

**Partie III Catégorie de source (b):
Les procédés thermiques dans l'industrie
métallurgique autres que ceux mentionnés dans
l'Annexe C, Partie II**

VI. B. Procédés thermiques dans l'industrie métallurgique autres que ceux mentionnés dans l'Annexe C, Partie II

Table des matières

(i)	Production de plomb secondaire	7
1.	Description de procédé.....	7
2.	Sources des produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm.....	9
2.1	Information générale sur les émissions des fonderies de plomb secondaire	9
2.2	Emissions de PCDD/PCDF dans l'air.....	9
2.3	Rejets vers d'autres milieux	9
3.	Procédés recommandés	10
4.	Mesures primaires et secondaires.....	10
4.1	Mesures primaires	10
4.2	Mesures secondaires.....	11
5.	Recherche récente	12
6.	Résumé des mesures.....	12
	Références	12
(ii)	Production d'aluminium primaire	17
1.	Description du procédé.....	17
1.1	Le procédé Bayer : raffinage de la bauxite en alumine.....	17
1.2	Le procédé Hall-Héroult : réduction par électrolyse de l'alumine en aluminium.....	17
1.3	Production d'aluminium.....	18
2.	Sources des produits chimiques listés en Annexe C de la Convention de Stockholm.....	19
2.1	Emissions de PCDD/PCDF	20
2.2	Rejets dans le sol.....	20
2.3	Résultats intéressants de recherche	20
2.4	Information générale sur les rejets issus des usines de production d'aluminium primaire	21
3.	Procédés alternatifs pour la production d'aluminium de première fusion (nouvelles technologies)	22
4.	Mesures primaires et secondaires.....	23
4.1	Mesures primaires	23
5.	Résumé des mesures.....	25
6.	Niveau de performance associé aux meilleures techniques disponibles	27
	Références	28
(iii)	Production de magnésium	29

1.	Description de procédé.....	29
1.1	Production de magnésium à partir de sources d'oxyde de magnésium.....	29
1.2	Le procédé Pidgeon (procédé par réduction thermique).....	30
1.3	Procédés divers, et considérations.....	31
2.	Sources des produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm.....	32
2.1	Emissions vers l' air	32
2.2	Rejets vers d'autres milieux	34
3.	Procédés alternatifs pour la production de magnésium.....	36
3.1	Procédé de déshydratation de Norsk Hydro.....	37
3.2	Récupération du magnésium à partir des schlamms d'amiante chez Noranda	37
3.3	Traitement thermique et récupération du magnésium à partir de ferrailles	38
4.	Mesures primaires et secondaires.....	38
4.1	Mesures primaires	38
4.2	Mesures secondaires.....	39
5.	Recherche récente	39
6.	Résumé des mesures.....	40
7.	Niveaux de performances associées aux meilleures techniques disponibles pour les HCB des procédés de production de magnésium	41
	Références	41
(iv)	Production d'acier secondaire	43
1.	Description de procédé.....	43
1.1	Description générale de procédé	43
1.2	Charge du four.....	45
1.3	Le four à arc électrique.....	44
2.	Sources de produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm.....	47
2.1	Emissions	47
2.2	Rejets de PCDD/PCDF par les déchets solides et les eaux usées	52
3.	Améliorations du procédé par four à arc électrique, et procédés alternatifs pour la fabrication d'acier au four électrique	52
3.1	Améliorations du procédé	52
3.2	Procédés alternatifs	53
4.	Mesures primaires et secondaires.....	53
4.1	Mesures primaires pour les émissions.....	54
4.2	Mesures secondaires pour les émissions	55
4.3	Mesures primaires et secondaires pour les déchets solides et les eaux usées	56
5.	Résumé des mesures.....	57
6.	Niveaux de performance associés aux meilleures techniques disponibles	61
	Références	63

(v)	Première fusion des métaux de base	63
1.	Description de procédé.....	63
2.	Sources des produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm	66
2.1	Rejet vers l'air	66
2.2	Rejet vers d'autres milieux.....	67
3.	Procédés alternatifs pour la fusion de métaux de base.....	67
4.	Mesures primaires et secondaires.....	68
4.1	Mesures primaires	68
4.2	Mesures secondaires.....	68
5.	Recherche récente	71
6.	Résumé des mesures.....	71
7.	Niveaux de performance associés aux meilleures techniques disponibles	75
	Références	76
	Autres sources	76

Tableaux

Tableau 1. Mesures pour les nouvelles fonderies de plomb secondaire	12
Tableau 2. Résumé des mesures primaires et secondaires pour les fonderies de plomb secondaire	13
Tableau 3. Emissions, effluents, sous-produits et déchets solides venant de la production d'aluminium primaire.....	21
Tableau 4. Mesures pour les nouvelles usines de production d'aluminium primaire	25
Tableau 5. Résumé des mesures primaires et secondaires pour les usines de production d'aluminium primaire.....	26
Tableau 6. Emissions dans l'air de différents procédés de production du magnésium.....	33
Tableau 7. Emissions de PCDD/PCDF par source: Hydro Magnesium Canada	34
Tableau 8. Rejets de PCDD/PCDF dans l'eau, issus de différents procédés de production du magnésium	34
Tableau 9. Facteurs d'émissions dans l'industrie du magnésium : PCDD/PCDF	36
Tableau 10. Facteurs d'émission dans l'industrie du magnésium : Hexachlorobenzène (HCB)...	36
Tableau 11. Résumé des mesures primaires pour les usines de magnésium.....	40
Tableau 12. Résumé des mesures secondaires pour les usines de magnésium	41
Tableau 13. Mesures pour les nouveaux fours à arc électrique	57
Tableau 14. Mesures pour des fours à arc électrique nouveaux et existants.....	57
Tableau 15. Mesures pour de nouvelles opérations de fusion primaires de métaux de base	72
Tableau 16. Résumé des mesures primaires et secondaires pour les opérations de première fusion des métaux de base	72

Liste de figures

Figure 1. Fusion du plomb secondaire	8
Figure 2 . Schéma simplifié du cycle de production d'alumine	18
Figure 3. Schéma général du procédé électrolytique pour la production d'aluminium	19
Figure 4. Schéma du procédé de la fabrication de magnésium à partir d'oxyde de magnésium	30
Figure 5. Schéma du cycle de procédé: usine de magnésium de Timmines	33
Figure 6 Schéma simplifié: usine de magnésium du type Cogburn	40
Figure 7. Dispositif anti-pollution d'un four à arc électrique générique	46
Figure 8. Diagramme schématique de la première fusion des métaux de base	65

(I) Production de plomb secondaire

Résumé

La fusion du plomb secondaire concerne la production de plomb et d'alliages de plomb, provenant principalement des batteries automobiles usagées et d'autres sources de plomb usagé (tuyaux, soudures, crasses, feuilles de plomb). Les procédés de production comprennent le prétraitement des déchets, la fusion, puis l'affinage. Des combustions incomplètes, des teneurs élevées en huile, des plastiques et autres matériaux organiques dans les matières d'apport, comme des températures insuffisamment élevées entre 250 et 500°C, peuvent mener à la production des produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm.

Les meilleures techniques disponibles comprennent l'emploi de matières sans plastiques, ni huiles, des températures de traitement supérieures à 850°C, une collecte efficace des gaz, des post brûleurs plus une trempe rapide, une adsorption sur charbon actif et des filtres à poussières en tissu.

Les niveaux de performance associés aux meilleures techniques disponibles pour les fonderies de plomb secondaire sont $< 0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ (à des concentrations opérationnelles pour l'oxygène).

1. Description de procédé

Le résumé qui suit est extrait de : EPA 1986. La Figure 1 résume le procédé sous forme schématique.

« Les fonderies de plomb secondaires produisent du plomb et ses alliages à partir de ferrailles contenant du plomb. Plus de 60% du plomb recyclé provient des batteries d'automobiles. Les autres sources sont principalement des masses d'équilibrage de roues, des tuyaux, des soudures, des crasses et des feuillards.

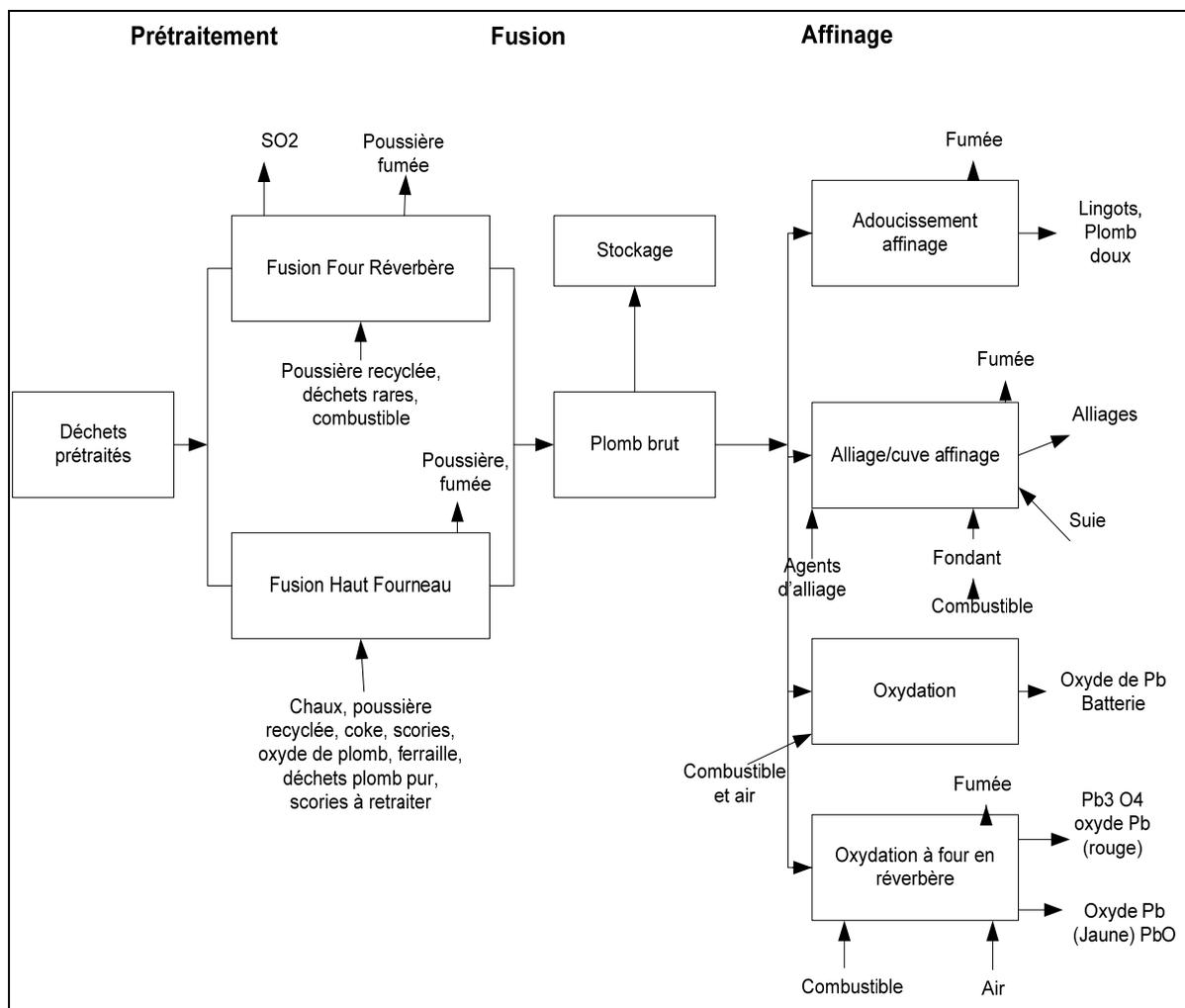
La fonderie de plomb secondaire se décompose en trois étapes principales: le prétraitement des déchets, la fusion et l'affinage. Le prétraitement consiste à retirer partiellement les contaminants métalliques et non-métalliques présents dans les déchets et les résidus. Les étapes de prétraitement de ces matériaux incluent la casse des batteries, leur broyage et l'élimination des liquides ; ces opérations sont suivies d'une séparation manuelle du plomb et des matières non métalliques. Ce déchet de plomb trié est alors passé dans un four à réverbère ou dans un four rotatif, à chauffage au gaz ou au fioul, pour séparer le plomb des métaux à plus haut point d'ébullition. Des fours rotatifs sont généralement utilisés pour traiter les déchets et résidus à faible teneur en plomb, alors qu'on emploie les fours à réverbère pour les lots riches en plomb. Le plomb partiellement purifié est régulièrement extrait de ces fours pour la suite du cycle, dans des fours de fusion ou dans des fours à creuset.

La fusion donne du plomb, tout en le séparant le plomb des contaminants métalliques ou non métalliques, et en réduisant les oxydes en plomb brut. Cette fusion est effectuée dans des hauts fourneaux, dans des fours à réverbère et dans des fours rotatifs. Dans les hauts fourneaux on charge : des ferrailles déjà prétraitées, des scories à retraiter, des crasses recyclées, des poussières et de la chaux. La chaleur nécessaire pour fondre le plomb est produite par la réaction du coke chargé et de l'air insufflé dans le four. Une partie du coke brûle et fait fondre la charge, alors que le reste réduit les oxydes en plomb de base. Lorsque la charge fond, la chaux et le fer flottent à la surface du bain et

forment un fondant qui retarde l'oxydation du plomb. Le plomb fondu coule alors dans une cuve à un débit presque constant.

L'affinage et la coulée du plomb brut depuis le four de fusion impliquent des étapes de ramollissement du plomb, de mise en alliage et d'une oxydation, suivant le degré de pureté ou du type d'alliage souhaité. Ces opérations peuvent être faites dans des fours à réverbère, toutefois des fours du type à cuve sont le plus souvent employés. Dans les fours qui servent à réaliser les alliages, le plomb est fondu et mélangé aux éléments d'alliage : l'antimoine, l'étain, l'arsenic, le cuivre et le nickel sont les matières les plus courantes. Les fours d'oxydation, qu'il s'agisse de fours à cuve ou à réverbère, sont employés pour oxyder le plomb et entraîner les oxydes de plomb dans le courant d'air de la combustion pour qu'ils soient récupérés dans des filtres à manches efficaces ».

Figure 1. Fusion du plomb secondaire



Source EPA 1986

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

La formation de produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm peut résulter de la présence de combustibles imbrûlés et de composés organiques réagissant avec des composés contenant du chlore, dans des zones de températures situées entre 250 et 450°C.

2.1 Information générale sur les émissions des fonderies de plomb secondaire

Les émissions dans l'air provenant des fours de fusion du plomb peuvent sortir par les cheminées, ou en tant qu'émissions fugitives, selon la vétusté de l'usine ou de la technologie employée. Les principaux contaminants sont le dioxyde de soufre (SO₂), d'autres composés de soufre et de vapeurs acides, des oxydes d'azote (NO_x), des métaux (principalement du plomb) et leurs composés, des poussières et des traces de dibenzo-*p*-dioxines polychlorées (PCDD) et de dibenzofuranes polychlorés (PCDF). Le SO₂ est capté et transformé en acide sulfurique dans les usines produisant des acides. Les émissions fugitives de SO₂ peuvent être contrôlées grâce à une bonne extraction et des fours fermés. Les NO_x peuvent être réduits en utilisant des brûleurs à faible émission de NO_x ou à oxy-fuel. Les particules fines sont captées grâce à des techniques haute efficacité comme les filtres en tissu, puis recyclées dans le cycle de production. (European Commission 2001, p.359-368).

2.2 Emissions de PCDD/PCDF dans l'air

Les PCDD/PCDF sont formés pendant la fusion des métaux de base, par une réaction de produits de combustion incomplète, de contaminants organiques et chlorés imbrûlés, normalement par une synthèse *de novo* dans la zone de refroidissement du four, à des températures situées entre 250 et 450°C.

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

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

La présence d'huiles et d'autres matières organiques dans les ferrailles, ou d'autres sources de carbone (combustibles partiellement brûlés, réducteurs comme le coke) peuvent produire de fines particules de carbone qui réagissent avec les chlorures inorganiques ou avec le chlore lié à des composés organiques, dans une fourchette de température située entre 250 et 500°C, produisant alors des PCDD/PCDF. Cette réaction est appelée « 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, la synthèse *de novo* est encore possible lorsque les gaz sont refroidis pendant leur passage à travers la « fenêtre de reformation ». Cette fenêtre peut être présente dans les systèmes de réduction de la pollution, et dans les zones plus froides d'un four, par exemple, dans la zone de chargement. Le soin apporté à la conception des systèmes de refroidissement pour limiter les temps de passage dans cette fenêtre sera déterminant pour empêcher la synthèse *de novo*. »

2.3 Rejets vers d'autres milieux

L'utilisation de systèmes de lavage à voie humide peut conduire à la production d'effluents liquides et de résidus solides susceptibles de contenir des substances listés en Annexe C. Les particules extraites à sec contiendront des substances listées à l'Annexe C. Toutes devront être traitées ou éliminées de manière appropriée.

3. Procédés recommandés

Des variations dans les matières à traiter et la qualité du produit à obtenir influencent la configuration et la conception du procédé. Ces procédés devraient être appliqués en combinaison avec un bon contrôle du procédé, une collecte des gaz et des systèmes de réduction de la pollution. Les procédés considérés comme les meilleures techniques disponibles comprennent les hauts fourneaux (avec un bon système de contrôle), le four ISA Smelt/Ausmelt, le four rotatif à soufflage par le haut, le four électrique et le four rotatif (European Commission 2001, p.379).

Le four à arc électrique immergé est un four étanche utilisé pour les matériaux mixtes à base de cuivre et de plomb. Il est plus propre que les autres procédés pour autant que son système d'extraction des gaz soit bien conçu et bien dimensionné (European Commission 2001, p.395).

« L'injection de matière fine par les tuyères du haut fourneau a été employée avec succès, et permet de réduire les manipulations de matériaux poussiéreux, ainsi que l'énergie nécessaire pour renvoyer les fines dans des usines de frittage ». (European Commission 2001, p.404).

Cette technique réduit les émissions de poussière au cours du chargement et réduit donc les rejets de PCDD/PCDF, par adsorption sur les matières en particules fines.

Il n'y a pas d'information disponible sur des procédés alternatifs relatifs aux fonderies de plomb secondaire.

4. Mesures primaires et secondaires

Les mesures primaires et secondaires de réduction et d'élimination des PCDD/PCDF sont présentées ci-dessous.

4.1 Mesures primaires

Ces mesures sont considérées comme des mesures de prévention pour réduire ou éviter la génération et le rejet de polluant organiques persistants. Les mesures possibles comprennent :

4.1.1 Tri préalable des matières rentrantes

Les déchets devraient être triés et prétraités pour retirer les composés organiques et les plastiques, afin de réduire les possibilités de formation de PCDD/PCDF, en raison de combustion incomplète ou en raison de synthèse *de novo*. Il faut éviter de charger des batteries telles quelles ou ayant été mal séparées. Le stockage des matières à charger, la manutention et les techniques de prétraitement seront déterminées selon les dimensions, la nature des produits et leur niveau de contamination et de métal contenu.

Le concassage et le broyage, en association avec des techniques de séparation par densité ou pneumatiques, peuvent être employés pour retirer les plastiques. On peut retirer l'huile avec des techniques thermiques ou de déshuilage pour enlever les revêtements. Ces dernières opérations pour éliminer l'huile devraient être suivies par une post-combustion détruisant toute matière organique dans les gaz produits (European Commission 2001, p.232).

4.1.2 Contrôle efficace du procédé

Des systèmes de contrôle de procédés devraient être utilisés pour maintenir la stabilité du procédé et pour travailler à des niveaux de paramètres qui contribueront à la diminution de la génération des PCDD/PCDF, en maintenant la température des fours au dessus de 850°C pour détruire les PCDD/PCDF. Idéalement, les émissions de PCDD/PCDF devraient être contrôlées en continu pour assurer la réduction des rejets. Un échantillonnage en continu des émissions de PCDD/PCDF a été expérimenté dans quelques secteurs (par ex. incinérateurs de déchets) mais la recherche continue à ce sujet. En l'absence d'un tel contrôle en continu, d'autres variables comme la température, le temps de résidence, la composition des gaz et le contrôle des fumées captées devraient être contrôlées et maintenues afin d'établir des conditions opératoires optimales visant à réduire les PCDD/PCDF. Comme les installations diffèrent énormément, ces variables à suivre demanderaient à être fixées sur des bases spécifiques pour le site en question.

« Il faut faire particulièrement attention à la mesure et au contrôle de la température des fours et des cuves utilisés pour la fusion des métaux dans ce groupe, de telle manière à réduire ou à éviter la formation de fumées » (European Commission 2001, p.390).

