

**Partie II Catégorie de source (d):  
Les procédés thermiques dans l'industrie métallurgique**

## Table des matières

Autres sources.....	52
Autres sources.....	64

## V.D Les procédés thermiques dans l'industrie métallurgique

### (i) Production du cuivre secondaire

#### Résumé

La fusion du cuivre secondaire comprend la production de cuivre issu de sources qui peuvent inclure des déchets de cuivre, des boues, des ordinateurs et déchets électroniques ainsi que les scories venant des usines d'affinage. Les procédés concernés par la production du cuivre sont les prétraitements des charges, leur fusion, la mise sous forme d'alliage, puis leur coulée. Les facteurs qui peuvent favoriser la formation de produits chimiques listés dans l'Annexe C de la Convention de Stockholm comprennent : la présence de métaux catalytiques (dont le cuivre est un des meilleurs exemples); des matières organiques présentes dans les charges comme dans des huiles, des plastiques et des revêtements de surface; la combustion incomplète du combustible, et des températures entre 250°C et 500°C.

Les meilleures techniques disponibles comprennent : un tri préalable, le nettoyage des matières chargées, le maintien des températures au dessus de 850°C, l'emploi de post brûleurs avec trempe rapide, l'adsorption sur charbon actif et le dépoussiérage par filtres en tissu.

Les niveaux de performances pour les émissions des PCDD/PCDF dans l'air, associés aux meilleures techniques disponibles et aux meilleures pratiques environnementales pour les fonderies de cuivre secondaire sont < 0,5ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> (à des concentrations d'oxygène opératoires).

### 1. Description de procédé

La fusion du cuivre secondaire utilise des procédés pyrométallurgiques, selon la teneur en cuivre des matières charges, de la répartition de la taille des pièces et d'autres éléments. Les charges sont composées de déchets de cuivre, de boues, de déchets d'ordinateurs, de scories

d'affinage et de produits semi finis. Ces matériaux peuvent contenir des matières organiques comme des revêtements ou de l'huile, et les installations de traitement en tiennent compte en effectuant un déshuilage et en retirant les revêtements de surface, ou en ayant une conception correcte des fours et un système de réduction de pollution adapté (European Commission 2001, p.201-202). Le cuivre peut être recyclé indéfiniment sans perdre ses propriétés intrinsèques.

Ce qui suit est extrait de "*Secondary Copper Smelting, Refining and Alloying*", un rapport de l'Agence de la Protection Environnementale des Etats Unis d'Amérique (EPA 1995)

« Le recyclage du cuivre secondaire consiste en quatre opérations séparées: le prétraitement de la ferraille, la fusion, la formation d'alliages, et la coulée. Le prétraitement comprend le nettoyage, et le regroupement des rebuts de cuivre en vue de la fusion. La fusion consiste à chauffer et à traiter les ferrailles pour séparer et purifier les différents métaux. La phase de formation d'alliage comprend l'addition d'un ou de plusieurs autres métaux au cuivre, afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées, caractéristiques des combinaisons des métaux.

Le prétraitement des ferrailles peut être réalisé manuellement, mécaniquement, par pyrométallurgie ou par hydrométallurgie. Les méthodes manuelles et mécaniques comprennent le tri, la mise en morceaux par déchiquetage, puis une séparation magnétique. Le prétraitement pyrométallurgique peut inclure le ressuage (séparation des différents métaux par des changements de température dans le four destiné à faire fondre chaque métal séparément), le brûlage des isolants des fils de cuivre, et le séchage dans des fours rotatifs pour évaporer les huiles et autres composants organiques. Le prétraitement hydro-métallurgique comprend une flottation et un lessivage pour récupérer le cuivre dans les scories. Le lessivage à l'acide sulfurique est utilisé pour récupérer le cuivre dans les boues, un produit venant de l'affinage électrolytique.

La fusion des ferrailles pauvres en cuivre commence par la fusion en haut fourneau ou en four rotatif, donnant un cuivre impur et des scories. Si un haut-fourneau est utilisé, ce cuivre est chargé dans un convertisseur où la pureté est ajustée à environ 80-90%, puis dans un four à réverbère où l'on peut atteindre une pureté du cuivre de l'ordre de 99%. Dans ces fours d'affinage, un fondant est ajouté au cuivre et de l'air est insufflé par le haut, afin d'oxyder les impuretés.

Ces impuretés sont alors extraites comme scories. Puis, en rendant l'atmosphère réductrice, l'oxyde de cuivre (CuO) est transformé en cuivre. Le cuivre affiné par flamme est coulé en anodes, qui sont utilisées dans l'électrolyse. Les anodes sont immergées dans une solution d'acide sulfurique contenant du sulfate de cuivre. Le cuivre se dissout des anodes et se dépose sur la cathode. Cette cathode de cuivre, qui est à au moins 99,99% de pureté est alors retirée, puis refondue. On peut éviter d'utiliser un haut-fourneau et un convertisseur, si la teneur moyenne du cuivre dans les ferrailles traitées est supérieure à environ 90%.

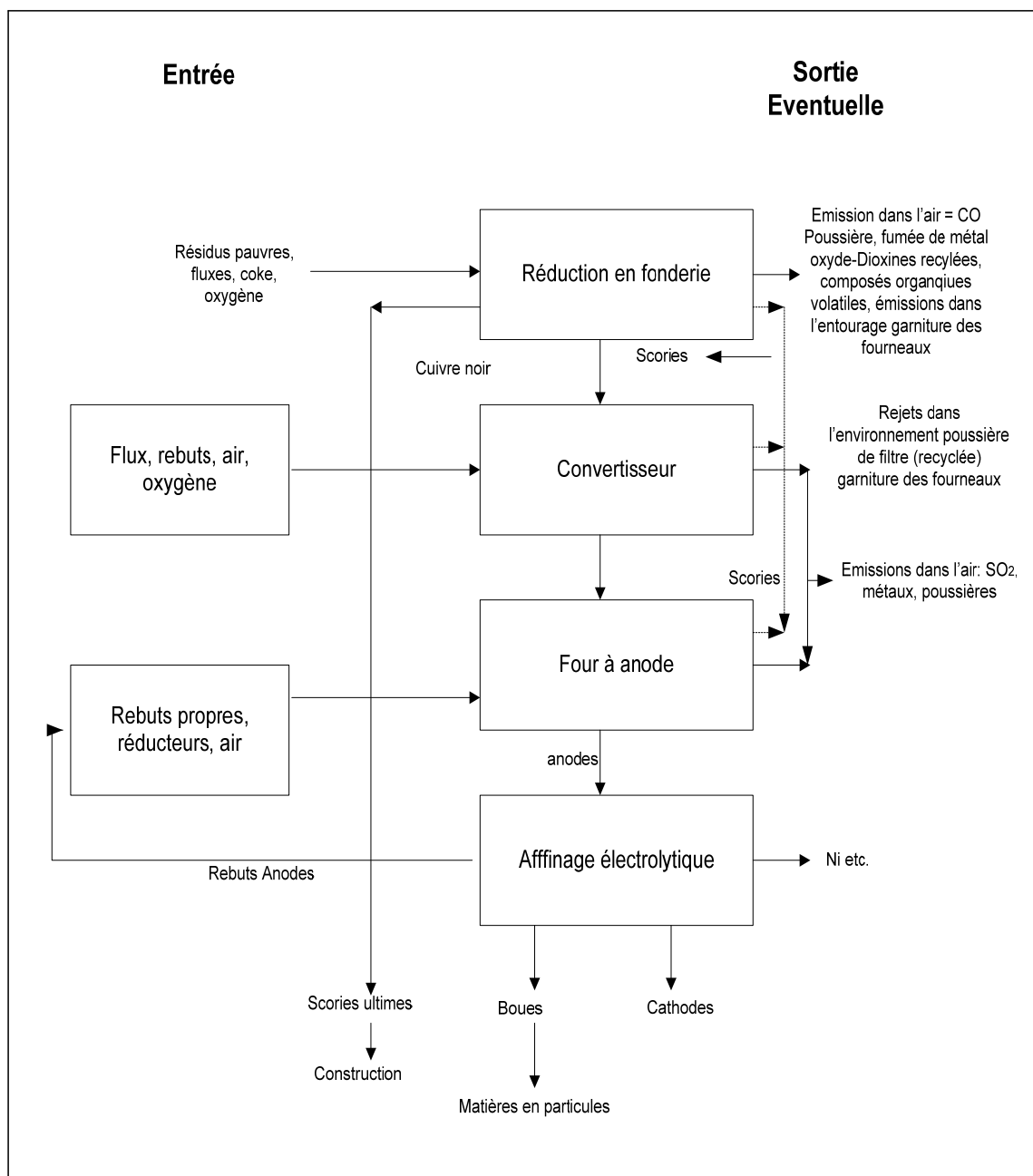
Dans la réalisation d'alliages, les rebuts et chutes de cuivre sont chargés dans un four de fusion en même temps qu'un ou plusieurs autres métaux tels que l'étain, le zinc, l'argent, le plomb, l'aluminium ou le nickel. Des fondants sont ajoutés pour éliminer les impuretés et pour protéger le bain en fusion contre l'oxydation de l'air. De l'air ou de

l'oxygène pur peut être soufflé dans le bain pour ajuster la composition en oxydant l'excès de zinc. La réalisation d'alliages est, en quelque sorte, un procédé se situant entre la fusion et l'affinage décrit ci-dessus, menant à un cuivre relativement pur.

L'étape finale du procédé de recyclage est la coulée des produits affinés ou des alliages. Le métal fondu est coulé dans des moules à l'aide de louches ou de petits godets qui servent à réguler la coulée. Les produits qui en résultent sont des barres, des lingots, des anodes, des cathodes et d'autres formes de produits coulés. »

La Figure 1 représente le procédé sous forme schématique.

### **Figure 1. La fusion du cuivre secondaire**



Source: European Commission 2001, p.217

Les petites entreprises, et les entreprises artisanales, effectuant le recyclage de métaux, peuvent être nombreuses, en particulier dans les pays en voie de développement et dans les pays dont l'économie est en mutation. Ces activités peuvent contribuer de manière significative à la pollution et entraîner des effets négatifs sur la santé. Par exemple, les fonderies artisanales de zinc sont une source importante d'émission de mercure dans l'atmosphère. La technique employée pour faire fondre en même temps le zinc et le mercure est simple: les minerais sont chauffés dans un four pendant quelques heures, menant à la formation de zinc métal et de mercure liquide. Dans bien des cas, aucun contrôle de pollution n'est réalisé avec des appareils adaptés, au cours de ces opérations. D'autres métaux, connus

pour être traités dans ce type de petites sociétés artisanales de récupération, sont l'antimoine, le fer, le plomb, le manganèse, l'étain, le tungstène, l'or, l'argent, le cuivre et l'aluminium.

Ces dernières approches ne sont pas considérées comme les meilleures techniques disponibles ni comme les meilleures pratiques environnementales. Cependant, au minimum, une bonne ventilation et un bon matériel de manutention devraient être utilisés.

## **2. Sources des produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm.**

La formation des dibenzo-*p*-dioxines polychlorées (PCDD) et des dibenzofuranes polychlorés (PCDF) est probablement due à la présence de carbone, d'oxygène, de précurseurs du chlore (venant des charges et des combustibles) et d'un catalyseur potentiellement dangereux comme le cuivre, qui peuvent venir des plastiques, des traces d'huiles se trouvant dans les matières chargées, le tout dans un système qui fournit des conditions idéales de formation, à des températures entre 200° et 450°C avec un haut niveau de particules et avec de temps de résidence longs. Comme le cuivre est le métal le plus efficace pour catalyser la formation des PCDD/PCDF, les fonderies de cuivre semblent poser le plus de risques.

### **2.1 Information générale sur les émissions venant des fonderies de cuivre secondaire**

Les émissions aériennes polluantes comprennent des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), du monoxyde de carbone (CO), des poussières et des composés métalliques, des composés organiques, et des polluants organiques persistants. Les émissions de gaz de réaction contiennent généralement peu ou pas de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), à condition que les matériaux à base de sulfures soient évités. Le traitement des ferrailles et leur fusion génèrent les quantités les plus importantes d'émissions atmosphériques. Des poussières et des composés métalliques sont émis dans la plupart des étapes du procédé et sont plus susceptibles de créer des émissions fugitives au cours des cycles de chargement et d'opérations de soutirage. Les matières particulaires peuvent être extraites des gaz collectés et refroidis, par des électrofiltres ou par des filtres en tissu. Des hottes captant les fumées sont employées au cours des étapes de conversion et d'affinage, du fait que le procédé fonctionne par lots, et que ceci empêche que l'enceinte soit fermée. Le NO<sub>x</sub> est minimisé dans les brûleurs à bas NO<sub>x</sub>, alors que le CO est brûlé dans des post brûleurs d'hydrocarbure. Les systèmes de contrôle des brûleurs sont réglés pour diminuer la création de CO au cours des opérations de fusion (European Commission 2001, p.218-229).

### **2.2 Emissions de PCDD/PCDF dans l'air**

Les PCDD/PCDF sont formés au cours des opérations de fusion des métaux lors de combustion incomplète ou à cause d'une synthèse *de novo*, lorsque des composés organiques, tels que les huiles et plastiques, et également une source d'atomes de chlore sont présents dans les matières chargées. Les charges secondaires sont souvent des ferrailles contaminées.

Le procédé est décrit dans : European Commission 2001, p. 133 :

« Les PCDD/PCDF ou leurs précurseurs peuvent exister dans les matières premières et il y a une possibilité de synthèse *de novo* dans les fours et les systèmes de réduction de la pollution. Les PCDD/PCDF sont facilement adsorbés sur des matières solides et peuvent être collectés par tout milieu environnemental tel que poussières, solides de laveurs et poussières de filtres.

La présence d'huiles et d'autres matières organiques dans les ferrailles, ou d'autres sources de carbone (combustibles incomplètement brûlés, réducteurs comme le charbon) peut produire de fines particules de carbone qui réagissent avec les chlorures inorganiques ou des atomes de chlore à liaisons organiques à des températures entre 250 et 500°C, pour donner des PCDD/PCDF. Cette réaction est connue sous le nom de « synthèse *de novo* » et est catalysée par la présence de métaux comme le cuivre et le fer.

Bien que les PCDD/PCDF soient détruits à haute température (au dessus de 850°C) en présence d'oxygène, la réaction de synthèse *de novo* est encore possible lorsque les gaz sont refroidis à travers une « fenêtre de reformation ». Cette fenêtre peut exister dans les systèmes de réduction de la pollution et dans les zones plus froides d'un four, par exemple la zone de chargement. Des soins apportés à la conception des systèmes de refroidissement pour réduire le temps de séjour dans cette fenêtre sont importants pour éviter le phénomène d'une synthèse *de novo* ».

### 2.3 Rejets vers d'autres milieux

Les eaux de procédé, de surface et de refroidissement, peuvent être contaminées par des solides en suspension, par des composés de métaux et d'huiles, tout comme par les substances listées dans l'Annexe C de la Convention de Stockholm. La plupart des eaux de procédé et de refroidissement sont recyclées. Les traitements des eaux usées devraient se faire avant le rejet des eaux. Les sous-produits et les résidus sont souvent recyclés dans le procédé, parce qu'ils contiennent des quantités suffisantes de cuivre et d'autres métaux non ferreux. Les déchets sont normalement composés de boues acides que l'on élimine sur le site. On doit faire attention à utiliser une méthode appropriée pour éliminer ces boues et résidus de contrôle de pollution, afin de diminuer l'exposition environnementale au cuivre et aux dioxines. Tout transfert vers un autre procédé devrait être soigneusement évalué dans le but de réduire et de contrôler les rejets de produits chimique dans l'Annexe C.

## 3 Procédés recommandés

La conception et la configuration d'un procédé sont influencées par la variété des matières chargées et par le contrôle de la qualité. Les procédés considérés comme les meilleures techniques disponibles pour la fusion et pour la réduction comprennent les hauts fourneaux, les petits hauts fourneaux (complètement fermés), les fours rotatifs à soufflage par le haut, les fours à arc immergé scellés, et la fonderie ISA. Le four rotatif à soufflage par le haut (complètement fermé) et le convertisseur Pierce-Smith sont les meilleures techniques disponibles pour la transformation de ces métaux. Le four à arc électrique immergé est scellé

et plus propre que d'autres modèles si le système d'extraction des gaz est correctement conçu et dimensionné.

L'utilisation de hauts fourneaux pour la fusion de ferrailles est devenue moins fréquente en raison des difficultés à contrôler la pollution de manière économique, et les fours à cuve verticale, sans un chargement de charbon/coke, ont de plus en plus tendance à les remplacer.

Les ferrailles de cuivre propres qui ne sont pas contaminées par des matières organiques, peuvent être traitées dans des fours à réverbère, dans des fours à cuves verticales ou par le procédé Contimelt. Ces procédés sont considérés comme les meilleures techniques disponibles, associés à des systèmes appropriés de collecte et de réduction de la pollution.

Il n'existe pas d'information sur des procédés autres que la fusion pour le traitement du cuivre secondaire.

## **4 Mesures primaires et secondaires**

Les mesures primaires et secondaires pour la réduction et élimination des émissions des PCDD/PCDF sont considérées ci-dessous.

### **4.1 Mesures primaires**

Les mesures primaires sont considérées comme des techniques de prévention de pollution pour réduire ou éviter la génération et le rejet des polluants persistants organiques. Les mesures possibles comprennent :

#### **4.1.1 Tri préalable des matières chargées**

La présence d'huiles, de plastiques, et de composés chlorés dans les matières chargées devra être évitée pour réduire la formation de produits listés dans l'Annexe C, au cours d'une combustion incomplète ou de synthèse *de novo*. La matière chargée devrait être classée selon la composition et selon les contaminants possibles. Le stockage, la manutention et les techniques de prétraitement seront choisis selon la taille des matériaux à charger, et selon leur degré de contamination.

Les méthodes à envisager sont (European Commission 2001 p.232) :

- Enlèvement de l'huile de la charge (par ex. procédés pour retirer les revêtements, et les huiles, suivis d'une post-combustion pour détruire toute matière organique dans les gaz produits).
- Utilisation de techniques de broyage et de concassage, avec de bons niveaux d'extraction et de réduction des poussières. Les particules produites peuvent être traitées pour récupérer les métaux contenus par séparation densimétrique ou pneumatique.
- Élimination des plastiques des câbles électriques (par ex. technique possible de cryogénie qui rend le plastique cassant et donc plus facile à séparer).



- Mise en place d'un bon mélange des matières pour obtenir une charge homogène et pour favoriser des conditions stables de traitement.

Des techniques additionnelles pour retirer l'huile consistent à utiliser des solvants ou de la soude caustique. Des méthodes cryogéniques peuvent être utilisées pour enlever les revêtements des câbles.

Le lavage avec une solution détergente aqueuse est une technique potentielle complémentaire pour retirer l'huile. De cette manière, l'huile contaminée peut aussi être recyclée.

#### **4.1.2 Contrôle efficaces des procédés**

Des systèmes de contrôle de procédé devraient être mis en place pour garantir la stabilité du procédé et fonctionner à des niveaux de paramètres qui contribueront à la diminution de la formation de PCDD/PCDF, comme par exemple de maintenir la température du four au dessus de 850°C, pour détruire les PCDD/PCDF. Idéalement, les émissions de PCDD/PCDF seraient contrôlées en continu pour assurer la réduction des déchets. La possibilité de faire un échantillonnage des émissions de PCDD/PCDF en continu a été validée pour quelques secteurs d'activités (par exemple l'incinération des déchets), mais la recherche est en cours pour des applications à d'autres sources. En l'absence de contrôle en continu des PCDD/PCDF, d'autres variables comme la température, le temps de résidence, la composition des gaz et le contrôle des clapets de collecte de fumées devront être suivis en continu, et maintenus pour assurer des conditions optimales de réduction des émissions de PCDD/PCDF.

#### **4.2 Mesures secondaires**

Ces mesures sont des techniques de contrôle de la pollution. Ces méthodes n'empêchent pas la génération des contaminants mais servent au moins à contenir, à prévenir et à réduire ces émissions.

