steel mill waste recovery. *Midrex Publication*, 2002.
- [103] N. Menad. Recycling of auto shredder residue. *Journal of hazardous material*, 139(3) :481–490, 2007.
- [104] D. Merrick. Mathematical models of the thermal decomposition of coal : 1. the evolution of volatile matter. *Fuel*, 62 :534–539, 1983.
- [105] L. Mihai. Electrical separation of plastic materials using the triboelectric effect. *Minerals Engineering*, (17) :69–75, 2004.
- [106] P. Minkinen. Practical applications of sampling theory. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 74 :85–94, 2004.
- [107] D. Mirabile, M.I. Pistellia, M. Marchesinia, R. Falciana, and L. Chiapelli. Thermal valorisation of automobile shredder residue : injection in blast furnace. *Waste Management*, (22) :841–851, 2002.
- [108] R. Munnix, J. Borlée, D. Steyls, R. Colin, and M. Economopoulos. Development of the COMET process for the production of high quality DRI from iron ore and coal fines. *CRM Publications*, 1999.
- [109] A. Murao, Y. Sawa, H. Hiroba, T. Matsui, N. Ishiwata, T. Higuchi, and K. Takeda. Hi-QIP, a new ironmaking process. *Iron and steel technology*, 5(3) :87–94, 2008.
- [110] S. Mutz, T. Prets, A. Weingart, and E. Van Looy. Possibilities and use of automatic picking within the automobile recycling industry. pages 657–667, 2002.
- [111] N. Narcin, S. Aydin, K. Sesen, and F. Dikec. Reduction of iron ore pellets with domestic lignite coal in a rotary tube furnace. *International Journal of Mineral Processing*, (43) :49–59, 1995.

- [112] R.C. Nascimento, M.B. Mourao, and J.D. Trani Capocchi. Reduction-swelling behaviour of pellets bearing iron ore and charcoal. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 37(5) :441–448, 1998.
- [113] T. Negami. ITmk3 - Premium ironmaking process for the new millennium, institution = Midrex Communication, year = 2001, type = Technical Report. Technical report.
- [114] J.H. Noldin and M. Contrucci. Tecnoired ironmaking process : The present and the future. In *Steel technology Conference and Exposition*, Cleveland, Mai 2006.
- [115] J.H. Noldin, M. Contrucci, and J.C. D’Abreu. Technological evolution of the tecnoired process. In *60^o Congresso Anual da ABM 3 Seminário de Auto-Redução e Aglomeração a Frio*, Belo Horizonte (Brésil), Juillet 2005.
- [116] J.H. Noldin, M.A. Contrucci, and J.C. D’Abreu. Tecnoired process - high potential in using different kinds of solid fuels. *Material Research*, 8(4) :447–451, 2005.
- [117] J.H. Noldin, M.A. da Gamma Bentes, J.C. D’Abreu, L.A. Rossi, and A.B. Leite. Recycling of CST by products by Tecnoired ironmaking. In *Technical contribution to the 2nd International Meeting on Ironmaking*, Vitoria (Brésil), Septembre 2004.
- [118] G. Nuissier, M. Grignon-Dubois, and P. Bourgeois. Les déchets de distillerie, nouvelles sources de cires de canne à sucre. *Biofutur*, 362 :45–48, 2005.
- [119] F. O’Connor, W.H. Cheung, and V. Valix. Reduction roasting of limonite ores : effect of dehydroxylation. *International Journal of Mineral Processing*, 80 :88–99, 2006.
- [120] P.D. Oudenne and J.P. Mauchien. Essais pilote batch en four monosole de traitement de résidus de traitement de Comet Traitements. Rapport d’essais, CMI NESAs, 2006.
- [121] J.-W. Park, J.-C. Ahn, H. Song, K. Park, H. Shin, and J.-S Ahn. Reduction characteristics of oily hot rolling mill sludge by direct reduced iron method. *Resources, Conservation & Recycling*, 34 :129–140, 2002.
- [122] O. Patierno, P. Cipriani, F. Pochetti, and M. Giona. Pyrolysis of automotive shredder residues : a lumped kinetic characterization. *Chemical Engineering Journal*, 70 :157–163, 1998.