4.2 Mesures secondaires

Les mesures secondaires sont des techniques de contrôle de pollution visant à contenir et à prévenir les émissions. Ces méthodes n'empêchent pas la formation des contaminants.

4.2.1 Captage des gaz et fumées

Le captage des fumées et des gaz émis devrait exister à tous les stades du procédé de fusion, afin de contrôler les émissions de PCDD/PCDF.

« Les systèmes de captage des fumées utilisés peuvent exploiter des systèmes de fours fermés et être conçus pour maintenir une dépression telle qu'on évite les fuites et les émissions fugitives. Il est possible d'utiliser des systèmes qui confinent le four, ou bien mettre en place des hottes. Des exemples sont l'introduction de la charge par les hottes, des additions par des tuyères ou des lances, ou encore l'usage de vannes d'alimentation rotative robustes. Un système de captage (efficace) des fumées capable de les aspirer à la source, et aussi pendant leur émission, consommera moins d'énergie. Les meilleures techniques disponibles pour les systèmes de traitement des gaz et des fumées sont celles qui utilisent un refroidissement et une récupération de la chaleur, si cela est possible, en amont des filtres en tissu, excepté dans le cas où on fait appel à un procédé de fabrication d'acide sulfurique » (European Commission 2001, p.397).

4.2.2 Dépoussiérage haute efficacité

Les poussières et les composés de métaux générés par le procédé de fusion devraient être extraits. Ces particules fines ont une grande surface spécifique sur laquelle les PCDD/PCDF sont adsorbés facilement. L'extraction de ces poussières contribuera à la réduction des émissions de PCDD/PCDF. Les techniques à

envisager sont l'emploi de filtres en tissu, d'épurateurs secs, ou par voie humide, et de filtres en céramique. Les particules fines collectées devraient être recyclées dans le four.

Les filtres en tissu réalisés avec des matériaux haute performance sont l'option la plus efficace. Des innovations relatives à cette méthode comprennent des systèmes de détection de crevaisson des sacs, 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 (post combustion) devraient fonctionner à une température minimale de 950°C pour assurer une combustion complète des composés organiques (Hübner *et al.*2000). Cette étape doit être suivie d'une trempé rapide des gaz à une température inférieure à 250°C. Une injection d'oxygène dans la zone supérieure du four facilitera la combustion totale. (European Commission 2001, p.189).

On a observé que les PCDD/PCDF sont formés à des températures se situant entre 250 et 500°C. Ces derniers sont détruits au dessus de 850°C en présence d'oxygène. Cependant, une synthèse *de novo* est encore possible lorsque les gaz sont refroidis dans la « fenêtre de reformation » située dans les systèmes de réduction, et dans les zones plus froides du four. Il faut assurer un fonctionnement correct des systèmes de refroidissement pour minimiser le temps de séjour dans la fenêtre de reformation. (European Commission 2001, p.133).

4.2.4 Adsorption sur charbon actif

Le traitement par charbon actif devrait être envisagé pour supprimer les PCDD/PCDF contenus dans les gaz émis. Le charbon actif possède une grande surface spécifique sur laquelle les PCDD/PCDF sont adsorbés. Les gaz émis peuvent être traités par charbon actif en utilisant des réacteurs à lit fixe ou mobile, ou par injection de fines particules de carbone dans le flot de gaz, suivie d'une filtration dans un système de dépoussiérage haute efficacité comme les filtres en tissu.

5. Recherche récente

L'oxydation catalytique est une technique récente employée dans des incinérateurs de déchets pour réduire les émissions de PCDD/PCDF. Ce procédé devrait être envisagé par les fonderies de métaux de base secondaires car son efficacité a été démontrée pour la destruction des PCDD/PCDF dans les incinérateurs de déchets. L'oxydation catalytique, selon le choix du catalyseur, est susceptible d'être empoisonnée par des traces de métaux et d'autres contaminants dans les gaz. Un travail de validation devrait être réalisé avant d'utiliser ce procédé.

Les procédés d'oxydation catalytique transforment les composés organiques en eau, en dioxyde de carbone (CO₂) et en acide chlorhydrique, en utilisant un catalyseur de métal précieux qui accélère la vitesse de réaction entre 370 et 450°C. En comparaison, l'incinération a lieu typiquement à 980°C. Il a été prouvé que l'oxydation catalytique détruit les PCDD/PCDF avec des temps de résidence plus courts, une plus faible consommation d'énergie et un rendement de 99% ; cette technique devrait donc être sérieusement envisagée. Les gaz émis devraient être traités pour l'extraction des particules fines avant de passer à l'étape d'oxydation catalytique, pour une efficacité optimale. Cette méthode est efficace pour le traitement en phase vapeur des contaminants. L'acide chlorhydrique qui en résulte est traité dans un épurateur, tandis que l'eau et le CO₂ sont relâchés dans l'air après refroidissement. (Parvesse 2001)

6. Résumé des mesures

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

Tableau 1. Mesures pour les nouvelles fonderies de plomb secondaire

Mesure	Description	Considérations	Autres commentaires
Procédés recommandés	Divers procédés devraient être considérés pour les nouvelles fonderies	<p>Les procédés à considérer incluent :</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1. Hauts fourneaux (avec un bon contrôle de procédé), four ISA Smelt/Ausmelt, four rotatif à soufflage par le haut, four électrique et four rotatif • Four à arc électrique immergé (c'est un four étanche pour matériaux mixtes cuivre-plomb, plus propre que d'autres procédés si les systèmes d'extraction des gaz sont bien conçus et bien dimensionnés) • L'injection des fines par les tuyères d'un haut fourneau réduit les manipulations nécessaires pour les poussières 	Ces procédés devraient être appliqués en combinaison avec un bon système de contrôle, captation des gaz et systèmes de réduction de pollution

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

Mesure	Description	Considérations	Autres commentaires
<i>Mesures primaires</i>			

Tri préalable des matières chargées	Les déchets devraient être triés et prétraités pour retirer les composés organiques et les plastiques, afin de réduire la formation de PCDD/PCDF par une combustion incomplète ou de synthèse <i>de novo</i> . Les batteries devraient être broyées avant d'être chargées dans le four, les plastiques et matières sans plomb devraient être retirés.	Les procédés à considérer incluent : <ul style="list-style-type: none"> • Eviter de charger des batteries telles quelles, ou mal séparées • Broyage et concassage suivis d'une séparation pneumatique ou par densité, pour retirer les plastiques • Huile enlevée par voie thermique ou par procédé de déshuilage 	Enlever les revêtements et faire un déshuilage, puis effectuer une post-combustion pour détruire toute matière organique dans les gaz émis
Procédé efficace de contrôle	Des systèmes de contrôle des procédés devraient être utilisés pour maintenir la stabilité du procédé à des niveaux de paramètres contribuant à la réduction de la génération des PCDD/PCDF	On peut diminuer les émissions de PCDD/PCDF en contrôlant les variables : température, temps de résidence, composition des gaz, ouverture des clapets pour le captage des fumées, après avoir établi les conditions opératoires optimales pour réduire les PCDD/PCDF	L'échantillonnage en continu des PCDD/PCDF a été démontré pour quelques secteurs (incinérateurs de déchets), mais la recherche est toujours en cours. Il faut faire attention en particulier aux mesures de température et aux contrôles pour les fours et les cuves de fusion des métaux de ce groupe, afin de prévenir au mieux la formation des fumées
Mesures secondaires			
Captage des gaz et fumées	Ce captage devrait être mis en place à tous les stades de la production pour réduire les émissions de PCDD/PCDF.	Les procédés à considérer incluent: <ul style="list-style-type: none"> • Systèmes de confinement pour les fours afin de maintenir un vide, évitant les fuites ou les émissions fugitives 	Les meilleures techniques pour les systèmes de traitement des gaz et des fumées sont celles qui utilisent un refroidissement, et la récupération de la chaleur, si cela est possible, en

		<ul style="list-style-type: none"> Utilisation de hottes Addition des matières par des hottes, par des tuyères ou par des lances, l'emploi de robustes valves rotatives sur les systèmes de chargement 	amont des filtres en tissu
Dépoussiérage à haut rendement	Les poussières et les composés métalliques devraient être séparés, car ces matières ont une grande surface spécifique sur laquelle les PCDD/PCDF peuvent être adsorbés. En retirant les poussières on contribuera à la réduction des émissions de PCDD/PCDF.	<p>Les procédés à considérer sont :</p> <ul style="list-style-type: none"> Utilisation de filtres en tissu, épurateurs à sec et à voie humide, et filtres en céramique 	Les filtres en tissu utilisant des matières à haute performance sont l'option la plus efficace. Les particules collectées doivent être recyclées dans le four.
Post combustion et trempe	Les post brûleurs devraient fonctionner à >950°C pour assurer la combustion totale des composés organiques, suivi d'une trempe rapide des gaz chauds, en dessous de 250°C	<p>Les considérations incluent :</p> <ul style="list-style-type: none"> Formation des PCDD/PCDF entre 250 et 500°C et destruction > 850°C avec O₂ Nécessité d'oxygène suffisant dans la zone supérieure du four pour une combustion complète Bonne conception nécessaire des systèmes de refroidissement pour réduire le temps de reformation 	Une synthèse <i>de novo</i> est encore possible lorsque les gaz se refroidissent à travers la fenêtre de reformation
Adsorption sur charbon actif	Le traitement par charbon actif devrait être considéré car il a une grande surface spécifique et est un milieu idéal pour l'adsorption des PCDD/PCDF	<p>Procédés à envisager :</p> <ul style="list-style-type: none"> Traitement par charbon actif en utilisant des réacteurs à lit fixe ou mobile Injection de 	Des mélanges chauds/carbone peuvent aussi être utilisés.

		particules fines dans le flot des gaz, suivi d'une extraction par filtre à poussière	
Recherche récente			
Oxydation catalytique	L'oxydation catalytique est une technologie émergente qui devrait être considérée à cause de son haut rendement et de sa faible consommation d'énergie. L'oxydation catalytique transforme les composés organiques en eau, en CO ₂ , et en acide chlorhydrique par l'emploi d'un métal précieux comme catalyseur	Les considérations comprennent : <ul style="list-style-type: none"> • Efficacité du procédé pour la phase vapeur des contaminants • Traitement à l'acide chlorhydrique à l'aide d'épurateurs, tandis que l'eau et le CO₂ sont relâchés dans l'air après refroidissement 	Il a été prouvé que l'oxydation catalytique détruit les PCDD/PCDF avec des temps de résidence plus courts, une consommation plus faible d'énergie et un rendement à 99%. Pour un rendement maximal, les gaz devraient être dépoussiérés avant l'oxydation catalytique

7. Niveaux de performance associée aux meilleures techniques disponibles

Les niveaux de performance associés aux meilleures techniques disponibles relatives pour les émissions de PCDD/PCDF venant des fonderies de plomb secondaire sont < 0,1ng I-TEQ/Nm³ (à des concentrations opératoires normales d'oxygène).

Références

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1986. *Secondary Lead Processing*. Background Report AP-42, Section 12.11. www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s11.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., 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.

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

(II) Production d'aluminium primaire

Résumé

L'aluminium primaire est produit directement à partir du minerai, la bauxite. La bauxite est affinée en alumine par le procédé Bayer. L'alumine est réduite en aluminium métal par électrolyse, par le procédé Hall-Héroult (en utilisant soit des anodes à auto-cuisson---- des anodes Söderberg-----ou des anodes pré-cuites).

On ne pense pas que la production d'aluminium primaire soit normalement une source significative de substances listées à l'Annexe C de la Convention de Stockholm. Cependant, une contamination par les PCDD/PCDF est possible à cause des électrodes en graphite utilisées dans le procédé de fusion électrolytique.

Les techniques disponibles pour réduire la production et le rejet de substances inscrites à l'Annexe C, dans la production de l'aluminium primaire, comprennent des améliorations au niveau de la production et du contrôle des anodes, ainsi que l'utilisation de procédés de fusion avancés. Les niveaux de performance associés aux meilleures techniques disponibles pour les émissions dans l'air des PCDD/PCDF dans le secteur de l'aluminium primaire, sont $< 0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ (à des concentrations opératoires d'oxygène).

1. Description du procédé

La production de l'aluminium primaire concerne l'aluminium produit directement à partir du minerai, la bauxite. Celle-ci est transformée en alumine par le procédé Bayer, puis l'alumine est réduite par électrolyse (procédé Hall-Héroult) en aluminium métal. Cette section ne concerne pas le procédé d'aluminium secondaire qui est traité dans la section V.D (III) du présent guide.

1.1 Le procédé Bayer: raffinage de la bauxite en alumine

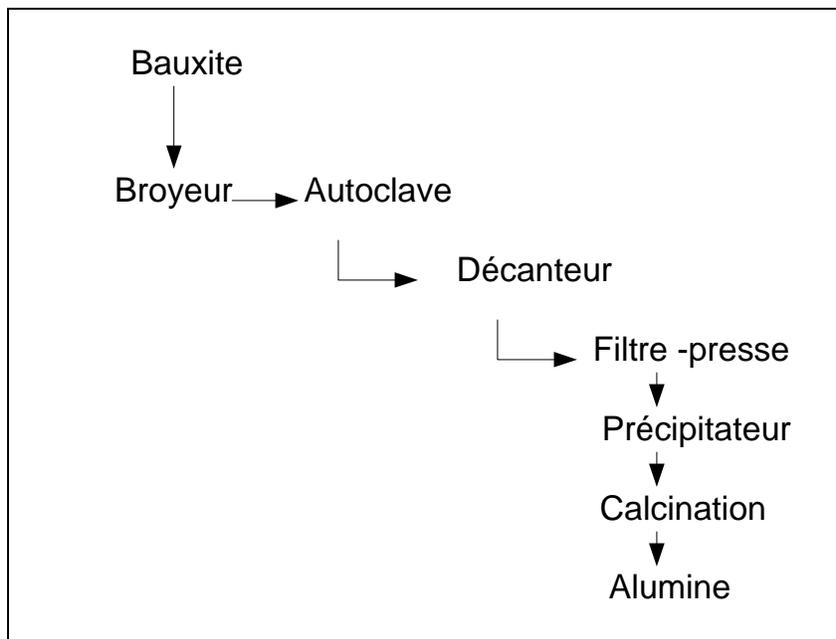
La bauxite est convertie en alumine selon le procédé Bayer (Figure 2). Le minerai de bauxite est séché, broyé et amené à une forme de poudre, puis mélangé à une solution de soude caustique pour extraire l'alumine dans des digesteurs à des températures élevées et sous forte pression. Une boue est produite qui contient de l'aluminate de sodium dissout, et un mélange d'oxydes métalliques, dites boues rouges, qui sont séparées dans des épaisseurs. Cette boue rouge est lavée pour récupérer les produits chimiques, puis éliminée. La solution d'aluminate est refroidie etensemencée avec de l'alumine pour cristalliser l'alumine hydratée dans des bacs de précipitation. Les cristaux sont lavés puis calcinés dans des fours rotatifs ou dans des fours de calcination à lit fluidisé ou à fluide flash, pour produire de l'oxyde d'aluminium ou de l'alumine, qui est une poudre blanche qui ressemble à du sel de cuisine.

1.2 Le procédé Hall-Héroult : réduction par électrolyse de l'alumine en aluminium

L'aluminium est fabriqué à partir d'alumine, par électrolyse, par un procédé nommé Hall-Héroult. L'alumine est dissoute dans un bain électrolytique de cryolithe fondue (fluorure de sodium/aluminium). On applique un courant électrique qui passe dans l'électrolyte entre l'anode et la cathode. De l'aluminium liquide est alors produit qui se dépose au fond de la cuve électrolytique et qui est siphonné périodiquement et transféré dans un four d'attente à réverbère. Là, il est allié, avec ajout de fondants, et dégazé pour

enlever les traces d'impuretés. L'aluminium est finalement coulé ou transporté dans les usines de fabrication.

Figure 2. Schéma simplifié du cycle de production d'alumine



Source: Aluminium Association of Canada

1.3 Production d'aluminium

Il existe deux types de techniques pour produire de l'aluminium (Fig.3) : celles utilisant des anodes à auto-cuisson (anodes Söderberg) et celles qui emploient des anodes précuites.

Les anodes Söderberg, plus anciennes, sont fabriquées *in situ* à partir d'une pâte de coke de pétrole calciné et de goudron, qui sont cuits par la chaleur provenant du bain électrolytique en fusion. Au fur et à mesure que l'anode est consommée, cette pâte descend le long du caisson à anode et il n'y a donc pas la nécessité de changer d'anode. On ajoute de l'alumine périodiquement par les trous des cellules Söderberg, en cassant la croûte d'alumine et d'électrolyte solidifiée qui recouvre le bain en fusion. Selon la manière de placer les goujons d'anode, on parle de cellules, ou pots, Söderberg à goujon vertical ou à goujon horizontal. Des systèmes automatiques d'approvisionnement pour le chargement sont utilisés dans des usines modernes, éliminant l'opération qui consiste à casser la croûte supérieure du bain.

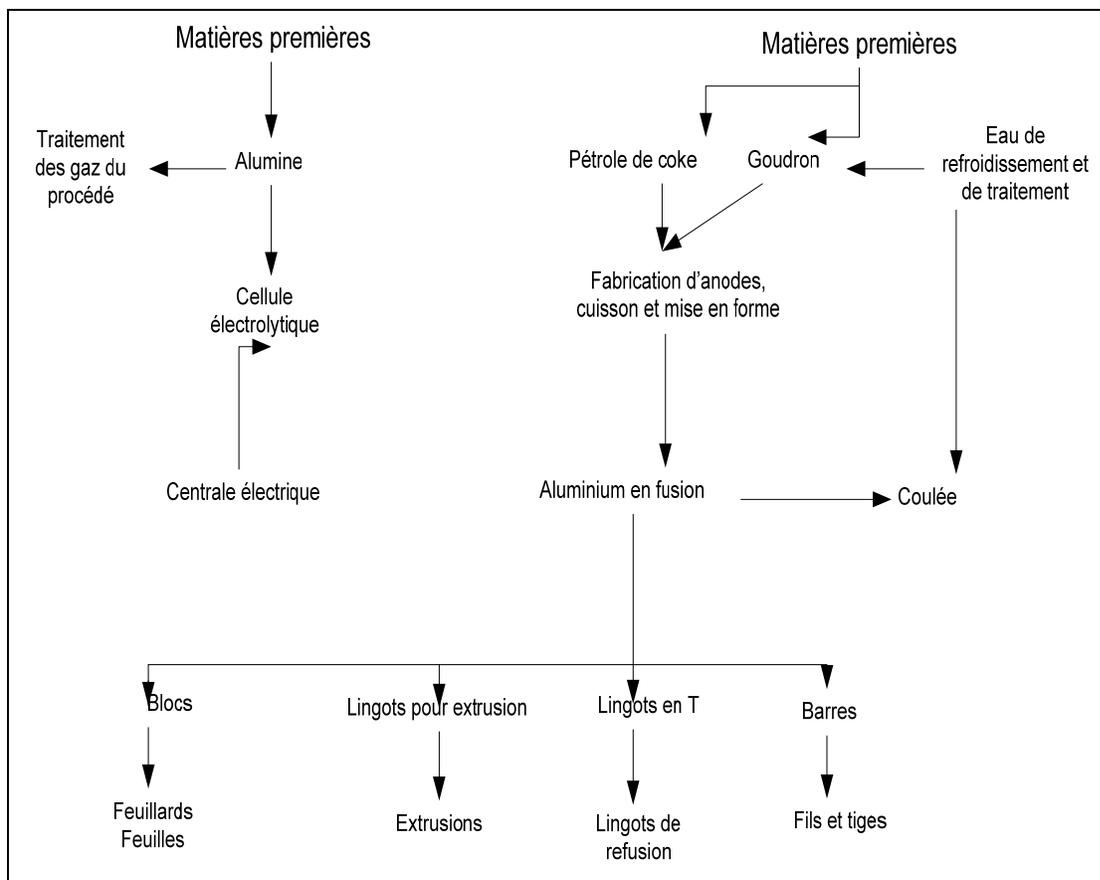
Les anodes précuites sont fabriquées dans une usine à carbone, à partir de coke de pétrole calciné et de goudron de charbon, qui sont formés en blocs, puis cuits dans un four à anode. Les usines de production d'anodes précuites font souvent partie intégrante des usines de production d'aluminium primaire. Les anodes précuites sont graduellement abaissées dans les cuves, au fur et à mesure de leur consommation, et doivent être remplacées avant qu'elles ne soient totalement consommées. Leurs résidus, appelés « mégots », sont nettoyés et renvoyés dans les usines à carbone pour être recyclés. Selon la méthode d'approvisionnement de l'alumine dans les cellules électrolytiques, on parle de cuves à anodes précuites à alimentation latérale, ou à alimentation longitudinale. Pour celles qui sont « latérales », l'alumine est

chargée dans les cuves après que l'on ait cassé la croûte en périphérie. Pour les cuves « longitudinales », l'alumine est chargée après que la croûte ait été cassée le long de la ligne centrale, ou à des points choisis sur la ligne du centre de la cuve.

