



HAL
open science

Recyclage de mâchefers par fusion réductrice

Luc George, Jean Sünnen

► **To cite this version:**

Luc George, Jean Sünnen. Recyclage de mâchefers par fusion réductrice. Environnement, Ingénierie & Développement, 2002, N°26 - 2ème Trimestre 2002, pp.6-9. 10.4267/dechets-sciences-techniques.2362 . hal-03178409

HAL Id: hal-03178409

<https://hal.science/hal-03178409v1>

Submitted on 23 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

pourrait être présentée sous la forme d'un livret de recommandations à l'usage de la profession comme cela existe pour les Miom en utilisation routière. Il pourrait en être de même lors de l'installation d'une machine à courants de Foucault, mais ces spécifications font souvent partie du savoir-faire de l'entreprise et dépendent du bon vouloir des industriels qui promulguent ces technologies.

CONCLUSION

Dans les conditions françaises, où une part prépondérante des emballages aluminium se retrouve dans les ordures ménagères, l'extraction de l'aluminium et des NF des mâchefers d'incinération est a priori une opération économiquement rentable qui doit être envisagée dans toute planification de centre de valorisation de Miom. Les petits incinérateurs peuvent regrouper leur mâchefer sur une plate-forme commune de traitement afin de profiter des économies d'échelle. Dans tous les cas, l'aluminium extrait à partir de la fraction granulométrique de 5 mm connaîtra une valorisation sous forme d'alliages de moulage qui permettront de fabriquer de nombreuses pièces destinées notamment à la construction automobile (blocs moteurs, carters, etc).

* François Pruvost,

France Aluminium Recyclage C/O Pechiney - 7 place du Chancelier Adenauer, 75218 Paris Cedex

** Marie-Madeleine Fanget, Robert Guillermet et Serge Terroni,

Pechiney Centre de recherches de Voreppe - BP 27, 38341 Voreppe Cedex

Bibliographie

[1] Goacolou H., Seigneurie C., Jozon C., Pascual C., Drouaine I., Troesch O. (1995) - SCORCIM pour la valorisation des mâchefers en travaux routiers, Revue Générale des Routes et Aéroports, 729, p. 39-42.

RECYCLAGE DE MÂCHEFERS PAR FUSION RÉDUCTRICE

Luc George, Jean Sünnen

Sünnen Technologies

Le recyclage de mâchefers par fusion réductrice sous laitier électroconducteur permet, dans une optique de zéro déchets, avec une dépense d'énergie de 300 kWh/t et pour un coût de 68 €/t de récupérer environ 800 kg de laitier propre, 80 kg de fonte et 20 à 30 kg de résidus d'épuration de fumées (REF) : résidus d'épuration de fumées. Le laitier liquide peut être transformé en matériaux de base d'applications en génie civil : fibres de renforcement ou matériaux poreux tandis que la fonte est recyclable en fonderie. Les différents sels contenus dans les REF peuvent être récupérés comme sels purs par un procédé de séparation chimique traditionnel.

Recycling of bottom ashes by melting under reducing conditions by the electroslag process allows us, in a zero waste policy, with an energy expense of 300 kWh/t on hot ashes and for a total cost of 68 €/t to recuperate around 800 kg of a clean slag, 80 kg of iron and 20 to 30 kg of fly ash. The liquid slag can easily be transformed in raw materials for the building industry: reinforcement filaments or porous materials for light weight concrete. The iron can be recycled in foundries. The different heavy metal compounds of the fly ashes can be separated by conventional processes and recycled as pure metallic salts in the non ferrous industry.