##### **4.2.1 Captage des gaz et fumées**

Les émissions dans l'air devraient être contrôlées à toutes les étapes du procédé depuis la manipulation des charges, en passant par la fusion et les points de transfert, afin de limiter les émissions potentielles des produits cités en Annexe C. Des fours étanches sont indispensables pour contenir toute émission fugitive, tout en permettant la récupération de la chaleur et le captage des gaz de procédé pour un recyclage correcte. Une bonne conception des hottes et des canalisations est essentielle pour piéger les fumées. Un confinement des fours ou des réacteurs pourrait être nécessaire. Si l'extraction primaire et le confinement des fumées ne sont pas possibles, le four devrait être suffisamment fermé pour permettre le captage de l'air, son traitement, puis son élimination. La récupération des fumées par des conduits au niveau des toits devrait être évitée en raison de la quantité élevée d'énergie nécessaire. L'emploi de contrôles intelligents des clapets peut améliorer le captage des fumées, tout en réduisant la dimension des ventilateurs et les coûts associés. En scellant les bennes ou conteneurs de chargement, utilisés pour les fours à réverbère, on peut réduire de manière significative les émissions dans l'air, au cours des chargements (European Commission 2001, p.187-188)

#### 4.2.2 Extraction haut rendement des poussières

Le procédé de fusion génère de grandes quantités de particules à haute surface spécifique, sur lesquelles des substances inscrites à l'Annexe C peuvent se former ou être adsorbées. Ces poussières, associées à des composés métalliques, devraient être extraites pour réduire les émissions des substances listées l'Annexe C. Les filtres en tissu représentent la technique la plus efficace, bien que les épurateurs secs ou humides, ainsi que des filtres céramiques, puissent aussi être pris en considération. Les poussières collectées doivent être traitées dans des fours à haute température pour détruire les PCDD/PCDF, et récupérer les métaux contenus.

Les opérations avec des filtres en tissu devront être suivies en continu par divers moyens pour détecter si les sacs se dégradent. D'autres développements technologiques connexes comprennent des méthodes de nettoyage en ligne et des revêtements catalytiques pour détruire les PCDD/PCDF (European Commission 2001, p.139-140)

#### 4.2.3 Post-brûleurs et trempé

Les post-brûleurs (utilisés pour la post-combustion) devraient fonctionner à une température minimale de 950°C pour assurer une combustion totale des composés organiques (Hübner *et al.* 2000). Cette étape doit être suivie d'un rapide refroidissement des gaz à une température inférieure à 250°C. Une injection d'oxygène dans la partie supérieure du four accélèrera la combustion complète (European Commission 2001 p.189). Une information complémentaire relative aux températures optimales est donnée en Section I.

Il a été constaté que les PCDD/PCDF sont formés, sur une base nette, dans une fourchette de température allant de 250°C à 500°C. Ils sont détruits au-dessus de 850°C en présence d'oxygène. Cependant, une synthèse *de novo* reste possible lorsque les gaz sont refroidis dans la « fenêtre de reformation » existant dans les systèmes de réduction de la pollution et dans les zones plus froides des fours, si les précurseurs et les catalyseurs de métaux sont encore présents. Il faut s'assurer du fonctionnement correct du système de refroidissement, afin de réduire le temps au cours duquel les gaz qui s'échappent sont dans la fourchette de température de la synthèse *de novo* (European Commission 2001 p. 133).

#### 4.2.4 Adsorption sur charbon actif

Un traitement par charbon actif devrait être envisagé pour extraire les substances inscrites à l'Annexe C, des gaz produit dans la fonderie. Le charbon actif possède une grande surface spécifique sur laquelle les PCDD/PCDF peuvent se fixer. Les gaz peuvent être traités par charbon actif dans des réacteurs à lit fixe ou mobile, ou par injection de particules de charbon dans le flot de gaz, suivi d'un passage en filtre à poussières, tel que des filtres très efficaces, en tissu.

### 5 Recherche récente

L'oxydation par voie catalytique est une technologie émergente employée dans les incinérateurs de déchets pour réduire les émissions de PCDD/PCDF. Ce procédé devrait être considéré par les fonderies de métaux de base secondaires car il a été démontré qu'il est efficace pour la destruction des PCDD/PCDF dans des incinérateurs de déchets. Toutefois, l'oxydation catalytique peut être sujette à un empoisonnement à partir de traces de métaux ou d'autres contaminants dans les gaz de procédé. Une validation serait nécessaire avant d'employer ce procédé.

Les procédés d'oxydation catalytique transforment les composés organiques en eau, en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), et en acide chlorhydrique à l'aide d'un catalyseur en métal précieux pour augmenter la vitesse de réaction entre 370°C et 450°C. En comparaison, l'incinération a lieu typiquement à 980°C. On a montré que l'oxydation catalytique détruit les PCDD/PCDF avec un temps de résidence plus court et une plus faible consommation d'énergie pour un rendement supérieur à 99%. Il faut extraire les matières particulaires dans les gaz de procédé, avant l'oxydation catalytique, pour assurer une efficacité optimale. Cette méthode est efficace au niveau des contaminants qui se trouvent dans la phase vapeur. L'acide chlorhydrique qui en résulte est traité en passant par un épurateur pendant que l'eau et le CO<sub>2</sub> sont rejetés dans l'air après refroidissement (Parvesse 2001).

Des filtres en tissu pour capter les poussières peuvent aussi être traités pour y déposer une couche catalytique en vue de promouvoir l'oxydation des composés organiques à haute température.

## 6 Résumé des mesures

Les Tableaux 1 et 2 résument les mesures présentées dans les sections précédentes.

**Tableau 1. Mesures pour les procédés recommandés pour les nouvelles fonderies de cuivre secondaire**

Mesure	Description	Considérations	Autres commentaires
Procédés recommandés	Divers procédés variés devraient être considérés pour les nouvelles usines	Les procédés à considérer comprennent : <ul style="list-style-type: none"> <li>Haut fourneau, mini fonderie, four rotatif à soufflage d'oxygène, four à arc électrique immergé étanche, fonderie ISA et convertisseur Pierce Smith</li> <li>Four à réverbère à foyer fixe, four à cuve, et le procédé Contimelt pour traiter le cuivre propre évitant la contamination organique.</li> </ul>	Ces procédés sont les meilleures techniques disponibles en combinaison avec la collecte des gaz et un système de réduction de la pollution. Le four électrique à arc immergé est scellé et peut être plus propre que les autres modèles si le système d'extraction des gaz est bien conçu et dimensionné

**Tableau 2. Résumé des mesures primaires et secondaires pour les fonderies de cuivre secondaire**

Mesures	Description	Considérations	Autres commentaires
<i>Mesures primaires</i>			
Tri préalable des matières chargées	Eviter présence d'huiles, plastiques, matières organiques, composés chlorés dans les matières chargées pour réduire la génération de PCDD/PCDF au cours de combustion incomplète ou de synthèse <i>de novo</i>	Les procédés à considérer comprennent : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Contrôle strict de l'origine des matières</li> <li>• Enlèvement des huiles des matériaux chargés</li> <li>• Broyage et déchiquetage, associés à une bonne extraction des poussières et une bonne réduction de la pollution</li> <li>• Pour les câbles électriques, éliminer le plastique</li> </ul>	Les procédés pour déshuiler et retirer les revêtements devraient être suivis d'une post-combustion pour détruire toutes les matières organiques dans les gaz produits.
Procédé de contrôle efficace	Bonne combustion. Des systèmes de contrôle du procédé devront être utilisés pour maintenir la stabilité du procédé à des niveaux de paramètres qui contribueront à diminuer la génération des produits listés dans l'Annexe C	Les émissions de PCDD/PCDF peuvent être diminuées en contrôlant d'autres variables comme la température, le temps de résidence, la composition des gaz, le contrôle des extracteurs à poussières après avoir établi les meilleures conditions opératoires pour la réduction des PCDD/PCDF	L'échantillonnage en continu des émissions a été prouvé (par ex. incinération des déchets) mais la recherche continue pour des applications à d'autres sources
<i>Mesures secondaires</i>			

Collecte des fumées et gaz	Leur collecte devrait être opérée à tous les stades des procédés de fonderie pour capter les émissions de PCDD/PCDF	Les procédés à envisager : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fours fermés pour contenir les émissions fugitives tout en récupérant la chaleur et captant les gaz produits. Un confinement du four ou des réacteurs peut être nécessaire</li> <li>• Bonne conception des hottes et des canalisations pour piéger les fumées</li> </ul>	La collecte en ligne sur toit est à éviter : consommation importante d'énergie
Elimination haute performances des poussières	Les poussières et composés métalliques devraient être extraits à cause de la haute surface spécifique favorisant l'adsorption des PCDD/PCDF. L'extraction de ces poussières contribuera à la réduction des émissions de PCDD/PCDF.	Les procédés comprennent : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Filtres en tissu (méthode la plus efficace)</li> <li>• Epurateurs secs ou à voie humide, et filtres céramiques</li> </ul>	L'extraction des poussières doit être suivie de post-brûleurs et d'un refroidissement rapide. Les poussières extraites doivent être traitées dans les fours à haute température pour détruire les PCDD/PCDF et récupérer les métaux
Post-brûleurs et trempe	Les post-brûleurs doivent travailler à plus de 950°C pour assurer la combustion complète des composés organiques suivi par un refroidissement rapide des gaz chauds à des températures inférieures à 250°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formation de PCDD/PCDF à 250-500°C et destruction à &gt;850°C avec O<sub>2</sub></li> <li>• Apporter suffisamment d'O<sub>2</sub> dans la zone supérieure du four pour une combustion complète</li> <li>• Conception adaptée des systèmes de refroidissement pour réduire le temps dans la fenêtre de reformation</li> </ul>	Une synthèse <i>de novo</i> est encore possible lorsque les gaz se refroidissent pendant le passage dans la « fenêtre de reformation »
Adsorption sur	Le traitement par charbon	• Traitement avec	Des mélanges de

charbon actif	actif devrait être envisagé car le charbon possède une grande surface spécifique sur laquelle les PCDD/PCDF peut être adsorbés, en provenance des gaz de la fonderie	charbon actif utilisant des réacteurs à fond fixe ou mobile	chaux/charbon peuvent aussi être employés
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Injection de poudre de carbone dans le flot de gaz suivi de son extraction sur filtre à poussière</li> </ul>	
<b>Recherche récente</b>			
Oxydation catalytique	L'oxydation catalytique est une technologie émergente pour des sources de ce secteur (technologie validée pour les incinérateurs) qui devrait être envisagée en raison de sa haute efficacité et de sa faible consommation d'énergie. L'oxydation catalytique transforme les composés organiques en eau, en CO <sub>2</sub> et en acide chlorhydrique en utilisant un catalyseur en métal précieux	<p>Les considérations incluent :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Efficacité du procédé pour la phase vapeur des contaminants</li> <li>• Traitement de l'acide chlorhydrique en employant des épurateurs tandis que l'eau et le CO<sub>2</sub> sont rejetés dans l'air après refroidissement</li> <li>• Complexité, sensibilité aux conditions des gaz de procédé, coût élevé</li> </ul>	<p>On a démontré que l'oxydation catalytique détruit les PCDD/PCDF avec un temps de résidence plus court, moins d'énergie et une efficacité &gt;99%</p> <p>Les particules devraient être extraites des gaz, avant l'oxydation catalytique, pour une efficacité optimale</p>

## 7 Niveaux de performance associée aux meilleures techniques disponibles et aux meilleures pratiques environnementales

Les niveaux de performance associés aux meilleures techniques disponibles et aux meilleures pratiques environnementales pour les émissions dans l'air des PCDD/PCDF en provenance des fonderies de cuivre secondaire sont < 0,5ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> (à des concentrations d'oxygène opérationnelles).

## Références

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1995. *Secondary Copper Smelting, Refining and Alloying*. Background Report AP-42, Section 12.9.  
[www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s09.pdf](http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s09.pdf).

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain.  
Eippcb.jrc.es

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtsher K and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna.  
[www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm](http://www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm).

Parvesse T. 2001. "Controlling Emissions from Halogenated Solvents". *Chemical Processing* 64(4):48-51

## Autres sources

Gunson A.J and Jian Y. 2001. *Artisanal Mining in the people's Republic of China*. Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD), International Institute for Environment and Development (IED), September 2001.

UNEP (United Nations Environment Programme), UNEP News Centre  
[www.unep.org/Documents Multilingual/](http://www.unep.org/Documents Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&I=en) Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&I=en, as read on 20 January 2006.

Xinbin F., Guangle Q., Guanghui L., Ping L. and Shaofeng W. 2005. "Mercury Emissions from Artisanal Zinc and Mercury Smelting in Guizhou, PR China." *Goldschmidt Conference Abstracts 2005: The Geochemistry of Mercury* p.A705.

Xinbin F., Xianwu B., Guangle Q., Guanghui L. and Shunlin T. *Mercury Pollution in Guizhou, China: A Status Report*. pbceastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005/abstract2005fengxinbin.htm, as read on 29 December 2005.

## (ii) Usines de frittage dans l'industrie du fer et de l'acier

### Résumé

Les usines de frittage dans l'industrie du fer et de l'acier représentent une étape de prétraitement dans la production du fer, au cours de laquelle de fines particules de minerai de fer et dans quelques usines, des déchets d'oxyde de fer secondaire (poussières recueillies, résidus de broyage), sont agglomérées par combustion. Le frittage comprend la chauffe des fines particules du minerai de fer avec un fondant et du charbon fin ou du coke, afin de réaliser une masse semi fondue qui se solidifie en pièces frittées poreuses, avec des dimensions et caractéristiques nécessaires au chargement du haut fourneau.

Les produits listés en Annexe C semblent se former au cours du procédé, principalement via la synthèse *de novo*. C'est le PCDF qui domine généralement dans les gaz émis par de telles usines. Le mécanisme de formation des PCDD/PCDF semble commencer dans les zones supérieures des bancs de frittage peu de temps après l'allumage; les dioxines, les furanes et les autres composés se condensent alors sur la charge plus froide, en-dessous, lorsque le produit à fritter avance sur le convoyeur, dans le four à passage, vers le point de brûlage.

Les mesures primaires identifiées pour prévenir ou diminuer la formation de PCDD/PCDF au cours du frittage du fer comprennent : un cycle de production stable et cohérent, une gestion en continu des paramètres, la re-circulation des gaz de procédé, la diminution des matières de charge polluées avec des polluants organiques ou d'autres contaminants qui mènent à la formation de tels polluants, et la préparation des matières à charger.

Les mesures secondaires identifiées pour contrôler ou réduire les émissions de PCDD/PCDF dans les procédés de frittage du fer comprennent l'adsorption/l'absorption (par ex. injection de charbon actif), la suppression de la formation en ajoutant de l'urée, et un dépoussiérage haute efficacité de même qu'un lavage poussé des gaz par voie humide, combiné à un traitement efficace des eaux des laveurs et à la mise en décharge des boues d'épuration dans des décharges sécurisées.

Les niveaux de performance pour les émissions des PCDD/PCDF dans l'air associés aux meilleures techniques disponibles et aux meilleures pratiques environnementales pour une usine de frittage sont  $<0,2\text{ng I-TEQ/Nm}^3$  (à des concentrations d'oxygène opérationnelles).

### 1. Description de procédé



Les usines de frittage du fer servent à la production du fer et d'acier, souvent dans des aciéries intégrées. Le procédé de frittage est une étape de prétraitement dans la production du fer au cours de laquelle de fines particules de minerai de fer (et dans quelques usines, des déchets d'oxyde de fer secondaire poussières recueillies, chutes de broyage) sont agglomérées par combustion. Les matières chargées pour le frittage, et leur dosage, de même que les quantités utilisées en haut fourneau, sont variables ; typiquement, une plus grande partie de la charge sera du matériau fritté dans un four en Europe comparée aux pratiques de l'Amérique du Nord. L'agglomération des fines particules est nécessaire pour permettre le passage des gaz chauds pendant l'opération dans le haut fourneau (UNEP 2003, p.60).

Le frittage comprend le chauffage du minerai de fer et des particules fines, avec un fondant et des fines de coke ou charbon, pour produire une masse à moitié fondue qui se solidifie en pièces frittées poreuses, ayant les dimensions et les caractéristiques nécessaires pour alimenter le haut-fourneau. La charge humide est déposée en couche, sur un banc avançant en continu. La surface est allumée par des brûleurs au gaz, et de l'air est insufflé dans la base en mouvement, favorisant la combustion. La vitesse du convoyeur, et le débit de gaz, sont contrôlés afin d'assurer que le point d'allumage (c'est-à-dire le point où la couche de combustible en feu atteint la base de la couche de matière) a lieu juste avant que la matière frittée ne sorte. La matière frittée solidifiée est alors cassée dans un broyeur et refroidie à l'air. Les morceaux en dehors des normes sont séparés par tamisage ; les gros morceaux sont broyés à nouveau, ceux trop fins sont remis dans le cycle de production pour recyclage. Les usines de frittage qui sont intégrées aux aciéries, recyclent les fines de minerai de fer venant des opérations de stockage et de manutention, et aussi celles qui sont des déchets d'oxydes de fer produits par divers systèmes de contrôle de la pollution. Le minerai de fer peut aussi être employé sur le site même des usines de frittage. (Environment Canada, 2001 p.18).

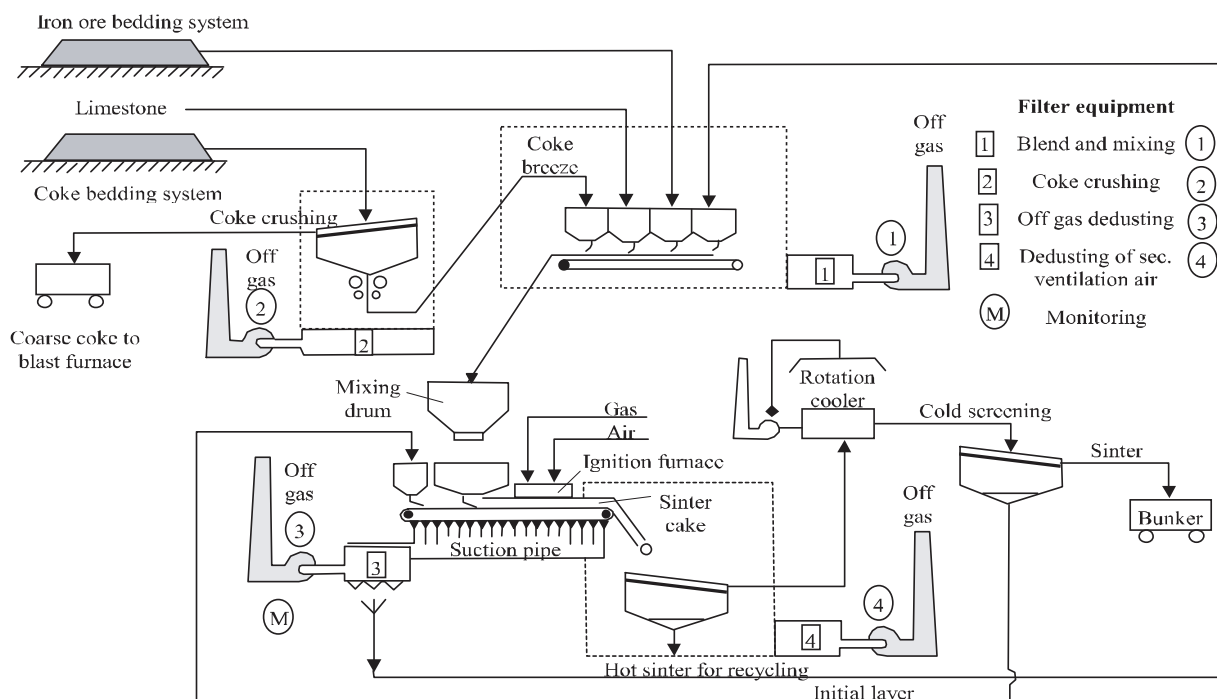
Un haut fourneau est un four vertical équipé de tuyères capables de souffler l'air chaud ou froid à l'intérieur du four, pour faire fondre son contenu. La charge à fritter est déposée par le haut du four, en couches alternées avec du coke.

La souplesse du procédé de frittage permet la transformation de divers matériaux, y compris des fines de minerais de fer, des poussières recueillies, des minerais concentrés et d'autres matières ferreuses de petite taille (par ex. des résidus de broyage), en un genre de mâchefer aggloméré (Lankford *et al.* 1985, p.305-306). Les types et les volumes de matières qui sont ainsi recyclées peuvent être très différents ; ceci peut être un facteur déterminant dans la formation et le rejet de produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm.