La cathode doit être typiquement remplacée tous les cinq à huit ans à cause d'endommagement qui peut permettre à l'électrolyte fondu et à l'aluminium de pénétrer dans le connecteur de la cathode et sa coque en acier. La cathode usagée, appelée « brasque », contient des produits dangereux et toxiques comme des cyanures et des fluorures, qui doivent être éliminés correctement.

L'aluminium fondu est régulièrement soutiré des cuves par siphonage et est versé dans des creusets. Ceux-ci, contenant l'aluminium liquide, sont transportés dans les fonderies, où l'aluminium est alors placé dans des fours d'attente. Les éléments nécessaires aux alliages sont ajoutés dans ces fours. Les scories (« d'écumage ») formées par l'oxydation de l'aluminium en fusion sont raclées et enlevées ; des conteneurs fermés sont utilisés pour minimiser une oxydation possible de ces scories. Une mise sous argon ou azote est effectuée. Cette opération est suivie de l'enlèvement du sodium, du magnésium, du calcium et de l'hydrogène. La nature du gaz de traitement varie selon les impuretés. L'argon, ou l'azote, est utilisé pour retirer l'hydrogène ; des mélanges de chlore avec de l'azote ou de l'argon sont utilisés pour retirer les impuretés métalliques.

Figure 3. Schéma général du procédé électrolytique pour la production d'aluminium



Source:

Aluminium Association of Canada

2 Sources des produits chimiques listés en Annexe C de la Convention de Stockholm

Il est peu probable que la production d'aluminium primaire soit une source significative de PCDD et de PCDF, bien que des contaminations soient possibles par l'intermédiaire des électrodes en graphite (AEA Technology Environment 1999, p.63). On pense que les niveaux de rejets sont généralement bas et le plus grand intérêt concerne plutôt les procédés thermiques liés aux ferrailles. (UNEP 2003, p.73). Ceci est considéré plus loin, au paragraphe 2.3 ci-dessous.

2.1 Emissions de PCDD/PCDF

Il y a peu d'informations disponibles sur les produits chimiques de l'Annexe C de la Convention de Stockholm, y compris sur la formation des PCDD/PCDF dans les procédés de production d'aluminium de première fusion. Quelques textes suggèrent que des tests sur les émissions de PCDD/PCDF ne sont pas considérés comme significatifs pour ce secteur.

Il a été rapporté qu'il est peu probable que les procédés à anodes Söderberg et à anodes précuites rejettent des émissions notablement différentes, par tonne d'aluminium produite (AEA Technology Environment 1999, p.63). Des résultats de tests sur les sources d'émissions et sur les unités de réduction de la pollution, associées à la production des anodes précuites, indiquent que les émissions de PCDD ne sont pas significatives à partir de ces sources. Cependant, si des composés chlorés ou des additifs sont utilisés, les émissions devront être contrôlées (European Commission 2001, p.669)

Quelques études ont mesuré la présence éventuelle de PCDD dans les fumées issues de la coulée, car l'emploi du chlore pour un dégazage ainsi que la présence de carbone venant de la combustion des gaz, peuvent mener à la formation de PCDD. Les résultats concernant les unités de production d'aluminium primaire montrent que les rejets sont notablement inférieurs à 1 gramme par an (European Commission 2001, p.289). La possibilité de formation des PCDD/PCDF au cours des procédés d'affinage pour à la fois l'aluminium primaire et l'aluminium secondaire, n'a pas été totalement étudiée. Il a été recommandé que cette source soit quantifiée (European Commission 2001, p.318)

2.2 Rejets dans le sol

On ne pense pas que la production d'aluminium primaire à partir de minerais mène à des quantités significatives de PCDD/PCDF (New Zealand Ministry for the Environment 2000). Dans *The review of dioxin releases to land and water in the UK* on fait état de la possibilité que des électrodes en graphite pourraient apporter quelques contaminations en PCDD/PCDF (UK Environment Agency 1997). Des données suédoises suggèrent que la boue résiduelle venant des cellules pourrait contenir 7,8 ng Nordic – TEQ kg⁻¹. Cependant, si la cathode est en carbone de haute pureté et que le procédé de réduction n'emploie ni chlore, ni chlorure, il est peu probable que des PCDD/PCDF soient présents.

Les parties fines des métaux de récupération peuvent contenir des PCDD/PCDF car on emploie du chlore ou des matières chlorées pour dégazer la fraction d'aluminium qui est coulée en forme de billettes destinées à l'extrusion.

2.3 Résultats intéressants de recherche

Il y a peu d'information relative à la formation par inadvertance de PCDD/PCDF, dans ce secteur. Il a été suggéré que la production d'aluminium primaire n'est pas une source significative de rejets. Une publication indique que les niveaux d'émissions de furanes et de dioxines sont non détectables (ESP Environmental Ltd. 2000). Cependant, une étude russe de 2001 a étudié les émissions de PCDD/PCDF dans la ville de Krasnoyarsk et concluait que l'usine d'aluminium était responsable de 70% des émissions industrielles de PCDD/PCDF dans l'air, et de 22% dans les sols (Kucherenko *et al.* 2001). Il faudrait davantage d'études dans ce secteur pour savoir si oui ou non la production d'aluminium primaire est une source significative de dioxines et de furanes.

2.4 Information générale sur les rejets issus des usines de production d'aluminium primaire

Les gaz à effet de serre en provenance de la production d'aluminium représentent un polluant majeur résultant de la combustion de matières fossiles, de la consommation des anodes en carbone et des carbones perfluorés venant des effets d'anode. En plus de ces gaz à effet de serre, les fonderies d'aluminium envoient d'autres émissions dans l'atmosphère, comme des déchets solides (des « brasques »), et des effluents liquides (SNC- Lavelin Environnement 2002, p.3 :14).

« L'usage d'anodes en carbone mène à des émissions de dioxyde de soufre (SO₂), d'oxysulfure de carbone (COS), d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (PHA) et d'oxydes d'azote (NO_x). La plus grande partie du soufre dans l'anode de carbone est rejetée sous forme de COS, qui n'est pas complètement oxydé en SO₂ avant d'être rejeté dans les cheminées des unités d'épuration des gaz, associées à la salle des creusets. Les émissions de soufre prédominent sous forme de SO₂ avec une part mineure de COS. On pense que l'émission de gaz sulfureux, provenant de la réduction de l'aluminium, augmente avec la teneur croissante en soufre des coques de pétrole utilisés pour fabriquer les anodes. L'emploi d'anodes précuites a pratiquement éliminé les émissions de HPA, souvent associées aux anodes Söderberg. Les émissions de NO_x proviennent principalement de la combustion de combustible dans le four de cuisson des anodes » (SNC-Lavalin Environnement 2002 p.314)

« L'électrolyse de l'alumine mène aussi à des émissions de fluorures (fluorures sous forme de particules et HF gazeux) et d'autres particules. L'extraction de fluorures des gaz des cellules, à l'aide d'épurateurs secs à injection modernes pour l'alumine, permet maintenant un rendement supérieur à 99% ; les émissions finales de fluorures venant des unités modernes de pré-cuisson sont nettement diminuées. Le changement d'anode et le refroidissement des mégots sont les sources les plus importantes d'émissions fugitives de fluorures dans les fonderies d'aluminium ; celles-ci sont estimées à 4 ou 5 fois plus importantes que les émissions par les cheminées (en aval des épurateurs) » (SNC- Lavalin Environnement 2002 p.316).

« L'effet d'anode » provoque la création d'hydrocarbures perfluorés au niveau des cuves de fusion, lorsque la concentration en alumine tombe en dessous d'un certain niveau-----ce qui est dû à un manque de matières chargées. L'anode de carbone réagit par préférence avec le fluorure contenu dans la solution de cryolithe parce qu'il n'y a pas assez d'oxygène dans l'alumine. Quand cela se passe, le tétrafluorure de carbone (CF₄) et l'hexafluoréthane (C₂F₆) sont produits, en parallèle à une pointe de tension. La quantité d'hydrocarbures fluorés produits dépend de l'efficacité du contrôle de la charge dans la cuve. Pour les cuves qui ne sont pas équipées de ce genre de contrôle, les émissions dues à « l'effet d'anode » peuvent être la source la plus importante, comptant pour plus de 50%, des émissions totales de la fonderie (sur une base d'équivalence CO₂). Toute cuve à alimentation par points, équipée d'un contrôle par ordinateur, peut opérer à une fréquence faible d'effet d'anode. Les techniques plus anciennes comme les cuves à anodes Söderberg à goujon vertical, ou horizontal, ont des taux de génération de carbone perfluoré plus importants. Ces technologies n'ont pas généralement des capteurs individuels sur les cuves, et le

chargement se fait normalement en vrac, sans automatisation. Les techniques de contrôle du procédé dans les fonderies modernes à anodes précuites sont telles qu'elles peuvent réduire les émissions à moins de 5% du total des émissions de gaz à effet de serre de la fonderie. Les émissions de CO₂ provenant de la consommation de l'anode sont la deuxième source la plus importante pour les cuves dépourvues de moyens de contrôle moderne (SNC-Lavalin Environment 2002, p.310-311).

Tableau 3. Emissions, effluents, sous-produits et déchets solides venant de la production d'aluminium primaire

Procédé	Emissions atmosphériques ^(a)	Effluents	Sous-produits, déchets solides
Raffinage de l'alumine	Particules	Eaux usées contenant de l'amidon, du sable et produits caustiques	Boue rouge, oxalate de sodium
Production anodique	Particules, fluorures, hydrocarbures polycycliques aromatiques, SO ₂ , PCDD/PCDF ^b	Eaux usées contenant des solides en suspension, des fluorures et produits organiques	Poussières de carbone, braie, déchets réfractaires
Fusion d'aluminium	CO, CO ₂ , SO ₂ , fluorures (gazeux et en particules) hydrocarbures perfluorés (CF ₄ , C ₂ F ₆), hydrocarbures polycycliques aromatiques PCDD/PCDF ^b	Effluents venant des systèmes de contrôle par voie humide (électrofiltres humides)	Revêtements de cuve usagés, déchets venant d'équipement humide de contrôle de la pollution de l'air, boues

- (a) Excluant les émissions en relation avec la combustion
(b) Basé sur l'étude à Krasnoyarsk (Kucherenko *et al.* 2001)

Source : Energetics Inc.1997

3. Procédés alternatifs pour la production d'aluminium de première fusion (nouvelles technologies)

La Convention de Stockholm précise que lorsque l'on doit envisager la construction d'une nouvelle usine d'aluminium primaire, la priorité devrait être donnée aux procédés, techniques ou pratiques alternatives, ayant la même utilité mais évitant la formation et le rejet des substances identifiées.

Il existe un certain nombre d'initiatives de recherche en cours pour la production de l'aluminium primaire, tout en réduisant la consommation d'énergie et les émissions (European Commission 2001, p. 335 ; SNC-Lavalin Environment 2002 ; Welch 1999 ; USGS 2001 ; BCS Inc. 2003 p.41-58). Ces initiatives comprennent :

- Anodes inertes : des anodes sans carbone qui sont inertes, stables en dimension, et qui se consomment lentement en dégageant de l'oxygène à la place du CO₂. L'emploi d'anodes inertes

écarter la nécessité d'une usine d'anodes en carbone (et donc élimine les émissions d'hydrocarbures polycycliques aromatiques du procédé) ;

- Cathodes mouillables : des nouvelles matières, ou des revêtements pour remplacer les matériaux des cathodes actuelles, permettant une amélioration de l'efficacité énergétique ;
- Electrodes verticales : électrolyse à basse température (VELTE) : le procédé utilise un alliage métallique pour l'anode, qui ne se consomme pas, une cathode mouillée, et un bain électrolytique qui est maintenu en saturation d'alumine à une température relativement basse de 750°C, grâce à des particules libres d'alumine en suspension dans le bain. Cette technologie pourrait produire de l'aluminium métal primaire, à consommation d'énergie plus faible, à meilleur coût, et en provoquant moins de dégradations écologiques que les procédés conventionnels du type Hall-Héroult ;
- Cellules drainées : cela implique le revêtement des cathodes avec du dibromure de titane en éliminant la plaque de métal, ce qui réduit la distance entre l'anode et la cathode, et donc diminue le voltage nécessaire, tout en réduisant les pertes calorifiques ;
- Technologie carbothermique : la réduction carbothermique produit de l'aluminium par une réaction chimique qui a lieu dans un réacteur, et qui prend beaucoup moins de place que la réaction Hall-Héroult. Ce procédé réduirait de manière significative les émissions d'hydrocarbures perfluorés résultant des effets d'anode en carbone, réduirait les émissions de produits dangereux venant des cuves, de même que les émissions d'hydrocarbures associées à la cuisson des anodes consommables ;
- Technologie de la réduction à la kaolinite : la production d'aluminium par réduction du chlorure d'aluminium, en utilisant des argiles, est intéressante parce que la matière première est facilement disponible et peu coûteuse. La thermodynamique permet aussi des réactions de conversion rapide, avec moins de consommation électrique et sans la formation de résidus de bauxite.

4. Mesures primaires et secondaires

Les mesures primaires et secondaires pour réduire les émissions de PCDD/PCDF provenant des procédés de production d'aluminium primaire sont décrites ci-dessous.

On connaît mal les réductions d'émission auxquelles on peut s'attendre par l'application des mesures primaires et secondaires. Il est cependant recommandé que l'on envisage de mettre en œuvre les mesures primaires et secondaires en même temps dans les fonderies existantes.

Il faut noter qu'aucune mesure secondaire n'a été développée de manière spécifique pour les fonderies d'aluminium de première fusion, avec l'objectif de contrôler la formation non intentionnelle de PCDD/PCDF. Ce qui suit représente des mesures générales qui peuvent permettre une diminution des émissions de polluants dans les fonderies d'aluminium primaire, y compris les rejets de PCDD/PCDF.

4.1 Mesures primaires

Celles-ci sont des mesures de prévention de la pollution, qui peuvent diminuer ou empêcher la formation et le rejet de substances identifiées (particules, fluorures, hydrocarbures polycycliques aromatiques, dioxyde de soufre, dioxyde de carbone, monoxyde de carbone et carbones perfluorés). On dit parfois que ces mesures sont des mesures d'optimisation ou d'intégration. La prévention de la pollution est définie comme « des procédés, des pratiques, des matériaux, des produits ou de l'énergie qui évitent ou diminuent la création de polluants et de déchets, et qui réduisent les risques pour la santé de l'homme ou de

l'environnement ». (cf. section III.B du présent guide). A noter qu'il n'y a pas de mesures primaires identifiées pour les PCDD/PCDF.

Pour les nouvelles fonderies, l'utilisation de la technique des anodes précuites, plutôt que les anodes Söderberg, est une mesure significative en vue de la réduction de la pollution (World Bank 1998). L'utilisation de cuves à anodes précuites avec des points multiples de remplissage automatique, est considérée comme la meilleure technique disponible pour la production d'aluminium primaire. (European Commission 2001, p.325).

« Des points d'alimentation multiples permettent une meilleure précision, un accroissement de la qualité de fonctionnement de la cuve. Ces points sont généralement situés au centre de la cuve et donc diminuent la diffusion nécessaire pour faire migrer l'alumine dissoute vers les sites de la réaction anodique. L'addition contrôlée de petites quantités d'alumine améliore le processus de dissolution, ce qui aide à améliorer le contrôle et la stabilité de la cuve, tout en diminuant les effets d'anode, et en abaissant la formation de boues insolubles sur la cathode. Dans le jargon du commerce moderne, ces points de remplissage permettent l'apport d'alumine en « flux tendu » (*just in time* en anglais) et permettent l'optimisation des opérations dans la cuve. L'amélioration de ces points de remplissage évolue en parallèle avec l'amélioration des contrôles de plus en plus précis (BCS Inc. 2003, p.47).

Des procédés de contrôles avancés sont aussi en train d'être adoptés par l'industrie, pour réduire la fréquence de l'effet d'anode, et pour contrôler variables opérationnelles, en particulier la chimie du bain et la saturation en alumine, de telle manière à ce que les cuves demeurent au niveau des conditions optimales (BCS Inc. 2003).

Les mesures primaires qui peuvent aider à réduire la formation et le rejet de substances identifiées comprennent (European Commission 2001, p.326, 675-676) :

1. Un système éprouvé pour la gestion de l'environnement, le contrôle opérationnel et la maintenance ;
2. Un contrôle assisté par ordinateur du procédé d'électrolyse basé sur les données actives de la cuve, et un suivi du contrôle des paramètres de fonctionnement, afin de réduire la consommation d'énergie et de réduire le nombre et la durée des effets d'anode ;
3. Si les impacts sur l'environnement à un niveau local, régional ou à longue distance imposent des réductions de SO₂, l'utilisation de carbone à basse teneur en soufre pour les anodes, ou la pâte d'anode, si possible, ou d'un épurateur pour le SO₂.

4.2 Mesures secondaires

Les mesures secondaires sont des technologies ou des techniques de contrôle de pollution, parfois appelées des traitements de fin de procédé (*end of pipe* en anglais). A noter que ces mesures ne sont pas à considérer comme des mesures secondaires spécifiques à la réduction des rejets de PCDD/PCDF, mais aux rejets de polluants, en général.

Les mesures suivantes ont montré qu'elles réduisaient effectivement les rejets venant de la production d'aluminium primaire, et devraient être considérées comme les meilleures techniques disponibles (European Commission 2001, p.326, 675-676) :

1. Préparation de la charge : broyage, mélange et soutirage en enceinte fermée, filtres en tissu pour la réduction de la pollution;
2. Couverture complète des cuves par hottes, connectées à une évacuation des gaz avec filtre ; emploi de couvercles solides et des taux d'extraction adaptés ; système scellé de refroidissement des bouts d'anode ;
3. Récupération des fumées des cuves à plus de 99%, à long terme ; réduction du temps pris pour ouvrir ces couvercles et pour changer les anodes ;
4. Les gaz provenant du procédé de fonderie primaire devraient être traités pour enlever les poussières, les fluorures et le HF, en utilisant des épurateurs pour alumine ainsi que des filtres en tissu. L'efficacité des laveurs pour la totalité des fluorures devrait être supérieure à 99,8%, et l'alumine récupérée, utilisée dans les cuves électrolytiques ;
5. Usage de brûleurs à faible NO_x ou allumage par oxy-gaz ; contrôle de l'allumage des fours pour optimiser l'énergie nécessaire, et pour réduire les émissions de NO_x et d'hydrocarbures polycycliques aromatiques ;
6. S'il existe une usine intégrée de production d'anodes, les gaz du procédé devraient être traités dans un épurateur pour alumine, avec un système de filtre en tissu, puis l'alumine récupérée sera réutilisée dans la cuve électrolytique. Les brais venant des procédés de mélange et de mise en forme, peuvent être traités dans un filtre à coke ;
7. Destruction des cyanures, des brais et des hydrocarbures dans un post brûleur si ces produits n'ont pas été retirés auparavant ;
8. Emploi d'épurateurs humides ou semi humides pour retirer le SO₂, si nécessaire ;
9. Emploi de bio-filtres pour supprimer les odeurs, si nécessaire.
10. Emploi de techniques fermées ou de systèmes de refroidissement indirect.

5. Résumé des mesures

Les tableaux 4 et 5 présentent un résumé des mesures présentées précédemment.

Tableau 4. Mesures pour les nouvelles usines de production d'aluminium primaire.

Mesure	Description	Considérations	Autres commentaires
Procédés alternatifs	La priorité devrait être donnée aux procédés alternatifs avec moins d'impacts sur l'environnement que les usines traditionnelles existantes	Les exemples sont : <ul style="list-style-type: none"> • anodes inertes • cathodes mouillables • électrodes verticales – électrolyse à basse température • technologie de cuves drainées • technologies de la carbothermie • technologies de la réduction par kaolinite 	Ces procédés sont encore en phase de développement
Technologie anode précuite	L'utilisation de cuves à anodes centrales		

	précutées avec points multiples de remplissage est considérée comme la meilleure technique disponible.		
Niveaux de performances	Les nouvelles usines de production d'aluminium primaire devraient respecter strictement les exigences de performance associées aux meilleures techniques disponibles.	Il faut envisager les mesures primaires et secondaires listées en Tableau 5.	Il n'y a pas d'exigence de performance relative aux rejets de PCDD/PCDF provenant des usines d'aluminium primaire.