INTRODUCTION

Divers procédés ont été proposés pour obtenir par fusion de mâchefers ou de rifiom un vitrifiat présentant un bon comportement à la lixiviation. Les procédés

de fusion par plasma ou arc électrique présentent, par suite des températures très élevées mises en œuvre, l'inconvénient d'une consommation d'énergie électrique très élevée, induisant un dégagement important de fumées, donc de résidus d'épuration de fumées (REF), la production de NOx et une faible durée de vie des réfractaires soumis au rayonnement de l'arc ou du plasma. Il semblerait par ailleurs que certaines municipalités japonaises utilisent des fours à arc triphasés traditionnels. On dispose de très peu de renseignements sur ces installations mais à première vue les mêmes problèmes de réfractaires, de consommation d'énergie, de volatilisation et de production de REF et de NOx devraient se poser.

Un autre procédé [1] a été proposé, il consiste à mettre les mâchefers en fusion à environ 1 500 °C en présence d'un excès d'oxygène. Les résidus ferreux sont ainsi oxydés, et les métaux lourds, aisément volatilisés, évaporés. Suite à l'étape de fusion, le liquide est placé en conditions réductrices. Pendant cette phase, des métaux lourds natifs se forment et séparent par gravité, laissant en surface des scories silicatées, ces dernières devant être valorisées comme additifs au ciment. Bien que ce procédé semble a priori intéressant du point de vue énergétique et économique, l'utilisateur reste confronté au problème majeur de la durée de vie des réfractaires du four, au volume de fumées produites ainsi qu'à la teneur en oxydes de chrome et fer (FeCr_2O_4) des scories si celles-ci sont destinées à être valorisées comme additifs au ciment.

Le procédé électroslag de fusion réductrice sous laitier est innovant sur plusieurs plans :

– la consommation spécifique est d'environ 300 kWh/t de mâchefers chargés chauds ;

- le revêtement en graphite du four possède une résistance exceptionnelle à l'agression de laitiers fondus contenant des alcalis et du Cl ;
- seuls les métaux lourds volatils sont volatilisés et le volume des REF est réduit au minimum ;
- les autres métaux lourds sont dissous dans la fonte produite.

LE PROCÉDÉ ÉLECTROSLAG DE FUSION RÉDUCTRICE SOUS LAITIER

Le procédé électroslag de fusion réductrice sous laitier (figure 1) utilise le chauffage direct d'un mélange d'oxydes par effet Joule¹. La conductibilité électrique de mélanges d'oxydes fondus est fonction de la mobilité des cations et de la viscosité et de la température du mélange fondu. Le procédé de chauffage direct par effet Joule est utilisé depuis longtemps pour le chauffage du verre et le soudage et la refusion de métaux. Au début des années 80 un sidérurgiste européen a construit un prototype de four électroslag constitué d'un réacteur étanche muni d'un garnissage de graphite et de 3 électrodes. Plus de 18 mois d'essais sur ce pilote d'une capacité de 6 à 10 t/h à 1 500 °C ont permis de mettre en évidence les qualités exceptionnelles de ce procédé de fusion. Ce type de four peut fonctionner en continu durant des périodes de plus de 6 mois, à des températures atteignant 1 800 °C et avec un rendement énergétique de près de 85 %. De très nombreux essais sur des mélanges du type : SiO₂ 36 à 50 %, Al₂O₃ 10 à 14 %, CaO 13 à 36 %, MgO 3 à 13 %, Fe₂O₃ 1 à 8 %, Na₂O 1 à 5 %, ont confirmé une consommation spécifique d'énergie de 500 à 550 kWh/t à 1 500 °C.

- Ainsi les avantages du procédé électroslag sont les suivants :
- un rendement énergétique très élevé, supérieur à 85 % ;
 - une consommation d'énergie de l'ordre de 550 kWh/t à 1 500 °C ;
 - une température de fonctionnement pouvant atteindre 1 800 °C sans gradients thermiques ;
 - la possibilité d'avoir une opération en continu sur plusieurs mois ;
 - un très faible volume de fumées, donc un traitement des fumées peu coûteux ;
 - une consommation d'électrodes 5 à 10 fois inférieure à celle d'un four à arc ;
 - une charge résistive² sans perturbation du réseau ;
 - une longue durée de vie des réfractaires et du trou de coulée ;
 - un excellent brassage électromagnétique du bain.