Les gaz de procédé sont généralement traités avec des électrofiltres pour retirer les poussières ; plus récemment, les filtres en tissu et (moins souvent) des épurateurs humides ont été employés. Tous ces derniers peuvent être précédés d'un cyclone ou d'un autre dispositif à inertie servant à réduire la charge allant vers le dernier appareil d'extraction.

La Figure 1 schématise une usine de frittage de fer.

### **Figure 1. Diagramme de procédé d'une usine de frittage**



iron-ore bedding system	système de mise en lit du minerai de fer
limestone	calcaire
coke bedding system	système de mise en lit du coke
coke crushing	concassage du coke
coarse coke to blast furnace	coke grossier vers haut fourneau
off gas	gaz de procédé
mixing drum	tambour de mélange
sorter	classeur
off gas dedusting	dépoussiérage des gaz de procédé
ignition furnace	four d'allumage
dedusting of secondary ventilation air	dépoussiérage du gaz secondaire de ventilation
monitoring	suivi
coke screening	criblage du coke
hot sinter for recycling	matière frittée pour recyclage
burner	brûleur

Source : United Kingdom Environment Agency, 2001

## 2. Sources des produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm

En ce qui concerne les émissions des produits inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm, le frittage du fer a été identifié comme une source de dibenzo-*p*-dioxines

polychlorés (PCDD) et de dibenzofuranes polychlorés (PCDF). La formation et le rejet d'hexachlorobenzène (HCB) et de polychlorobiphényles (PCB) doivent encore être évalués.

## **2.1 Rejets dans l'air**

### **2.1.1 Information générale sur les émissions provenant des usines de frittage du fer**

L'information suivante est extraite d'Environment Canada 2001, p.23-25

« Les émissions venant du procédé de frittage surviennent essentiellement lors des opérations de manutention des matières, qui mènent à des poussières dans les gaz, et aussi de la réaction de combustion sur la bande. Les gaz de combustion en provenance de cette bande contiennent des poussières entraînées directement depuis le four avec des produits de combustion tels que CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, et des particules fines. Les concentrations de ces substances varient selon la qualité du combustible et des matières premières employées, de même que des conditions de combustion. Les émissions atmosphériques comprennent aussi des composés organiques volatiles (COV) formés à partir de matière volatile dans la cendre de coke, et de chutes huileuses de broyage, etc. ainsi que des dioxines et furanes, formés à partir de matières organiques, et dans certaines conditions opératoires. Les métaux sont volatilisés à partir des matières premières utilisées, et des vapeurs acides se forment à partir d'halogénures contenus dans ces matières.

Les gaz de combustion sont le plus souvent nettoyés dans des électrofiltres (ESP), ce qui réduit fortement les émissions de poussières mais n'a qu'un effet minimal sur les émissions gazeuses. Les épurateurs à voie humide, utilisés parfois dans les usines de frittage, peuvent avoir une efficacité moindre pour la collecte des particules que les ESP, mais ont une plus grande efficacité pour les émissions gazeuses. Des quantités significatives d'huile dans les charges peuvent créer des conditions explosives dans ces ESP. Les émissions de produits frittés venant du broyage et du tamisage sont en général contrôlées par les ESP ou par les filtres en tissu. Les traitements des eaux usées, comprenant aussi des écoulements venant des zones de stockage, sont effectués dans une usine de traitement des eaux, qui peut aussi traiter des eaux venant des hauts fourneaux.

Les déchets solides comprennent des boues et des matières réfractaires générées par les systèmes de contrôle des émissions, dans les cas où ces systèmes travaillent par voie humide. Les produits frittés, en dessous de la taille désirée, sont recyclés dans la ligne de production. »

### **2.1.2 Emissions de PCDD et de PCDF**

Les processus menant à la formation des PCDD/PCDF sont complexes. Les PCDD/PCDF semblent se former lors du frittage du fer par une synthèse *de novo*. Ce sont les PCDF qui dominent généralement dans les gaz produits par les usines de frittage. (William Lemmon and Associates Ltd.2004, p.20-21).

Le mécanisme de formation des PCDD/PCDF semble débiter dans les zones supérieures du lit de frittage peu de temps après l'allumage, à l'endroit où les dioxines/furanes et autres composés se condensent sur la partie froide, au fur et à mesure que le produit à fritter avance jusqu'au point où il est brûlé complètement. Le procédé de volatilisation et de condensation continue jusqu'à ce que la température de la charge, qui se trouve en dessous, augmente suffisamment pour empêcher une condensation, et les PCDD/PCDF sont évacués avec le courant de gaz. Ceci semble augmenter rapidement et arrive à un maximum juste avant la combustion complète, puis diminue rapidement jusqu'à un minimum. On peut faire un bon rapprochement entre le rapport des niveaux des dioxines et furanes par rapport aux courbes de température tout au long du cycle de production, et ce dans plusieurs études.

Il a été démontré que la quantité de PCDD et de PCDF formée augmente en fonction de l'augmentation de la teneur en carbone et en chlore. Ces derniers sont présents dans certaines charges à fritter qui sont typiquement traitées dans des usines de frittage.

### **2.1.3 Résultats de recherche pertinente**

Il semble que la composition du mélange de la charge a une influence sur la formation des PCDD/PCDF, c'est-à-dire qu'une teneur plus élevée en chlore peut augmenter la formation de PCDD/PCDF et que la forme de la source du carbone semble être plus significative que la quantité de ce même carbone. La substitution du coke comme combustible par de l'antracite semble réduire la concentration des PCDD/PCDF.

Il a aussi été noté que le type de combustible solide (autre source potentielle de carbone) a un impact sur les émissions de furanes. En utilisant du charbon, du graphite ou du coke activé lors d'un programme dans un laboratoire Japonais, on a réduit les émissions de dibenzofuranes pentachlorés de 90%.

Les paramètres opératoires du procédé de frittage semblent avoir un impact sur la formation des PCDD/PCDF (William Lemmon and Associates Ltd.2004).

## **2.2 Rejets vers d'autres milieux**

Il n'a pas été trouvé d'information sur les rejets de produits chimiques inscrits à l'Annexe C venant d'opérations de frittage du fer vers d'autres milieux tels que les eaux usées ou les poussières recueillies.

## **3. Alternatives**

Conformément à la Convention de Stockholm, lorsque l'on étudie des propositions pour la construction d'une nouvelle usine de frittage de fer, l'attention devrait être centrée sur les procédés, techniques ou pratiques alternatifs qui ont une utilité similaire mais qui évitent la formation et le rejet des substances listées à l'Annexe C. Concernant le frittage du fer, une attention particulière devrait être accordée aux avantages que présente le frittage des déchets de fer recyclés, et à la nécessité d'utiliser des procédés de frittage traditionnels pour le fer et l'acier, employant du coke et des hauts fourneaux, de même qu'aux différentes étapes de

production actuelle de l'acier et de mélanges de produits. Pour tout procédé alternatif, les avantages et inconvénients relatifs à l'environnement devraient être aussi étudiés de près. Une étude détaillée des alternatives de procédés pour la production du fer est fournie par Lockheed Martin Energy Systems, 2000 et par Augerman, 2004.

Les procédés alternatifs du frittage du fer comprennent :

### **3.1 Réduction directe**

Cette technique, aussi appelée réduction directe du fer ou agglomération à chaud du fer, traite le minerai de fer pour produire directement un fer réduit qui peut être utilisé comme charge dans les fours à arc électrique, pour la production d'acier, dans les hauts fourneaux pour le fer, ou encore dans les fours d'aciéries à oxygène. Le gaz naturel est reformé pour donner de l'hydrogène et du dioxyde de carbone, lorsque l'hydrogène est le réducteur utilisé pour produire le fer réduit directement. La disponibilité et le coût du gaz naturel auront un impact sur le choix de cette technique.

Il existe deux nouveaux procédés de réduction des fines de minerai de fer, Circored® et Circofer®. Ces deux procédés emploient une configuration à deux étapes, qui combinent un lit à circulation fluidisée avec un lit fluidisé à ébullition. Le Circored utilise l'hydrogène comme réducteur. L'usine de Circored est la première du genre ; elle a été construite à Trinidad pour une capacité de 500'000 tonnes par an de fer aggloméré à chaud, et a été mise en service en 1999. Dans le procédé Circofer, le charbon est utilisé comme réducteur. Dans quelques systèmes de réduction directe (par exemple Fastmet®), différentes sources de carbone peuvent être utilisées comme réducteur. Des exemples de source de carbone utilisables comprennent le charbon, des fines de coke et des déchets d'aciérie contenant du carbone (poussières de haut fourneau, boues, poussières de four à oxygène, chutes de broyage, poussières de four à arc électrique, poussière de frittage). Ces procédés convertissent la charge de grenaille d'oxyde de fer, de fractions fines d'oxydes, ou de déchets d'acier, en fer métallique et produisent un fer réduit directement, utilisable dans les hauts fourneaux.

Une technologie innovatrice de fusion directe à l'air, appelée procédé « HIs melt iron-making » a été développée récemment. Ce procédé a lieu sous pression dans une cuve verticale de fusion, revêtue de réfractaires et disposant d'un refroidissement à l'eau dans sa partie supérieure. Le plus grand avantage de ce procédé pour les producteurs de fer est qu'il produit du métal chaud, sans avoir recours à des fours à coke ou d'usines de frittage.

D'autres technologies brevetées comme le Tecnored® sont décrites par Lockheed Martin Energy Systems, 2000.

### **3.2 Fusion directe**

La fusion directe remplace la combinaison traditionnelle de l'usine de frittage, du four à coke et du haut fourneau, pour produire du fer fondu. Un certain nombre de procédés de fusion directe sont à l'étude et sont à différents stades de développement et de commercialisation.

## **4. Mesures primaires et secondaires**

---

Les mesures primaires et secondaires pour réduire les émissions de PCDD/PCDF produites par des procédés de frittage du fer sont exposées ci-dessous. La plupart de cette information est extraite de William Lemmon and Associates Ltd. 2004.

L'ampleur des réductions d'émissions possible grâce à l'utilisation de mesures primaires seules n'est pas complètement comprise et peut bien dépendre fortement de chaque usine.

Un bilan des expériences sur le nettoyage des gaz venant des usines de frittage, dans des industries européennes, est présenté par Nordic Council *et al.* June 2006. Un bilan d'expériences des usines nordiques est inclus dans une revue générale des meilleures techniques disponibles, publié par Norden 2006.

#### **4.1 Mesures primaires**

Les mesures primaires sont comprises comme étant des mesures de contrôle de la pollution qui évitent ou diminuent la formation et le rejet des produits listés en Annexe C. Celles-ci s'appellent parfois des mesures d'optimisation ou d'intégration des procédés. La définition de la prévention de la pollution est : « L'utilisation de procédés, de pratiques, de matériaux, de produits ou d'énergie qui évitent ou diminuent la création de polluants et de déchets, et qui réduisent globalement les risques pour la santé de l'homme ou de l'environnement » (cf. Section III B des présentes directives).

Des mesures primaires ont été identifiées qui pourraient aider à la prévention et à la minimisation de la formation et du rejet des produits chimiques inscrits à l'Annexe C. Les réductions d'émissions spécifiques à des usines, associées à l'exécution des seules mesures primaires suivantes, ne sont pas connues et gagneraient à être évaluées. Il est recommandé que les mesures suivantes soient mises en œuvre en même temps que des mesures secondaires pour assurer la plus grande minimisation et réduction possible des émissions. Les mesures primaires identifiées sont les suivantes :

##### **4.1.1 Opération stable et cohérente du banc de frittage**

Des recherches ont montré que les PCDD/PCDF se forment dans le lit même du frittage, probablement juste au-dessus de la zone avec flammes lorsque les gaz chauds passent au travers du lit. Il a été démontré que des à-coups dans la qualité de la flamme (c'est-à-dire des conditions instables) mènent à une augmentation des émissions des PCDD/PCDF.

Les lignes de frittage devraient être organisées pour maintenir des conditions de procédé stables et cohérentes (c'est-à-dire opérations stabilisées, diminution des à-coups dans le procédé) afin de diminuer la formation et le rejet des PCDD, PCDF et autres polluants. Les conditions de gestion opérationnelle comprennent : la vitesse de la bande, la composition du lit (charges contrôlées, diminution des apports de chlore), la profondeur du lit, l'emploi d'additifs (par exemple, l'addition de chaux éteinte peut aider à réduire la formation de PCDD/PCDF), diminution des copeaux contenant de l'huile, une diminution des entrées d'air le long de la bande de frittage, la qualité des canalisations et des systèmes de traitement des gaz produits, et réduction du nombre d'arrêts de la bande de frittage. Cette approche aura

également un impact sur le rendement (c'est-à-dire : productivité, qualité des frittés, efficacité énergétique) (European Commission 2001, p.47 ; IPPC 2001, p.39).

#### **4.1.2 Suivi des paramètres en continu**

Un système de suivi des paramètres en continu devrait être utilisé pour assurer une qualité de fonctionnement optimale de la bande de frittage et des systèmes de conditionnement des gaz produits. Divers paramètres sont mesurés, au cours des essais sur les émissions visant à déterminer la relation entre la valeur des paramètres, et le volume des émissions. Les paramètres identifiés seront alors gérés en continu et comparés aux valeurs optimales des paramètres. Les variations de ces valeurs peuvent être asservies à un système d'alarme ; des actions correctives peuvent alors être lancées pour maintenir un cycle opératoire optimisé et un bon contrôle des émissions.

Les paramètres opérationnels à contrôler peuvent concerner les valeurs fixées pour les clapets des gaz, la perte de pression, le débit de l'eau de lavage des gaz, l'opacité moyenne et la vitesse de la bande.

Les opérateurs dans les usines de frittage devraient mettre en place un plan de gestion spécifique au site, pour les systèmes de suivi en continu des paramètres qui contrôlent l'installation, la performance, l'opération et l'entretien, l'assurance qualité et l'enregistrement des données, et les procédures pour présenter les résultats. Les opérateurs devraient conserver des registres indiquant la conformité de l'opération avec les exigences de gestion identifiées, ainsi que le plan d'opération et d'entretien (EPA 2003).

#### **4.1.3 Recirculation des gaz de procédé**

Il a été démontré que le recyclage des gaz émis par le frittage permettait de diminuer les émissions polluantes, et réduisait le volume des gaz produits nécessitant un traitement en fin de cycle. La recirculation d'une partie de ces gaz tout au long de la bande, ou une recirculation par section des gaz produits, peut diminuer la formation et le rejet des polluants. Pour de plus amples informations, voir ECSC 2003 et European Commission 2000, p.56-62.

Le recyclage des gaz produits par le frittage du fer peut réduire les émissions de PCDD/PCDF, de NO<sub>x</sub> et de SO<sub>2</sub>. Toutefois cette option peut aussi mener à une baisse de la production, peut affecter la qualité du frittage et peut mener à une augmentation de l'exposition aux poussières sur les lieux de travail et des besoins en entretien. De telles mesures demandent à être mises en œuvre avec soin, prenant en compte la possibilité qu'elles aient d'autres conséquences sur la marche globale de l'usine.

#### **4.1.4 Sélection des matières chargées**

Les substances non désirables devraient être réduites dans les charges envoyées à la bande de frittage. Ces substances indésirables comprennent les polluants persistants organiques et d'autres substances associées à la formation des PCDD/PCDF, HCB et PCB (par exemple, chlore/chlorures, carbone, précurseurs et huiles). Un mauvais contrôle des matières rentrantes peut aussi affecter le rendement du haut fourneau.

Une inspection des matières à l'arrivée devrait être faite pour déterminer leur composition, leur structure et la concentration des substances associées aux polluants organiques persistants, et à leur formation. Les options pour éliminer ou réduire les substances indésirables des matières chargées devraient être identifiées. Par exemple :

- Extraction des contaminants dans les charges (par ex. : retirer l'huile des déchets d'usinage) ;
- Substitution de matières (par ex. : remplacement de la braise de coke par de l'antracite) ;
- Éviter l'emploi de matières contaminées (par ex. : éviter de traiter les poussières de frittage venant des électrofiltres, qu'on sait peuvent augmenter la formation et le rejet de PCDD et de PCDF) (Kasai *et al.* 2001) ;
- Spécifications des limites de concentration autorisées en substances indésirables (par exemple, la teneur en huile des matériaux chargés devrait être limitée à moins de 0,02%) (EPA 2003).

Des procédures documentées devraient être développées et mises en application pour mener à bien ces options.

#### **4.1.5 Préparation des matières à charger**

Les matières très fines (par ex. des poussières recueillies) devraient être agglomérées de manière adéquate avant qu'elles ne soient lancées en production ; toutes ces matières devraient être parfaitement mélangées. Ces mesures réduiront la formation et l'entraînement des polluants dans les gaz de procédé et diminueront également les émissions fugitives.

#### **4.1.6 Injection d'urée**

Des tests d'injection d'urée ont été réalisés dans une usine de frittage du fer en Angleterre pour supprimer la formation de dioxines et de furanes. Des quantités contrôlées de granules d'urée ont été ajoutées dans des lignes de frittage. On pense que cette technique peut prévenir ou réduire à la fois les émissions de PCDD/PCDF et celles de dioxyde de soufre. Les essais réalisés ont montré que la formation des PCDD/PCDF a été réduite d'environ 50%. On estime qu'une réduction de 50% de PCDD/PCDF équivaudrait à une concentration d'émission de 0,5ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. Les coûts liés à l'investissement sont évalués à 0,5-1 million de livres sterling (UK) par usine (soit approximativement 0,9 – 1,8 millions de USD) (Entec UK Ltd 2003, p.D10-D20).

Un certain nombre d'usines de frittage en Europe ont testé l'addition d'urée et il en ressort que les émissions de PCDD/PCDF pourraient être réduites de 50% par l'addition de petites quantités d'urée dans le mélange pour frittage (Hartig, Steden and Lin, 2005). Cependant, il a été aussi trouvé qu'il y avait des émissions additionnelles de poussières, de NO<sub>x</sub> et de NH<sub>3</sub> dans les gaz de procédés nettoyés (sans doute en utilisant des systèmes existants de prévention et de contrôle de la pollution de l'air). Aussi, tandis que des réductions



significatives de SO<sub>2</sub> ont été notées dans quelques usines, d'autres ont indiqué que des composés d'ammoniac pouvaient affecter les mesures de SO<sub>2</sub>, en utilisant des méthodes de mesure conventionnelles. Cependant, il n'a pas été indiqué si ces essais visaient à optimiser et à modifier des systèmes de prévention et de contrôle de la pollution de l'air pour les divers polluants. A la date de décembre 2005, il a été constaté qu'aucun membre de l'association industrielle européenne n'utilisait de l'urée dans leurs productions.

Dans la seule usine de frittage au Canada, opérée par Stelci Inc. à Hamilton, Ontario, des essais ont été menés en utilisant un nouveau procédé similaire, afin de réduire les émissions de dioxine. Stelco a trouvé qu'en fermant le four pour réduire l'oxygène, et en ajoutant une petite quantité d'urée, on pouvait modifier avec la réaction chimique qui produit des dioxines, donc réduction des émissions. Cette nouvelle configuration de procédé, combinée à des systèmes de lavage de l'air, a rejeté 177pg/m<sup>3</sup> de dioxines au cours d'un test. Ce résultat surpasse largement la limite standard au Canada pour 2005 qui est de 500pg/Rm<sup>3</sup>, et est en dessous de la limite de 200pg/Rm<sup>3</sup> fixée pour 2010. Cela représente aussi une réduction de 93% par rapport à 1998 où les mesures étaient de 2700pg/Rm<sup>3</sup>. Cette amélioration n'est évidemment pas due à une extraction des dioxines pendant le lavage des gaz, mais est supposée être le résultat d'une « prévention réelle de la pollution », puisque le chlore est nécessaire à la production de dioxines, et l'urée dégage de l'ammoniac, lequel capte les chlorures dans les poussières, réduisant ainsi sa disponibilité pour la production de dioxines. (*Hamilton Spectator* 1 March 2006).

## 4.2 Mesures secondaires

Les mesures secondaires sont considérées comme des techniques et des technologies de contrôle de pollution, quelques fois décrites comme des traitements de fin de procédé (*end of pipe* en anglais).