Tableau 5. Résumé des mesures primaires et secondaires pour les usines de production d'aluminium primaire.

Mesure	Description	Considérations	Autres commentaires
Mesures primaires			
Système de gestion de l'environnement, contrôle opérationnel et maintenance			
Procédés et suivi contrôlés par ordinateur	Pour minimiser la consommation en énergie, et le nombre et la durée des effets d'anode		
Sélection des charges : basse teneur en soufre pour les anodes et pâtes à anodes	Pour contrôler des émissions de dioxyde de soufre, si nécessaire	Utilisation possible de laveurs à SO ₂	
Mesures secondaires			
Préparation des charges : broyage et mélange en enceinte fermée, utilisation de filtres en tissu	Pour éviter des rejets de particules fines		
Couverture totale des cuves avec des hottes	Utilisation de hottes qui couvrent complètement les cellules pour capter les gaz allant aux filtres et aux cheminées		
Captage et traitement des fumées	Le captage des fumées devrait avoir une efficacité > 99%. Les gaz devraient être dépoussiérés, les fluorures et HF retirés en utilisant un laveur		Le temps pris pour l'ouverture des cuves et le changement d'anodes devrait être réduit.

	pour alumine, et des filtres en tissu.		
Brûleurs à bas NO _x et allumage par oxy-gaz	L'allumage de four devrait être optimisé pour réduire les émissions de NO _x et d'hydrocarbures polycycliques aromatiques		
Epurateur pour alumine	Les gaz émis de l'usine à anode devraient être traités par des épurateurs pour alumine, et des filtres en tissu		L'alumine devrait être utilisée dans les cuves électrolytiques. Le brai peut être traité dans un filtre à coke.
Post brûleur	Pour détruire les cyanures, le brai et les hydrocarbures polycycliques aromatiques, si non éliminés par d'autres traitements		
Epuration par voie humide ou demi sèche	Pour extraire le SO ₂ , si nécessaire		
Biofiltres	Pour retirer les odeurs des composants, si nécessaire		

6. Niveau de performance associé aux meilleures techniques disponibles

Les niveaux de performance associés aux meilleures techniques disponibles pour les émissions dans l'air de PCDD/PCDF dans le secteur de l'aluminium primaire sont $< < 0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ (aux concentrations d'oxygène opératoires).

Références

AEA Technology Environment. 1999. *Releases of Dioxins and Furans to Land and Water in Europe*. Prepared for Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Germany, on behalf of European Commission DG Environment.

Aluminium Association of Canada. aac.aluminium.qc.ca/anglais/production/index.html.

BCS Inc. 2003. *U.S. Energy Requirements for Aluminum Production: Historical Perspectives, Theoretical Limits and New Opportunities*. Prepared under contract for the United States Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy.

Energetics Inc. 1997. *Energy and Environmental Profile of the U.S. Aluminum Industry*. Prepared for the United States Dept of Energy, Office of Industrial Technologies, Maryland. www.oit.doe.gov/aluminum/pdfs/alprofile.pdf.

ESP Environmental Ltd. 2000. *Anglesey Aluminum Dioxin and Furan Emission Survey*. ESP Environmental Ltd, Carmarthenshire, Wales.

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.

Kucherenko A., Kluyev N., Yufit S., Cheleptchikov A. and Brodskij E. 2001. "Study of Dioxin Sources in Krasnoyarsk, Russia." *Organohalogen Compounds* 53:275–278.

New Zealand Ministry for the Environment. 2000. *New Zealand Inventory of Dioxin Emissions to Air, Land and Water, and Reservoir Sources*. www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/dioxin-emissions-inventory-mar00.pdf.

SNC-Lavalin Environment. 2002. *Evaluation of Feasibility and Roadmap for Implementing Aluminium Production Technologies That Reduce/Eliminate Greenhouse Gases and Other Emissions*. Prepared for Environment Canada.

UK Environment Agency. 1997. *A Review of Dioxin Releases to Land and Water in the UK*. Research and Development Publication 3. Environment Agency, Bristol, United Kingdom.

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.

USGS (United States Geological Survey). 2001. *Technological Advancement: A Factor in Increasing Resource Use*. Open-File Report 01-197. pubs.usgs.gov/of/of01-197/html/app2.htm.

Welch B.J. 1999. "Aluminum Production Paths in the New Millennium." *Journal of Metals* 51:5.
www.tms.org/pubs/journals/JOM/9905/Welch-9905.html.

World Bank. 1998. "Industry Sector Guidelines – Aluminum Manufacturing." In: *Pollution Prevention and Abatement Handbook*. World Bank, Washington, D.C.

(III) Production de magnésium

Résumé

Le magnésium est produit soit à partir de chlorure de magnésium brut par électrolyse en sels fondus, soit par réduction d'oxyde de magnésium avec du ferrosilicium ou de l'aluminium à haute température, et aussi à partir de magnésium de récupération (par exemple des schlamms avec amiante).

L'addition de chlore ou de chlorures, la présence d'anodes en carbone et de hautes températures de procédé peuvent mener à la formation de produits chimiques listés en Annexe C de la Convention de Stockholm, ainsi qu'à leur rejet dans l'air et dans l'eau.

Des techniques alternatives peuvent éviter la source de carbone en employant des anodes non graphitées et du charbon actif. Cependant, les niveaux de performance associés aux meilleures techniques disponibles dépendent du type de procédé et des types de contrôles mis en œuvre pour ce qui concerne les rejets vers l'eau et l'air.

1. Description de procédé

Il existe deux principaux procédés pour produire le magnésium métal. Le premier consiste à récupérer le chlorure de magnésium en provenance des matières premières et à le transformer en métal par une électrolyse en sel fondu. Le second type de procédé consiste à réduire l'oxyde de magnésium avec du ferrosilicium ou de l'aluminium à haute température. Des exemples de ces deux procédés sont décrits ci-dessous.

Le magnésium peut aussi être récupéré et produit à partir de matières secondaires, comme des ferrailles, contenant du magnésium (VAMI 2004).

1.1 Production de magnésium à partir de sources d'oxyde de magnésium

Le procédé permet de fabriquer du magnésium à partir de matières premières du type oxyde comme : magnésite, brucite, serpentines et autres. On peut aussi l'utiliser pour des matières premières contenant du sulfate de magnésium, mélangé ou non avec des chlorures, y compris de l'eau de mer. Dans tous les cas, le chlore qui est produit par électrolyse est recyclé et employé pour la transformation de l'oxyde ou du sulfate de magnésium, en chlorure de magnésium (VAMI 2004).

Le procédé de production du magnésium à partir d'oxydes de magnésium se fait avec les étapes suivantes (cf. Figure 4)

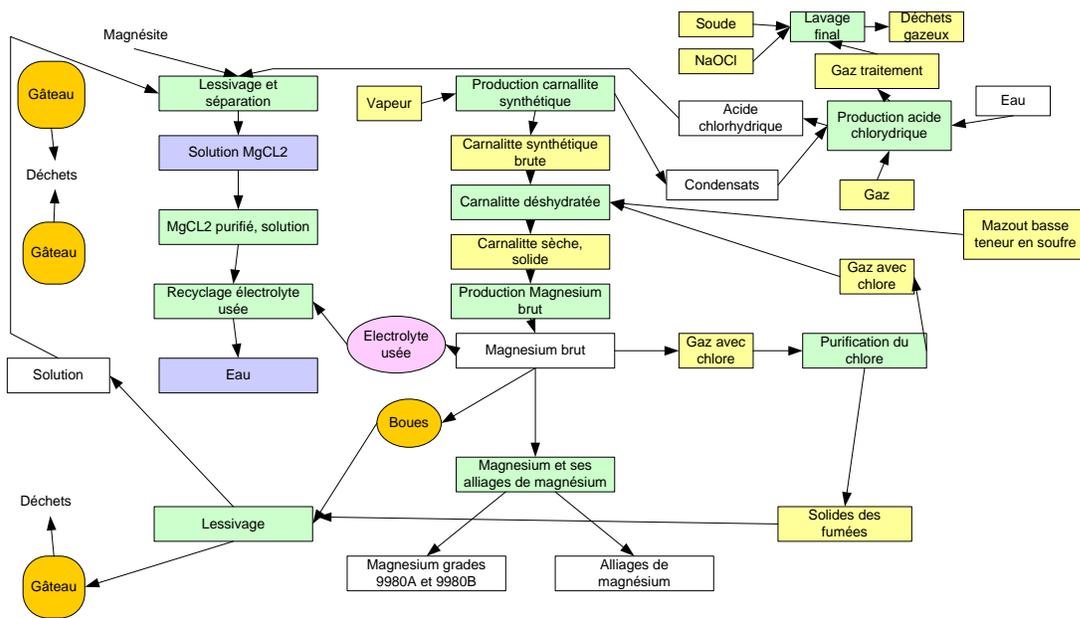
1. Lixiviation de la matière première avec de l'acide chlorhydrique, puis purification de la solution obtenue ;
2. Séparation du chlorure de magnésium sous forme de carnallite synthétique ou de mélange de chlorures, de cette solution ;

3. Déshydratation de ce produit dans un lit fluidisé à l'aide de gaz chauds, contenant du HCl, menant à un produit solide séché, ne contenant pas plus de 0,3% en poids de l'oxyde de magnésium et d'eau, chacun ;
4. Introduction de ce produit dans une cellule d'électrolyse ou dans le tout début de la ligne de production, suivi d'une électrolyse, avec production de magnésium et de chlore.

Le chlore produit par électrolyse passe alors dans les brûleurs de fours à lit fluidisé, où il est transformé en acide chlorhydrique (HCl). Les gaz venant des fours à lit fluidisé, contenant du HCl, sont soit traités à l'eau pour produire de l'acide chlorhydrique qui est utilisé pour la lixiviation des matières premières, soit neutralisés par une suspension aqueuse d'oxyde de magnésium pour produire une solution de chlorure de magnésium.

L'électrolyte utilisé produit au cours de l'électrolyse est utilisé pour la production de carnallite synthétique. Tous les déchets contenant du chlore sont employés pour la production d'oxydes neutres. C'est un avantage significatif du point de vue écologique.

Figure 4. Schéma du procédé de la fabrication de magnésium à partir d'oxyde de magnésium.



1.2 Le procédé Pidgeon (procédé par réduction thermique)

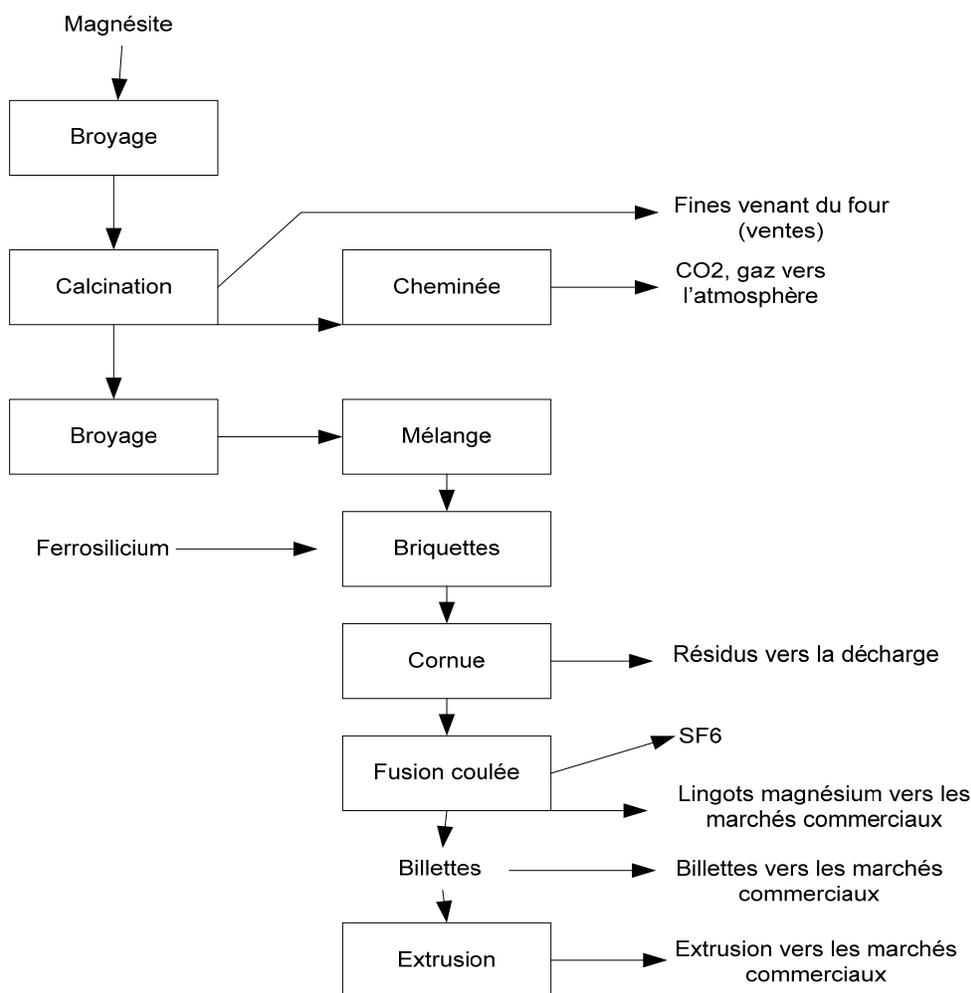
Dans ce procédé, le magnésium est produit à partir de dolomite calcinée, sous vide et à haute température, en utilisant du silicium comme agent réducteur. Dans le procédé, la dolomite (carbonate de magnésium/calcium), finement broyée, est envoyée dans un four rotatif où elle est

calcinée, faisant partir le dioxyde de carbone, laissant un produit appelé dolomite calcinée. Celle-ci est pulvérisée dans un broyeur à cylindre avant d'être mélangée avec du ferrosilicium et du spath fluor finement broyés. La dolomite fine calcinée, le ferrosilicium et le spath fluor sont pesés par lots, puis mélangés dans un mélangeur rotatif. Ce mélange est alors mis en forme de briques à l'aide d'une presse (site Internet Noranda Magnesium).

Les briquettes sont alors convoyées vers les fours de réduction. L'opération de réduction est un procédé discontinu, libérant le magnésium sous forme de vapeur qui se condense dans une zone refroidie par de l'eau, située à l'extérieur des parois du four. Après la sortie du four, la couronne de magnésium est retirée de la manche dans une presse hydraulique. Les résidus qui restent après cette réduction sont retirés de la cornue et expédiés en décharge.

La figure 5 illustre le procédé sous forme schématique.

Figure 5. Schéma du cycle de procédé : usine de magnésium de Timmines.



Source : Hatch and Associates 1995

1.3 Procédés divers, et considérations

Différents procédés thermiques de production de magnésium sont utilisés dans divers pays. Ceux-ci sont basés autour du procédé Pidgeon, développé au Canada dans les années '40. La dolomite calcinée (CaO/MgO) est fondue avec du ferrosilicium (FeSi) sous vide. Le magnésium est évaporé à partir du métal en fusion, puis condensé en dehors du réacteur pour former un dépôt de métal qui peut être enlevé et refondu en lingots pour utilisation industrielle. La cornue est souvent chauffée par du charbon. Ceci peut mener à des émissions significatives de polluants organiques persistants. Un déchet sous forme de scorie contenant du fer et du silicate de calcium, mêlée à une certaine proportion d'oxyde de magnésium non réagi est produit, et les cendres venant de la combustion du charbon doivent aussi être éliminées. Bien que l'on utilise de l'eau de refroidissement, celle-ci n'est pas nécessairement polluée par les déchets de la production.

Les procédés vont dépendre de la nature des matières premières disponibles, de la dimension de l'usine, de ses infrastructures et des conditions locales. Des procédés améliorés sont maintenant disponibles qui minimisent les impacts sur l'environnement tout en réduisant l'énergie consommée. Cependant ces procédés ne sont disponibles que si une licence est obtenue et ne sont donc pas accessibles pour tous. Un procédé qui fonctionne de manière presque en continu a été développé en Afrique du Sud ; ce procédé se fait à pression atmosphérique (procédé Mintek) et est disponible sous licence. Un contrôle efficace des rejets dépend d'une spécification soignée de l'usine, et d'une exploitation efficace de l'unité pour diminuer la consommation d'énergie tout en optimisant la transformation des matières premières en produits. Diverses approches sont disponibles, et le choix se fera en fonction d'une combinaison de facteurs tels que les besoins économiques et techniques. Des contrôles de pollution de l'air sont à prévoir, ainsi que des installations pour manipuler et éliminer les déchets solides.

Le choix d'un procédé qui minimise la consommation d'énergie pourrait minimiser la production de polluants organiques persistants. Les procédés en continu tendent donc à être plus efficaces sur le plan énergétique, car il faut moins de chaleur pour remettre le réacteur à des températures opératoires, entre les cycles. Un procédé largement utilisé et disponible sous licence, est le procédé Magnatherm, qui remplace le chauffage au charbon du cornu par un chauffage électrique par induction. Par conséquent, il n'y a plus d'émissions de polluants organiques persistants produits par le combustible. Ce procédé fonctionne aussi de manière semi-continue, avec un vide plus faible que celui nécessaire pour les usines fonctionnant avec le procédé original Pidgeon. Un chauffage avec du mazout ou du gaz au lieu du charbon peut réduire de manière importante les polluants organiques persistants, et cela est recommandé lorsqu'il existe un bon réseau de distribution pour ces derniers combustibles.

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

2.1 Emissions vers l'air

2.1.1 Information générale sur les émissions venant de la production de magnésium

Les usines de production de magnésium génèrent plusieurs types de polluants, incluant de la poussière, du dioxyde de soufre (SO₂), des oxydes d'azote (NO_x), du chlore (Cl₂), de l'acide chlorhydrique (HCl) et dans certains cas, de l'hexafluorure de soufre (SF₆), générés pendant le procédé.

La poussière et le dioxyde de soufre sont principalement émis lors de la calcination de la dolomite et de l'oxyde de magnésium (MgO), à partir de granules que l'on sèche, comme au cours du traitement des effluents gazeux du cycle de chloration.

Les sources d'émission des oxydes d'azote sont la calcination de la dolomite et du MgO, ainsi que le séchage des granules. Le chlore et le HCl sont produits par les procédés d'électrolyse et de chloration, ainsi que par le système de traitement des gaz générés.

Alors que le dioxyde de carbone est émis tout au long du procédé de fabrication, la source de rejets d'hexafluorure de soufre se trouve dans la zone où l'on effectue la coulée.

2.1.2 Emissions de PCDD/PCDF

Selon les tests réalisés sur un procédé électrolytique d'une usine de production de magnésium en Norvège, le principal procédé responsable de la formation de dibenzo-*p*-dioxines polychlorés (PCDD) et de dibenzofuranes polychlorés (PCDF) était un four transformant les granules de MgO et de coke, en chlorure de magnésium (MgCl₂) par chauffage dans une atmosphère de Cl₂ à 700-800°C (Oehne, Manø and Bjerke 1989, European Commission 2001).

La purification du MgO en utilisant HCl et des plaques de graphite (« chloration »), et l'électrolyse du MgCl₂ eu utilisant des électrodes en graphite, sont aussi des sources possibles de formation de PCDD/PCDF (UNEP 2003).

Timminco Ltd, en Ontario, Canada, qui utilise la technologie de réduction thermique Pidgeon, a signalé des rejets de PCDD/PCDF de 0,46 g I-TEQ/an (CCME 2003).

Les données sur les émissions de dioxine issue d'une plus ancienne usine de production de magnésium en Norvège (Norsk Hydro) au cours des années 1992-2001 indiquaient un chiffre d'environ 0,03-0,25 ng I-TEQ/tonne de magnésium produit.

Ces émissions ont baissé de 0,3 ng I-TEQ/tonne de Mg à moins de 0,1 ng I-TEQ/tonne de Mg après la mise en place dans l'usine d'un système de nettoyage complémentaire des gaz.

Le Tableau 6 montre les émissions dans l'air dues aux différents procédés de production de magnésium ; il est à noter que les valeurs indiquées comme des performances représentatives par Norsk Hydro sont différentes de celles citées ci-dessus.

Tableau 6. Emissions dans l'air de différents procédés de production du magnésium.

Type de procédé	Source	Emissions ¹ (ngTEQ/Nm ³)	Concentration (µg TEQ/t)
	Traitement des gaz venant de la chloration	0,8	12
	Gaz venant de la chloration	0,8	28
	Gaz venant d'électrolyse/chloration	-	13
Thermique	Réduction, affinage, fusion	0,08	3
Norsk Hydro	-	-	<1,0

Hydro Magnesium Canada a donné un total de 0,456 I-TEQ/an² pour les émissions de PCDD/PCDF dans l'air ; les détails sont donnés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Emissions de PCDD/PCDF par source : Hydro Magnesium Canada.

