

# PREMIÈRE APPROCHE DU CONTRÔLE INDUSTRIEL DE LA COMPOSITION DE RÉSIDUS FORTEMENT HÉTÉROGÈNES, ISSUS DU BROYAGE DES AUTOMOBILES ET AUTRES BIENS DE CONSOMMATION

Y. Correc, A. Kassamaly, D. Froelich\*  
Renault Projet Recyclage

A ce jour, les véhicules et les biens de consommation arrivant en fin de vie sont broyés afin d'extraire les métaux. Les autres matériaux (plastiques, verre,...) se retrouvent mélangés à d'éventuelles poussières métalliques et terre. Les solutions développées pour réduire la mise en décharge de ces résidus sont essentiellement la valorisation énergétique et à terme le recyclage des matériaux après un tri préalable.

Afin de développer les filières de valorisation énergétique, Renault a mis en place une procédure d'échantillonnage et d'analyse rapide des résidus qui permet de contrôler leur qualité des résidus avant enfournement. L'objectif étant d'avoir une procédure rapide qui permette de situer la qualité du résidu par rapport au cahier des charges d'entrée des fours des utilisateurs.

Une procédure d'échantillonnage a d'abord été élaborée en partant des travaux de GY sur les minéraux. Cette méthode donne des résultats satisfaisants pour les espèces métalliques ou organiques recherchées.

Une méthode d'analyse par Fluorescence X pour les métaux et par bombe à oxygène pour le chlore a également été mise au point et donne des résultats satisfaisants pour des contrôles de routine.

At the present time, end of life vehicles and white goods are shredded in order to sort metals. Plastics, glass and others materials mixed with metallic dust and minerals are going to landfill. In order to reduce residues dumping, the today solutions are mainly based on energy recovery and probably based in the future on material recycling after sorting.

To implement energy valorisation networks, Renault has developed sampling and fast analysis methods which allow to control the quality of residue before combustion. The objective is to get a fast operative procedure which will be able to compare the quality of residue to the list of requirements of the user's furnace. Firstable, a sampling procedure has been elaborated from GY's theories on minerals. This approach gives acceptable results for metallic and organics species.

An analysis method based on X Fluorescence for metals and on oxygen bomb for chlorine has been then developed and gives acceptable results for a daily control.

La plupart des automobiles et des produits blancs (réfrigérateurs, machines à laver...) arrivant en fin de vie sont collectés puis envoyés chez des broyeurs qui assurent après broyage des carcasses, la récupération des métaux.

Les matériaux organiques et le verre, mélangés bien souvent à de la terre et des pierres constituent les résidus de broyage et partent actuellement en décharge. Les constructeurs associés aux différents acteurs de la filière automobile se sont engagés avec les pouvoirs publics à réduire la mise en décharge de ces produits.

La valorisation énergétique apparaît à ce jour comme la solution finale pour la fraction combustible de ces résidus. Afin de mettre en place des filières énergétiques optimisées, le Projet Recyclage en collaboration étroite avec la Direction de l'Ingénierie des Matériaux de Renault a développé une procédure de caractérisation et d'analyse rapide des résidus qui permettra de contrôler la qualité des résidus avant enfournement.

Cette méthode a déjà été testée sur des opérations pilote et s'est montrée satisfaisante pour des contrôles de routine.

## ASPECT PHYSIQUE DES RÉSIDUS DE BROYAGE

Les résidus de broyage sont des produits fortement hétérogènes dont la granulométrie varie de 0 à 200 mm.

Leur composition macroscopique dépendra de l'approvisionnement du broyeur et sera donc dépendante de la région et éventuellement de la saison. A titre d'illustration le tableau I nous indique la composition macroscopique des résidus.

Cette complexité relative de la nature de ces produits nous a donc conduits à mettre en place une procédure industrielle de contrôle de la composition des résidus.