Les mesures primaires décrites ci-dessus devraient être appliquées en même temps que des mesures secondaires afin d'assurer la plus grande diminution et réduction des émissions. Les mesures qui ont été effectivement validées pour minimiser et réduire les émissions de PCDD/PCDF comprennent :

### 4.2.1 Techniques d'extraction

#### 4.2.1.1 Adsorption/absorption et dépolluierage à haute efficacité

Cette technique implique l'adsorption des PCDD/PCDF sur des matières comme le charbon actif, associé à un contrôle poussé des particules fines (dépolluierage).

Pour la technologie au charbon actif régénéré, on utilise un électrofiltre pour réduire la concentration de poussière dans les gaz de procédé avant qu'ils ne pénètrent dans l'unité de charbon actif (William Lemmon and Associates Ltd. 2004). Ces gaz passent dans un lit de granules carbonisées en léger mouvement, qui agit comme un milieu de filtrage/adsorption. Ces granules sont alors retirées et transférées dans un régénérateur chauffé à haute température. Les PCDD/PCDF adsorbés sur ces granules sont alors décomposés et détruits dans l'atmosphère inerte du régénérateur. Cette technique permet une réduction des émissions de 0,1 à < 0,3 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>.

Une autre technique de sorption consiste à injecter du lignite ou du charbon actif, en utilisant un filtre en tissu. Les PCDD/PCDF s'adsorbent sur la matière injectée, puis cette matière est récupérée dans le filtre en tissu. Associé à un bon cycle opératoire des bancs de frittage, cette technique est associée à des émissions de PCDDPCDF dans la fourchette de 0,1 à 0,5 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> (IPPC 2001-p.135).

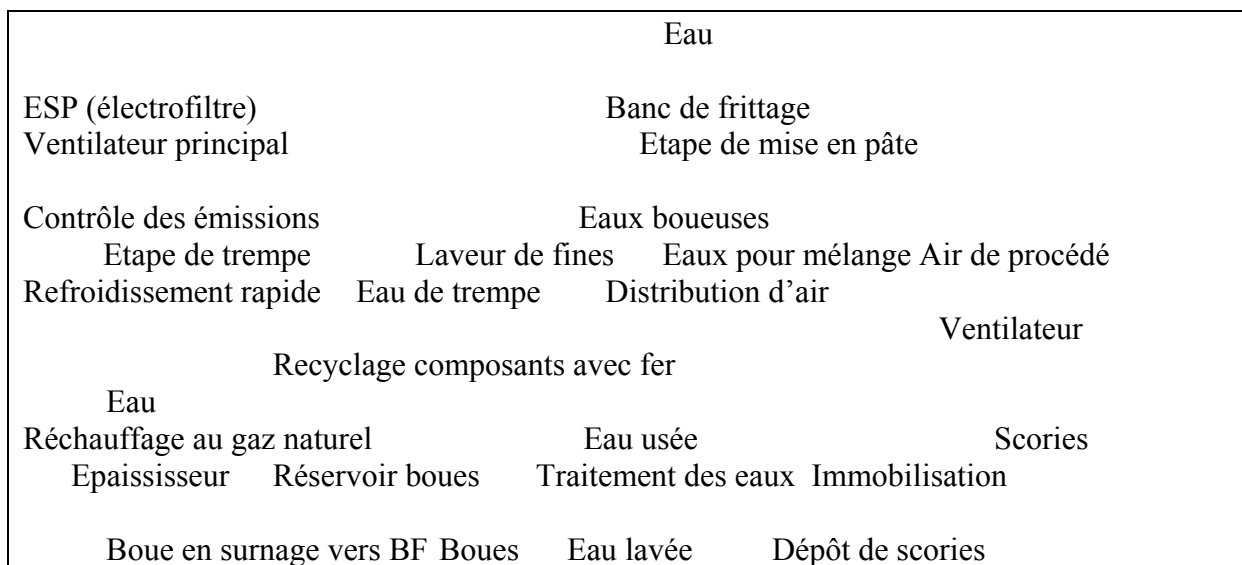
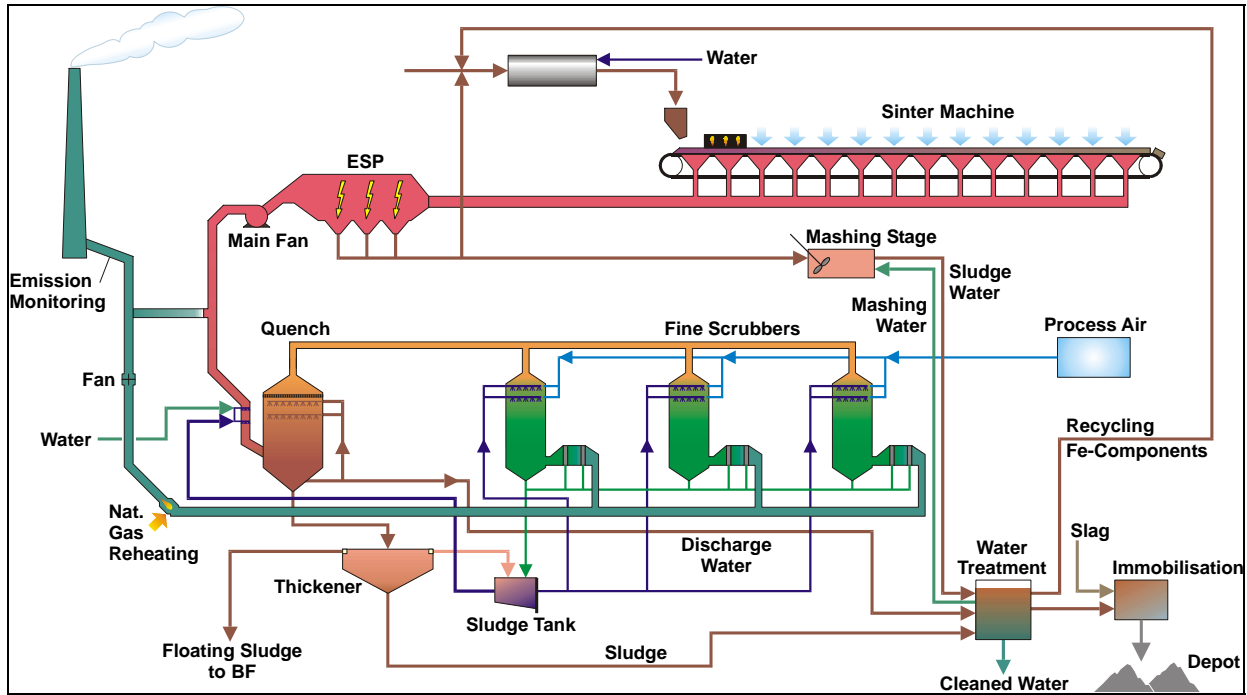
En principe, il serait possible d'injecter du carbone dans le flot des gaz, en amont des collecteurs de poussière existants, tels que des électrofiltres et filtres en tissu, comme il en existe dans certains incinérateurs pour contrôler les émissions de polluants organiques persistants. Il y a eu quelques succès en Belgique avec cette technique dans des usines de frittage de fer. Les coûts d'investissement pour ajouter du carbone aux équipements existants seraient bien moindres que ceux associés à l'addition d'un système régénérateur de charbon actif.

#### **4.2.1.2 Système d'épuration des fines par voie humide**

Le système d'épuration Airfine développé par Voest Alpine Industries (Autriche) et décrit à la Figure 2 a démontré qu'on pouvait effectivement réduire les émissions de 0,2 à 0,4 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. Ce système est fondé sur un contre-courant d'eau tombant sur les gaz de procédé qui montent, extrayant ainsi les grosses particules et les composants gazeux (par ex. le dioxyde de soufre, SO<sub>2</sub>), et fournissant une trempe rapide pour les gaz. (Un électrofiltre peut aussi être utilisé en amont pour effectuer un dépoussiérage préalable). De la soude caustique peut être ajoutée pour améliorer l'absorption du SO<sub>2</sub>. Vient ensuite un épurateur pour particules fines – le cœur du système -- fonctionnant avec un jet de gouttelettes d'eau à haute pression qui extrait les impuretés du gaz. Des tuyères à double flux éjectent de l'eau et de l'air (créant une très fine vaporisation de l'eau) pour extraire les fines particules, les PCDD et les PCDF (W.Lemmon and Associates Ltd 2004, p.29-30 ; European Commission 2000, p.72-74).

Cette technique devrait être combinée avec des traitements efficaces des eaux usées venant des laveurs, et les boues devront être envoyées en décharge sécurisée (European Commission 2000). L'application de cette technique devrait être considérée avec beaucoup de soin quant à son application pour chaque site.

#### **Fig.2 Diagramme de procédé d'une usine de frittage utilisant des épurateurs à voie humide**



Source : Hofstadler *et al.* 2003

#### 4.2.2. Mesures générales

Les mesures suivantes peuvent contribuer à la diminution des émissions polluantes, mais devraient être associées à d'autres mesures (c'est-à-dire adsorption/absorption, recirculation des gaz de procédé) pour un contrôle efficace de la formation et des rejets de PCDD/PCDF.

##### 4.2.2.1 Dépoussiérage des gaz émis lors du frittage

Il a été suggéré qu'un dépoussiérage efficace pouvait aider à réduire les émissions de PCDD/PCDF. Les fines particules des gaz émis par le frittage ont une surface spécifique très grande pour l'adsorption et la condensation des gaz polluants, y compris les PCDD et les PCDF (Hofstadler *et al.* 2003). La meilleure technique disponible pour enlever les poussières fines est l'emploi de filtres en tissu. L'emploi de tels filtres en tissu est associé à des concentrations de poussières de < 10 à < 30 ng/m<sup>3</sup> (UNECE 1998 ; IPPC 2001, p.131).

D'autres options de contrôles des poussières très fines souvent utilisées sont les électrofiltres et occasionnellement des épurateurs par voie humide, bien que leur efficacité ne soit pas au niveau des filtres en tissu. Une bonne performance des électrofiltres et des laveurs de gaz à voie humide à haute efficacité, est associée à des concentrations de poussières fines de < 30 à 50 ng/m<sup>3</sup> (IPPC 2001 ; William Lemmon and Associates Ltd 2004 p. 26 ; UNECE 1998).

Des contrôles d'émission bien dimensionnés devraient être mis en place pour l'extraction des poussières et les émissions de particules.

Les filtres en tissu peuvent également être installés en aval des électrofiltres permettant la collecte et la séparation des poussières ainsi captées.

#### **4.2.2.2 Hottes pour le banc de frittage**

On peut couvrir le banc de frittage par des hottes et ainsi réduire les émissions fugitives du procédé ; cela permet aussi l'emploi d'autres techniques comme la recirculation des gaz émis.

## **5. Recherche récente**

La réduction catalytique sélective a été utilisée pour contrôler les émissions de NO<sub>x</sub> dans de nombreux procédés, y compris dans des usines de frittage de fer. On a prouvé que des technologies de réduction catalytique sélective (c'est-à-dire en augmentant les surfaces de réaction) et des procédés catalytiques sélectionnés, décomposent les PCDD/PCDF contenus dans les gaz, très probablement à cause des réactions d'oxydation catalytique. Ceci peut être considéré comme une technique émergente à potentiel, capable de réduire les émissions de polluants organiques en provenance des usines de frittage et d'autres applications.

Une étude relative aux émissions de cheminée dans quatre usines de frittage a mis en évidence des concentrations plus faibles en PCDD/PCDF (0,995 – 2,06 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>) dans les gaz de cheminée d'usines de frittage équipées de réduction catalytique sélective, par rapport à une usine non équipée (3,10ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>), ainsi que le fait que le degré de chloration des PCDD/PCDF était inférieur pour les usines équipées de réduction catalytique sélective. La conclusion en a été que cette réduction catalytique sélective décomposait effectivement les PCDD/PCDF, mais ne représenterait pas, seule, une technologie de destruction suffisante pour atteindre des limites d'émissions rigoureuses. Des techniques que l'on pourrait rajoutées à des usines existantes (par ex. injection de charbon actif) seront peut-être nécessaires (Wang *et al.* 2003, p. 1123-1129).

L'oxydation catalytique peut être sujette, selon le choix du catalyseur, à un empoisonnement dû à des traces de métaux et d'autres contaminants contenus dans les gaz de procédé. Il faudrait effectuer une validation avant d'employer ce procédé. D'autres études relatives à la réduction catalytique sélective et d'autres techniques d'oxydation catalytiques dans des applications de frittage du fer seraient nécessaires pour déterminer leur valeur et leur efficacité à détruire et à réduire les rejets de PCDD/PCDF à partir de cette source.

## 6. Résumé des mesures

Les Tableaux 1 et 2 résument les mesures présentées dans les sections précédentes.

**Tableau 1. Alternatives et exigences pour les nouvelles usines de frittage de fer**

Mesures	Description	Considérations	Autres commentaires
Procédés alternatifs	La priorité devrait être accordée aux procédés alternatifs avec des impacts environnementaux potentiellement plus faibles que ceux des usines de frittage traditionnelles	Exemples : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Unités de production de granules</li> <li>• Réduction directe du fer par procédé Fasmét®, Circored® et Circofer®</li> <li>• Fusion directe</li> </ul>	
Exigences de performances	Les nouvelles usines de frittage du fer devraient atteindre des performances sévères aux niveaux des contrôlés et la présentation des résultats, correspondant aux meilleures techniques disponibles	Il faut prendre en compte les mesures primaires et secondaires listées dans le Tableau 2 ci-dessous	Les niveaux de performance associés à BAT et à BET sont : <0,2NG I-Teq/Nm <sup>3</sup> , pour les PCDDPCDF et peuvent être aussi faible que < 0,1 ng I-Teq/Nm <sup>3</sup>

**Tableau 2. Résumé des mesures primaires et secondaires pour les usines de frittage du fer**

Mesures	Description	Considérations	Autres commentaires
<b>Mesures primaires</b>			
Fonctionnement stables et consistant de l'usine de frittage	Les bancs de frittage devraient fonctionner pour assurer une opération stable et consistante	Les conditions pour optimiser les opérations sur bancs sont : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Limitation des arrêts</li> </ul>	Cette approche aura des effets indirects tels que l'augmentation de la productivité,

	(conditions de régime stable, minimisation d'à-coups) pour minimiser la formation des PCDD, PCDF et autres polluants	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesse régulière de la bande</li> <li>• Composition du lit</li> <li>• Epaisseur du lit</li> <li>• Additifs (c'est-à-dire chaux éteinte)</li> <li>• Réduction des huiles contenues</li> <li>• Réduction des rentrées d'air</li> </ul>	<p>l'amélioration de la qualité des frittés, l'augmentation de l'efficacité énergétique</p> <p>Il faudrait évaluer l'impact sur les produits listés en Annexe C, sur la base d'études spécifiques par usine</p>
Contrôle des paramètres en continu	Un système de contrôle en continu devrait être utilisé pour assurer un fonctionnement optimisé de la bande de frittage et des systèmes de conditionnement des gaz de procédé. Les opérateurs devront préparer un plan de surveillance propre au site, pour un contrôle en continu des paramètres, et consigner les données indiquant la conformité de l'opération avec le plan	Les corrélations entre les valeurs paramétriques et les émissions des cheminées (régime stable de fonctionnement) devront être établies. Les paramètres sont alors suivis en continu pour permettre une comparaison avec les valeurs optimales. Il peut y avoir des systèmes d'alarme, permettant des actions correctives à l'occasion de déviations significatives.	
Recirculation des gaz de procédé	Les gaz de procédé peuvent être recyclés dans les bandes de frittage afin de minimiser les émissions de polluants, et réduire les volumes de gaz nécessitant un traitement en fin de procédé ( <i>end of pipe</i> ).	Une recirculation peut entraîner le recyclage d'une partie des gaz émis par l'ensemble de la bande de frittage, ou bien d'une recirculation par section de la bande.	Cette technique n'aura que peu d'influence sur la réduction des PCDD/PCDF mais peut avoir un impact important sur d'autres paramètres opérationnels et devrait être évaluée avec soin.
Sélection des matières de charge : Minimisation des matières chargées contaminées par des polluants organiques persistants, ou pouvant mener à leur formation	Un examen des matières entrantes et l'identification de matières alternatives et/ou des procédures pour minimiser les entrées indésirables devraient être entrepris.  Des procédures	Des exemples comprennent : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Retirer les contaminants des charges (par ex. déshuilage des chutes de broyage)</li> <li>• Substitution des matières (par ex. remplacement de</li> </ul>	Une évaluation spécifique à l'usine serait nécessaire

	documentées devraient être développées et appliquées pour mettre en œuvre des changements appropriés	<p>braises de coke par de l'antracite)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Eviter d'utiliser la matière (par ex. les poussières recueillies dans les électrofiltres)</li> <li>• Spécifications des limites des concentrations acceptables de substances indésirables (par ex., la teneur en huile dans la charge devrait être limitée à mois de 0,02%)</li> </ul>	
Préparation de la charge	Les matières très fines par (ex. les poussières recueillies) devraient être agglomérées avant de passer dans les bandes de frittage. Elles devraient être mélangées soigneusement avant de passer sur les bandes		Ces mesures aideront à réduire l'entraînement des polluants dans les gaz produits, et réduiront les émissions fugitives
<b>Mesures secondaires</b>			
Les mesures secondaires suivantes peuvent réduire efficacement les émissions de PCDD/PCDF et devraient être considérées comme des exemples des meilleures techniques disponibles.			
Adsorption/absorption et dépoussiérage à haute efficacité	L'emploi de cette technique devrait inclure une étape d'adsorption combinée à un contrôle haute efficacité des particules, en tant qu'éléments clés du système de traitement des gaz	<p>Les techniques suivantes ont été démontrées :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Injection de charbon, avec extraction sur électrofiltres</li> <li>• Technologie du charbon actif régénéré, où les gaz sont d'abord nettoyés par un électrofiltre, puis envoyés dans des lits (matière carbonisée) pour à la fois adsorber les PCDD/PCDF et filtrer les particules. Le matériau d'adsorption est ensuite régénéré</li> </ul>	<p>Ces techniques sont associées aux niveaux de concentration des émissions de &lt; 0,3 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>; 0,1 à 0,5 ngI-TEQ/m<sup>3</sup>. Le rapport performance/prix des différents systèmes basés sur l'adsorption par le charbon devrait être étudié avec soin ; une injection directe dans le flot des gaz serait probablement bien moins onéreuse que des systèmes sur lit de charbon régénéré</p>

		<ul style="list-style-type: none"> <li>Injection de charbon actif, de lignite et autres matériau adsorbant, dans le flux des gaz, suivie d'un dépoussiérage par passage en filtre en tissu</li> </ul>	
Extraction des fines dans les gaz par épurateurs humides	Cette technique devrait inclure un premier épurateur humide à contre courant pour effectuer une trempe des gaz et extraire les plus grosses particules, suivi d'un épurateur pour les fines à haute pression et à contre-courant des gaz pour retirer les particules très fines et les impuretés		Ce système d'épuration à voie humide pour les fines, nom commercial : Airfine®, a été développé par Voest Alpine Industries et a été validé pour une réduction des concentrations des émissions à 0,2 – 0,4 ng I-Teq/m <sup>3</sup> . Toutefois, un tel système doit être considéré avec soin pour chaque site
Les mesures secondaires suivantes ne devraient pas être considérées comme les meilleures techniques disponibles par elles-mêmes. Pour une diminution efficace et une réduction des PCDD/PCDF et autres polluants organiques persistants, ces mesures devraient être employées en association à d'autres mesures identifiées :			
Extraction des particules fines des gaz de procédé	Les déchets gazeux devraient être traités par des techniques à haute efficacité, afin d'aider à la réduction des émissions de PCDD/PCDF. Une des meilleures techniques disponible recommandée pour le contrôle de particules est le filtre en tissu. Les zones d'entrée et de sortie de la bande de frittage devraient être convenablement couvertes et contrôlées afin de capturer et de diminuer les émissions fugitives	On a prouvé que les filtres en tissu réduisent les émissions de particules dans les gaz de <10 à <30ng/m <sup>3</sup>	D'autres techniques de contrôles des particules comprennent les électrofiltres et les épurateurs à haute efficacité. La bonne performance de ces techniques est associée à des concentrations de particules <30 à 50 ng/m <sup>3</sup> . De plus faibles niveaux d'émissions de particules (et de dioxines et furanes associées) peuvent être atteints avec des filtres en tissu : < 5 à 20 ng/m <sup>3</sup>
Couverture de la bande de frittage avec hottes	La bande de frittage devrait		En couvrant la bande de frittage on pourra



---

	être couverte pour minimiser les émissions fugitives du procédé		utiliser d'autres mesures, telles que la recirculation des gaz de procédé
--	---	--	---

## **7. Niveaux de performances associées aux meilleures techniques disponibles et aux meilleures pratiques environnementales**

Les niveaux de performance pour les émissions dans l'air des PCDD/PDDF associés aux meilleures techniques disponibles et aux meilleures pratiques environnementales dans les usines de frittage du fer sont  $< 0,2\text{ng I-TEQ/m}^3$  (aux concentrations d'oxygène opérationnelles).