Source	G TEQ/an
Dissolution	0,001
Déshydratation	0,112
Electrolyse	0,277
Fonderie	0,025
Synthèse HCl	0,00033
Re-fusion du Mg	0,050

2.2 Rejets vers d'autres milieux

2.2.1 L'eau

Les principaux polluants des eaux, dans les procédés de production du magnésium, sont les composés métalliques solides, en suspension. Des hydrocarbures chlorés et des PCDD/PCDF, cependant, ont aussi été trouvés dans les eaux usées issues du procédé électrolytique du magnésium. (Tableau 8).

Tableau 8. Rejets de PCDD/PCDF dans l'eau, issus de différents procédés de production du magnésium.

Type	ng/m ³	µg TEQ/t de Mg
Electrolytique	100	13
Thermique	0,08	3

¹ 1 ng (nanogramme) = 1x10⁻¹² (1x10⁻⁹ gramme); Nm³ = mètre cube normal, volume de gaz sec mesuré à 0°C et à 101,3 kPa. Pour plus d'information sur les mesures de toxicité, voir section I.C., paragraphe 3 du présent guide.

² Présentation de Hydro Magnesium Canada au Electrolytic Magnesium Industry Bi-national Informative Meeting, Montréal, le 12 décembre 2000, par Jean Laperriere, Environment Chief.

Norsk Hydro procédé	-	<0,1
---------------------	---	------

Source : Hydro Magnésium Canada

Les données concernant des émissions de Norsk Hydro au cours de la période 1992-2001, fournies par la Norvège, sont les suivantes (à noter que les valeurs citées ci-dessus, représentatives des performances de Norsk Hydro, sont différentes de celles-ci) :

- (1). Rejets de dioxines dans l'eau : environ 0,03-0,09 ng I-TEQ/tonne de Mg produite
- (2). Rejets d'hexachlorobenzène dans l'eau : environ 0,02-0,2 g I-TEQ/tonne de Mg produite

2.2.2 La terre

On pourrait penser que le procédé de lavage par voie humide pour traiter les gaz générerait des résidus contenant des PCDD/PCDF. Un traitement des eaux comprenant une sédimentation des résidus dans une lagune constituerait alors un rejet dans la terre (UNEP 2003).

Tableau 9. Facteurs d'émissions dans l'industrie du magnésium : PCDD/PCDF.

Facteurs d'émission : µg TEQ/t de Mg					
	Air	Eau	Sol	Produit	Résidu
Production utilisant traitement MgO/C dans Cl ₂ , pas d'effluent, traitement limité des gaz	250	9000	n.a	n.a	0
Production utilisant traitement de MgO/C	50	30	n.a	n.a	9000
Procédé de réduction thermique	3	n.d	n.a	n.a	n.a

n.a non applicable

n.d non déterminé

Source UNEP 2005

Tableau 10. Facteurs d'émission dans l'industrie du magnésium : Hexachlorobenzène (HCB).

Facteurs d'émission : µg / kg					
	Air	Eau	Sol	Généré par le procédé	Volatilisé à partir du sol
Norsk Hydro Posgrunn ^a	700-3000	n.d	n.d	n.d	n.d
Norsk Hydro Bécancour ^a	90-170	2,4	60-120	n.d	n.d
Noranda Asbestos ^b	439	0	8	Non estimé	≈ 6

n.d non déterminé

(a) : Source : Bramley 1998

(b) : Source : Kemp 2004. A noter que l'usine opérait à 50% de ses capacités et que le facteur d'émission est semble-t-il surévalué.

3. Procédés alternatifs pour la production de magnésium.

Bien que le rendement et la productivité puissent constituer les forces motrices de l'avancement et du développement de nouvelles technologies alternatives, on s'attend à ce que les aspects écologiques soient pris en considération sérieusement. Cela signifie que l'élimination ou la diminution de la formation des polluants à la source, et l'intégration de systèmes efficaces de lutte contre la pollution devraient être un aspect important au moment de l'élaboration du projet.

3.1 Procédé de déshydratation de Norsk Hydro

Norsk Hydro a développé et exploité avec succès une nouvelle technologie de déshydratation du $MgCl_2$ dans son usine au Canada (European Commission 2001). Les rejets de polluants, surtout les PCDD/PCDF, sont inférieurs de manière significative au procédé existant (Tableaux 9 et 10).

L'usine produit de la saumure $MgCl_2$ en dissolvant de la roche de magnésite dans de l'acide chlorhydrique. Les impuretés comme l'aluminium, le fer et le manganèse sont extraites de cette liqueur par purification. La saumure est alors évaporée, granulée et séchée par la technique de lit fluidisé. Il en résulte un produit anhydre $MgCl_2$.

Les cellules d'électrolyse de Hydro fonctionnent à environ 400kA. Les granulés de $MgCl_2$ sont envoyés en continu depuis l'atelier de déshydratation vers les cellules d'électrolyse. Cette opération mène au magnésium métal et à du chlore gazeux. Ce dernier réagit avec de l'hydrogène pour produire de l'acide chlorhydrique qui est recyclé lors de l'étape de dissolution de la magnésite. Le magnésium en fusion est coulé dans des conditions contrôlées. Les produits finaux sont des métaux purs et alliés, sous forme de lingots ou de billettes.

3.2 Récupération du magnésium à partir des schlamms d'amiante chez Noranda

Une nouvelle technologie appliquée chez Noranda³ concerne la récupération du magnésium à partir des schlamms d'amiante (site Internet Noranda Inc.). La description du procédé est la suivante :

Transformation de la serpentine en magnésium de haute pureté : dans le procédé breveté par Noranda, la serpentine passe par une série de procédés chimiques, et étapes de filtration pour produire un chlorure de magnésium anhydre très pur. Celui-ci est réduit par électrolyse dans des cellules sophistiquées et à haut rendement, en magnésium et en chlore. Le chlore est complètement récupéré et recyclé. Les prévisions de Noranda relatives aux performances environnementales incluent des niveaux d'émissions inférieurs à 0,09 g TEQ de PCDD/PCDF dans l'air, en utilisant un système d'adsorption par charbon actif.

Préparation des matières premières : le procédé Noranda part de la crysotile serpentine ($3MgO$, $2SiO_2$, $2H_2O$), un résidu minier contenant 23% de magnésium. Cette matière est déjà extraite ou se trouve stocké sur le sol, à proximité de l'usine. La serpentine est broyée, tamisée puis séparée à

³ En avril 2003, cette unité a été fermée indéfiniment en raison des conditions du marché

l'aide d'aimants. Elle est ensuite lavée à l'acide chlorhydrique pour créer une saumure de chlorure de magnésium, de même que des résidus de silice et de fer.

Purification de la saumure : pour purifier la solution de chlorure de magnésium, la saumure passe par plusieurs étapes de purification pour enlever les impuretés principales comme le bore. Ces impuretés sont extraites de la saumure par précipitation.

Séchage par lit fluidisé : la saumure de haute pureté est séchée pour produire des granules de chlorure de magnésium. Cela donne un chlorure de magnésium partiellement déshydraté ($MgCl_2$). Le HCl est recyclé pour être utilisé lors de l'étape de lixiviation.

Unité de chloration par fusion : les granules de chlorure de magnésium sont fondues dans un électrolyte et traitées par un procédé de chloration réalisé par injection de HCl gazeux. L'acide et l'eau sont récupérés pour être utilisés dans la phase de lessivage.

Cellule électrolytique : le magnésium métal est produit par électrolyse en envoyant un fort courant électrique à travers l'électrolyte. Le chlore gazeux qui est produit au cours de l'électrolyse est lavé et combiné avec de l'hydrogène pour donner de l'acide, qui sera reconverti en gaz pour être réutilisé pendant l'étape de chloration.

Coulée : le magnésium métal est coulé en lingots.

Purification des émissions : l'usine de production est équipée d'épurateurs des gaz tout au long du cycle, pour purifier les émissions du procédé et les gaz de ventilation. Le chlore est totalement capté, recyclé puis renvoyé dans le procédé. Les émissions sont lavées pour extraire les particules et autres contaminants, avant d'être rejetées dans l'atmosphère. Ce procédé ne rejette aucun effluent d'eau dans l'environnement.

3.3 Traitement thermique et récupération du magnésium à partir de ferrailles

Lorsque le magnésium est récupéré à partir de déchets de ferrailles, il y aura une possibilité de formation et de rejet des produits listés en Annexe C de la Convention de Stockholm. Différents types de fours peuvent être utilisés.

Tout comme les autres procédés relatifs aux métaux secondaires, la formation sera rendue plus probable s'il y a : une combustion incomplète, des matières chargées contaminées, des procédés de contrôle non adaptés, des températures inadéquates dans le four et, en particulier, des réactions dans les zones de refroidissement (200-450°C).

Des opérations de contrôle efficace et des mesures secondaires diverses telles qu'une post-combustion selon les besoins, un refroidissement rapide des gaz, une élimination efficace des poussières, et une injection possible de charbon, réduiront les rejets. Les poussières et les effluents peuvent contenir des niveaux élevés en produit inscrits à l'Annexe C, et exigeront des traitements appropriés.

4. Mesures primaires et secondaires

4.1 Mesures primaires

Le procédé par électrolyse présente le plus grand intérêt du point de vue des émissions de PCDD/PCDF, en raison de la présence de carbone et de chlore dans le procédé et des conditions de hautes températures.

Les mesures primaires qui peuvent aider à réduire la formation et le rejet de substances identifiées, incluent l'élimination de la source de carbone en remplaçant le graphite par des anodes sans graphite, si possible par des anodes métalliques. Le remplacement des anodes graphite par des anodes en métal a eu lieu dans l'industrie du chlore, au début des années '70, et très peu de PCDF ont été formés (Eurochlor 2001).

Il a été trouvé que les nouveaux procédés de déshydratation du $MgCl_2$ produisent beaucoup moins de PCDD/PCDF (Tableaux 9 et 10).

On s'attend à ce que le projet Cogburn proposé pour le magnésium, en Colombie Britannique, à savoir la technologie STI/VAMI, produise moins d'hydrocarbures chlorés qu'à Magnola, en raison de l'absence d'agents de chloration. Voir la sous-section 5 ci-dessous pour des informations complémentaires.

4.2 Mesures secondaires

Ces mesures comprennent :

1. Traitement des effluents en utilisant des techniques telles que la nano-filtration et l'emploi de confinements spécialement étudiés pour les résidus solides et autres effluents.
2. Traitement des gaz de procédé par un lavage à la sortie des unités de chloration, dans des séries d'épurateurs par voie humide, et par des électrofiltres à voie humide situés en amont de l'incinération, et en utilisant des filtres à manche pour nettoyer et retirer les sels entraînés venant du procédé d'électrolyse du magnésium.
3. Utilisation de charbon actif : dans le projet Cogburn pour le magnésium, il existe deux systèmes pour retirer les hydrocarbures chlorés ; les deux sont basés sur l'élimination des hydrocarbures chlorés dans les effluents liquides, à l'aide de charbon actif.

5. Recherche récente

Un projet Cogburn pour le magnésium en Colombie Britannique devrait utiliser la technologie des cellules électrolytiques STI/VAMI pour la décomposition du $MgCl_2$ en magnésium métal et en chlore gazeux (Figure 6). Actuellement, dans l'industrie du magnésium, cela se fait surtout dans les cellules électrolytiques mono-polaires sans diaphragmes. La technologie STI/VAMI est basée sur une série de cellules d'électrolyse reliées les unes aux autres, et fonctionnant en continu. Chaque cellule est alimentée individuellement. Le magnésium et l'électrolyte coulent d'une cellule à l'autre grâce à un système de goulottes intégrées. Le magnésium est collecté en fin de ligne de production dans une cellule de séparation, puis est siphonné pour être coulé

ultérieurement. Ce système est utilisé actuellement dans une unité en Israël, à l'usine de Dead Sea Magnesium (Hatch and Associate 2003).

Figure 6. Schéma simplifié : usine de magnésium du type Cogburn

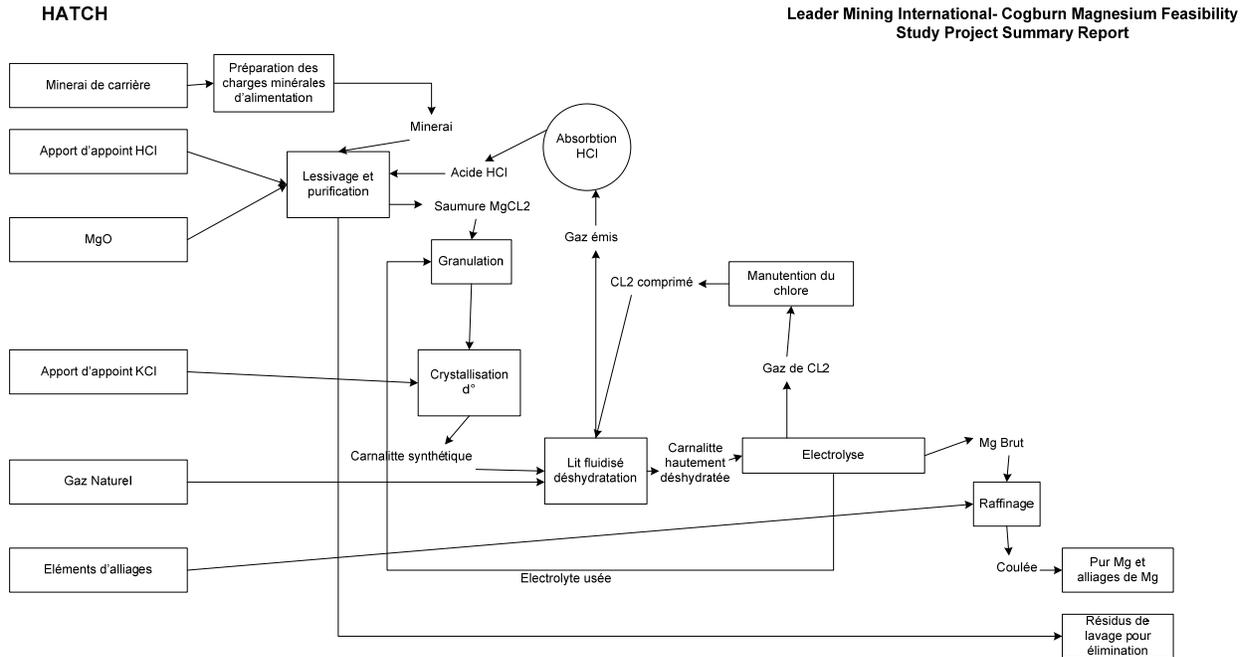


Figure 13. Cogburn Magnesium Production Plant - Simplified process flow diagram

Source: Hatch and Associates 2003

6. Résumé des mesures

Les tableaux 11 et 12 présentent un résumé des mesures présentées dans les sections précédentes.

Tableau 11. Résumé des mesures primaires pour les usines de magnésium

Mesure	Description	Considération
Procédés alternatifs	La priorité doit être donnée aux procédés alternatifs ayant moins d'impacts sur l'environnement que les procédés traditionnels de production	Les exemples comprennent : <ul style="list-style-type: none"> Le procédé Norsk Hydro de déshydratation de la saumure MgCl₂ L'élimination de la source de carbone : remplace le graphite par des anodes sans graphite

Qualité des matières de charge	Une augmentation de la disponibilité de déchets de magnésium et d'autres matières premières contenant du magnésium rendrait le procédé plus attractif pour les fonderies	
Techniques de prétraitement	La calcination de la dolomite provoquent d'importantes quantités de poussières	L'utilisation de four de calcination à suspension de gaz réduirait les poussières de manière significative.

Tableau 12. Résumé des mesures secondaires pour les usines de magnésium

Mesure	Description	Considération
Traitement des émissions gazeuses	Les gaz venant des fours de chloration dans les usines de Mg contiennent des polluants comme les PCDD/PCDF et des hydrocarbures chlorés	Utilisation d'épurateur à voie humide et d'électrofiltres à voie humide pour retirer les aérosols, suivi d'une incinération afin de détruire les PCDD/PCDF et autres composés organiques volatiles. Le charbon actif est aussi utilisé pour absorber les polluants
Traitement des effluents	Les eaux usées collectées dans les différentes zones d'une usine de magnésium, telles que les effluents issus des épurateurs, au niveau de l'étape de chloration, contiennent des PCDD/PCDF et des hydrocarbures chlorés	Extraire les solides par floculation, sédimentation et filtration, suivies d'une injection de charbon actif pour éliminer les polluants

7. Niveaux de performances associées aux meilleures techniques disponibles pour les HCB des procédés de production de magnésium

Les niveaux de performances associés aux meilleures techniques disponibles pour les différents procédés de production du magnésium ne sont pas disponibles.

Références

Bramley M.J. 1998. *Dioxin and Hexachlorobenzene Releases from Magnesium Production in North America: Lesson's from Noranda's Magnola Project in Asbestos, Quebec*. Greenpeace, Canada

CCME (Canadian Council of Ministers of Environment). 2003. *Status of Activities Related to Dioxins and Furans Canada-Wide Standards*. CCME, Winnipeg.
www.ccme.ca/assets/pdf/d_f_sector_status_rpt_e.pdf.

Eurochlor. 2001. *Effect of Dioxins on Human Health*.
www.eurochlor.org/chlorine/issues/dioxins.htm.

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

Hatch and Associates. 1995. *Addendum to Primary Non-Ferrous Smelting and Refining Sector in Canada: Magnesium*. Prepared for Environnement Canada

Hatch and Associates. 2003. *Binder N°1 Project Summary for Production Feasibility Study For Cogburn Magnesium Plant*. Prepared for Leader Mining International.
www.leadermining.com/Binder_N°1_Project_Summary.pdf.

Noranda Inc. *Noranda Magnesium – A production Breakthrough*.
Mynoranda.com/Noranda/magnesium/Introducing+Noranda+Magnesium/A+Production+Breakthrough/-A+Production.htm

Noranda Magnesium. *Magnesium Production Thermal Reduction–Pidgeon Process*

Norsk Hvdro. 2001. *Environmental report 2001. Light Metals Specific Values*
www.hvdro.com/de/global-commitment/environment/reports/light-metals-main.html.

Oehme M. Larssen S. and Brevik E.M 1991 Emissions Factors of PCDD/PCDF for Road Vehicles Obtained by a Tunnel Experiment. *Chemosphere* 23: 1699–1708.

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.

VAMI (Russian National Aluminium Magnesium Institute). 2004. *Magnesium Production Process from Magnesium Oxide Resources*.
www.vami.ru/processes/magnesium/sposob_proizvod_magnia_is_oksido_nogo_siria.htm

(IV) Production d'acier secondaire

Résumé

L'acier de fusion secondaire est produit par la fusion directe de ferraille utilisant des fours à arc électrique. Le four fait fondre et raffine une charge de ferraille d'acier pour produire des aciers au carbone, des alliages d'acier et de l'inox dans des aciéries non intégrées. Les charges de matériaux ferreux peuvent inclure des ferrailles telles que des véhicules broyés et des tournures métalliques, ou bien du fer réduit directement. En plus, la ferraille peut aussi être utilisée comme charge dans d'autres fours de fusion de fonderie, et dans les secteurs du fer et de l'acier.

Il semble que les produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm, tels que PCDD et PCDF, sont plus probablement formés, dans le procédé de fabrication d'acier à l'arc électrique, par une synthèse *de novo* à la suite de la combustion de matières organiques non chlorées comme les plastiques, le charbon et du carbone particulaire en présence de donneurs de chlore. Plusieurs de ces substances sont présentes à l'état de traces dans la ferraille d'acier ou bien font partie des matières premières, par exemple le carbone injecté.

Les mesures primaires incluent un traitement adéquat des gaz de procédé et un conditionnement approprié de ces gaz afin d'éviter de créer des conditions favorables à la synthèse *de novo* de PCDD/PCDF. Cela peut inclure des brûleurs de post-combustion, suivis d'une trempe rapide des gaz. Les mesures secondaires incluent l'injection d'adsorbants (par exemple, le charbon actif), et une extraction haute efficacité à l'aide de filtres en tissu.

Les niveaux de performance pour les émissions de PCDD/PCDF dans l'air, associés aux meilleures techniques disponibles, pour la production d'acier de deuxième fusion, sont $< 0,1 \text{ ng/Nm}^3$ (aux concentrations opératoires d'oxygène).