APPLICATION À LA FUSION RÉDUCTRICE DE MIOM

Lorsque l'on examine les analyses de Miom (tableau 1) on peut, lors de la fusion en présence de C, généralement du coke, du graphite ou les imbrûlés du mâchefer, distinguer trois parties :

- une partie « non réductible » qui va donner des silicates

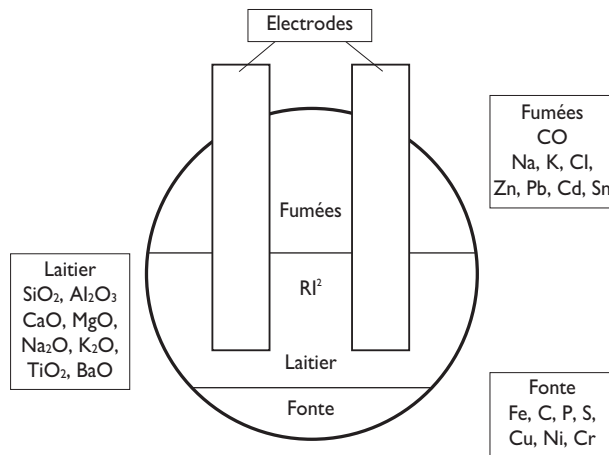


Figure 1 : Schéma de principe du four électroslag

dite phase « minérale », SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, TiO₂, BaO, Na₂O, K₂O ;

- une partie réductible Fe₂O₃, P₂O₅, SO₃, CuO, NiO, PbO, ZnO, CdO, SnO ;
- une partie peu réductible MnO, Cr₂O₃.

À haute température et en présence de C, SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, TiO₂ et BaO passent entièrement dans la phase « minérale » appelée le laitier (densité 2.7), tandis que Na₂O et K₂O sont partiellement réduits en Na et K gazeux et restent partiellement dans le laitier sous forme de silicate ou titanate de Na et K. Pour la partie réductible, si la quantité de C ajoutée est suffisante, Fe₂O₃, P₂O₅, SO₃, CuO, NiO, sont totalement réduits et forment la phase métallique appelée fonte (densité 7.8). Les autres oxydes PbO, ZnO, CdO et SnO, facilement réductibles par le C, sont volatilisés et se retrouvent dans la phase gazeuse c'est à dire les fumées. Si l'opération est conduite à température modérée le Pb est récupéré sous forme liquide. Comme sa solubilité dans la fonte est nulle, le Pb, (densité 11) se sépare par gravité sous la fonte. Le S se retrouve sous forme de FeS dans la fonte.

MnO et surtout Cr₂O₃ ne sont que partiellement réduits par le C et restent présents dans le laitier. Le Cl se retrouve naturellement dans les fumées. Les imbrûlés, de même que le C ajouté intentionnellement à la charge, se retrouvent sous forme de CO dans les fumées.

BILAN DE MASSE

Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM)

Pour les Miom de nombreuses simulations sur ordinateurs ont été confirmées par des essais réels sur un four de capacité nominative de 20 kg et sur un pilote de capacité nominative d'une tonne.

À partir d'un Miom dont l'analyse est la suivante : SiO₂ 53 %, Al₂O₃ 10 %, CaO 15 %, MgO 2 %, TiO₂ 1 %, Na₂O 4 %, K₂O 1 %, Fe₂O₃ 8 %, P₂O₅ 2 %, SO₃ 1 %, Cl 0.3 %, LOI 1.4 %, Cr₂O₃ 0.01 %, CuO 0.3 %, NiO 0.03 %, PbO 0.2 %, SnO 0.1 %, ZnO 0.7 %.