## Références :

Augermann, Mikko « Alternative Processes for Iron and Steelmaking-Presentation », University of Oulu, Finland, 2004

ECSC (European Coal and Steel Community).2003. The impact of ECSC Steel Research on steel production and Sustainability.

[www.stahl-online.de/medien\\_lounge/mddieninformationen/hintergrundmaterial.htm](http://www.stahl-online.de/medien_lounge/mddieninformationen/hintergrundmaterial.htm).

Entec UK Ltd. 2003. *Development of UK Cost Curves for Abatement of Dioxins Emissions to Air, Final Report*. Draft for consultation, November 2003.

Environment Canada. 2001. *Environmental Code of Practice for Integrated Steel Mills: CEPA 1999 Code of Practice*. Public Works and Government Services, Canada.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2003. *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Integrated Iron and Steel Manufacturing: Final Rule*. 40 CFR Part 63, Federal Register 68:97. EPA, Washington, D.C. [www.epa.gov](http://www.epa.gov).

European Commission. 2000. *Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. [eippcb.jrc.es](http://eippcb.jrc.es).

*Hamilton Spectator*, Canada, 1 March 2006.

Hartig W., Stedem K.H., Lin R. (AG der Dillinger Huttenwerke), *Sinter plant gas cleaning - State of the art*, presentation at 2005 ATS International Steelmaking Conference (Paris, December 15-16, 2005) *La Revue de Metallurgie-CIT Juin 2006*.

Hofstadler K. et al. 2003. *Dioxin at Sinter Plants and Electric Arc Furnaces: Emission Profiles and Removal Efficiency*. Voest Alpine Industrienlagenbau GmbH, Austria. [g5006m.unileoben.ac.at/downloads/Dioxin.doc](http://g5006m.unileoben.ac.at/downloads/Dioxin.doc).

IPPC (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau). 2001. *Guidance for the Coke, Iron and Steel Sector*. Sector Guidance Note IPPC S2.01. UK Environment Agency.

Kasai E. et al. 2001. "Effect of Additives on the Dioxins Emissions in the Iron Ore Sintering Process." *ISIJ International* 41:1.

Lankford W.T., Samways N.L., Craven R.F. and MacGannon H.E. (eds.) 1985. *The Making, Shaping and Treating of Steel*. 10<sup>th</sup> Edition. Association of Iron and Steel Engineers, USA.

Nils-Olov Lindfors and Pertti Kostamo, *BAT examples from the Nordic iron and steel industry*, Norden Nordic Council of Ministers, Environment, TermNord 2006:509

Lockheed Martin Energy Systems, 2000, "Ironmaking Process Alternatives Screening Study, Volume 1" Summary Report, prepared for USA Department of Energy, LG Job No. 010529.01, October, 2000

United Kingdom Environment Agency. 2001. *Integrated Pollution Prevention and Control: Guidance for the Coke, Iron and Steel Sector*, Sector Guidance Note IPPC S2.01,

UNECE (United Nations Economic Commission for Europe). 1998. "Best Available Techniques for Controlling Emission of Heavy Metals." Annex III, *Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Pollution on Heavy Metals*. UNECE, Geneva. [www.unece.org](http://www.unece.org).

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. [www.pops.int/documents/guidance/Toolkit\\_2003.pdf](http://www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf).

Wang L.-C. et al. 2003. "Emission of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Stack Flue Gases of Sinter Plants." *Chemosphere* 50:9.

William Lemmon and Associates Ltd. 2004. *Research on Technical Pollution Prevention Options for Iron Sintering*. Prepared for the Canadian Council of Ministers of the Environment, Canada.  
[www.ccme.ca/assets/pdf/df\\_is\\_p2\\_ctxt\\_p2\\_strtgy\\_e.pdf](http://www.ccme.ca/assets/pdf/df_is_p2_ctxt_p2_strtgy_e.pdf).

### (iii) Production d'aluminium secondaire

#### Résumé

La fusion d'aluminium secondaire concerne la production d'aluminium à partir de produits à base d'aluminium usagés ou de déchets de procédé, afin de récupérer des métaux par des opérations de prétraitement, de fusion et d'affinage.

On utilise des combustibles, des fondants et des alliages, tandis que le magnésium est enlevé par addition de chlore, de chlorure d'aluminium et de produits chlorés organiques. Les produits listés dans l'Annexe C de la Convention de Stockholm résultent probablement : des additions faites pour enlever le magnésium, de combustions incomplètes, de la présence de produits organiques dans les matières utilisées, de produits chlorés et aussi de leur formation dans le système à des températures entre 250° et 500°C.

Les meilleures techniques disponibles comprennent des fours haute température à technologie avancée, des charges exemptes de chlore et d'huile (si des alternatives existent), des post-brûleurs à refroidissement rapide, d'une adsorption sur charbon actif et de dépoussiérages par filtres en tissu, ainsi que le fait d'éviter l'emploi d'hexachloréthane pour retirer le magnésium du bain (*demagging*) tout en maintenant un niveau de contrôle élevé sur cette dernière opération.

Les niveaux de performance pour les émissions des PCDD/PCDF dans l'air associés aux meilleures techniques disponibles et aux meilleures pratiques environnementales pour des fonderies d'aluminium secondaire sont  $< 0,5\text{ng I-TEQ/Nm}^3$  (aux concentrations d'oxygène opérationnelles).

#### 1. Description de procédé

Les procédés employés dans les fonderies d'aluminium secondaire dépendent de la nature des matières chargées. Le type de four de prétraitement et de fondants variera selon chaque installation. Le procédé de production comprend le prétraitement des ferrailles, la fusion puis l'affinage. Les méthodes de prétraitement comprennent des nettoyages par voies mécanique, pyro-métallurgique et hydro métallurgique. La fusion est réalisée soit par four à réverbère, soit par four rotatif. Les fours à induction peuvent aussi être utilisés pour fondre les matières chargées les plus propres.

Les fours à réverbère sont composés de deux parties : une zone de fusion chauffée par un brûleur au fioul, et un puits ouvert, où les ferrailles d'aluminium de différentes tailles sont déversées. Les fours rotatifs consistent en des fours horizontaux cylindriques montés sur des roulements et dont l'intérieur est revêtu de briques réfractaires. Le four est chauffé à une extrémité par du gaz ou du fioul.

Les charges consistent en déchets de procédé, canettes de boisson, bouts de feuillards et d'extrusion, déchets commerciaux, tournures et déchets de fusion ou de laminage. Les crasses provenant de la deuxième fusion sont également recyclées dans les charges. Le tri préalable avec une séparation d'alliages similaires, peut également réduire les temps de production. Les ferrailles sont souvent contaminées par de l'huile ou par des revêtements, qui doivent être retirés pour réduire les émissions et améliorer le taux de rendement de la fusion (European

Commission 2001, p.279). Le laitier de sel est traité pour récupérer le sel, qui est réutilisé comme fondant dans des fours rotatifs. Les résidus de ce sel de laitier contiennent une forte teneur en oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) et peuvent être recyclés par le procédé Bayer, ou être utilisés comme additif dans les cimenteries.

Le résumé qui suit est extrait de EPA1994 :

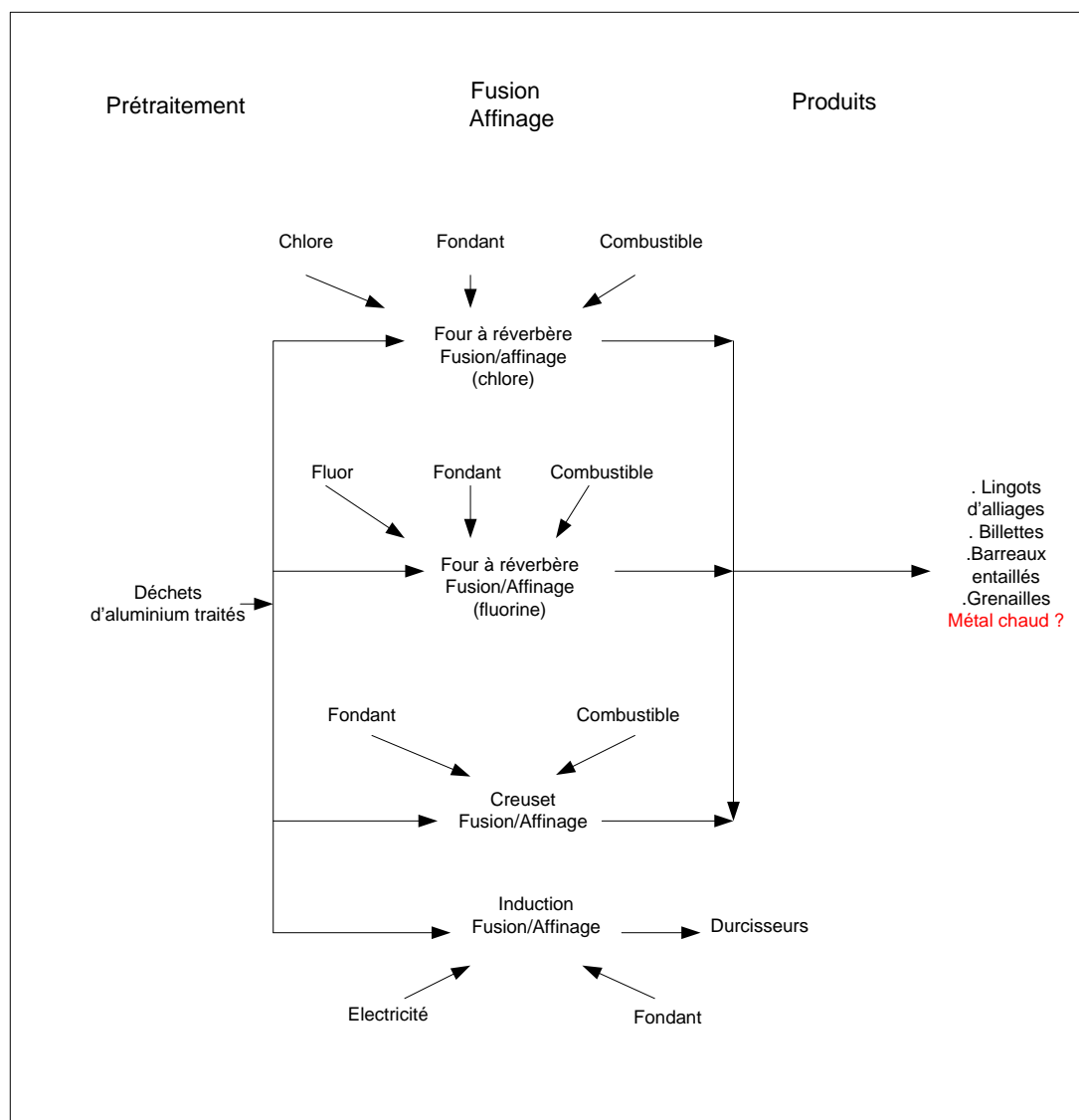
« La plupart des usines de recyclage d'aluminium de deuxième fusion travaille par lots, lors de la fusion et de l'affinage. Le four de fusion sert à fondre les ferrailles, et à retirer les impuretés et les gaz entraînés. L'aluminium en fusion est alors pompé dans un four d'attente. Les fours d'attente sont mieux adaptés pour la réalisation finale d'alliages et pour faire les ajustements additionnels nécessaires pour que l'aluminium réponde aux spécifications requises. La coulée a lieu depuis les fours d'attente, soit dans des moules soit comme apport aux coulées continues.

Les opérations de fusion et d'affinage peuvent inclure les étapes suivantes : chargement, fusion, ajout de fondants, réduction du magnésium (*demagging*), dégazage, alliage, enlèvement des crasses et coulage. Le chargement consiste à verser les ferrailles d'aluminium prétraitées dans un creuset d'aluminium fondu (le talon) qui est conservé dans les fours de fusion. La ferraille, mélangé à du fondant, est normalement ajoutée dans le four en train de ce remplir, où la chaleur de métal en fusion la fait fondre par conduction. Les fondants se mélangent aux contaminants et flottent à la surface du bain d'aluminium, piégeant les impuretés et créant une barrière (jusqu'à 6 pousses de haut) qui réduit l'oxydation de l'aluminium en fusion. Afin de limiter cette oxydation (perte dans le bain) des méthodes mécaniques sont employées pour immerger la ferraille dans le talon aussi rapidement que possible.

L'opération de *demagging* réduit la teneur en magnésium de la charge fondue. Autrefois, quand cette opération était faite par injection de chlore liquide, le chlore était injecté sous pression pour le faire réagir avec le magnésium pendant que le chlore bouillonnait vers à la surface. Le chlore sous pression était injecté à travers des lances en carbone, dirigées sous la surface du talon, donnant de fortes émissions de chlore. Un procédé plus récent de *demagging* de l'aluminium avec du chlore, a remplacé les lances en carbone. Du chlore, sous forme de gaz, est dosé et introduit dans le tuyau de sortie de la pompe à circulation. Il est prévu que des réductions dans les émissions de chlore (sous forme de composés chlorés) seront possibles à l'avenir. D'autres agents de chloration ou des fondants, tel que le chlorure d'aluminium anhydre ou des produits organiques chlorés, sont utilisés pour retirer le magnésium.

Le dégazage consiste à retirer les gaz entraînés dans l'aluminium en fusion. Des gaz neutres sous haute pression sont libérés sous la surface, afin d'agiter violemment le bain en fusion. Cette agitation fait que les gaz entraînés remontent à la surface, pour être absorbés par le fondant qui flotte à la surface.

Le procédé d'alliage combine l'aluminium avec un agent d'alliage dans le but de modifier sa résistance et sa ductilité. Le décrassage enlève physiquement les fondants semi solides contaminés (crasses diverses) par un raclage en surface à l'aide d'une louche ».

**Figure 1. Fusion d'aluminium secondaire**

Note : « Métal chaud » is OK

Les procédés de recyclage d'aluminium au niveau artisanal ou à petite échelle existent dans un bon nombre de pays. Les limites de performance atteignables ne leur sont pas applicables car les procédés ne sont pas considérés comme des meilleures techniques disponibles ou les meilleures pratiques environnementales ; idéalement, ce type de procédé ne devrait pas exister. Par exemple, il peut arriver que des quantités non triées de ferraille soient fondues dans un petit creuset ou dans un four logé dans un bâtiment ou dans un endroit couvert, le plus souvent mal ventilé. Le chauffage peut être réalisé à l'aide de charbon de bois, d'huile,

de déchets d'huiles ou de charbon, selon des facteurs économiques locaux et des possibilités d'approvisionnement en combustible. Dans des fours plus grands, le bain peut être traité avec des fondants et des produits chimiques favorisant un dégazage qui améliorent la qualité de métal en fusion. Les procédés du type artisanal, en petite fonderie, peuvent rejeter de nombreux produits dans l'environnement, y compris des polluants organiques persistants. De tels procédés devraient être découragés en faveur de contrôles de pollution d'air pour les opérations réalisées en fonderie d'aluminium de deuxième fusion de plus grande taille.

Cependant, dans les cas où ces procédés sont exploités de manière artisanale et à petite échelle, on pourrait mettre en place certaines mesures dont l'objectif serait de réduire le volume de polluants rejetés dans l'atmosphère. Des mesures possibles pour réduire les émissions de polluants organiques persistants organiques, et autres polluants, dans ces petites fonderies comprennent : un tri préalable des déchets et ferrailles, le choix d'un meilleur combustible (combustibles à base d'huile ou de gaz à la place du charbon), une ventilation appropriée, la filtration des gaz émis, une gestion plus soignée des déchets et un choix plus judicieux des agents de dégazage. Adoption de ces mesures peut être facilitée par une éducation et des programmes touchant une plus grande partie de la population, en liaison avec des groupes professionnels et les autorités locales.

Un tri préalable efficace peut mener à une réduction importante des polluants organiques persistants. Le tri manuel, plutôt que mécanique, est réalisable dans certaines situations économiques, selon l'équilibre entre les coûts de main d'œuvre et les disponibilités financières. Une bonne formation et un bon encadrement permettent de rendre le tri sélectif manuel très efficace et ont le potentiel d'améliorer la consommation d'énergie et la qualité des produits, et de réduire le volume de scories à éliminer. Le séchage des matières rentrantes et le préchauffage des réfractaires, bien que nécessitant plus de combustible, réduisent la production d'hydrogène dans le bain et peuvent ainsi améliorer la qualité, sans utilisation de produits chimiques.

Une bonne ventilation des lieux de travail réduira également l'exposition aux produits nocifs. L'extraction des fumées et gaz par une cheminée ou des hottes autour des creusets, aidera à la ventilation et favorisera une certaine dispersion, par aspiration naturelle, mais ne réduira pas le volume des émissions, sauf dans la mesure où cela améliore la qualité de la combustion. Un chauffage avec du fioul ou du gaz réduira le volume des polluants organiques persistants formés.

Dans des usines plus importantes, il sera peut-être possible d'utiliser des conduits pour les gaz émis, et d'appliquer des systèmes de contrôle de la pollution. Les filtres, épurateurs à sec ou par voie humide pour la réduction des fines particules, peuvent être efficaces pour le contrôle de la pollution mais demandent une source d'électricité fiable pour faire fonctionner les ventilateurs. Les épurateurs à voie humide imposent des aménagements appropriés pour la collecte, le traitement et l'élimination sans risque des effluents. Tous les systèmes de contrôle de pollution exigent la mise en place préalable de moyens appropriés de manipulation des résidus, et des voies d'élimination. Si un système de traitement des effluents n'est pas en place, il faudrait alors choisir plutôt des appareils de contrôle de l'air fonctionnant à sec. Cependant, le stockage des particules fines est exigeant dans bien des cas, et il faudra prévoir de disposer de systèmes de stockage et de traitement de déchets pour les matériaux recueillis, jusqu'à ce qu'une voie efficace d'élimination soit identifiée. Il pourrait être bénéfique de

prévoir de partager des installations, et établir une coopération régionale pour la gestion et l'élimination des déchets.

L'emploi de l'hexachloréthane comme agent de dégazage pour les opérations de réduction est considéré comme un moyen important de rejet de polluants organiques persistants. L'emploi de fluorure de potassium ou de fluorure d'aluminium potassium comme agent de dégazage a été un succès dans certaines usines plus importantes. D'autres usines importantes ont utilisé le chlore avec succès comme agent de dégazage. Sur ces sites, des dispositions appropriées sont en place pour la manipulation et la sécurité, y compris du personnel qualifié.