## DÉVELOPPEMENT DE LA MÉTHODE D'ANALYSE RAPIDE DES RÉSIDUS DE BROYAGE

### La méthode d'échantillonnage

#### Description de la méthode

Toute la difficulté de la procédure est d'obtenir un échan-



**Tableau 1 : Fraction des 12-120 mm d'un RBA sortie broyeur (Source : Thèse de D. Lanoir (1994) : Responsabilité civile et pénale dans les différents pays étudiés)**

Groupes	Familles	% Massiques	% Massiques Tot.
Caoutchoucs	Non armés	3,7	3,7
	Armés tissus	-	
	Armés métal	-	
Plastiques	Durs, semi-rigides	27,1	82,0
	Revêt. et textiles	18,4	
	Mousses	36,5	
Métaux	Magnétiques	3,9	9,7
	Cuivre et alliages	0,6	
	Non magnétiques	1,4	
	Câblerie	2,9	
	Autres	0,8	
Autres	Bois, verre	1,4	1,4
<b>Total</b>			<b>96,8</b>

tillon de quelques grammes (analysable en laboratoire) représentatif d'une production journalière ou mensuelle de résidus de broyage qui se mesure en centaines, voire en milliers de tonnes.

*Prélèvement du lot à échantillonner*

Dans un premier temps, il a fallu déterminer la masse minimale d'échantillon qu'il faut prélever pour être représentatif du lot de Résidus de Broyage, dont la granulométrie oscille entre 0 et 150 mm. Cette quantité a été déterminée en tenant compte de la théorie de Gy par M. Gy lui-même, puis vérifiée expérimentalement.

Dans le cadre d'un échantillonnage industriel, il faudrait régler l'échantillonneur de façon à ce que, tout les temps « x », il soit prélevé une quantité de matière « m » et ce, pendant toute la période représentative de la saison choisie, le total de tous les prélèvements devant être égal à la quantité minimale.

Néanmoins, dans le cadre d'un échantillonnage manuel, il est difficile d'avoir des prélèvements aussi précis (comment effectivement demander à un bulldozer de prélever, par exemple, toutes les heures, 54 Kg de produits en sortie de trémie).

Aussi, on prélèvera, dans un premier temps largement cette quantité, de façon à être sûr de ne pas faire d'erreur. Dans la suite de l'exposé, nous retiendrons la quantité de 20 tonnes arbitrairement.

Ces 20 tonnes devront donc être prélevées régulièrement dans le temps sur toute la période représentative de la saison choisie.

*Échantillonnage primaire*

La quantité prélevée étant largement supérieure à la masse minimale, il s'agit dans un premier temps de réduire cette quantité.

Pour cela, le lot de 20 tonnes devra subir les opérations suivantes :

– Homogénéisation : Le lot de 20 tonnes devra, par exemple à l'aide d'un bulldozer, être mélangé plusieurs fois afin de bien l'homogénéiser.

– Quartage : à l'aide d'un grappin ou d'un bulldozer et d'une pelle pour la finition, le lot de 20 tonnes devra être quarté selon une méthodologie précise afin de ne pas biaiser l'échantillon. On créera en final quatre lots.

Un des quatre lots nouvellement constitués devra être sélectionné au hasard.

Sur ce lot sélectionné, renouveler les opérations d'homogénéisation et de quartage décrites précédemment jusqu'à obtenir un tas ne pesant plus que la quantité minimale. Ce lot devient alors l'échantillon primaire.

*Échantillonnage secondaire*

L'échantillon primaire représente une quantité encore trop importante pour pouvoir être directement utilisé pour l'analyse. Aussi, il faut encore réduire la taille de cet échantillon. L'échantillonnage secondaire va donc consister à prélever un échantillon représentatif de l'échantillon primaire.

Pour cela, il faudra avant tout réduire la granulométrie de l'échantillon primaire. En effet, la masse minimale représentative d'un lot est fonction de la granulométrie du produit. La masse minimale varie avec le cube de la granulométrie (voir exemple ci-dessous).