- [123] A.N. Phan, C. Ryu, V.N. Sharifi, and J. Swithenbank. Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (81) :65–71, 2008.
- [124] J.L. Pineau, N. Kanari, and N. Menad. Representativeness of an automobile shredder residue sample for a verification analysis. *Waste Management*, 25 :737–746, 2005.
- [125] J. Péra, J. Ambroise, and M. Chabannet. Valorization of automotive shredder residue in building materials. *Cement and Concrete Research*, (34) :557–562, 2003.
- [126] R. Rausa and P. Pollesel. Pyrolysis of automotive shredder residue (ASR), Influence of the temperature on the distribution of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41 :383–401, 1997.
- [127] R.A. Robie, B.S. Hemingway, and J.R. Fisher. *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at Higher Temperatures*. Geological Survey Bulletin 1452, 1979.
- [128] S. Robson and T.C. Goodhead. A process for incorporating automotive shredder residue into thermoplastic moulding. *Material Processing Technology*, (139) :327–331, 2003.
- [129] M. Rohmann, S. Wienstroer, R. Fusenig, R. Erdmann, H. Mittelstraedt, and K. Kessler. Agglomerated stone for using in shaft furnaces, corex furnaces or blast furnaces, method for producing agglomerated stones, and use of fine and superfine ore dust. Patent CA 2 569 247, 2005.
- [130] P. Rolland and A. Chollot. Définition d’une méthode de caractérisation des PCB dans les résidus de broyage. Technical report, ADEME, Anger, 1998.
- [131] C. Roy and A. Chaala. Vacuum pyrolysis of automobile shredder residues. *Resources, Conservation & Recycling*, 32 :1–27, 2001.
- [132] M. Saariaho. 20 billion tons recycled. In *Proceedings of the Monte Carlo Spring Convention*, pages 10–14, June 2008.
- [133] J. Sadzot. Les débuts de la fabrication du fer. *Pages d’Histoire économique*, pages 564–571, 1956.
- [134] J. Sancho, L.F. Verdeja, and A. Ballester. *Metalurgia extractiva*, volume 2. Editorial Sintesis, 2000.

- [135] F. Sauert, A. Fleischanderl, J. Pesl, and W. Gebert. Zinc management and recycling within the iron and steel industry. In *Learn strategies for coping with steel mill wastes and profiting from by-products 2000*, page 12, Pittsburg, Lay 1999.
- [136] Y. Sawa, T. Yamamoto, K. Takeda, and H. Itaya. New coal-based process, Hi-QIP, to produce high quality DRI for the EAF. *ISIJ International*, pages S17–S21, 2001.
- [137] S.C. Saxena, N.S. Rao, A. Rehmat, and M.C. Mensinger. Combustion and co-combustion of auto fluff. *Energy*, 20(9) :877–887, 2008.
- [138] V. Schwertmann, D.G. Schulze, and E. Murad. Identification of ferrihydrite in solids by dissolution kinetics, differential X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Soil Science Society American Journal*, 46 :869–897, 1982.
- [139] C.E. Seaton, J.S. Foster, and J. Velasco. Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char. *Transactions ISIJ*, 23 :490–496, 1983.
- [140] C.E. Seaton, J.S. Foster, and J. Velasco. Structural changes occurring during reduction of hematite and magnetite pellets containing coal char. *Transactions ISIJ*, 23 :497–503, 1983.
- [141] T. Sharma, R.C. Gupta, and B. Prakash. Effect of reduction rate on the swelling behaviour of iron ore pellet. *ISIJ International*, (7) :812–818, 1992.
- [142] Z. Shen, M. Day, J.D. Cooney, G. Lu, C.L. Briens, and M.A. Bergougnou. Ultrapyrolysis of automobile shredder residue. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, pages 357–366, 1995.
- [143] J. Shi, E. Donskoi, and D.L.S. McElwain. Modelling the reduction of an iron ore-coal composite pellet with conduction and convection in an axisymmetric temperature field. *Mathematical and Computer Modelling*, 45 :45–60, 2005.
- [144] C. De Silguy. *Histoire des hommes et de leur ordures : Du Moyen Âge à nos jours*. Le Cherche Midi, 2009.
- [145] J. Staudinger and K. Keoleian. Management of End-of-life Vehicles (ELVs) in the US. Report CSS01-01, Center for Sustainable Systems, University of Michigan, 2001.