## **2. Sources des produits chimiques listés dans l'Annexe C de la Convention de Stockholm**

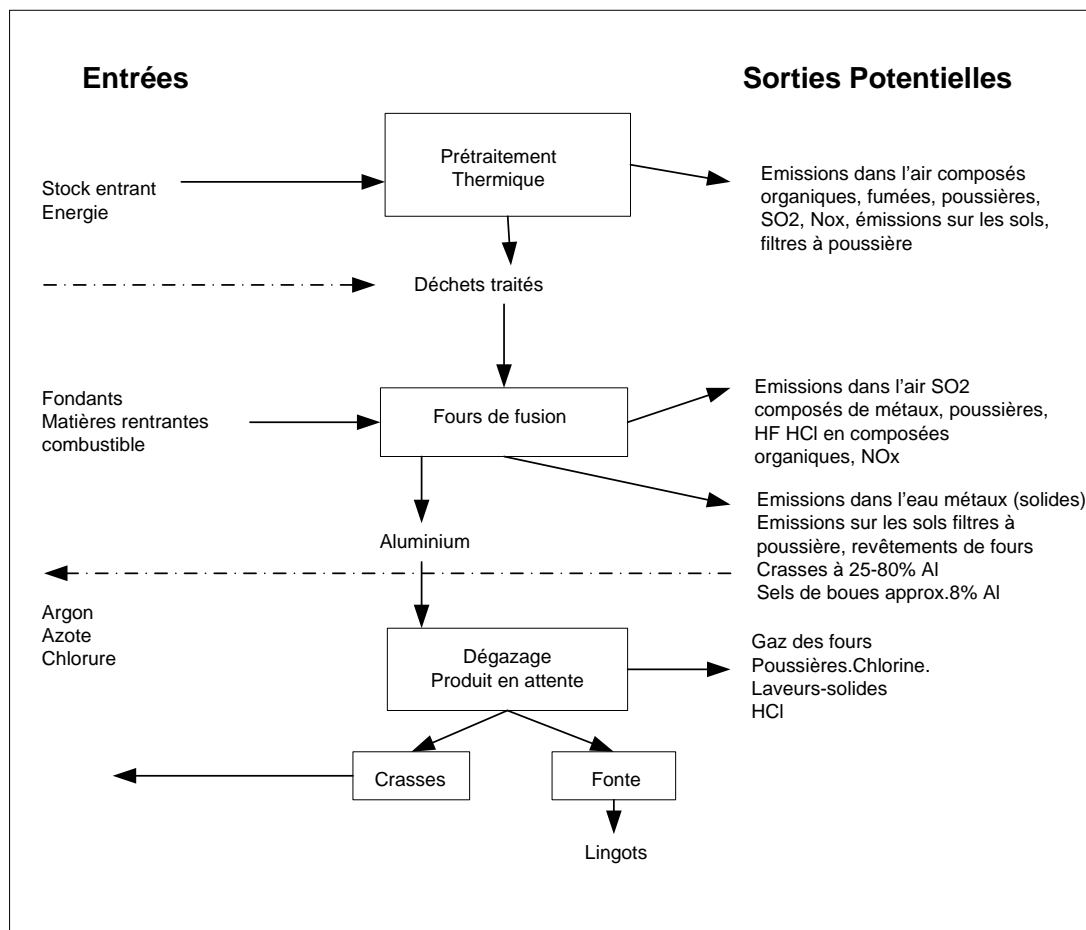
La génération de produits chimiques listés dans l'Annexe C de la Convention de Stockholm est probablement due à une combustion incomplète et à l'addition de produits pour l'élimination du magnésium (*demagging*), combinées à des conditions opératoires favorisant la formation de polluants organiques persistants.

### **2.1 Information générale sur les émissions provenant des fonderies d'aluminium secondaire**

Les émissions potentielles dans l'air comprennent des poussières, des composés de métaux, des chlorures, des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et des composés organiques comme les dibenzo-*p*-dioxines polychlorées (PCDD), les dibenzofuranes polychlorés (PCDF) et le monoxyde de carbone (CO). De l'ammoniaque peut aussi être généré par le stockage, traitement et transport non adaptés des crasses. Les composés chlorés peuvent être extraits en utilisant des épurateurs secs ou humides, et leur formation minimisée par un bon contrôle et l'emploi de mélanges de chlore et de gaz neutre. Des brûleurs à faible taux de NO<sub>x</sub> des combustibles à basse teneur en soufre peuvent être utilisés pour réduire les émissions de NO<sub>x</sub> et SO<sub>2</sub>. (European Commission 2001, p. 294-300).

« La post-combustion est utilisée pour détruire les matières organiques qui s'échappent de la zone de combustion, tandis que l'injection de matériaux de traitement comme la chaux, le bicarbonate de soude et le carbone est également réalisé. La plupart des installations sont équipées de filtres à manche (à haute efficacité), ou de filtres en céramique pour retirer les poussières ; les émissions peuvent ainsi se trouver dans la fourchette de 0,6 à 20ng/Nm<sup>3</sup>. Un pare-étincelle ou une chambre de refroidissement précède souvent des installations pour protéger les filtres. On peut récupérer de l'énergie, le plus souvent en utilisant des brûleurs spécifiques de récupération » (European Commission 2001).



**Fig.2 Entrées et sorties dans une production d'aluminium secondaire**

Note : la fumée et la poussière peuvent être associées à des composants organiques volatiles et à des dioxines (European Commission 2001).

## 2.2 Emissions de PCDD/PCDF dans l'air

Les PCDD/PCDF sont formés au cours de la fusion de l'aluminium par une combustion incomplète ou par une synthèse *de novo* lorsque des composés organiques et chlorés tels que fondants, hexachloréthane, chlore, combustibles non brûlés, huiles et plastiques sont présents dans les matières chargées. Très souvent, les matières secondaires utilisées sont composées de ferrailles contaminées.

« La présence d'huiles et autres matières organiques dans les ferrailles et autres sources de carbone (fioul et réducteurs, comme le coke, partiellement brûlé) peuvent produire de fines particules de carbone qui réagissent avec des chlorures inorganiques ou du chlore lié de manière organique, à une température oscillant entre 250 et 500°C

produisant alors des PCDD/PCDF. Ce procédé est appelé « synthèse *de novo* » et est catalysée par la présence de métaux comme le cuivre ou le fer.

Bien que les PCDD/PCDF soient détruits à haute température (au dessus de 850°C) en présence d'oxygène, le procédé de synthèse *de novo* est encore possible lorsque les gaz se refroidissent pendant leur passage par la « fenêtre de reformation ». Cette fenêtre peut exister dans les systèmes de contrôle de pollution et dans les zones plus froides d'un four, par exemple dans la zone de chargement. On doit apporter beaucoup de soins aux systèmes de refroidissement afin de réduire le temps de passage dans cette fenêtre, ce qui évite une synthèse *de novo* (European Commission 2001, p.133).

« Une mauvaise combustion du combustible ou la présence de matières organiques dans les matériaux chargés peuvent mener à des émissions de matières organiques. Des contrôles efficaces pour les brûleurs et les fours sont mis en place pour optimiser la combustion. On doit tenir compte des pics de vitesse de combustion, dus à la présence de matières organiques si on charge celles-ci dans le four. Il a été trouvé qu'un pré-nettoyage des ferrailles élimine la plus grande partie des matières organiques et améliorent le taux de fusion. L'emploi de mélanges de chlore pour dégazer et pour enlever le magnésium, et l'utilisation de chlorures (sels fondants) fourniront une source de chlore pour la formation potentielle de PCDD/PCDF » (European Commission 2001, p.297).

Selon des informations obtenues de fonderies au Japon opérant avec de l'aluminium de deuxième fusion, il a été constaté que les émissions varient avec le type de four utilisé. Le type de four émettant le plus était le four à réverbère à fond ouvert. Ces unités ont été contrôlées à une moyenne de 0,38ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. On suppose que ces résultats sont dus au fait que celui-ci est le seul modèle de four qui permette l'introduction de grosses pièces de ferrailles, et que ce matériau est souvent le plus contaminé par des composés organiques qui peuvent contribuer à la formation de PCDD/PCDF (Gouvernement of Japan 2005).

### **2.3 Rejets vers d'autres milieux**

(European Commission 2001, p.294-300)

« La production d'aluminium à partir de matières premières secondaires est essentiellement un procédé à sec. Les rejets d'eaux usées sont limités aux eaux de refroidissement, qui sont souvent remises en recirculation, et aux eaux de ruissellement de surfaces et des toits. Les ruissellements d'eaux de pluie peuvent être contaminés par leur passage dans les zones de stockage des matières premières en attente, comme des ferrailles huileuses et des solides déposés.

Les laitiers de sel sont produits lorsqu'on utilise des mélanges de sel et de chlorure de potassium pour couvrir le métal en fusion, pour le protéger de l'oxydation, pour augmenter le rendement et pour améliorer l'efficacité thermique. Ces laitiers sont généralement produits dans les fours rotatifs et peuvent avoir un impact environnemental s'ils sont déposés sur le sol. Les crasses sont utilisées comme matière première dans d'autres secteurs de l'industrie d'aluminium secondaire et sont

parfois prétraitées par broyage et une classification à l'air, pour séparer l'aluminium des oxydes d'aluminium. Les filtres usagés provenant du traitement des métaux sont généralement éliminés. Dans certains cas, lorsque l'on utilise du bicarbonate de soude pour nettoyer les gaz, les résidus solides peuvent être récupérés avec le fondant salin. Autrement, les poussières des filtres peuvent être traitées thermiquement afin de détruire les dioxines. Les revêtements intérieurs du four et les poussières peuvent être récupérées lors du traitement du laitier salin, ou mis en décharge ».

### **3. Procédés recommandés**

La conception et la configuration d'un procédé sont influencées par des différences dans les matières chargées, et le contrôle qualité. Les procédés considérés comme les meilleures pratiques disponibles sont les fours à réverbère, les fours rotatifs et ceux à inclinaison, les fours à induction et les fours verticaux type Meltower. Toutes ces techniques devraient être appliquées en association avec des systèmes de collecte et de réduction de la pollution appropriés.

Il n'existe pas d'informations disponibles à propos de procédés alternatives pour les fonderies d'aluminium secondaire.

### **4. Mesures primaires et secondaires**

Les mesures primaires et secondaires pour réduire et éliminer les PCDD/PCDF sont considérées ci-dessous.

#### **4.1 Mesures primaires**

Celles-ci sont considérées comme les techniques de prévention de la pollution, pour réduire ou éliminer la génération et le rejet de polluants organiques persistants. Des mesures possibles comprennent :

##### **4.1.1 Tri préalable des matières entrantes**

La présence d'huile et de matières organiques (y compris des plastiques et des composés chlorés) devrait être évitée afin de réduire la génération des PCDD/PCDF au cours d'une combustion incomplète, ou par une synthèse *de novo*. Le tri des matières à charger devrait être réalisé avant la fusion, afin d'être adapté au type de four et au système de réduction de la pollution, et pour permettre le transfert des matières ne convenant pas, vers d'autres usines mieux équipées pour leur traitement. Cela permettra d'éviter ou de réduire l'emploi de fondants de sel de chlorures, au cours de la fusion.

Les déchets devraient être exempts d'huiles, de peintures et d'autres plastiques pendant le prétraitement. En retirant les composés organiques et chlorés, on réduira le potentiel de formation des PCDD/PCDF. Les méthodes utilisées comprennent la centrifugation des copeaux, leur séchage ou d'autres techniques thermiques pour retirer les revêtements. Cette dernière technique, comme le déshuilage, devrait être suivie par une post combustion qui

détruit toute matière organique présente dans les gaz produits (European Commission 2001, p.310).

Des techniques de séparation de ferrailles à l'aide de laser et de courant de Foucault sont à l'étude. Ces méthodes pourraient permettre une sélection des matières plus efficace, pour le recyclage, et pourrait permettre aussi de produire les alliages recherchés dans les usines de recyclage (European Commission 2001, p.294-300).

#### **4.1.2 Contrôle efficace de procédés**

Des systèmes de contrôle de procédé devraient être utilisés pour assurer la stabilité des procédés, et un fonctionnement à des valeurs de paramètres qui contribueront à la diminution de la génération des PCDD/PCDF, comme par exemple en maintenant la température du four au-dessus de 850°C pour détruire les PCDD/PCDF. Idéalement, les émissions de PCDD/PCDF devraient être suivies de manière continue pour assurer la réduction des rejets. Un échantillonnage en continu des émissions de PCDD/PCDF a été validée dans quelques secteurs d'activité (par ex. l'incinération de déchets), mais la recherche continue dans ce domaine. En absence d'un suivi en continu des PCDD/PCDF, d'autres variables comme la température, le temps de passage, les composants du gaz et les contrôles des clapets de collecte des fumées devraient être suivis et maintenus à un niveau opératoire optimal, afin de réduire les PCDD/PCDF.

#### **4.1.3 Extraction du magnésium du bain (*demagging* en anglais)**

Une mesure essentielle pour contrôler les produits inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm semble être l'extraction correcte du magnésium contenu dans le bain en fusion. Il a été montré que l'emploi de tablettes d'hexachloréthane favorisait des rejets élevés de PCDD/PCDF, et plus particulièrement de l'hexachlorobenzène (HCB) ; cette pratique a été interdite en Europe. C'est un aspect important du procédé. Le choix d'une approche pour le *demagging* exige des vérifications soignées des différentes options car il y a des implications pour la santé et la sécurité, ainsi que pour l'environnement.

### **4.2 Mesures secondaires**

Ces mesures sont des techniques de contrôle de pollution. Elles n'arrêtent pas la génération de contaminants, mais servent à contenir et à prévenir ces émissions.

#### **4.2.1 Captage des gaz et fumées**

Le captage des fumées et des gaz émis devrait être réalisé pour le contrôle des émissions, à toutes les étapes du procédé. Il faudrait adopter des systèmes de chargement fermés, comme pour les fours. Les émissions fugitives devraient être contrôlées en assurant une dépression d'air dans le four afin d'éviter toute fuite. Si une unité scellée n'est pas possible, il faudrait alors utiliser des hottes. Des enceintes pour les fours ou les réacteurs seront peut-être nécessaires. Là où l'extraction primaire ou le confinement des fumées n'est pas possible, le four devrait être enfermé pour que l'on puisse extraire, traiter et éliminer l'air de ventilation (European Commission 2001, p.187-188). Des avantages additionnels d'un captage des

fumées et des gaz émis à partir des lignes dans les toits comprennent une réduction de l'exposition pour le personnel de production, aux fumées et aux métaux lourds.

#### 4.2.2 Extraction à haute efficacité de la poussière

Les particules diverses générées au cours du procédé de fusion devraient être extraites parce qu'elles ont une très grande surface spécifique sur laquelle les PCDD/PCDF, les polychlorobiphényles (PCB) et les HCB peuvent être adsorbés. Une séparation et une élimination adaptées de ces poussières aideront au bon contrôle des PCDD/PCDF. Les particules très fines collectées devraient être traitées dans des fours à haute température pour détruire les PCDD/PCDF et aussi récupérer les métaux. Les méthodes à envisager sont l'emploi de filtres en tissu, des épurateurs à secs et humides, et de filtres en céramiques.

Le lavage des gaz émis avec du bicarbonate de soude enlèvera les chlorures produits par le fondant, donnant du chlorure de sodium qui peut alors être extrait dans les filtres en tissu, avant d'être repassé dans le four. De plus, l'usage de filtres à manche revêtus d'un catalyseur peut détruire les PCDD/PCDF par oxydation, tout en extrayant les particules fines sur lesquelles ces contaminants sont adsorbés (European Commission 2001, p.294-300). A noter qu'un refroidissement rapide doit être assuré (voir plus bas) pour garantir qu'une formation n'ait pas lieu dans le système de réduction.

#### 4.2.3 Post-brûleurs et trempe

Des post-brûleurs devraient être utilisés à une température minimale de 950°C afin d'assurer la combustion complète des composés organiques (Hübner *et al.* 2000). Cette étape doit être suivie d'un refroidissement rapide des gaz chauds à des températures inférieures à 250°C. Une injection d'oxygène dans la zone supérieure du four permettra une complète combustion (European Commission 2001, p.189).

On a constaté que les PCDD/PCDF se forment dans une fourchette de température de 250° à 500°C. Ils sont détruits au dessus de 850°C, en présence d'oxygène. Cependant, une synthèse *de novo* est encore possible lorsque les gaz passent par la fenêtre de reformation qui existe dans les systèmes de réduction de pollution et dans les zones plus froides du four. Un fonctionnement adapté des systèmes de refroidissement limitant les durées du temps de reformation devrait être assurée (European Commission 2001, p.133). L'avantage de refroidir le flot des gaz avant de les laver serait de réduire leur volume, réduisant ainsi la taille des équipements de contrôle de pollution, la taille des conduits et la quantité d'énergie nécessaire à leur transport.

#### 4.2.4 Adsorption sur charbon actif

Le traitement sur charbon actif devrait être envisagé car ce matériau est un milieu idéal sur lequel les PCDD/PCDF peuvent être adsorbés en raison de sa grande surface spécifique. Les techniques de traitement des gaz émis comprennent des réacteurs à lit fixe ou mobile, ou de l'injection de carbone dans le flot des gaz suivi de systèmes de captage des poussières à haute efficacité, tels que les filtres en tissu. Des mélanges chaux/carbone peuvent aussi être utilisés.

#### 4.2.5 Filtre recouvert de catalyseur

Des chercheurs japonais ont effectué des recherches utilisant un filtre revêtu d'un catalyseur, et les résultats sont encourageants. Ce filtre est en deux parties : l'une collecte la suie, l'autre qui est revêtu d'un catalyseur sert à décomposer les dioxines et les furanes. Cette expérience a montré que l'effet catalytique était réel et permettait de décomposer les dioxines et les furanes dans une fourchette de température de 180° à 200°C.

### 4.3 Meilleures pratiques environnementales

Les directives qui suivent sont dérivées du Japan Aluminium Alloy Refiners Association (March 2004) et peuvent être considérées comme les meilleures pratiques environnementales.

Les directives pratiques opératoires sont présentées ci-dessous. Les points principaux sont communs à ces directives :

- Ne rien acheter rien qui risque de générer de la fumée ; réaliser la fusion progressivement ;
- Exécuter la fusion et la combustion sans suie ni création de fumée ;
- Brûler totalement et rapidement la suie et la fumée ;
- Refroidir rapidement les gaz émis à haute ou moyenne température, à 170°C et en dessous ;
- Contrôler le CO dans les gaz ( $CO \leq 50\text{ppm}$ , avec un bon ratio air/combustible).

Directives opérationnelles :

1. Sujets concernant les matériaux et ferrailles :
  - Renforcer le tri avant et après avoir accepté les matières ;
  - Trier et éliminer les résines et les huiles ;
  - Trier et éliminer les substances étrangères et les résines après le déchetage ;
  - Renvoyer les matières sur lesquelles collent des résines ou des huiles. Ne pas les accepter à prix réduits.
2. Au moment de la combustion et de la fusion, au niveau de la zone de fusion
  - Eviter d'allumer et de fermer les brûleurs sans raison, afin de réduire la génération de suie et une combustion incomplète ;
  - Approvisionner les matières lorsque le brûleur est en marche et faire en sorte que les fumées et les suies passent en combustion secondaire.
3. Au moment de la combustion et de la fusion en four ouvert :
  - Ajuster le ratio air/combustible en mesurant les concentrations de CO et CO<sub>2</sub> dans le flot des gaz émis ;
  - Afin de chauffer et de brûler la fumée et la suie générées par les matières apportées dans le four ouvert, passer la fumée et la suie dans la flamme vive des brûleurs ;

- Ajuster l'apport des matières à fondre selon l'importance de génération de fumées et de flamme (suies) :
    - Equilibrer l'apport de matières qui peuvent brûler (souvent, et petit à petit) ;
    - Maintenir l'espace de combustion sans combustion imparfaite ;
    - Ne pas laisser s'échapper les fumées par les hottes de récupération des gaz ;
      - Maintenir la performance de l'extracteur de poussières (par des inspections régulières et le remplacement des manches).
4. Au moment de l'extraction du magnésium (*demagging*) :
- Maintenir l'intervalle entre l'extinction du brûleur et le lancement du procédé avec du chlore, et entre la fin du traitement au chlore et l'allumage du brûleur, à une valeur de 5 à 10 minutes, tout en assurant une bonne aspiration de l'air (élimination des gaz résiduels) ;
  - Améliorer l'efficacité en augmentant la température initiale du traitement du métal en fusion ;
  - Trier les mélanges des matières, en fonction de leur teneur en magnésium ;
  - Normaliser la quantité du chlore comme celle du fondant utilisé.
5. Au moment du séchage des tournures
- Exiger une amélioration des poussières chargées de manière excessive dans les huiles de coupe (avec une haute teneur en chlore) ;
  - Réchauffer à haut température, maintenir les gaz émis lors du passage en four de séchage, puis refroidir rapidement ces gaz (c'est-à-dire assurer un bon contrôle de la température) ;
  - Mesurer régulièrement la teneur en CO dans les gaz qui s'échappent ;
6. Au moment où l'on retire la peinture et où l'on charge les canettes (canettes de boissons usagées) :
- Retirer les matières étrangères, comme les plastiques et les sacs en plastiques ;
  - Stabiliser l'opération du four de réchauffage avec un taux de recirculation et température des gaz émis constants.
7. De manière générale :
- Entretenir et inspecter la capacité du collecteur de poussières, le remplacement des sacs, les cycles de vibrations, et les pressions d'aspiration ;
  - Mettre en œuvre régulièrement une formation sur l'environnement pour le personnel de la fonderie ;
  - Fixer des objectifs de concentration de dioxines et de furanes ( $< 1\text{ng I-TEQ/Nm}^3$ ) aux usines existantes.