1. Description de procédé

1.1 Description générale de procédé

La fusion directe de matériaux contenant du fer, comme de la ferraille, est normalement faite dans des fours à arc électrique, qui jouent un rôle important, et en augmentation, dans les aciéries modernes. Le four fait fondre et raffine une charge de ferraille pour donner des aciers au carbone, aciers alliés et de l'inox dans des aciéries non intégrées (acier secondaire).

Un four à arc électrique est une cuve cylindrique, avec un foyer réfractaire en forme de creuset et des électrodes qui s'abaissent depuis la voûte amovible en forme de dôme. Le four est revêtu à l'intérieur de briques réfractaires. Typiquement, les parois sont constituées de panneaux refroidis à l'eau, qui sont

couverts pour minimiser la perte de chaleur. Les électrodes peuvent également être équipées de systèmes de refroidissement à l'eau.

L'élaboration de l'acier dans un four à arc électrique consiste en le chargement, la fusion, l'affinage, le décarburage et la coulée de la ferraille. En plus des ferrailles d'acier, la charge peut inclure de la fonte brute et des éléments nécessaires pour les alliages. Pendant que les ferrailles d'acier sont fondues, de la ferraille additionnelle peut être ajoutée dans le four. Le four à arc électrique produit de la chaleur en faisant passer un courant électrique entre les électrodes, à travers la charge dans le four. Cette énergie est complétée par du gaz naturel, de l'oxygène et d'autres combustibles.

D'autres technologies utilisées pour la fusion de matériaux à base de fer sont les fours cubilots (chaud et froid), les fours à induction, et les hauts fourneaux.

Les cubilots sont utilisés pour la production de fonte fer et acier. Ces fours sont des fours verticaux chauffés au coke, et sont chargés en discontinu avec les matières premières, ou parfois chargés en continu à l'aide de chutes vibrantes. La chaleur nécessaire pour la fusion de la charge est produite par la combustion de coke, et de l'air (chaud ou froid) introduit par des tuyères sur les cotés du four. La zone de fusion elle-même se trouve dans le tiers inférieur du four vertical. En ce qui concerne l'utilisation de la chaleur, l'opération est similaire à celles de poêles domestiques au charbon. La capacité de fusion dépend surtout du volume d'air qu'on insuffle pour la combustion, de la quantité de combustible et du diamètre du four (Quass, Fermann and Bröker 2000).

Les fours à induction sont de simples creusets ou canaux qui sont chauffés par une bobine électrique extérieure. Les fours à induction à canaux sont utilisés surtout pour la fusion d'objets de grande dimension. Le courant est induit dans le métal qui a été chargé, et de la chaleur est générée. Les fours peuvent être équipés de hottes pour l'extraction des fumées, et de systèmes pour réduire les poussières, qui peuvent être utilisés pendant les opérations de scorification et de coulée. La nécessité d'avoir accès au four pour le chargement et la coulée fait que l'on utilise souvent des hottes amovibles. Les hottes sont solides pour pouvoir résister aux impacts mécaniques. Autrement, une extraction efficace par un système fixe, ou par le rebord, est utilisée. L'efficacité de ce four peut être faible pour certains matériaux mais peut être améliorée, surtout si la charge est composée de petits morceaux. De plus grands objets peuvent être coupés pour améliorer l'efficacité, et aussi pour permettre une mise en place correcte des hottes de captage de fumée. Dans certains procédés en continu, on retient aussi un talon de métal fondu au fond du four, entre les chargements, si le fonctionnement le permet. Les fours peuvent aussi fonctionner sous vide, par exemple lorsqu'on fait fondre des super alliages, des aciers hautement alliés ou des métaux purs, et aussi dans certains cas pour une distillation des métaux. La température du four peut être contrôlée automatiquement pour minimiser la formation de fumées pendant la fusion de métaux volatiles ou oxydables, comme le zinc ou des alliages contenant du zinc. Ces fours sont aussi utilisés pour stocker le métal fondu en vue d'opérations d'alliage et de coulée. Le courant induit dans ces fours fait que le métal est agité de manière électromagnétique, ce qui favorise le mélange de la charge, et tout autre matériau d'alliage ajouté (European Commission 2001).

Un haut fourneau est un four vertical utilisant des tuyères pour injecter de l'air chaud ou froid dans la charge du four pour faire fondre le contenu. On charge aussi de la matière à fripper dans le haut fourneau, en couches alternées avec le coke.

1.2 Charge du four

Les matières premières principales pour le four sont des déchets métalliques, qui peuvent inclure des déchets ferreux venant de l'intérieur de l'aciérie (par exemple, des chutes de métaux), des morceaux

coupés venant des fabricants de produits à base d'acier (par exemple, les fabricants de véhicules), et des produits intacts ou des déchets venant des consommateurs (par exemple, véhicules et appareils en fin de vie) (European Commission 2000). D'autres matières de charge sont des fondants, et des additions diverses comme des antioxydants ou des éléments d'alliage. On utilise de plus en plus du fer réduit directement en tant que charge, à cause non seulement de sa faible teneur en gangue, mais aussi des prix variables des déchets (European Commission 2000).

Des fondants sont ajoutés pour être combinés avec des matières indésirables et former une scorie. Les scories enlèvent les impuretés de l'acier (par exemple, silicium, soufre et phosphore) de l'acier fondu. On peut rajouter de l'oxygène au four pour accélérer le processus de formation d'acier. A la fin d'une campagne, le four bascule et on fait couler l'acier fondu.

1.3 Le four à arc électrique

De nombreuses aciéries augmentent leur productivité en utilisant le four à arc électrique pour la phase de fusion, ainsi qu'un atelier de métallurgie en poche pour l'affinage final et la préparation des alliages. Dans certains cas, la poche de coulée d'acier est envoyée vers une installation de dégazage sous vide, où l'on réduit la quantité de gaz dans l'acier fondu pour respecter les exigences de qualité.

L'acier en fusion venant du four à arc électrique, ou de l'atelier de métallurgie en poche, est coulé en continu par une machine de coulée pour donner des brames, billettes ou poutrelles. Dans certains procédés, le profilé coulé est coupé en longueur au chalumeau, et transporté chaud vers le laminoir pour être davantage travaillé. D'autres aciéries sont équipées de fours de réchauffe. Les billettes d'acier sont refroidies et sont ensuite réchauffées dans un four, avant d'être laminées en barres ou en d'autres profilés.

La production d'acier à partir de ferraille consomme considérablement moins d'énergie que la production d'acier à partir de minerais de fer (EPRI 1997). L'élaboration de l'acier par un four à arc électrique est une importante activité de recyclage, qui contribue à la récupération des ressources en acier et à la minimisation des déchets.

L'emploi de fours à arc électrique dans la production d'acier présente trois bénéfices majeurs : un coût en capital plus faible pour l'aciérie, un besoin énergétique significativement plus bas pour les aciéries intégrés par rapport à la méthode four à coke/haut fourneau/convertisseur à oxygène, et l'absence de la nécessité d'utiliser des fours à coke.

L'élaboration d'acier à partir de four à arc électrique est un procédé discontinu dynamique, avec des intervalles entre deux coulées d'acier d'une heure ou moins pour la fusion, sauf pour la production d'acier inoxydable et d'aciers spéciaux. Le procédé évolue constamment, depuis l'enlèvement de la voûte du four pour charger les ferrailles d'acier, jusqu'à la fusion de la ferraille, avec les émissions venant des contaminants dans la ferraille tels que des huiles et des plastiques, jusqu'à l'affinage, et enfin jusqu'à la coulée de l'acier. Les conditions à l'intérieur du four à arc électrique, et les processus de combustion, varient tout au long du cycle de production de chaleur.

Au cours des dernières années, davantage de fours à arc électrique nouveaux et existants ont été équipés d'un système pour le préchauffage de la ferraille par les gaz émis, afin de récupérer l'énergie. La technologie dite « par tunnel » et le procédé Consteel, sont les deux systèmes éprouvés qui ont été introduits. Le système par tunnel peut être conçu pour réchauffer 100% de la ferraille (European Commission 2000).

Certains fours à arc électrique utilisent également un système de pulvérisation d'eau, ou de refroidissement par évaporation, pour refroidir les gaz chauds produits, et certains fours utilisent des échangeurs

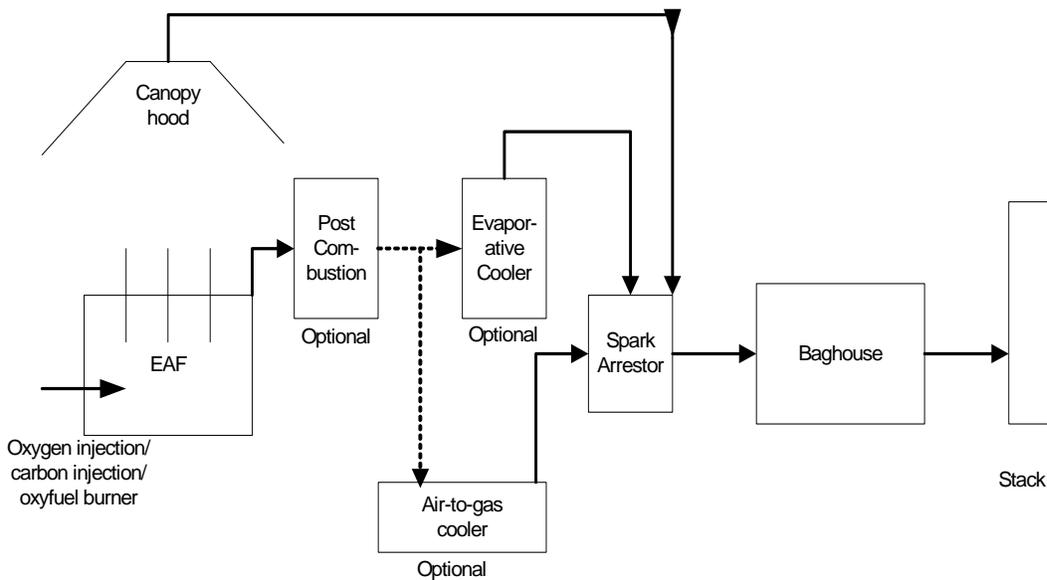
thermiques en amont du dispositif de contrôle des émissions. Les fours peuvent être équipés de dispositifs de contrôle de la pollution de l'air par voie sèche, quasi-humide ou humide. Les systèmes de purification des gaz semi-humides et humides peuvent générer des eaux usées.

La Figure 7 montre le four à arc électrique et un dispositif anti-pollution d'un dépoussiéreur à couche filtrante générique.

(translation of terms) :

- EAF = four à arc électrique
- Burner = brûleur
- Canopy hood = hotte de protection
- Postcombustion = postcombustion
- Evaporative cooler = système de refroidissement par évaporation
- Air-to-gas cooler = système de refroidissement air-gaz
- Spark arrestor = pare-étincelles
- Baghouse = chambre de filtration
- Stack = cheminée
- Oxygen injection/carbon injection/oxyfuel burner = injection d'oxygène/injection de carbone/brûleur oxyfuel
- Optional = facultatif

Figure 7. Dispositif anti-pollution d'un four à arc électrique générique



Source: William Lemmon and Associates Ltd 2004.

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

2.1 Emissions

2.1.1 Formation de PCDD/PCDF

L'élaboration d'acier dans des fours à arc électrique est un procédé discontinu, qui peut aboutir à des émissions variables durant le chauffage de la charge, et d'une charge à une autre. Les systèmes de traitement des gaz varient d'une aciérie à l'autre, tant en configuration qu'en conception. Ces facteurs mènent à des concentrations variables des gaz de procédé.

Pendant un procédé métallurgique à température élevée, des particules de matière contenant une fine fumée de métaux et d'oxydes métalliques se forment. Des dispositifs anti-pollution à haute efficacité sont nécessaires pour éliminer les fines particules de matière de ces dégagements gazeux.

Des composés organohalogénés aromatiques, y compris des dibenzo-*p*-dioxines polychlorées (PCDD), des dibenzofuranes polychlorés (PCDF), des chlorobenzènes et des polychlorobiphényles (PCB) peuvent se former suite au processus thermique, et ont été détectés dans les gaz qui se dégagent des fours à arc électrique. Les composés les plus importants de ce groupe de produits chimiques sont les PCDD/PCDF. Le préchauffage de la ferraille peut aboutir à de plus fortes émissions de composés organohalogénés aromatiques.

Un rapport intitulé *Research on Technical Pollution Prevention Options for Steel Manufacturing Electric Arc Furnaces* (William Lemmon and Associates Ltd. 2004), préparé pour le Canadian Council of Ministers of the Environment, prend en compte le document du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) : *Formation of PCDD/PCDF – An Overview* (UNEP 2003), et fournit une explication du mécanisme de base de la formation de PCDD/PCDF. Les informations tirées de ce rapport sont résumées ci-dessous :

Les mécanismes par lesquels les PCDD/PCDF se forment ne sont pas entièrement connus. La plupart des informations concernant ces substances lors des processus de combustion ont été obtenues à partir d'expériences en laboratoire, de systèmes à l'échelle pilote et d'incinérateurs de déchets municipaux.

Les PCDD/PCDF semblent être le plus probablement formés durant l'étape d'élaboration de l'acier à l'arc électrique, par une synthèse *de novo* pendant la combustion de matières organiques non chlorées, tels que le polystyrène, le charbon et des particules de carbone en présence de donneurs de chlore. Beaucoup de ces substances sont présentes à l'état de trace dans les ferrailles d'acier, ou bien se trouvent déjà dans les matières premières tel que le charbon injecté. La société Ohio Valley Aluminium Company (Ovaco) a fait remarquer qu'il est bien connu que les émissions de PCDD/PCDF sont très faibles lorsque l'on utilise des ferrailles d'inox en tant que matière première, une fraction de celles trouvées dans d'autres fours à arc électrique, et se demande si cela peut être dû à des effets catalytiques de métaux présents dans les poussières (Ovaco 2006 communication).

Il existe un dualisme inhérent de formation et de déchloration de PCDD/PCDF, qui a lieu dans le même domaine de températures, et notamment dans les conditions présentes dans le four à arc

électrique. En général, la déchloration de PCDD/PCDF semble se produire à des températures supérieures à 750°C, et en présence d'oxygène. Plus la température s'élève au-dessus de 750°C, plus le taux de déchloration augmente, plus le temps de séjour nécessaire diminue.

Une augmentation des concentrations en oxygène a pour conséquence de favoriser la formation de PCDD/PCDF. On ne sait pas si ce phénomène continue à des concentrations en oxygène élevées (par exemple, au-dessus de 10% d'O₂). Dans des conditions pyrolytiques (manque d'oxygène), la déchloration de PCDD/PCDF intervient à des températures supérieures à 300°C.

Certains métaux agissent comme des catalyseurs de formation de PCDD/PCDF. Le cuivre est un fort catalyseur et le fer en est un plus faible.

La condensation des PCDD qui sont le plus chlorés commence dans la fourchette de 125 – 60°C, et augmente très rapidement au fur et à mesure que la température baisse. Les PCDF qui sont le moins chlorés se condensent en dernier, la raison pour laquelle les tétra- et penta- PCDF constituent la majorité des PCDF lors des essais de contrôle des émissions des fours à arc électrique.

Les résultats des essais sur les émissions indiquaient des concentrations de PCDD/PCDF plus élevées quand la température du gaz sortant du système de conditionnement des gaz était constamment au-dessus de 225°C, indiquant que la synthèse *de novo* avait eu lieu dans le système de conditionnement des gaz.

Les PCDF comptaient régulièrement pour 60 – 90% de la concentration I-TEQ en PCDD/PCDF, lors des essais de contrôle des émissions de four à arc électrique.

Deux congénères des furanes, 2,3,7,8-TCDF (tétrachlorodibenzofurane) et 2,3,4,7,8-TCDF, comptaient régulièrement pour 60 – 75% de la concentration I-TEQ en PCDD/PCDF, lors des essais sur les émissions de four à arc électrique. Ces résultats sont comparables aux calculs de condensation théorique des PCDD/PCDF, car ces deux congénères se condenseraient en dernier, au fur et à mesure que la température des gaz baisse.

Ces dernières conclusions indiquent qu'il existe un mécanisme de formation des PCDD/PCDF prédominant, la synthèse *de novo*, lors du procédé d'élaboration de l'acier par four à arc électrique. Il semble que les variations de concentration en PCDD/PCDF sont probablement dues aux variations dans la composition de la ferraille chargée, aux conditions variables dans le four résultant des changements de pratiques opératoires de campagne en campagne et d'aciérie à aciérie, aux conditions variables dans le système de conditionnement et de purification des gaz, et aux différences dans l'efficacité de captage des filtres à manche.

Les fours à induction exigent des charges de ferraille plus propres que celles que les fours à arc électrique peuvent tolérer, et font fondre leurs charges à l'aide de champs magnétiques. Bien qu'il y ait des similarités avec les fours à arc électriques, on s'attend à ce que la génération de dioxines et de furanes dans de telles unités soit notablement plus faible que pour les fours à arc électrique.

Concernant les émissions des cubilots utilisés dans les fonderies de fonte de fer et d'acier, une soumission allemande au *The European Dioxin Emission Inventory Stage II* (Quass, Fermann and Bröker 2000) a résumé les résultats d'une étude couvrant des données obtenues sur 25 cubilots à air froid situés en Allemagne. Les cubilots (aussi appelés cubilots à air froid ou à vent froid) ont été identifiés dans

2003b comme ayant un potentiel plus élevé que d'autres modèles, pour le rejet des émissions significatives :

“Pour les fonderies, il n'existe presque pas de données: des tests en Allemagne (SCEP 1994) ont montré que les fours cubilots et à induction équipés de filtres en tissu, avaient des émissions faibles dans l'air, et qu'un facteur d'émission de 0,03 µg TEQ/t de produit devrait être utilisé. Les fours cubilots froids donnaient des émissions plus élevées, et un facteur de 1 µg TEQ/t est utilisé pour ce type d'unité avec des filtres en tissu.

Des tests restreints sur des fours à tambour rotatif ont donné des facteurs encore plus élevés, et un facteur de 1 µg TEQ/t est appliqué aux installations utilisant des filtres en tissu pour le lavage des gaz. Dans le cas de fours cubilots ou à tambour rotatifs, utilisés sans filtres en tissus ou équivalant pour le lavage des gaz, un facteur d'émission plus élevé de 10 µg TEQ/t devrait être utilisé. Si l'on utilise des déchets de mauvaise qualité (contamination élevée) ou des fours mal contrôlés avec des systèmes de lavage des gaz autres que de filtres en tissu efficace, ceci devra être noté ”

Le travail plus récent rapporté par Quass, Fermann and Bröker 2000 a focalisé sur des cubilots à air froid, bien contrôlés, fabriquant du fer pour des coulées, équipés de filtres en tissus pour le contrôle des particules. Cette étude indique que la fourchette d'émission recueillies pour 18 échantillons individuels allait de 0,003 à 0,184 ng I-TEQ/Nm³, et que les moyennes pour des séries de 3 essais pour quatre des six fours, étaient inférieures à 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (la limite des émissions pour les incinérateurs de déchets municipaux). L'étude a permis de conclure que “Pour tous les fours étudiés, il a été trouvé un facteur moyen d'émission de 0,35 µg I-TEQ/t de fer fondu dans les fours avec une valeur maximale atteignant 1,45 µg I-TEQ/t.” Les conclusions de ce chapitre de Quass, Fermann and Bröker 2000 étaient:

“En étudiant les concentrations trouvées dans les gaz produits, les fours cubilots à air froid fonctionnant dans les fonderies de fer et d'acier, ne peuvent pas être considérés comme étant des sources importantes de dioxines et de furanes, en se basant sur les quantités totales de PCDD et PCDF émises. Les résultats des mesures sont donc en accord avec les quelques données existant avant que les investigations ne commencent.

Il faut noter cependant que les émissions pour le North Rhine-Westphalia étaient extrapolées à partir de seulement 6 fours. On ne peut donc pas dire avec certitude que ces fours étaient représentatifs de tous les fours cubilots à air froid fonctionnant en Allemagne. Dans ce projet, on a identifié un four ayant des concentrations de PCDD et PCDF dans les poussières de filtres allant jusqu'à environ 12 µg I-TEQ/kg. Ce chiffre est notamment plus élevé que ceux obtenus dans des unités où les émissions ont été mesurées (les concentrations les plus élevées dans les poussières de filtre dans ces unités étaient de 0,4 µg I-TEQ). En plus, des variations assez élevées avec le temps ont été notées pour les concentrations de PCDD/PCDF dans les poussières venant des filtres. Donc, malgré une indication d'une corrélation positive entre les concentrations dans les poussières de filtre recueillies, et les concentrations dans les gaz de procédé – obtenues à partir de mesures – il n'est pas permis de supposer que cette corrélation puisse être extrapolée à des fours avec des concentrations plus élevées dans les poussières recueillies des filtres. Pour voir plus clair, il faudrait procéder à un nouveau programme d'étude qui permettrait, par exemple, des mesures des concentrations des PCDD/PCDF dans la poussière de filtre d'un four sur une période plus longue.