- [146] V. Strezov, J.A. Lucas, and L. Strezov. Quantifying the heats of coal devolatilization. *Metallurgical and Materials Transactions*, (31B) :1125–1131, 2000.
- [147] G.-L. Sui, V. Strezov, J.A. Lucas, and L. Wibberley. Thermal investigations of direct iron ore reduction with coal. *Thermochimica acta*, 410 :133–140, 2004.
- [148] S. Sun and W.-K. Lu. Mathematical modelling of reactions in iron ore/coal composites. *ISIJ International*, 33(10) :1062–1069, 1993.
- [149] S. Sun and W.-K. Lu. Building of a mathematical model for the reduction of iron ore in ore/coal composites. *ISIJ International*, 38(2) :130–138, 1999.
- [150] S. Sun and W.-K. Lu. A theoretical investigation of kinetics and mechanisms of iron ore reduction in an ore/coal composite. *ISIJ International*, 38(2) :123–129, 1999.
- [151] Y.V. Swamy, B.B. Kar, and J.K. Mohanty. Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low grade nickeliferous laterites. *Hydrometallurgy*, 69 :89–98, 2003.
- [152] H.-S. Tai, C.-M. Liu, and Y.-J. Wu. Dechlorination of auto shredder residues. *Journal of Hazardous Materials*, pages 305–307, 2006.
- [153] F. Takahashi, M. Yamagata, K. Yasuda, and A. Kida. Impact of mercury emissions from incineration of automobile shredder residue in japan. *Applied Chemistry*, (23) :584–593, 2008.
- [154] G. Trouvé, A. Kauffmann, and L. Delfosse. Comparative thermodynamic and experimental study of some heavy metal behaviours during automotive shredder residues incineration. *Waste Management*, 18 :301–307, 1998.
- [155] M. Tsunekawaa, B. Naoia, S. Ogawaa, K. Horia, N. Hiroyoshia, I. Masazumi, and T. Hirajimac. Jig separation of plastics from scrapped copy machines. *International Journal of Mineral Processing*, (76) :67–74, 2005.
- [156] A. Verburg, M.A. Reuter, and A. van Schaik. Shredder and PST trial : recycling 1153 Dutch ELVs, Technical Evaluation Cometsambre process. Confidential report, Auto Recycling Nederland, 2004.
- [157] J. Verchevak-Vervoort. *Les sidérurgistes*. Archives de Wallonie, 1989.

- [158] Q. Wang, Z. Yang, W. Li, and J. Sun. Mechanisms of reduction in iron ore-coal composite pellet. *Ironmaking and Steelmaking*, 24(6) :457–460, 1997.
- [159] Q. Wang, Z. Yang, W. Li, and J. Sun. Reduction kinetics of iron ore-coal pellet during fast heating. *Ironmaking and Steelmaking*, 25(6) :443–447, 1998.
- [160] J. Wiertz. *Notes de cours de Corrosion des métaux et protection*. Université de Liège, Faculté des Sciences Appliquées, 1998.
- [161] P. Winfield, A. Hutchinson, and M. Pemberton. *Whole Life Vehicle Waste Streams - A global perspective*. 2007.
- [162] C. Xhrouet. *Contribution à l'étude d'une technique de réduction de la formation de dioxines dans le procédé d'agglomération des minerais de fer*. PhD thesis, Université de Liège, 2002.
- [163] G.J. Xu, D.F. Watt, P.P. Hudec, K.A. MacDonald, and D.O. Northwood. Recycling automotive related wastes in concrete. *Journal of Materials Processing Technology*, (48) :385–390, 1995.
- [164] J. Yu, J.A. Lucas, and T.F. Wall. Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties : A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33 :135–170, 2007.
- [165] A.A. Zabaniotou and G. Stavropoulos. Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (70) :711–722, 2003.
- [166] R. Zevenhoven and L. Saeed. Automotive shredder residue (ASR) and compact disc (CD) waste : options for recovery of materials and energy. Technical report, Helsinki University of Technology, 2002.
- [167] M. Zolezzi, C. Nicolella, S. Ferrara, C. Iacobucci, and M. Rovatti. Conventional and fast pyrolysis of automobile shredder residues (ASR). *Waste Management*, pages 691–699, 2004.