## 5. Recherche récente

---

L'oxydation catalytique est une technologie émergente utilisée dans les incinérateurs de déchets pour éviter les émissions de PCDD/PCDF. Cette technologie devrait être envisagée par les fondeurs de métaux primaires, car elle a prouvé son efficacité pour la destruction des PCDD/PCDF dans des incinérateurs de déchets. Cependant, l'oxydation catalytique peut être empoisonnée, selon le catalyseur choisi, par des traces de métaux et d'autres contaminants présents dans les gaz émis. Des travaux de validation devraient être faits avant d'employer ce procédé.

L'oxydation catalytique transforme les composés organiques en eau, en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et en acide chlorhydrique, en utilisant un catalyseur en métal précieux, pour augmenter le taux de réaction entre 370°C et 450°C, alors qu'une incinération se passe typiquement à 980°C. Il a été démontré que l'oxydation catalytique détruisait les PCDD/PCDF avec des temps de passage plus courts, une consommation d'énergie plus basse et une efficacité à 99% ; on devrait donc l'envisager. Les gaz émis devraient subir un dépoussiérage avant l'oxydation catalytique, pour une efficacité optimale. Cette technologie est efficace pour traiter les contaminants en phase gazeuse. L'acide chlorhydrique qui en résulte est traité dans un épurateur tandis que l'eau et le CO<sub>2</sub> sont rejetés dans l'air, après avoir été refroidis. (Parvesse 2001).

## 6. Résumé de mesures

Les Tableaux 1 et 2 présentent un résumé des mesures considérées dans les précédentes sections.

**Tableau 1. Mesures pour les procédés recommandés pour les nouvelles fonderies d'aluminium secondaire**

Mesure	Description	Considérations	Autres commentaires
Procédés recommandés	Divers procédés de fusion sont à considérer pour les nouvelles usines	Les procédés comprennent : four à réverbère rotatif, basculant, à induction et à cuve verticale Meltower	Toutes les techniques devraient être utilisées, combinées avec un bon captage des gaz et des systèmes de réduction

**Tableau 2. Résumé des mesures primaires et secondaires pour les fonderies d'aluminium secondaire**

<i>Mesures primaires</i>			
Tri préliminaire des mesures de départ	La présence d'huiles, de plastiques et de composés chlorés dans les apports doit être évitée pour réduire la	Les procédés à envisager comprennent : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Prévention ou réduction de l'emploi de sels chlorés, selon</li> </ul>	Le tri des matières premières devrait être réalisé avant la fusion, pour être adapté au type de four et système



	génération des PCDD/PCDF au cours de combustion incomplète ou de synthèse <i>de novo</i>	<p>possibilités</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Nettoyage des déchets pour enlever huiles, peintures et plastiques pendant un prétraitement</li> <li>• Emploi de techniques pour enlever les revêtements, telles qu'une centrifuge à tournures ou un sécheur à tournures</li> </ul>	anti pollution, et pour permettre le transfert sur d'autres sites mieux adaptés pour leur traitement. Les traitements de déshuilage et décapage des surfaces devraient être suivis d'une post calcination, pour détruire les matières organiques dans les gaz émis
Contrôle efficace de procédé	Des systèmes de contrôle de procédés devraient être utilisés pour garantir la stabilité du procédé, à des valeurs de paramètres qui minimiseront la formation de PCDD/PCDF	Les émissions de PCDD/PCDF peuvent être réduites en contrôlant d'autres variables telles que la température, le temps de résidence, les composants des gaz, et l'ouverture des clapets de collecte de fumée, après avoir établi le mode opératoire optimal pour la réduction des PCDD/PCDF	On a démontré la possibilité de contrôler les émissions de PCDD/PCDF en continu dans quelques secteurs (incinération de déchets), mais la recherche se poursuit dans ce domaine
Choix des produits pour retirer le magnésium (le <i>demagging</i> )	Choisir soigneusement les produits et le procédé de contrôle, pour s'assurer que les gaz émis sont traités	L'emploi d'hexachloréthane pour retirer le magnésium peut mener à des rejets importants de PCDD/PCDF, mais le procédé a des avantages significatifs	
<b>Mesures secondaires</b>			
Captage des gaz et fumées	Un captage efficace des gaz et fumées devrait être mise en œuvre pour les émissions vers l'air à toutes les étapes du procédé	Les procédés à considérer comprennent : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilisation de fours et de systèmes de chargement fermés</li> <li>• Contrôle des émissions fugitives en maintenant une dépression dans le four pour éviter les fuites</li> <li>• Utilisation de hottes, si une unité fermée n'est pas possible</li> <li>• Utilisation d'enceintes pour les fours ou les réacteurs</li> </ul>	Lorsque l'extraction primaire et le confinement des fumées ne sont pas réalisables, le four devrait être enfermé pour permettre d'extraire l'air par ventilation, le traiter puis l'éliminer
Enlèvement haute efficacité des poussières	Les particules fines générées pendant la fusion devraient être retirées car elles ont une très grande surface spécifique sur laquelle les PCDD/PCDF peuvent être adsorbés. Une bonne séparation et élimination de ces poussières aideront à	Les procédés à considérer : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Filtres en tissu, épurateurs secs/humides et filtre en céramique</li> <li>• Revêtement catalytique sur les filtres à manches pour détruire les PCDD/PCDF par oxydation tout en captant les fines particules sur lesquelles ces</li> </ul>	Les fines particules devraient être traitées dans des fours à haute température pour détruire les PCDD/PCDF et récupérer les métaux.

	les contrôler	contaminants ont été adsorbés	
Post brûleurs et trempe rapide	Les post brûleurs devraient fonctionner > 950°C pour assurer une combustion complète des composés organiques suivi d'un refroidissement rapide des gaz chauds à une température < 250°C	Les considérations comprennent : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Formation de PCDD/PCDF à 250°C-500°C, et destruction &gt; 850°C avec O<sub>2</sub></li> <li>• Nécessité de quantité suffisante d'O<sub>2</sub> dans la zone supérieure du four pour combustion complète</li> <li>• Nécessité d'une bonne conception des systèmes de refroidissement pour réduire le temps de reformation</li> </ul>	Une synthèse <i>de novo</i> est encore possible puisque les gaz sont refroidis en passant par la fenêtre de reformation
Adsorption sur charbon actif	Le traitement par charbon actif devrait être considéré car ce matériau est un milieu idéal sur lequel les PCDD/PCDF peuvent être adsorbés, en raison de sa grande surface spécifique	Procédés à considérer : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Traitement avec charbon actif sur réacteurs à lit fixe ou mobile</li> <li>• Injection de charbon dans le flux de gaz, suivie d'un dépoussiérage à haute efficacité, par ex. avec filtres en tissu</li> </ul>	Des mélanges de chaux/ charbon peuvent aussi être utilisés
<b>Recherche récente</b>			
Oxydation catalytique	L'oxydation catalytique est une technique émergente qui devrait être considérée en raison de sa haute efficacité et de sa faible consommation d'énergie. L'oxydation catalytique transforme les composés organiques en eau, en dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) et en acide chlorhydrique, par l'emploi de catalyseur à métaux précieux	Les considérations comprennent : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Efficacité du procédé pour la phase vapeur du contaminant</li> <li>• Traitement de l'acide chlorhydrique par laveurs pendant que l'eau et le CO<sub>2</sub> sont rejetés dans l'air après refroidissement</li> </ul>	Il a été démontré que l'oxydation catalytique détruit les PCDD/PCDF avec des temps de résidence plus courts, une consommation d'énergie plus faible et une efficacité à 99%. Les gaz émis devraient être dépoussiérés avant l'oxydation catalytique pour une efficacité optimale

## 7. Niveaux de performances atteignables avec les meilleures techniques disponibles et les meilleures pratiques environnementales

Les niveaux de performance pour les émissions de PCDD/PCDF dans l'air pour les fonderies d'aluminium secondaire, associés aux meilleures techniques disponibles et aux meilleures

pratiques environnementales, sont  $< 0,1\text{ng I-TEQ/Nm}^3$  (à des concentrations d'oxygène opérationnelles).

## Références

- EPA (United States Environmental Protection Agency). 1994. *Secondary Aluminium Operations*. Background Report AP-42, Section 12.8. [www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s08.pdf](http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s08.pdf).
- European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. [eippcb.jrc.es](http://eippcb.jrc.es).
- Government of Japan. 2005. *Technical Information on Measures for Dioxins Discharge Control at Secondary Aluminum Refineries*. Government of Japan, Ministry of Economy, Trade and Industry.
- Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. [www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm](http://www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm).
- Japan Aluminium Alloy Refiners Association. 2004. *New Operation Guidelines to Suppress DXNs Emissions Exhaust Gas*.
- Parvesse T. 2001. "Controlling Emissions from Halogenated Solvents." *Chemical Processing* 64(4):48–51.

## Autres sources

- Brodie D.J. and Schmidt H.W. 1999. "Custom-Designed Fluid Bed Calciner for Nabalco Pty Ltd." In: *Proceedings of 5th International Alumina Quality Workshop*, 21–26 March 1999, Bunbury, Australia.
- Gunson A.J. and Jian Y. 2001. *Artisanal Mining in The People's Republic of China*. Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD), International Institute for Environment and Development (IIED), September 2001.
- Schmidt H.W. and Stockhausen W. 2002. "Latest Developments in Circulating Fluid Bed Calcination Based on Operating Experience of Large Calciners." In: *Proceedings of 6th International Alumina Quality Workshop*, 8–13 September 2002, Brisbane, Australia.
- Schmidt H.W., Stockhausen W. and Silberberg A.N. 1996. "Alumina Calcination with the Advanced Circulating Fluid Bed Technology." In: *Light Metals* (ed. Hale W.) TMS, Pennsylvania, United States.
- UNEP (United Nations Environment Programme). UNEP News Centre. [www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en](http://www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en), as read on 20 January 2006.
- Xinbin F., Guangle Q., Guanghui L., Ping L. and Shaofeng W. 2005. "Mercury Emissions from Artisanal Zinc and Mercury Smelting in Guizhou, PR China." *Goldschmidt Conference Abstracts 2005: The Geochemistry of Mercury* p. A705.
- Xinbin F., Xianwu B., Guangle Q., Guanghui L. and Shunlin T. *Mercury Pollution in Guizhou, China: A Status Report*. [pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm](http://pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm), as read on 29 December 2005.

## (IV) Production du zinc secondaire

### Résumé

La production de zinc de deuxième fusion concerne la production de zinc à partir de matières comme les poussières venant de la production d'alliages de cuivre et des aciéries à arc électrique, ainsi que des résidus provenant du déchetage de déchets d'acier et de procédés de galvanisation.

Les procédés de production comprennent le tri, le prétraitement par nettoyage, le broyage, le ressuage en fours à 364°C, l'affinage, la distillation et la transformation en alliages. Des contaminants dans les matières premières utilisées, une mauvaise combustion et des températures entre 250°C et 500°C peuvent donner lieu à la formation des produits inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm.

Les meilleures techniques disponibles comprennent le nettoyage des matières, le maintien des températures au dessus de 850°C, une bonne collecte des fumées et des gaz, des post brûleurs associés à un refroidissement rapide, une adsorption sur charbon actif et un dépoussiérage par filtres en tissu.

Les niveaux de performance pour les émissions des PCDD/PCDF dans l'air, associés aux meilleures techniques disponibles et aux meilleures pratiques environnementales pour les fonderies de zinc secondaire sont  $< 0,5\text{ng I-TEQ/Nm}^3$  (à des concentrations d'oxygène opérationnelles).

### 1. Description de procédé

La fusion du zinc secondaire comprend le traitement de ferrailles de zinc provenant de sources variées. Les matières premières utilisées comprennent des poussières venant de la production d'alliages de cuivre et de la production d'acier par arc électrique (les deux sont susceptibles d'être contaminés par les produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm), des résidus issus du broyage des ferrailles en acier, et des déchets venant de procédé de galvanisation. Le type de procédé utilisé dépend de la pureté du zinc, de sa forme et de son degré de contamination. Les déchets sont traités en tant que poussières de zinc, oxydes ou plaques. Les trois étapes principales de la production sont le prétraitement, la fusion et l'affinage (EPA 1981).

Au cours du prétraitement, les déchets sont triés selon leur teneur en zinc et selon les exigences des procédés ; ils sont nettoyés, broyés puis classés par dimensions. On utilise un four de ressuage pour fondre ces déchets à 364°C. Seul le zinc fond à cette température, alors que les autres métaux restent à l'état solide. Le zinc en fusion est vidé par le fond du four et

récupéré. Les déchets qui restent sont refroidis, récupérés et revendus à d'autres transformateurs.

Le prétraitement peut inclure un lessivage par une solution de carbonate de soude pour transformer les crasses et autres déchets en oxyde de zinc, qui sera réduit en zinc métal. L'oxyde de zinc est raffiné dans des fonderies de zinc primaire.

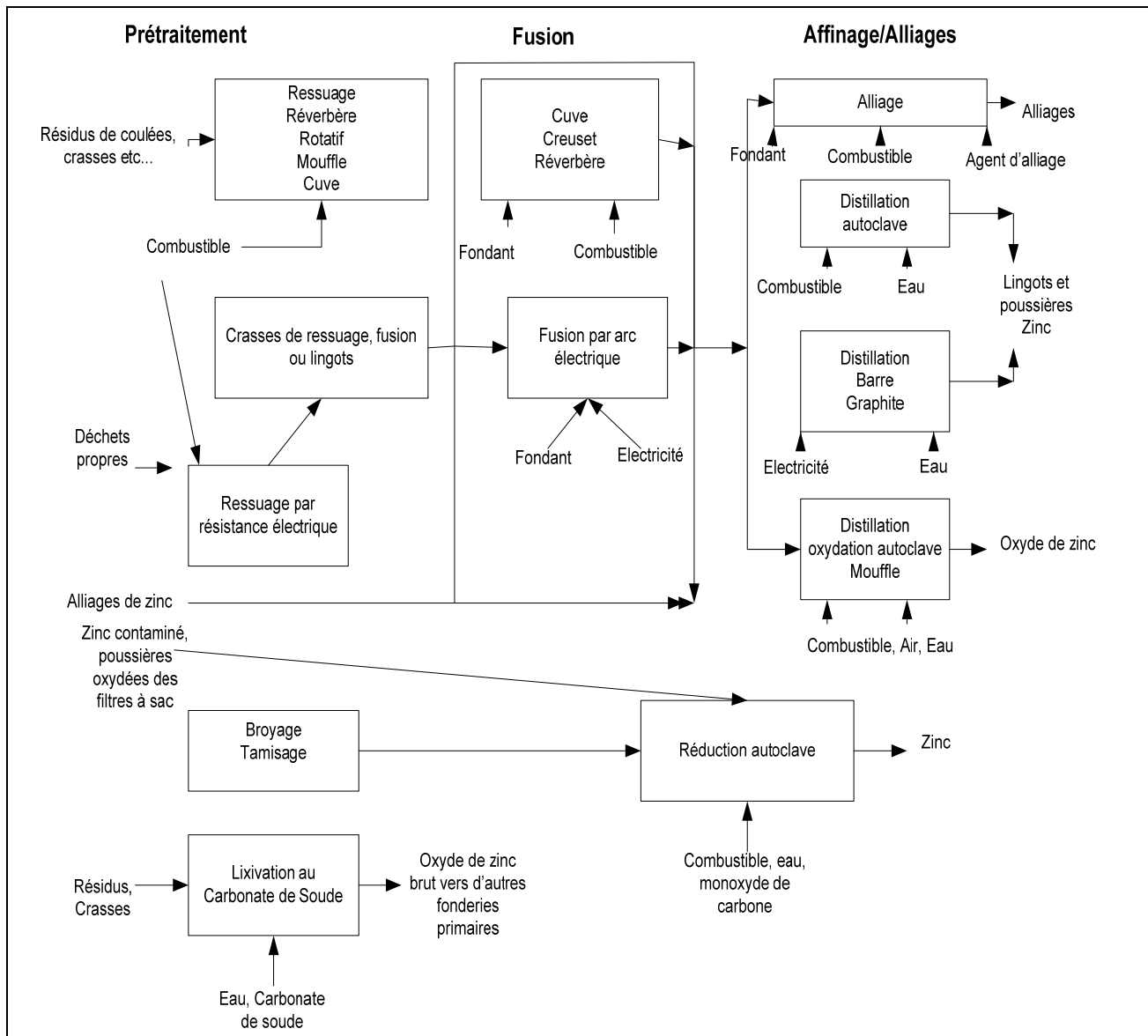
Les procédés de fusion mettent en œuvre des fours à cuve, à creuset, à réverbère, à réduction et aussi des fours à induction électrique. Les impuretés sont séparées du zinc liquide par des fondants. Une agitation du bain permet aux fondants et aux impuretés de flotter à la surface comme crasses, qui peuvent être retirées par raclage. Le zinc qui reste est alors coulé dans des moules ou transformés à l'état liquide pour être encore affiné. Les alliages peuvent être réalisés à partir de déchets prétraités au cours du ressuage et de la fusion.

L'affinage est l'opération qui consiste à retirer les dernières impuretés contenues dans les déchets d'alliages de zinc propre, et dans du zinc qui se vaporise pendant la phase de fusion dans les fours à alambique. La distillation consiste à vaporiser le zinc à des températures de 982°C à 1249°C dans des fours à moufles ou à alambic, puis à le condenser sous forme de poudre de zinc ou le métal liquide. On peut le récupérer sous diverses formes ; cela dépend de la température, du temps nécessaire pour la récupération, de l'absence ou de la présence d'oxygène, et des équipements employés pendant la condensation des vapeurs de zinc. La fusion en cuve est un simple chauffage indirect au cours de laquelle l'alliage final est coulé sous forme de plaques, dont la qualité dépendra des déchets mis en œuvre et traités. Dans ce cas, il n'y a pas de distillation.

Les produits finaux, issus de l'affinage sont des lingots de zinc, des poussières, des alliages et des oxydes de zinc. La figure 1 montre le cycle de production sous forme de diagramme.

**Figure 1. La fusion du zinc secondaire**

Source : EPA 1981



Les activités de recyclage au niveau artisanal, et au niveau de petites entreprises peuvent jouer un rôle international important, en particulier dans des pays en développement ou avec des économies en transition. Ces activités peuvent contribuer de manière significative à la pollution et avoir des impacts négatifs sur la santé. Par exemple, les fonderies artisanales de zinc sont une source importante d'émissions de mercure dans l'atmosphère. Les techniques pour fondre le zinc et le mercure sont très simples. Les minerais sont chauffés dans un four pendant quelques heures, ce qui donne du zinc métal ainsi que du mercure liquide. Dans beaucoup de cas, on n'utilise aucun dispositif de contrôle de la pollution pendant le processus de fusion. D'autres métaux qui sont connus pour être fabriqués par des méthodes artisanales, et par de petites entreprises de récupération, incluent l'antimoine, le fer, le plomb, le manganèse, l'étain, le tungstène, l'or et l'argent, le cuivre et l'aluminium.

Ces dernières ne sont pas considérées comme les meilleures techniques disponibles ni comme les meilleures pratiques environnementales. Toutefois, et comme minimum, on devrait utiliser une ventilation et une manipulation des matériaux appropriées.

## 2. Sources de produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm

La formation des produits chimiques inscrits à l'Annexe C (les PCDD/PCDF étant les plus étudiés) peut être le résultat de la présence de carbone et de chlore dans les zones du procédé où les températures sont dans la fourchette de 250 à 450°C. A noter que l'emploi des poussières venant des fourneaux à arc électrique et des procédés au cuivre, peuvent aussi apporter de fortes contaminations dans le procédé.