Cette règle est normalement applicable à des minerais pour lesquels les grains ont une forme relativement homogène entre eux et proche de la sphère.

Dans le cas précis qui nous occupe, nous avons extrapolé cette règle à des produits à priori très hétérogènes en forme. Néanmoins, après broyage, on peut convenir que ces produits se sont rapprochés du cas de celui des minerais et ceci sera d'autant plus vrai que la maille de broyage sera petite.

Exemple : si je réduis ma granulométrie de 120 mm à 40 mm (soit d'un facteur 3), je peux réduire la masse de mon échantillon de 27 fois (soit d'un facteur  $3^3 = 27$ ).

Remarques préliminaires concernant les broyeurs utilisés : La taille qui est prise en compte est la taille maximum que peut prendre le morceau broyé. Par conséquent :

– il faut impérativement utiliser un broyeur doté d'une grille afin d'avoir le meilleur contrôle possible sur la granulométrie ;

– une maille carré de « a » est équivalente à une maille ronde de «  $a/\sqrt{2}$  ».

Avant la mise en marche du broyeur, celui ci devra être soigneusement nettoyé afin d'éliminer tout risque de pollutions par des produits qui auraient été antérieurement broyés.

L'échantillon secondaire sera prélevé sur le flux en sortie de broyeur.

*Échantillonnage tertiaire*

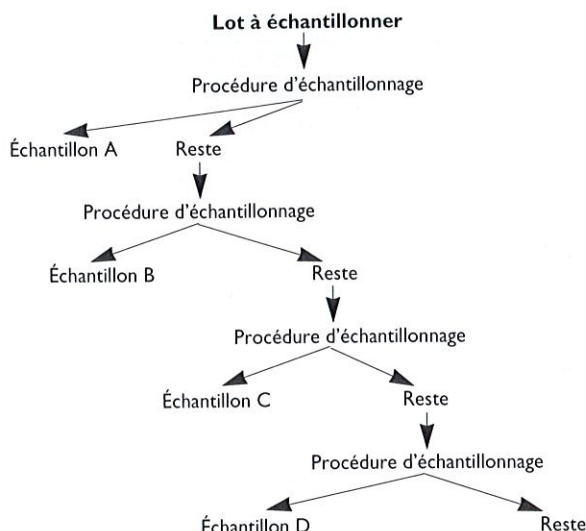
Si la taille de l'échantillon secondaire est encore trop grande, on procédera à un nouvel échantillonnage de la même façon que précédemment : l'échantillon secondaire sera rebroyé à une granulométrie plus fine, puis on prélèvera en sortie de broyeur un échantillon tertiaire.

La quantité à prélever en sortie du broyeur suit la même règle que celle énoncée précédemment.

*Échantillonnage nième*

On poursuivra ainsi de suite les opérations d'échantillonnage





**Figure 1 : Cascade de tests pour le contrôle de la procédure d'échantillonnage**

tant que la masse de l'échantillon ne sera pas compatible avec celle de l'analyse.

**Fiabilité de la méthode.**

Afin de vérifier la fiabilité de la méthode, nous avons appliqué la procédure décrite précédemment plusieurs fois (quatre fois) sur un même lot de la façon suivante (figure 1). Les résultats d'analyse obtenus sont présentés au tableau 2.

**Tableau 2 : Analyses des échantillons obtenus à chaque étape de la cascade de test**

		Al %	Cu %	Fe %	Pb %	Zn %	As ppm	Cd ppm	Co ppm	Cr ppm	Ni ppm	Sn ppm
Teneur	A	2,45	1,57	0,99	0,170	0,940	4	15	32	281	219	167
moyenne	B	2,12	1,21	1,00	0,150	0,890	3	21	32	141	98	113
des lots	C	2,40	1,25	0,96	0,145	0,915	3	15	32	154	63	164
	D	2,33	1,47	1,08	0,125	0,940	2	16	35	223	136	89

Les écarts observés sont acceptables pour situer les résidus par rapport aux cahiers des charges de la plupart des filières de valorisation.