On obtiendra par fusion réductrice avec 30 kg de C :

Tableau 1 : Analyses chimiques de MIOM

Référence	[5]		[6]		[7]	
	Analyse	Laitier ¹	Analyse	Laitier ¹	Analyse	Laitier ¹
%						
SiO ₂	53.60	65.4	53.70	61.9	44.0	61.6
Al ₂ O ₃	6.14	7.5	10.20	11.8	9.0	12.6
CaO	11.23	13.7	15.30	17.6	11.0	15.4
MgO	1.97	2.4	2.50	2.9	2.2	3.1
BaO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	0.3
TiO ₂	0.20	0.2	n.d.	n.d.	1.0	1.4
Na ₂ O	7.88	9.6	3.50	4.0	3.0	4.2
K ₂ O	0.91	1.1	1.60	1.8	1.0	1.4
Total	81.93	100.0	86.80	100.0	71.4	100.0
Fe ₂ O ₃	9.76	11.9	7.40	8.5	10.2	14.3
P ₂ O ₅	0.82	1.0	1.50	1.7	0.9	1.3
SO ₃	1.00	1.2	0.80	0.9	0.8	1.1
C	0.4		1.84		n.d.	
CuO	n.d.		0.26		0.5	
NiO	n.d.		0.03		0.27	
Cr ₂ O ₃	n.d.		0.08		0.2	
MnO	0.2				0.15	
PbO	n.d.		0.23		0.76	
ZnO	n.d.		0.66		0.52	
CdO	n.d.		0.001		0.004	
SnO	n.d.		0.07		0.02	
Cl	n.d.		0.32		0.25	
F	n.d.		0.04			
Dioxines	n.d.		17 ng/kg		n.d.	

¹Rendement calculé par rapport à un Miom dont l'enthalpie est de 480 kWh/t à 1500 °C

– *Un laitier propre*, environ 850 kg/tonne de MIOM contenant du SiO₂ 65 %, Al₂O₃ 12 %, CaO 19 %, MgO 2.5 %, TiO₂ 1 %, et éventuellement un peu de Fe₂O₃, Na₂O et K₂O selon la quantité de C ajoutée à la charge.

– *Une fonte*, environ 80 kg/t de Miom essentiellement constituée de Fe avec du C, du S et du P ainsi que de traces de Cu et de Ni.

– *Une phase gazeuse*, d'environ 100 kg/t de Miom (80 Nm³/t) principalement composée de CO, d'un mélange de carbonates de Na et K ainsi que de sels de Zn, Cd, Sn et Pb.

Mâchefers d'incinération de déchets industriels (MIDI)

Les Midi contiennent en général plus de TiO₂, BaO, SrO et ZrO₂, la teneur en Fe₂O₃ peut dépasser 30 %, les teneurs en P, S Cl et métaux lourds sont fréquemment plus élevées que dans les Miom. En adaptant la quantité de C nécessaire à la réduction des oxydes réductibles par le carbone on obtiendra de même un laitier propre, une fonte valorisable et des Refidi.

À partir d'un Midi ayant la composition suivante : SiO₂ 38 %, Al₂O₃ 12 %, CaO 8 %, MgO 3 %, BaO 1 %, TiO₂ 5 %, Na₂O 4 %, K₂O 1 %, Fe₂O₃ 22.5 %, P₂O₅ 2 %, SO₃ 1 %, Cl 0.1 %, LOI 1.1 %, Cr₂O₃ 0.6 %, CuO + NiO 0.4 %, PbO 0.05 %, SnO + ZnO 0.25 %.