En se basant sur l'interdépendance des émissions de PCDD et de PCDF, et les quantités de déchets de fonte et de matériaux recyclés utilisées, on peut conclure que les contaminants collant aux déchets de fonte (résidus de peinture, huiles etc.) ont une influence sur les émissions. Pour réduire les concentrations de dioxines, une diminution des quantités de déchets de fonte utilisés serait judicieuse ; ceci cependant réduirait considérablement la performance économique des fonderies. La question qui se pose est de savoir si certains contaminants dans les déchets de fonte jouent un rôle important dans la formation et les émissions des PCDD et PCDF. Si c'était le cas,

il faudrait appliquer une élimination sélective au niveau des matières chargées.”

2.1.2 Etudes sur les PCDD/PCDF dans les fours à arc électrique

La plupart des études sur la formation et le contrôle des émissions de PCDD/PCDF ont été réalisées dans des fours à arc électrique en Europe. La première étude publiée a été effectuée par Badische Stahlwerke GmbH (BSW), à Kehl/Rhein en Allemagne, au début des années 1990 (Weiss and Karcher 1996). Sous la pression des agences nationales de l'environnement, d'autres aciéries ont suivi l'initiative de BSW.

Voici un résumé des conclusions à propos des fours à arc électrique :

- Le projet de recherche de BSW a confirmé qu'une concentration élevée en hydrocarbures dans la ferraille d'acier augmentait de manière significative les émissions de composés organiques volatils et de PCDD/PCDF.
- Les résultats de programme de test sur les émissions de BSW, ProfilARBED, Differdange et Gerdau Ameristeel Cambridge, ont révélé que les concentrations de PCDD/PCDF dans les émissions sont plus fortes quand la température du gaz qui sort du système de conditionnement du gaz était régulièrement au-dessus de 225°C, indiquant que la synthèse *de novo* avait lieu dans le système de conditionnement des gaz.
- Les PCDF comptaient régulièrement pour 60 – 90% de la concentration I-TEQ en PCDD/PCDF, lors des tests sur les émissions de four à arc électrique au Canada. Des résultats similaires ont été trouvés lors d'essais sur les émissions de four à arc électrique en Europe.
- Deux congénères des furanes, 2,3,7,8-TCDF (tétrachlorodibenzofurane) et 2,3,4,7,8-TCDF, comptaient régulièrement pour 60 – 75% de la concentration I-TEQ en PCDD/PCDF, lors des essais sur les émissions de four à arc électrique au Canada. Des résultats similaires ont été publiés après des tests sur des émissions de four à arc électrique en Europe. Ces résultats sont comparables aux calculs de condensation théorique des PCDD/PCDF, car ces deux congénères se condenseraient en dernier au fur et à mesure que la température du gaz baisse.
- Les distributions de concentration I-TEQ des congénères, lors d'essais de contrôle des émissions de four à arc électrique au Canada, étaient similaires, sans rapport avec les concentrations totales I-TEQ en PCDD/PCDF.
- Les conclusions indiquent que la synthèse *de novo* est le mécanisme prédominant de formation des PCDD/PCDF dans les procédés d'élaboration d'acier par four à arc électrique.
- Il semble que les variations de concentration en PCDD/PCDF sont probablement dues aux variations dans les constituants de la ferraille d'alimentation, aux conditions variables dans le four résultant des changements de pratiques utilisées d'une opération à l'autre, et d'aciérie à aciérie, aux conditions variables dans le système de conditionnement et de nettoyage des gaz, et aux différences de rendement du captage des filtres à manches. Il n'y a pas suffisamment d'information publiquement disponible pour déterminer l'importance relative de ces facteurs.

Un rapport préparé par le Gouvernement du Japon a étudié la mise en œuvre de mesures définies dans ces directives, pour réduire les émissions de PCDD/PCDF et de polychlorobiphényles coplanaires dans les fours à arc électrique pour la fabrication d'acier, focalisant sur 19 usines sur un total de 38 producteurs

d'acier non intégrés au Japon. Les concentrations des émissions ont été réduites d'environ 80% et 87,2% dans les usines mettant en œuvre une seule mesure, tandis que des réductions de 96% ont été atteintes pour celles mettant en œuvre deux ou plus de ces mesures. Les concentrations des émissions ont été réduites de 84% en moyenne par rapport aux usines n'ayant appliqué aucune de ces mesures. La concentration moyenne était de 0,42 ng I-TEQ/Nm³. Deux usines (10% de toutes celles ciblées) ont atteint le niveau de performance possible, qui est inférieur à 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (Government of Japan 2006).

2.1.3 Revue de la chimie de combustion des arcs électriques, et de la formation des PCDD/PCDF

Une revue de la relation entre la chimie de combustion par arc électrique, et la formation de PCDD/PCDF dans le four peut être résumée comme suit :

- Les PCDD/PCDF peuvent être formés par des précurseurs chlorés de la même famille, tels que les PCB, les phénols chlorés et les benzènes chlorés.
- L'environnement à l'intérieur d'un four à arc électrique est très complexe et varie constamment. La chimie de combustion produit des conditions qui favorisent la formation de PCDD/PCDF. Les hydrocarbures dans la ferraille qui alimente le four peuvent être vaporisés, craqués, brûlés partiellement ou complètement, selon les conditions dans le four ou dans des parties du four, pendant ou après le chargement. D'autres sources de carbone comprennent le carbone injecté et les électrodes en graphite. Les deux processus de formation et de déchloration de PCDD/PCDF peuvent se dérouler en même temps, si la concentration en oxygène et la température sont telles que certains congénères de PCDD ou de PCDF sont formés pendant que d'autres congénères sont déchlorés.
- Des études sur l'optimisation de la postcombustion interne indiquent qu'en situation normale de fabrication d'acier, des conditions favorables à la formation de PCDD/PCDF – atmosphère riche en oxygène, particules de carbone réactives et températures inférieures à 800°C – sont réunies dans les parties du four pendant, et probablement un peu après, la phase de fusion. Etant donné que des métaux agissant comme des catalyseurs sont présents, et que des traces de chlore peuvent être présentes dans certains matériaux de la charge et dans certains fondants, il semble que les conditions pour que la synthèse *de novo* ait lieu soient réunies. Puisque les conditions de mélange idéal ne prévalent pas, il semble qu'une partie des PCDD/PCDF formés sorte du four à arc électrique avec les gaz de dégagement, sans rencontrer des températures suffisamment élevées pour que leur déchloration ait lieu.
- La plupart des études sur la chimie de la combustion et la postcombustion interne dans les fours à arc électrique, dans le cas de l'acier, a visé à augmenter la productivité en exploitant les combustibles présents à l'intérieur du four – tels que les hydrocarbures, le monoxyde de carbone et l'hydrogène – pour remplacer l'énergie électrique par de l'énergie chimique, et ainsi réduire le total de l'énergie apportée, ce qui aboutit à des coûts de production par tonne de produit plus bas.
- Il se peut que le préchauffage de la ferraille se solde par des émissions élevées de composés chlorés aromatiques, tels que des PCDD/PCDF, des chlorobenzènes, des PCB, ainsi que des hydrocarbures polycycliques aromatiques, et d'autres produits issus de la combustion incomplète de la ferraille contaminée par des peintures, des plastiques, des lubrifiants et d'autres composés organiques. La formation de ces polluants peut être minimisée par une postcombustion à l'intérieur du four (par opposition à la postcombustion externe des gaz de procédé), grâce à des brûleurs d'oxygène additionnels utilisés pour brûler le monoxyde de carbone et les hydrocarbures, ce qui permet de récupérer de l'énergie chimique. Il a été suggéré que le préchauffage de la ferraille augmente la quantité de matières organiques dans les gaz de cheminée, et peut-être aussi la formation de composés

chlorés. Ce que deviennent les émissions dépend de la balance énergétique thermique totale du système de gaz de cheminée. Dans le cas d'Ovaco, un préchauffage de la ferraille fait décroître les émissions de PCDD/PCDF (et très probablement fait augmenter les émissions de produits organiques légers), à cause du fait que le préchauffage agit en tant qu'un refroidissement de gaz efficace ; une température plus basse au filtre signifie que des produits organiques lourds sont séparés, avec les poussières.

- Il semble être indiqué que la postcombustion interne peut être une option plus séduisante que la postcombustion externe, pour limiter la formation des PCDD/PCDF.

2.2 Rejets de PCDD/PCDF par les déchets solides et les eaux usées

La plupart des aciéries dans le monde opèrent avec des fours à arc électrique, associés à des systèmes d'épuration des gaz par voie sèche (c-à-d, des filtres à poussières en tissu), qui ne produisent pas d'eau usée nécessitant un traitement.

Il se peut que certains fours à arc électrique existants soient équipés de dispositifs de contrôle de la pollution de l'air utilisant la voie semi-humide (European Commission 2000). Les systèmes par voie semi-humide arrosent les gaz qui se dégagent du four avec de l'eau, afin de les refroidir partiellement et de les conditionner avant l'extraction des particules dans un électrofiltre. Les aciéries sont capables d'obtenir une décharge zéro d'eaux usées à partir de systèmes semi-humide, en compensant l'eau apportée par l'eau qui s'évapore lors du traitement. L'eau de refroidissement qui n'est pas en contact avec les gaz fournit la majorité de l'eau nécessaire; toutefois, il se peut que certaines aciéries utilisent de l'eau de procédé traitée ainsi que de l'eau industrielle (EPA 2002).

Les normes en vigueur dans certaines juridictions considèrent une décharge zéro en eau usée comme étant la meilleure technique disponible pour les systèmes de purification des gaz par voie quasi-sèche.

Dans quelques pays de l'Union Européenne, des systèmes d'épuration des gaz par voie humide sont utilisés dans un certain nombre d'aciéries pour laver les gaz qui se dégagent des fours à arc électrique. Cependant, aucune information concernant les quantités d'eaux usées produites dans ces unités, ni les méthodes de traitement de ces eaux, n'est disponible (European Commission 2000). Par conséquent, aucune conclusion n'a pu être tirée concernant les meilleures techniques disponibles pour traiter, et minimiser, les rejets de PCDD/PCDF des eaux usées venant des systèmes humides de contrôle de la pollution de l'air.

Il a été trouvé que les résidus sous forme de poussières provenant des dispositifs de contrôle de la pollution de l'air par voie sèche, contenaient des traces de PCDD/PCDF dans le cas des fours à arc électrique.

3. Améliorations du procédé par four à arc électrique, et procédés alternatifs pour la fabrication d'acier au four électrique

3.1. Améliorations du procédé

Le procédé de fabrication d'acier à arc électrique a connu des changements au cours des dernières décennies. La recherche et le développement sur les procédés de fabrication d'acier dans des fours à arc

électrique, notamment en Europe, se focalisent sur les améliorations de la conception du four, afin d'augmenter la productivité et le rendement énergétique, et aussi pour réduire les coûts de fabrication.

Il existe deux motivations principales qui jouent dans ce secteur– la réduction des coûts de fabrication, illustrée par la productivité accrue, et l'accroissement de la qualité du produit, illustré par les exigences en matière d'exigences de qualité fixées par l'industrie automobile. Il y a aussi une troisième : les pressions écologiques. Les améliorations de productivité ont abouti à des intervalles plus courts entre deux coulées, à un rendement énergétique plus élevé, et à une utilisation plus poussée de l'énergie chimique.

Les exigences en matière de qualité ont été prises en compte à travers la sélection de la ferraille, les techniques d'exploitation du four, et l'utilisation accrue de procédés auxiliaires tels que la métallurgie en poche et le dégazage sous vide. Parmi les pressions écologiques on peut mentionner la nécessité de réduire les émissions de PCDD/PCDF, et de réduire aussi la présence de substances qui sont des précurseurs pour la formation de brouillards denses (*smog* en anglais), par exemple des particules fines. Une option pour les aciéries concernées est d'utiliser une ferraille de meilleure qualité, avec des concentrations en contaminants plus faibles (William Lemmon and Associates Ltd. 2004).

Une seconde option est de remplacer une partie de la ferraille du chargement par du fer de réduction directe, ou des produits similaires qui sont fabriqués à partir de minerai de fer et qui ont des concentrations en contaminants plus faibles que les ferrailles d'acier de plus mauvaise qualité. La production commerciale de fer par réduction directe se développe et le marché international est en croissance ; cette plus grande disponibilité peut signifier que certains aciéristes utilisant des fours à arc électriques ont la possibilité d'acheter ces matières, plutôt que de les fabriquer sur le site. Il existe très peu d'information disponible sur les émissions de PCDD/PCDF à partir de procédés de réduction directe du fer, mais étant donné les caractéristiques du procédé, les émissions de PCDD/PCDF sont probablement très limitées. Il n'y a pas d'information disponible sur la formation et les émissions de PCDD/PCDF, par l'utilisation d'éponges de fer dans l'élaboration d'acier par four à arc électrique.

Une troisième option est l'utilisation de métal chaud dans le procédé à l'arc électrique. Il est prévu que cette option prendra de l'importance, puisque les aciéristes s'efforcent d'obtenir des cycles de traitements thermiques plus courts, et des productivités plus élevées (Fruehan 1998). Il n'y a pas d'information disponible concernant l'impact de cette option sur les émissions de PCDD/PCDF. Avec un préchauffage d'une partie de la ferraille, il est possible d'économiser environ 60 kWh/t ; dans le cas d'un préchauffage de toute la ferraille, on peut économiser jusqu'à 100 kWh/t d'acier liquide. L'applicabilité du préchauffage de la ferraille dépend des circonstances locales, et sa validité doit être démontrée sur chaque site individuellement.

Les améliorations apportées aux procédés de fabrication d'acier à l'arc électrique ont souvent des bénéfices additionnels, y compris la diminution des quantités de particules et des émissions de PCDD/PCDF, sauf dans le cas du préchauffage de la ferraille, comme il a été mentionné ci-dessus. Le but d'adopter des techniques d'exploitation de pointe est normalement d'augmenter le rendement opérationnel et énergétique, afin d'accroître la productivité et par conséquent accroître la production et réduire les coûts opérationnels.

3.2. Procédés alternatifs

Aucune technologie d'élaboration d'acier ne remplacerait le four à arc électrique pour les aciéries opérant à des niveaux de production élevés. Bien que d'autres matériaux d'électrode aient été employés pour quelques fours dans le passé, il n'y a actuellement pas d'alternative à l'électrode de graphite.

4. Mesures primaires et secondaires

Les mesures primaires et secondaires pour réduire les émissions de PCDD/PCDF pour les fours à arc électrique sont passées brièvement en revue dans cette section. La majeure partie de ce texte vient de William Lemmon and Associates Ltd. 2004. Certaines de ces mesures concernent les fours cubilots et les fours à induction.

L'importance des réductions d'émissions qu'il est possible d'obtenir grâce à l'application des seules mesures primaires est difficile à évaluer. La mise en œuvre des mesures primaires et secondaires, dans les aciéries nouvelles et anciennes, est probablement nécessaire pour obtenir les niveaux d'émissions désirés. Un cas d'étude d'une aciérie à arc électrique ayant amélioré ses systèmes de prévention et de contrôle de la pollution est fourni par Finlay and Peng, 2006.

Il devrait être possible pour les aciéries d'appliquer certaines ou toutes les mesures de lutte anti-pollution mentionnées ci-dessous.

4.1 Mesures primaires pour les émissions

Les mesures primaires, souvent appelées les techniques de lutte anti-pollution, sont capables d'éviter, de supprimer ou de minimiser la formation de PCDD/PCDF, ou bien de déchlorer les PCDD/PCDF lors du procédé d'élaboration d'acier par four à arc électrique.

Comme mesure générale, une partie intégrante du programme de lutte anti-pollution d'une aciérie devrait inclure les meilleures pratiques pour l'environnement, le fonctionnement, et l'entretien, pour toutes les opérations et aspects du procédé de fabrication d'acier par four à arc électrique.

La liste suivante présente un choix d'options pour les mesures primaires ; il se peut que certaines ne soient pas applicables dans toutes les aciéries, et que certaines nécessitent une étude plus poussée. Cette liste de techniques a été élaborée sur la base de travaux faits sur des aciéries à arc électrique, et bien qu'on s'attende à ce que plusieurs des mêmes principes soient valables pour les fours cubilots et à induction, elles n'ont pas été explicitement proposées pour ces applications. A noter cependant que le fait que la plupart des résultats des tests obtenus soient inférieurs à 0,1 ng I-TEQ/Nm³, indique qu'une combinaison de ces mesures, et des mesures secondaires listées ci-dessous, devraient être efficace pour limiter les émissions.

4.1.1. Qualité des matières premières

La majeure partie des matières premières utilisées lors du procédé d'élaboration d'acier par four à arc électrique est constituée de ferraille d'acier. Des contaminants, comprenant des huiles, des plastiques et d'autres hydrocarbures, sont souvent présents dans la ferraille. Les procédures de lutte anti-pollution pour empêcher ou minimiser l'entrée de contaminants dans le four à arc électrique comprennent : des changements dans les spécifications des matériaux, des programmes améliorés de contrôle de la qualité, des changements dans les types de matières premières utilisées (par exemple, une limitation des déchets huileux, ou un nettoyage de tels matériaux) et des programmes pour empêcher l'entrée de contaminants.

4.1.2. Conduite d'un four à arc électrique

Des changements récents, qui ont été adoptés dans les techniques de conduite de four arc électrique afin d'augmenter les rendements opérationnel et énergétique, semblent avoir des bénéfices additionnels dans la

réduction des PCDD/PCDF ou, sous certaines conditions, pour déchlorer les PCDD/PCDF. Des procédures de réduction de la pollution qui semblent réduire les émissions de PCDD/PCDF comprennent : la minimisation de la durée d'ouverture de la voûte nécessaire au chargement, la réduction des infiltrations d'air dans le four, et la prise de mesures pour éviter ou minimiser les retards opérationnels. La condensation des PCDD/PCDF augmente rapidement à des températures inférieures à 125°C, en commençant par les dioxines fortement chlorées.

4.1.3. Conception du système de conditionnement des gaz produits

Le conditionnement des gaz produits par le procédé inclut le captage, le refroidissement et l'envoi par conduits, des gaz avant leur épuration dans une unité de filtration. Les conditions du système de conditionnement des gaz peuvent conduire à la formation de PCDD/PCDF par synthèse *de novo*, à moins que le plus grand soin soit pris pour éviter les conditions menant à cette synthèse. Les techniques de réduction de la pollution comprennent un système dimensionné convenablement, l'optimisation du mélange des gaz, le refroidissement rapide des gaz en dessous de 200°C et le développement et l'application de bonnes pratiques d'exploitation et de maintenance.

4.1.4. Système de contrôle continu des paramètres

L'utilisation d'un système de contrôle continu des paramètres, basé sur l'optimisation des paramètres appropriés pour l'opération du système de conditionnement du gaz, ainsi que des procédures écrites d'exploitation et de maintenance, devrait permettre de minimiser la formation de PCDD/PCDF par synthèse *de novo* dans le système de conditionnement des gaz.

4.2. Mesures secondaires pour les émissions

Les mesures secondaires, souvent appelées techniques du contrôle de la pollution, peuvent être résumées comme suit :

4.2.1. Captage des poussières des gaz de dégagement

Le captage de tous les gaz de dégagement, y compris les émissions fugitives, de la zone du four à arc électrique, est une partie importante du système de contrôle. Le rendement de la filtration des poussières des émissions primaires et secondaires venant du four devrait être optimisé par une combinaison gaz/hottes, ou par une combinaison niche d'enfournement/hotte, ou encore en installant un système d'évacuation pour tout le bâtiment.

4.2.2. Extracteurs de poussières à filtres en tissu (ou filtres à manches)

Une partie des PCDD/PCDF dans les gaz venant du four à arc électrique s'adsorbent sur les poussières fines. Au fur et à mesure que la température du gaz baisse à travers la température de condensation des divers congénères des PCDD/PCDF, il y aura davantage de PCDD/PCDF qui s'adsorbe sur les poussières fines, ou bien qui se condense en formant de fines particules de matière. Les filtres en tissu bien conçus et bien utilisés permettent d'atteindre moins de 5 mg de poussière/Nm³, pour les nouvelles aciéries. En minimisant les quantités de poussière on minimise aussi les émissions de PCDD/PCDF.