### 2.1 Information générale sur les émissions venant des fonderies de zinc secondaire

Les émissions dans l'air peuvent provenir des cheminées, ou d'émissions fugitives, selon la vétusté de l'usine ou la technologie. Les principaux contaminants sont le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), d'autres composés sulfureux et des vapeurs acides, des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), des métaux (surtout de zinc) et leurs composés, des poussières et des PCDD/PCDF. Le SO<sub>2</sub> est collecté et transformé en acide sulfurique dans les usines produisant des acides, lorsque l'on emploie des matières à forte teneur en soufre. Les émissions fugitives de SO<sub>2</sub> peuvent être contrôlées à l'aide de bonnes aspirations et par l'emploi de fours fermés. Les NO<sub>x</sub> peuvent être diminués en utilisant des brûleurs à faible NO<sub>x</sub> ou à oxy-fuel. Les particules fines sont captées par des méthodes à haut rendement comme les filtres en tissu, et ensuite renvoyées dans le cycle de production (European Commission 2001, p.359-368).

### 2.2 Emissions de PCDD/PCDF dans l'air

Les PCDD/PCDF peuvent être formés au cours de la fusion des métaux en raison d'apport de matière contaminée (par exemple, poussières en provenance de four à arc électrique), en raison de combustion incomplète, de synthèse *de novo*, de matières organiques insuffisamment brûlées et d'autres composés chlorés présents dans la zone aval du cycle où les gaz se refroidissent.

« L'utilisation de déchets impropres, comme les fractions non métalliques venant des broyeurs, va entraîner la production de polluants, dont les PCDD/PCDF. Des températures relativement basses sont pratiquées pour récupérer le plomb et le zinc (340°C et 440°C). La fusion du zinc peut se faire avec l'addition de fondants, tels que les chlorures de zinc et de magnésium. » (UNEP 2003 p.78).

Les faibles températures pratiquées dans les fonderies de zinc se trouvent directement dans la fourchette de 250 à 500°C, dans la zone où les PCDD/PCDF peuvent se former. L'addition de fondants à base de chlorures fournit une source de chlore. La formation est possible dans la zone de combustion en raison de la combustion incomplète des composés organiques, et les zones de traitement et de refroidissement des gaz, par une synthèse *de novo*. Les PCDD/PCDF s'adsorbent facilement sur les particules comme des poussières, sur les gâteaux de filtration et sur les résidus d'épurateur, et peuvent être rejetés dans l'environnement par des émissions dans l'air, les eaux usées et l'élimination des déchets.

« Bien que les PCDD/PCDF soient détruits à haute température (supérieure à 850°C) en présence d'oxygène, le processus de synthèse *de novo* est encore possible, puisque



les gaz sont refroidis dans la « fenêtre de reformation ». Celle-ci peut exister dans les systèmes de réduction, et dans les zones plus froides des fours, c'est-à-dire dans la zone de chargement. Il faut veiller au concept des systèmes de refroidissement afin de diminuer le temps de résidence dans cette fenêtre, ceci pour éviter une synthèse *de novo* » (European Commission 2001, p 133).

Un rapport établi par le gouvernement du Japon a étudié les techniques de réduction des dioxines et leurs effets dans les usines de zinc secondaire au Japon. Diverses techniques d'évacuation des gaz ont été utilisées, en ligne avec les directives sur les meilleures techniques disponibles et les meilleures pratiques environnementales, dans cinq usines existantes. Les émissions de dioxines variaient selon le type de four utilisé. Les concentrations de dioxines mesurées variaient de 0,91 à 40ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> avant la mise en place des techniques de contrôle de gaz, et de 0,32 à 11,7ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> après leur mise en opération. Après la mise en place de filtres à manche de dernière technologie, à double étape, associés à un système d'injection de charbon actif, aussi à double étape, dans le four de réduction à un site, la concentration en dioxine a été réduite de 3,30ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> à 0,49ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> (Gouvernement of Japan 2005).

### 2.3 Rejets vers d'autres milieux

Les eaux usées proviennent des effluents du procédé des eaux de refroidissement et d'autres ruissellements et sont traitées en aval par les mêmes techniques que celles employées pour les eaux usées. Les résidus des procédés sont recyclés et traités en aval pour récupérer les métaux contenus, ou éliminés en toute sécurité. L'utilisation d'épurateurs à voie humide peut mener à des effluents contaminés, et aussi à des résidus nécessitant des traitements ; l'extraction de particules sèches donne des résidus solides qui peuvent être contaminés. Ces derniers exigent une gestion adaptée pour éviter tout rejet.

## 3. Procédés recommandés

Des variations de la matière première, et la qualité du produit recherché, influent sur la configuration et la conception du procédé. Ces procédés devraient comprendre de bons systèmes pour le contrôle du procédé, le captage des gaz et la réduction de la pollution. Les procédés considérés comme les meilleures techniques disponibles comprennent : la séparation physique, la fusion et d'autres techniques de traitement à haute température, suivies par l'extraction des chlorures (European Commission 2001, p.396).

Il n'existe pas d'autres informations sur des procédés alternatifs pour les fonderies de zinc secondaire.

## 4. Mesures primaires et secondaires

Les mesures primaires et secondaires relatives à la réduction et à l'élimination des PCDD/PCDF sont discutées ci-dessous.

### 4.1 Mesures primaires

Les mesures primaires sont des techniques de prévention de la pollution pour réduire ou éviter la génération et le rejet de polluants organiques persistants. Les mesures possibles comprennent :

#### **4.1.1 Tri préalable des matières de charge**

Les charges contaminées telles que les poussières provenant des fours à arc électrique, et du traitement du cuivre, sont susceptibles de contenir des PCDD/PCDF et autres produits listés à Annexe C. Il faudrait veiller à ce que tout autre apport dans le procédé soit effectivement détruit ou capté et éliminé.

Les impuretés présentes dans les charges comme les huiles, les peintures, les plastiques, qui se trouvent dans les ferrailles de zinc, devront être extraites de matières chargées dans le four pour réduire la formation de PCDD/PCDF par une combustion incomplète des composés organiques, ou par une synthèse *de novo*. Cependant, la majorité de la matière organique chargée viendra des combustibles utilisés, dans beaucoup de cas. Les méthodes de stockage, de manutention et de prétraitement sont influencées par les dimensions des matières, les contaminants et la teneur en métal.

Le concassage et le broyage, en association avec des techniques de séparation pneumatique ou par densité, peuvent être utilisés pour séparer les plastiques. Des traitements thermiques, utilisés pour retirer les revêtements de surface et les huiles, devraient être suivis d'une post combustion pour détruire toutes les matières organiques se trouvant dans les gaz produits (European Commission 2001, p.232).

#### **4.1.2 Contrôle efficace des procédés**

Des systèmes de contrôle de procédés devraient être utilisés pour assurer la stabilité du procédé et un fonctionnement à des niveaux de paramètres qui contribueront à la diminution de la génération des PCDD/PCDF, comme le maintien de la température du four au dessus de 850°C pour détruire les PCDD/PCDF. De manière idéale, les émissions de PCDD/PCDF seront suivies en continu afin d'en réduire les rejets. Il a été démontré qu'un échantillonnage en continu des PCDD/PCDF peut être efficace, dans quelques secteurs (par ex. les incinérateurs de déchets), mais la recherche continue dans ce domaine. En l'absence de suivi en continu des PCDD/PCDF, d'autres paramètres comme la température, le temps de résidence, les composants des gaz, et les clapets de contrôle des fumées devront être suivis en continu, et maintenus, pour assurer des niveaux opératoires optimaux, afin de réduire les PCDD/PCDF.

#### **4.2 Mesures secondaires**

Ces mesures sont celles qui contrôlent la pollution, pour contenir et pour prévenir les émissions. Ces méthodes n'empêchent pas la formation des contaminants. Une trempe peut être employée pour réduire ou pratiquement éliminer la formation dans la zone de refroidissement, et représente une mesure primaire, bien qu'elle puisse être appliquée en combinaison avec des mesures secondaires.

#### 4.2.1 Captage des gaz et fumées

Un captage efficace des gaz et fumées devrait être effectué à toutes les étapes de la production afin d'éliminer les sources d'émissions des PCDD/PCDF.

« Les systèmes qui captent les fumées peuvent être des fours étanches, et être conçus pour maintenir un vide suffisant qui empêche les fuites et les émissions fugitives. On peut utiliser des systèmes qui enferment le four ou qui le recouvrent avec des hottes. Des exemples de systèmes utilisés sont : addition des charges par les hottes, additions par des tuyères ou lances, et utilisation de valves rotatives robustes à l'entrée des fours. Un système (efficace) de captage de fumées capable de les piéger à la source, permettra une consommation plus faible d'énergie. Les meilleures techniques disponibles pour les systèmes de traitement des gaz et des fumées sont celles qui utilisent un refroidissement et qui récupèrent la chaleur, si possible en amont des filtres en tissu. »

(European Commission 2001, p.397).

#### 4.2.2 Extraction à haute efficacité de la poussière

Les poussières et les composés métalliques générés par les fonderies devront être extraits parce que ces particules ont une grande surface spécifique sur laquelle les PCDD/PCDF s'adsorbent facilement. L'extraction de ces poussières contribuera à la réduction des émissions de PCDD/PCDF. Les techniques à considérer sont les filtres en tissu, les épurateurs par voie humide ou à sec, et les filtres en céramique. Les particules recueillies sont généralement recyclées dans le four.

Les filtres en tissu utilisant des matériaux à haut rendement sont l'option la plus efficace. Des innovations liées à cette technique comprennent des systèmes de détection de perçage des sacs, des méthodes de nettoyage en ligne, et des revêtements catalytiques pour assurer la destruction des PCDD/PCDF. (European Commission 2001, p.139-140).

#### 4.2.3 Post brûleurs et trempé

Les post brûleurs (post combustion) devraient être utilisés à une température minimale de 950°C pour assurer une combustion complète des composés organiques (Hübner *et al.* 2000). Cette étape doit être suivie par une trempé rapide des gaz à une température inférieure à 250°C. Une injection d'oxygène dans la zone supérieure du four permettra une combustion complète (European Commission 2001, p.189).

On a observé que les PCDD/PCDF sont formés dans une fourchette de température de 250°C à 500°C. Ils sont détruits au-dessus de 850°C, en présence d'oxygène. Une synthèse *de novo* est cependant encore possible car les gaz sont refroidis en passant par la fenêtre de reformation qui est présente dans les systèmes de réduction de pollution, et dans les zones plus froides du four. Il est conseillé de prévoir des systèmes de refroidissement pour minimiser le temps de reformation (European Commission 2001, p.133).

#### 4.2.4 Adsorption sur charbon actif

Un traitement au charbon actif devrait être envisagé pour enlever les PCDD/PCDF des gaz émis par les fonderies. Le charbon actif possède une grande surface spécifique sur laquelle les PCDD/PCDF peuvent être adsorbés. Les gaz émis peuvent être traités avec du charbon actif dans les réacteurs à lit fixe ou mobile, ou par injection de particules de charbon dans le flux des gaz suivi d'un passage sur filtres à poussières haute efficacité, tels que des filtres en tissu.

## 5. Recherche récente

L'oxydation catalytique est une technique émergente utilisée dans les incinérateurs de déchets pour éviter les émissions de PCDD/PCDF. Ce procédé devrait être considéré dans les fonderies de zinc secondaire (de deuxième fusion) car il a prouvé son efficacité par la destruction des PCDD/PCDF dans des incinérateurs de déchets. L'oxydation catalytique est susceptible, selon le choix du catalyseur, de subir un empoisonnement à cause de traces de métaux ou d'autres contaminants gazeux. Il faudrait procéder à une validation avant d'utiliser ce procédé.

L'oxydation catalytique transforme les composés organiques en eau, en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et en acide chlorhydrique, en utilisant un métal précieux comme catalyseur, afin d'accélérer le taux de réaction entre 370 et 450°C. En comparaison, l'incinération a lieu à 980°C. Il a été démontré que l'oxydation catalytique peut détruire les PCDD/PCDF avec des temps de résidence plus courts, avec une faible consommation d'énergie, et avec une efficacité de 99%, et cette technique devrait être envisagée. Les gaz devront être traités pour extraire les particules avant le passage à l'étape de l'oxydation catalytique, pour une efficacité maximale. Cette méthode est efficace pour la phase vapeur des contaminants. L'acide chlorhydrique qui en résulte est traité dans un épurateur, tandis que l'eau et le CO<sub>2</sub> sont relâchés dans l'air après refroidissement (Parvesse 2001).

## 6. Résumé des mesures

Les Tableaux 1 et 2 présentent un résumé des mesures discutées dans les sections précédentes.

**Tableau 1. Mesures pour les procédés recommandés relatives aux fonderies de zinc secondaire**

Mesure	Description	Considérations	Commentaires
Procédés recommandés	Divers procédés de fusion devraient être considérés pour les nouvelles fonderies	Les procédés à considérer comprennent : <ul style="list-style-type: none"> <li>Séparation physique, fusion et autres traitements à haute température,</li> </ul>	Ces procédés devraient être appliqués en combinaison avec un bon contrôle des procédés, un captage des gaz et des systèmes de réduction de la pollution. Les fours Waelz peuvent

		suivis par l'enlèvement des chlorures <ul style="list-style-type: none"> <li>Utilisation de fours Waelz, et aussi fours à cyclones ou des convertisseurs, pour élever les températures permettant de volatiliser les métaux, et de former ensuite des oxydes qui seront récupérés des gaz dans une étape de filtration</li> </ul>	être une source majeure de PCDD/PCDF (et autres produits de l'Annexe C) ; un bon contrôle de leur utilisation et fonctionnement est la clef pour obtenir une réduction globale des rejets
--	--	---	---

**Tableau 2. Résumé des mesures primaires et secondaires pour les fonderies de zinc secondaire**

Mesure	Description	Considérations	Commentaires
<i>Mesures primaires</i>			
Tri préliminaire des matières de charge	<p>Les poussières des fours à arc électrique, et des procédés pour le cuivre, employées comme matière d'apport, peuvent contenir de hauts niveaux de PCDD/PCDF (et autres produits listés en Annexe C).</p> <p>Les huiles et plastiques dans les déchets de zinc devront être séparés des matières introduites dans le four pour réduire la formation de PCDD/PCDF, lors de la combustion incomplète ou en raison de synthèses <i>de novo</i></p>	<p>Procédés à considérer :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Concassage et broyage en conjonction avec des techniques séparatives par densité ou pneumatiques pour retirer les plastiques</li> <li>Elimination de l'huile par des traitements de décapage et de déshuilage</li> </ul>	Les procédés thermiques de déshuilage et de décapage devraient être suivis d'une post-combustion pour détruire toute matière organique dans les gaz produits
Contrôle efficace des procédés	Des systèmes de contrôle de procédé devront être utilisés pour maintenir la stabilité de	Les émissions de PCDD/PCDF peuvent être réduites en contrôlant d'autres	L'échantillonnage en continu des émissions de PCDD/PCDF a été validé dans quelques

	fonctionnement, et des valeurs de paramètres qui contribueront à la diminution de la formation des PCDD/PCDF	variables telles que la température, le temps de résidence, les composants des gaz, le contrôle du captage des fumées, après avoir établi des conditions opératoires optimales pour la réduction des PCDD/PCDF	secteurs (par ex. incinérateurs de déchets), mais la recherche est encore en cours dans ce domaine
<b>Mesures secondaires</b>			
Captage des fumées et des gaz	Le captage efficace des fumées et des gaz devrait être mis en place à toutes les étapes de la fonderie pour capter les émissions de PCDD/PCDF	Procédés à considérer : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fours fermés pour maintenir un vide empêchant les pertes et les émissions</li> <li>• Utilisation de hottes</li> <li>• Addition de matériaux par les hottes, addition par tuyères ou lances, utilisation de vannes rotatives robustes sur les systèmes d'introduction des matières</li> </ul>	Les meilleures techniques disponibles pour les systèmes de traitement des gaz et des fumées sont celles utilisant un refroidissement et une récupération de chaleur, si possible avant un filtre en tissu, sauf dans le cas de la production d'acide sulfurique
Captage haute efficacité des poussières	Les poussières et composés métalliques devront être enlevés car ces matières ont une grande surface spécifique sur laquelle les PCDD/PCDF s'adsorbent facilement. Retirer ces poussières contribuera à la réduction des PCDD/PCDF	Procédés à prendre en compte : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilisation de filtres en tissu, d'épurateurs secs ou humides et de filtres en céramique</li> </ul>	Les filtres en tissu utilisant des matériaux à haute performance sont l'option la plus efficace. Les particules très fines recueillies devront être recyclées dans le four
Post-brûleur et trempé	Les post-brûleurs devront être utilisés à des températures > 950°C pour assurer la combustion complète des composés organiques, suivi d'un refroidissement rapide des gaz, à une température inférieure à	Des considérations comprennent : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Formation des PCDD/PCDF à 250-500°C, destruction à &gt; 850°C avec apport d'O<sub>2</sub> dans la zone supérieure du</li> </ul>	Une synthèse <i>de novo</i> est encore possible lorsque les gaz sont refroidis dans la fenêtre de reformation

	250°C	<p>four pour une combustion totale</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessité d'une conception adaptée des systèmes de refroidissement pour diminuer le temps de reformation</li> </ul>	
Adsorption sur charbon actif	L'adsorption sur charbon actif devrait être considérée, car ce matériau est un milieu idéal pour adsorber les PCDD/PCDF en raison de sa grande surface spécifique	<p>Procédés à prendre en compte :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Traitement avec charbon actif dans réacteurs à lit fixe ou mobile</li> <li>• Injection de fines particules de charbon dans le flux des gaz, suivie de leur enlèvement par des filtres à poussières</li> </ul>	Des mélanges de charbon/chaux peuvent aussi être utilisés
<b>Recherche récente</b>			
Oxydation catalytique	<p>L'oxydation catalytique est une technologie récente qui devrait être considérée en raison de sa haute efficacité et d'une plus faible consommation d'énergie.</p> <p>L'oxydation catalytique transforme les composés organiques en eau, en CO<sub>2</sub> et en acide chlorhydrique, en utilisant un catalyseur en métal précieux</p>	<p>Des considérations comprennent :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Efficacité du procédé concernant la phase vapeur des contaminants</li> <li>• Traitement de l'acide chlorhydrique par laveurs pendant que l'eau et le CO<sub>2</sub> sont rejetés dans l'air après refroidissement</li> </ul>	Il a été démontré que l'oxydation catalytique détruit les PCDD/PCDF avec des temps de résidence plus courts, une plus faible consommation d'énergie et une efficacité à 99%. Les gaz émis devraient être dépoussiérés avant l'oxydation catalytique pour une efficacité optimale

## 7. Niveaux de performance atteignable avec les meilleures techniques disponibles et les meilleures pratiques environnementales

Les niveaux de performance associés aux meilleures techniques et aux meilleures pratiques environnementales pour les émissions de PCDD/PCDF dans l'air, à partir des fonderies de zinc secondaire sont < 0,5ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> (aux concentrations d'oxygène opérationnelle).

## Références

- EPA (United States Environmental Protection Agency). 1981. *Secondary Zinc Processing*. Background Report AP-42, Section 12.14. [epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s14.pdf](http://epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s14.pdf).
- European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. [eippcb.jrc.es](http://eippcb.jrc.es).
- Government of Japan. 2005. *Report on Dioxin Reduction Technologies and their Effects in Secondary Zinc Production Facilities of Japan*. Government of Japan, Ministry of Economy, Trade and Industry.
- Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. [www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M116.pdf](http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M116.pdf).
- Parvesse T. 2001. "Controlling Emissions from Halogenated Solvents." *Chemical Processing* 64(4):48–51.
- UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. [www.pops.int/documents/guidance/Toolkit\\_2003.pdf](http://www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf).

## Autres sources

- Gunson A.J. and Jian Y. 2001. *Artisanal Mining in The People's Republic of China*. Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD), International Institute for Environment and Development (IIED), September 2001.
- UNEP (United Nations Environment Programme). UNEP News Centre. [www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en](http://www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en), as read on 20 January 2006.
- Xinbin F., Guangle Q., Guanghui L., Ping L. and Shaofeng W. 2005. "Mercury Emissions from Artisanal Zinc and Mercury Smelting in Guizhou, PR China." Goldschmidt Conference Abstracts 2005: *The Geochemistry of Mercury* p. A705.
- Xinbin F., Xianwu B., Guangle Q., Guanghui L. and Shunlin T. *Mercury Pollution in Guizhou, China: A Status Report*. [pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm](http://pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm), as read on 29 December 2005.