On obtiendra par fusion réductrice avec 60 kg de C :

– *Un laitier propre*, environ 720 kg/tonne de Midi, composé

Tableau 2 : Comparaison des consommations spécifiques sur mâchefers froids

Procédé	Référence	KWh/t	Rendement
Four plasma	[2]	1750	< 30 %
Four à arc	[3]	800 - 1000	50 à 60 %
Electroslag	[4]	< 600	80 à 85 %

Tableau 3 : Comparaison de la consommation spécifique sur mâchefers chauds

Procédé	Référence	KWh / t
Holderbank	[1]	< 500
Electroslag	[4]	300

de SiO₂ 53 %, Al₂O₃ 17 %, CaO 11 %, MgO 4 %, TiO₂ 7 %, Na₂O 7 % et éventuellement d'un peu de Fe₂O₃ et K₂O selon la quantité de C ajoutée à la charge.

– *Une fonte*, environ 170 kg/t de Midi, essentiellement constituée de Fe avec du C et du P ainsi que de traces de Cu et de Ni.

– *Une phase gazeuse*, d'environ 170 kg/t de Midi (140 Nm³/t) principalement composée de CO, d'un mélange de carbonates de Na et K ainsi que de sels de Zn, Cd, Sn et Pb.

COÛT DE LA FUSION RÉDUCTRICE SOUS LAITIER

Pour un four d'une puissance nominale de 1,5 MW et d'une capacité de 2,5 t/h soit 20 000 t/an sur mâchefers chargés froids, le coût total est de 91 €/t. Dans ce dernier est pris en compte l'énergie électrique, la main d'œuvre, la consommation d'électrodes de graphite, la réparation des réfractaires et l'amortissement. Ce coût est ramené à 74 €/t si l'opérateur est auto producteur d'énergie électrique et à 68 €/t si les mâchefers sont chargés chauds à la sortie de l'incinérateur. Le poste principal du coût à la tonne est le poste énergie électrique, on peut donc se faire une idée des coûts comparatifs de fonctionnement des divers procédés en se référant aux tableaux 2 et 3.

La consommation spécifique peut varier en fonction de la composition du mélange, des réactions endothermiques de réduction et de vaporisation, et bien sûr de la température de travail.

VALORISATION DU LAITIER ET DE LA FONTE

La fonte est valorisable en métallurgie bien qu'elle puisse contenir des quantités importantes de phosphore. Il existe en effet des applications en fonderie où l'on recherche la présence de P en particulier pour les pièces minces. Les teneurs en Cu, Ni et autres éléments d'alliages ne sont pas gênantes si les teneurs restent limitées. Selon la situation du marché de la ferraille et sa composition, on peut valoriser cette fonte entre 30 et 50 €/t. La teneur en S peut être contrôlée et réduite par des techniques éprouvées.

Le laitier peut être simplement granulé dans l'eau ou à sec et être utilisé comme matériau de remblai. Comme tel il ne présente qu'une très faible valeur marchande, bien que son com-

portement à la lixiviation, compte tenu de sa teneur en SiO₂ et du faible niveau d'éléments polluants, soit excellent. C'est la raison pour laquelle, profitant du fait que le procédé fournit du laitier liquide dont l'analyse peut, en cas de besoin, être corrigée par des ajouts, nous privilégions la valorisation sous forme de fibres ou de matériaux poreux additifs de bétons légers. Il est évident que pour ces applications le comportement à la lixiviation sera absolument déterminant. Indiquons au passage que les fibres de renforcement du type basalte se vendent actuellement sur le marché US entre 1 600 à 2 400 €/t, tandis que les matériaux poreux (densité 0.25) peuvent se vendre actuellement entre 260 et 400 €/t.