Cette méthode est donc satisfaisante pour un contrôle de routine. Afin d'alléger la procédure, l'échantillon pourra être constitué sur le site de production des résidus plutôt que sur les sites de valorisation. L'échantillon pourra être analysé avant l'envoi du lot de matières.

**Analyse chimique des métaux**

Les méthodes traditionnelles de minéralisation ont le désavantage d'être lourdes et la durée de réalisation n'est pas adaptée pour un contrôle de routine de la qualité des résidus de broyage.

Nous avons donc testé une autre méthode basée sur la fluorescence X par diffusion d'énergie et de longueur d'onde.

Cette méthode permettrait d'avoir un gain substantiel de temps et d'assurer le contrôle des lots avant enfournement : La durée d'un essai en FX est de l'ordre de la demi-heure alors qu'en minéralisation, la durée dépasse les 6 heures.

L'objectif était de déterminer si les techniques d'analyse par FX couramment utilisées pour les matériaux métalliques étaient utilisables pour doser certains métaux (Fe, Cu, Al, Pb, Zn, Sn, As, Cr, Co, Ni, Cd, Ti) sur des RB majoritairement composés de matériaux organiques.

En particulier, il s'agissait :

- De mettre au point une méthode de préparation de l'échantillon.
- D'étudier la reproductibilité des résultats. En vérifiant que la quantité d'échantillon ainsi préparée est suffisante pour être représentative de l'ensemble de l'échantillon. Pour cela, les analyses fluorescence X ont été réalisées sur différentes prises d'essais issues du même échantillon.
- D'étudier la fiabilité des résultats. En s'assurant que les valeurs obtenues par la fluorescence X soient conformes aux résultats obtenus par l'attaque chimique.

**Les résultats de l'étude**

*Concernant la reproductibilité des résultats*

Les échantillons sont d'abord broyés puis disposés sur le film du détecteur.

Pour un même échantillon, les résultats ont été reproductibles pour la grande majorité des éléments (à l'exception de l'aluminium). En effet, l'écart moyen observé est d'environ 10 % entre les différentes prises d'essais.

*Concernant la fiabilité des résultats*

Les résultats par fluorescence X ont été comparés à des références obtenues par des méthodes de minéralisation

*En conclusion*

**Tableau 3 : Résultats comparatifs obtenus par la méthode à fluorescence X**

Appareillage		Fe %	Cu %	Al %	Pb %	Zn %	Sn ppm	As ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cd ppm	Ti ppm
Référence	Moy.	0,49	0,44	0,93	0,029	0,81	34	< 20	413	35	234	< 20	1220
	σ	0,2	0,25	0,39	0,005	0,12	-	-	173	4	121	-	-
Fluo X	Moy.	0,58	0,04	8,6	0,035	0,87	23	20	328	47	227	19	1620
	σ	0,019	0,003	3,6	0,0016	0,04	5	2,5	17	6,5	12	1,3	234

Nous voyons que les techniques de FX ne sont pas adaptées aux éléments légers.

Par contre, il sera tout à fait possible d'effectuer des tests de contrôle rapide des quantités de métaux lourds des lots de RB arrivant sur le site de combustion à partir d'une référence qui aura été déterminée par des méthodes de minéralisation.

**L'analyse du chlore.**

Le chlore est un élément important dans le cahier des charges des utilisateurs de combustibles.

Il a donc été nécessaire de développer des méthodes fiables



de détermination des taux de chlore dans les échantillons. Le Projet Recyclage a confié, à l'équipe du Pr Durand (ECP), la mission de développer une méthode d'analyse du chlore passant par une minéralisation du chlore. Cette méthode a été testée sur des échantillons de mastic et de gaines PVC dont on connaissait la composition théorique. Elle présente l'avantage d'une grosse prise d'échantillon (jusqu'à 10 g) ce qui est utile pour des produits hétérogènes. Elle s'est avérée assez précise dans le cas des Résidus de broyage. Toutefois sa mise en œuvre nécessite plusieurs heures. Cette méthode a fait par la suite l'objet d'un dépôt de brevet.