CONCLUSIONS

Le procédé électroslag de fusion réductrice apparaît comme le procédé de fusion le plus économique actuellement sur le marché. La valorisation du laitier sous forme de fibres ou de matériaux poreux permet d'envisager une filière rentable permettant d'amortir rapidement les investissements. La filière peut réellement être qualifiée de zéro déchets si l'on sépare les REF en sels purs à recycler dans l'industrie des non ferreux. La prochaine campagne d'essais aura lieu en fin d'année et portera sur des déchets de piles, des Midi, des résidus d'épuration de fumées d'incinération d'ordures ménagères, des catalyseurs usés et des poussières de four électrique d'aciérie. Actuellement Sunnen Technologies est en mesure d'offrir aux industriels intéressés l'étude de la fusion réductrice de leurs déchets par simulation sur ordinateur à l'aide d'un logiciel performant. Des essais réels peuvent être réalisés ensuite en collaboration avec le centre

de recherche ARP en Autriche sur des échantillons de 20 kg ainsi que sur un four pilote d'une capacité d'une tonne. La transformation en fibres ou en matériaux poreux peut être réalisée dans le même centre de recherche et les équipements et l'ensemble de la technologie de fusion et de transformation peuvent être offerts.

Luc George, Jean Sünner

Sunnen Technologies, 48 Bd Gouvion Saint-Cyr 75017 Paris
Tél. : 33 (0)1 45 74 84 94 - Fax : 33 (0)1 45 74 22 46 - recysun@aol.com

Notes :

1 : Effet Joule : $W = R I^2$ puissance dégagée par passage d'un courant I à travers une résistance R

2 : Charge résistive : charge constituée d'une résistance pure sans inducton, c.a.d. $\cos \varphi = 1$

Bibliographie

- [1] Edlinger A., 1995. *An innovative process to transform slag from waste incineration into useful mineral additives*. V. 119 - 125 R'95 Congress Proceedings Geneva
- [2] Bruno F., *Ilserv process for the treatment of eaf and aod dusts* Oxford
- [3] Simon F., 1995. *ABB Review* 9, p.18
- [4] Sunnen J., 1997. *Recyclage par le procédé électroslag R'97* Genève
- [5] Veron J., 1993. *Les résidus urbains* AGHTM
- [6] Reimann I. *Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen* Beiheft 31 Müll und Abfall
- [7] Carlton W., 1993. *Vitrification of Hazardous and Mixed Wastes, Waste Glass Properties and Microstructure Processing of Nuclear Waste Disposal Glasses USA*
- [8] Boccaccini, 1999. *R'99 Congress Proceedings Geneva 1999*



MANUEL DU MANAGEMENT ENVIRONNEMENTAL

Michel Jonquière

Sommaire des tomes 1 et 2

Formats : 155 x 240
Tome 1 : 240 pages
 47,72 € TTC Franco de port (310 F)
Tome 2 : 184 pages : 32,01€ TTC Franco (210 F),
Tomes 1 et 2 : 72,41 € TTC Franco (475 F)
Exclusif : Pour les détenteurs du Tome 1 seulement : 22,41 € TTC Franco (147 F)

L'usage de la norme ISO 14001 est indispensable à tout organisme qui souhaite pérenniser ses activités et conserver ses parts de marché. Proposé par un des pères de la norme ISO 14001, le Manuel du Management Environnemental (MaME) est l'outil de référence de sa mise en œuvre, nourri de l'expérience permanente de son auteur.

Tome 1 :
 - Le management environnemental
 - La mise en œuvre d'un système de management environnemental selon la norme ISO 14001

Tome 2 :
 - Améliorations et développements autour de la norme ISO 14001
 - Les évolutions
 - Et si vous alliez plus loin ?

Bon de commande

A retourner à **Société Alpine de Publications - 7 chemin de Gordes 38100 Grenoble** - Tél. : 04 76 43 28 64 - Fax : 04 76 56 94 09 avec votre règlement

Je soussigné : _____
 Entreprise : _____
 Adresse : _____
 Code postal : _____ Ville : _____

déclare passer commande de ... exemplaire(s) des tomes 1 et 2 ou du tome 1 , ou du tome 2 du *Manuel du Management Environnemental* au(x) prix indiqué(s) en Euros ou Francs dans l'encadré ci dessus (à rajouter manuscritement ici :

 Règlement à la commande par chèque ci-joint
 Je désire une facture en retour en exemplaire(s).