En parallèle, la Dimat a poursuivi l'optimisation de l'analyse du chlore par des méthodes utilisant des bombes à oxygène.

Enfin ces deux méthodes ont été comparées aux résultats

**Tableau 4 : Résultats comparatifs sur les méthodes de dosage du chlore**

	Taux de Chlore en %		
	Bombe à oxygène	Méthode ECP	Fluo X.
Résidu A	1,7 ± 0,1	2,0 ± 0,2	1,4 ± 0,1
Résidu B	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,3 ± 0,2
Résidu C	2,2 ± 0,2	2,2 ± 0,3	1,9 ± 0,1

d'une méthode semi-quantitative par Fluorescence X.

23 prises d'échantillons ont été réalisées (tableau 4).

La méthode mettant en œuvre la bombe à oxygène donne des résultats comparables à la méthode de l'ECP. Par contre, la Fluorescence X donne toujours des résultats inférieurs. La méthode de la bombe à oxygène étant la plus rapide, elle est désormais la référence pour nos mesures.

## EN CONCLUSION

Renault a défini une première procédure d'analyse des résidus de broyage qui permet de situer la composition des résidus par rapport à des réglementations ou des cahiers des charges d'utilisateurs.

Cette procédure peut être utilisée par les différentes sociétés de broyage pour le contrôle de la qualité de leur résidus de broyage avant enfournement.

\* Y. Correc, A. Kassamaly, D. Froelich\*

Renault Projet Recyclage - 160, Avenue de Versailles - 75016 Paris

# DÉCHETS

SCIENCES & TECHNIQUES

## APPEL À PUBLICATIONS

**Ce premier numéro doit permettre de mieux comprendre ce que nous souhaitons publier dans cette revue et nous espérons pouvoir ouvrir nos colonnes à tous les travaux relatifs aux différents aspects du problème des déchets :**

- Collecte, tri, préparation, transfert, stockage,
- Valorisation énergétique : énergie, matière première, matériaux, agriculture,
- Analyse et caractérisation, tests de comportement, nomenclature, classification,
- Traitements thermiques,
- Traitements biologiques,
- Traitements chimiques et physico-chimiques,
- Stabilisation-solidification : procédés et comportement à long terme,
- Déchets, sol et sous-sol,
- Procédés propres,
- Déchets-santé,
- Droit et législation.

### Présentation des articles

- 5 Pages incluant textes, figures et références soit l'équivalent de 15 000 signes au maximum.
- Les textes originaux doivent être expédiés sur disquette 3,5 pouces (Mac ou PC) accompagnés d'une version papier en 3 exemplaires pour le comité de lecture dont une version originale comportant tableaux, figures, ou photographies éventuels. Les fichiers de tableaux ou de figures existants doivent être joints sur la disquette avec originaux papier.
- Le nom du logiciel utilisé doit être spécifié.
- L'article doit impérativement comporter les éléments suivants si possible dans cet ordre :
  - Titre,
  - Nom, qualité et coordonnées de l'auteur,
  - résumé de 50 mots en français et en anglais,
  - introduction,
  - matériels et méthodes,
  - résultats,
  - discussion,
  - conclusion,
  - références.

Nous publions également les résumés de thèse qui nous sont envoyés ainsi que les résumés de mémoires de DEA ou de DESS lorsqu'ils sont accessibles, sur demande, aux lecteurs.

### Envoi des articles

Alain Navarro, Laboratoire Chimie Physique Appliquée et Environnement - INSA bâtiment 404 - 20, avenue Albert Einstein - 69621 Villeurbanne cedex - Tél. : 72 43 87 72 - Fax : 72 43 80 84