4.2.3. Système de post-combustion externe couplé à une trempe rapide à l'eau

Cette technique était la technique de base initiale pour contrôler les émissions de PCDD/PCDF dans les procédés de fabrication de l'acier à l'arc électrique. Les systèmes de postcombustion externe étaient à

l'origine développés pour la combustion du monoxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène (H₂) présents dans les gaz du four, dans une chambre de combustion à revêtement en réfractaires, généralement avec du combustible supplémentaire. Par la suite un certain nombre d'aciéries européennes, équipées de fours à arc électrique, ont adopté la technologie de post-combustion externe afin de déchlorer les émissions de PCDD/PCDF, en maintenant la température de post-combustion au-dessus de 800°C. Cette technique de contrôle des émissions n'est pas capable de respecter constamment la norme de 100 pg TEQ/Nm³ (0,1 ng TEQ/Nm³) en vigueur dans tout le Canada. Il se peut qu'il ne soit pas possible pour certaines aciéries d'installer des systèmes de post-combustion externes, et d'améliorer leurs systèmes de conditionnement des gaz, à cause des considérations spécifiques au site concernant l'espace disponible. Pour certains fours, une post-combustion interne, dans le four, pourrait être efficace pour éviter les émissions de PCDD/PCDF.

4.2.4. Injection d'agent adsorbant

Cette technique de contrôle a été développée à l'origine pour contrôler les émissions de PCDD/PCDF dans les incinérateurs de déchets. La technologie d'injection de coke de lignite calibré (le charbon actif est un adsorbant similaire) est utilisée dans un certain nombre d'aciéries européennes, équipées de fours à arc électrique, pour compléter la technologie des filtres à manches, afin d'obtenir des concentrations en émissions de PCDD/PCDF constamment basses. Cette technique réduit également les émissions de mercure. Des résultats obtenus avec des essais effectués sur les émissions dans des aciéries européennes équipées de fours à arc électrique ont été publiés, et indiquent que cette technique, combinée à des manches à filtres haute performance, atteint constamment des concentrations en émissions de PCDD/PCDF inférieures à 0,1 ng TEQ/Nm³.⁴ D'autres techniques pourraient cependant être efficaces pour réduire les émissions à ces niveaux.

Le coke de lignite calibré est injecté dans les gaz en amont des filtres à manche. Le coke (ou le charbon actif) adsorbe les PCDD/PCDF dans les gaz du procédé. Il est nécessaire d'avoir un bon mélange du coke avec les gaz, et un calibrage approprié du coke (du même ordre de grandeur que les particules du flux gazeux), pour obtenir une élimination optimale des PCDD/PCDF.

Le coke de lignite calibré, et le charbon actif, ne libèrent pas les PCDD/PCDF adsorbés aux températures normales d'entreposage et de décharge, et résistent à la lixiviation. L'utilisation du coke de lignite calibré comme agent adsorbant augmente le volume de poussière des filtres à manches de 2%.

On devrait envisager l'utilisation de systèmes d'injection de charbon actif ou de coke calibré dans les aciéries pour réduire les émissions de PCDD/PCDF. Il se peut que les considérations particulières aux sites telles que le manque d'espace disponible, la configuration des systèmes de contrôle des émissions existants, et les impacts en matière de coût, influenceront la possibilité d'utiliser cette technique.

4.3 Mesures primaires et secondaires pour les déchets solides et les eaux usées

Les mesures dans cette section s'appliquent généralement aux fours à arc électrique, à induction et aux cubilots. En ce qui concerne les déchets solides, les crasses du four à arc électrique et la poussière captée

⁴ 1 ng (nanogramme) = 1 × 10⁻¹² kilogramme (1 × 10⁻⁹ gramme) ; Nm³ mètre cube normal, volume gaz sec mesuré à 0° C et 101,3 kPa. Pour des informations sur les mesures de toxicité voir la section I.C, paragraphe 3 des présentes directives. Les conditions de concentration opératoires pour l'oxygène sont utilisées pour les sources métallurgiques.

devraient être recyclées autant que possible. Il faudrait que la poussière récupérée provenant de la production d'acier fortement allié soit traitée, afin de récupérer les métaux de valeur lorsque cela est possible. Les déchets solides en excès devraient être détruits d'une manière écologiquement rationnelle.

Ovaco a fait remarquer que la mise en décharge de poussières provenant des fours à arc électrique n'est plus autorisée dans la plupart des pays industrialisés. La méthode standard est la récupération des métaux à valeur dans un procédé (ou procédés) de traitement séparé, à l'extérieur de l'aciérie. Si des déchets d'inox sont utilisés en tant que matière première, on peut récupérer le chrome, nickel, zinc et plomb ; autrement (pour la majeure partie de la poussière) on ne sépare que le zinc et le plomb. La teneur en dioxine mesurée dans la poussière d'Ovaco est d'environ 1'300 pg I-TEQ/g et représente 96% de la quantité totale synthétisée dans leur procédé. En conséquence, les poussières des fours à arc électrique pourraient représenter un réservoir significatif de PCDD/PCDF, et devraient être gérées de manière appropriée en tant que déchet, pour leur emballage et élimination.

En ce qui concerne les eaux usées, l'utilisation de systèmes de refroidissement à l'eau en circuit fermé dans certaines zones du four à arc électrique, permet de ne pas avoir de sources d'effluents aqueux, ou de recycler l'eau au maximum pour minimiser le volume à traiter.

Des systèmes de contrôle des émissions par voie semi-sèche peuvent être utilisés dans certaines aciéries. Bien que le remplacement par des capteurs de poussière à voie sèche soit l'option souhaitable, les systèmes par voie semi-sèche peuvent être conçus pour qu'il n'y ait pas de production d'eaux usées.

Dans les installations qui utilisent des systèmes d'épuration humides, des eaux usées peuvent être générées. L'approche souhaitable est le remplacement des systèmes existants par des extracteurs de poussière à voie sèche. Si le remplacement des systèmes de contrôle des émissions en place n'est pas possible, les eaux usées devront être traitées. Cependant, on n'a pas trouvé des normes de qualité du traitement des eaux usées concernant les niveaux de rejet des PCDD/PCDF ou d'autres paramètres.

5. Résumé des mesures

Les Tableaux 13 et 14 présentent un résumé des mesures considérées dans les sections précédentes.

Tableau 13. Mesures pour les nouveaux fours à arc électrique

Mesure	Description	Considérations	Autres commentaires
Mis au point du procédé	On devrait privilégier les configurations les plus récentes de procédé, sur la base des performances au niveau du procédé et des émissions	Un exemple est une installation avec une postcombustion interne pour un nouveau four à arc électrique	
Exigences des performances	La juridiction applicable devrait imposer aux nouveaux fours à arc électriques d'atteindre des niveaux de performances, et de déclaration de résultats très strictes	Il faudra tenir compte des mesures primaires et secondaires dont la liste est donnée au Tableau 14, en particulier le dimensionnement approprié des systèmes de ventilation, et utilisation	Les limites d'émissions atteignables sont : < 0,1 ng TEQ/Nm ³ pour PCDD/PCDF

		avec entretien approprié de filtres en tissu haute performance.	
--	--	---	--

Table 14. Mesures pour des fours à arc électrique nouveaux et existants

Mesure	Description	Considérations	Autres commentaires
<i>Mesures primaires</i>			
Pratiques générales d'opération	Une partie intégrale du programme de prévention de pollution de l'installation devrait inclure les meilleures pratiques environnementales et d'entretien, pour toutes les opérations et tous les aspects du procédé de fabrication de l'acier par four à arc électrique	Applicables en général ; font partie d'un concept intégré pour la prévention de la pollution	
Qualité des matières premières	Nécessité de passer en revue les matières premières, et d'identifier les apports de substitution et/ou les procédures, permettant de minimiser des apports indésirables. Des procédures écrites devront être développées et mises en œuvre pour effectuer les changements appropriés	Applicable en général. Les mesures comprennent des changements dans les spécifications pour les matériaux, des programmes de contrôle de qualité améliorés, des changements dans les types des matières premières (tels que d'éviter les ferrailles contenant de l'huile) et des programmes pour éviter l'entrée de contaminants	
Opération de fours à arc électrique	Réduction du temps pendant lequel l'installation est ouverte pour le chargement, réduction des entrées d'air dans le four, et soins pris pour éviter et minimiser les retards opérationnels	Un avantage supplémentaire est la réduction des PCDD/PCDF	D'autres polluants sont réduits, y compris les organohalogénés aromatiques, le CO, les hydrocarbures et les gaz à effet de serre
Traitement des gaz d'échappement	Le choix et installation d'un système de traitement des gaz bien dimensionné, basé sur des paramètres optimisés, devraient éviter ou minimiser la formation de	On estime qu'il y a une relation entre une réduction dans la synthèse <i>de novo</i> dans le système de traitement	

	PCDD/PCDF dans le système de traitement des gaz. Le développement et la mise en œuvre de procédures écrites d'opération et d'entretien devraient permettre l'optimisation du système de traitement des gaz	des gaz, et un refroidissement rapide des gaz produits à des températures en dessous de 225° à 200° C	
Suivi continu des paramètres	On utilisera un système de suivi en continu des paramètres, tel que le Continuous Opacity Monitors (COMs) ou le Bag Leak Detection (BLD) pour assurer un fonctionnement optimisé l'opération du procédé Les opérateurs devront préparer un plan de suivi sur le site pour le système de mesure des paramètres en continu, et maintenir des registres qui montre le respect de ce plan	Il faut établir des corrélations entre les valeurs des paramètres et les émissions des cheminées (fonctionnement stable). Les paramètres sont ensuite suivis de manière continue et comparés aux valeurs optimales	Les systèmes peuvent être équipés d'avertisseurs et de mesures correctives, qui entreront en jeu quand des écarts significatifs se manifestent
Mesures secondaires Les mesures secondaires suivantes peuvent effectivement réduire les rejets de PCDD/PCDF, et servent d'exemples des meilleures techniques disponibles			
Captage des gaz produits	On devra maximiser l'efficacité de récupération des poussières des émissions primaires et secondaires venant du four à arc électrique, par un système combiné gaz d'échappement/calotte, ou niche à chien/calotte, ou en construisant un système d'évacuation d'air	Les systèmes de ventilations dans les ateliers des fours à arc électrique devront être dimensionnés correctement, pour assurer l'extraction des émissions du procédé à l'intérieur du bâtiment, et le transport vers le système de contrôle de la pollution de l'air.	On peut atteindre une efficacité de 98% ou plus, pour la récupération des poussières
Filtres en tissu	Des filtres en tissu bien conçus permettent de faibles émissions de poussière. Des procédures devront être développés pour l'opération et l'entretien des collecteurs de poussières de filtre, pour optimiser et améliorer la performance de captage, y compris l'optimisation des cycles de nettoyage des matériaux des filtres à manches et des pratiques d'entretien préventive. Un système de suivi continu de la température et d'avertissement devrait être mis en place pour suivre la température des gaz à l'entrée du système de contrôle des émissions.	Il existe des corrélations entre les émissions PCDD/PCDF et celles des poussières. A des températures de gaz différentes, les PCDD/PCDF seront absorbés et adsorbés sur les poussières fixées sur le tissu du filtre. Des filtres à manche qui sont bien dimensionnés, utilisés, entretenus et suivis sont capables d'émissions de poussières < 5 mg/Nm ³ .	En maintenant les gaz dans les filtres à manche en dessous de 60 °C, on évitera l'évaporation des PCDD/PCDF, et on augmentera l'extraction des PCDD/PCDF associés à la poussière. Il faudra gérer la poussière recueillie de manière approprié, en tenant compte des polluants y contenue.

	Un système de détection de fuites, qui pourraient se produire dans la manche, devrait être mis en place, accompagné de procédures écrites pour l'opération et la maintenance permettant de répondre aux avertissements venant du système de suivi.		En enfermant les zones d'extraction des poussières des filtres, et les points de transfert, on minimisera les pertes fugitives de poussières En utilisant des systèmes de ventilation dimensionnés et fonctionnant de manière appropriée, on réduira les risques pour les opérateurs d'une exposition aux polluants.
Post-combustion des gaz de procédé	La formation de PCDD/PCDF peut être minimisée par une post-combustion dans le système de conduit des gaz d'échappement ou dans une chambre séparée de post-combustion. Il semblerait qu'une post-combustion interne serait une option plus attractive qu'une post-combustion externe, pour éviter la formation des PCDD/PCDF.		Les PCDD/PCDF qui auront été formés dans le procédé, participent à des réactions de déchloration pendant que les gaz de procédé brûlent dans les brûleurs à oxygène supplémentaires. Cette technique, avec une trempe rapide à l'eau, est une des premières techniques de contrôle des émissions des PCDD/PCDF, appliquée à la fabrication de l'acier par four à arc électrique
Injection d'absorbants	L'injection de charbon actif ou d'autres matières d'adsorption similaires, dans les flux de gaz de procédé en amont des filtres en tissu haute efficacité dans les fours à arc électrique dans des aciéries en Europe, a permis d'atteindre		

	<p>systematiquement de niveaux faibles d'émission de PCDD/PCDF, selon des données obtenues sur des projets pilote</p>		
<p>Réduction de la génération de déchets solides</p>	<p>Les scories des fours à arc électrique et les poussières de filtre devraient être recyclées autant que possible. Les poussières de filtre venant de la fabrication d'aciers fortement alliés peuvent être traitées, lorsque cela est possible, pour en récupérer des métaux de valeur. Les meilleures pratiques de gestion devront être développées et mises en œuvre pour le transport et la manipulation des déchets qui génèrent des poussières. Des déchets solides en excès devraient être éliminés par des méthodes écologiquement rationnelles</p>		
<p>Réduire les effluents aqueux</p>	<p>Les systèmes de refroidissement par eau en circuit fermé pour les composants de fours à arc électrique évitent la génération d'effluents aqueux. Recycler l'eau usée autant que possible. L'eau résiduaire devra être traitée. On peut adapter les systèmes semi-secs de contrôle de la pollution de l'air, pour qu'il ait une décharge zéro d'eaux usées en excès. Des eaux usées provenant de systèmes humides de traitement des gaz devront être traitées avant leur décharge dans l'environnement.</p>	<p>Ces mesures primaires seraient surtout associées aux pratiques générales de prévention et de contrôle de la pollution, plutôt que d'être appliquées spécifiquement, ou seulement, pour les besoins de réduction des PCDD/PCDF</p>	<p>Il n'a pas été trouvé de normes au sujet des limites de PCDD/PCDF pour des eaux usées rejetées en tant qu'effluent final des systèmes humides d'épuration</p>

6. Niveaux de performance associés aux meilleures techniques disponibles

Un niveau de performance associé aux meilleures techniques disponibles pour les émissions dans l'air des PCDD/PCDF venant des unités de fabrication d'acier secondaire et des fonderies de fer et d'acier, est $< 0,1$ ng I-TEQ/Nm³ (aux concentrations opérationnelles d'oxygène)

Références

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2002. *Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Iron and Steel Manufacturing Point Source Category*. EPA,

Washington, D.C. epa.gov/waterscience/ironsteel/pdf/tdd/complete.pdf.

EPRI (Electric Power Research Institute). 1997. *Understanding Electric Arc Furnace Operations*. EPRI, Centre for Materials Production, Palo Alto, California.

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.

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.

Finlay, P.G., and Peng, H. 2006, Environment Canada, “*Steelmaking electric arc furnace facility-Upgrade of pollution prevention and control systems: Case Study*” prepared for UNEP Expert Group on BAT/BEP for UPOPs, Draft unpublished presentation made in Geneva, Switzerland, 21 November, 2006

Finlay, P. G., and Smith. K. 2006, Environment Canada, “Implementation of best available techniques and best environmental practices in Canada’s National Action Plan for unintentional Persistent Organic Pollutants”, Draft unpublished presentation made in Kyoto, Japan, 29 September 2006.

Fruehan R.J. (ed.) 1998. *The Making, Shaping and Treating of Steel* 11th Edition: *Steelmaking and Refining* Vol. AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA.

Government of Japan. 2006. *Report on the PCDD/PCDF/CO-PCB Reduction Measures for the Steel Manufacturing Electric Arc Furnaces in Japan, and the Consequent Effects*.

Quass U., Fermann M. and Bröker G. 2000. *The European Dioxin Emission Inventory Stage II Vol. 2: Desktop Studies and Case Studies*. Report prepared by North Rhine Westphalia State Environment Agency on behalf of European Commission, Directorate General for Environment. europa.eu.int/comm/environment/dioxin/pdf/stage2/volume_2.pdf.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003a. *Formation of PCCD/PCDF: An Overview*. Draft. UNEP/POPS/EGB.1/INF/5. UNEP Chemicals, Geneva. www.pops.int/documents/meetings/.

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

Weiss D. and Karcher A. 1996. *Evaluation and Reduction of Dioxin and Furan Emissions from Thermal Processes: Investigation of the Effect of Electric Arc Furnace Charge Materials and Emission Control Technologies on the Formation of Dioxin and Furan Emissions*. Prepared for BSW.

William Lemmon and Associates Ltd. 2004. *Research on Technical Pollution Prevention Options for Steel Manufacturing Electric Arc Furnaces*. Final Report. Prepared for the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), Contract No. 283-2003. www.ccme.ca/assets/pdf/df_eaf_p2_ctxt_p2_strtgy_e.pdf.

(V) Première fusion des métaux de base

Résumé

La première fusion des métaux de base comprend l'extraction et le raffinage de nickel, plomb, cuivre, zinc et cobalt. Généralement, les installations de première fusion des métaux de base traitent des concentrés de minerais. La plupart des fondeurs primaires concernés ont la compétence technique pour rajouter au concentré primaire de départ, des matériaux secondaires (par exemple, des recyclables).

La première fusion des métaux de base comprend l'extraction et le raffinage de nickel, plomb, cuivre, zinc et cobalt. Généralement, les installations de première fusion des métaux de base traitent des concentrés de minerais. La plupart des fondeurs primaires concernés ont la compétence technique pour rajouter au concentré primaire de départ, des matériaux secondaires (par exemple, des recyclables).

Les techniques de production peuvent inclure des procédés pyro-métallurgiques et hydrométallurgiques. On pense que les substances chimiques inscrites à l'Annexe C de la Convention de Stockholm ont leur origine dans des procédés thermiques métallurgiques haute température; on ne considéra donc pas les procédés hydro-métallurgiques dans cette section sur les meilleures techniques disponibles pour la première fusion des métaux de base.

Les données disponibles sur les émissions de PCDD et de PCDF provenant d'une variété de sources (par exemple, incinérateurs, fours à arc électrique pour l'acier, installations de frittage de fer) suggèrent que les technologies et techniques des procédés, et les traitements de gaz associé, peuvent influencer la formation, puis le rejet des PCDD/PCDF. Il faudrait prendre en compte les possibilités des procédés hydro-métallurgiques, lorsque cela est techniquement et économiquement faisable, comme alternatives aux procédés pyro-métallurgical quand on considère des propositions pour la construction et la mise en service de nouvelles installations ou procédés pour la fusion de métaux de base.

Les mesures primaires comprennent l'utilisation de procédés hydro-métallurgiques, le contrôle de qualité des matières premières et des déchets métalliques, pour minimiser les contaminants pouvant mener à la formation des PCDD/PCDF, le contrôle effectif du procédé pour éviter les conditions pouvant mener à la formation de PCDD/PCDF, et l'utilisation de technologies de fusion flash. Des mesures secondaires identifiées comprennent un lavage des gaz haute efficacité et la conversion du dioxyde de soufre en acide sulfurique, un système haute performance de captage des gaz, et une élimination efficace des poussières.

Un niveau de performance pour les émissions des PCDD/PCDF dans l'air, associé aux meilleures techniques disponibles pour les installations de fusion des métaux de base est $< 0,1 \text{ ng TEQ/Nm}^3$ (aux concentrations opérationnelles d'oxygène).

1. Description de procédé

Les procédés techniques utilisés dans l'extraction et le raffinage de métaux de base (nickel, plomb, cuivre, zinc et cobalt) se passent généralement comme il est indiqué à la Figure 8. Les technologies clés pour la récupération des métaux utilisées pour la fabrication et le raffinage des métaux peuvent être classées comme suit:

1. Les technologies pyro-métallurgiques utilisent de la chaleur pour séparer les métaux recherchés des matériaux indésirables. Ces procédés exploitent les différences des métaux dans le potentiel d'oxydation, le point de fusion, la tension de vapeur, la densité et la miscibilité quand on les fait fondre ;

2. Les technologies hydro-métallurgique utilisent des différences dans la solubilité et les propriétés électrochimiques des constituants en solution aqueuse acide pour séparer les métaux recherchés des matériaux indésirables;

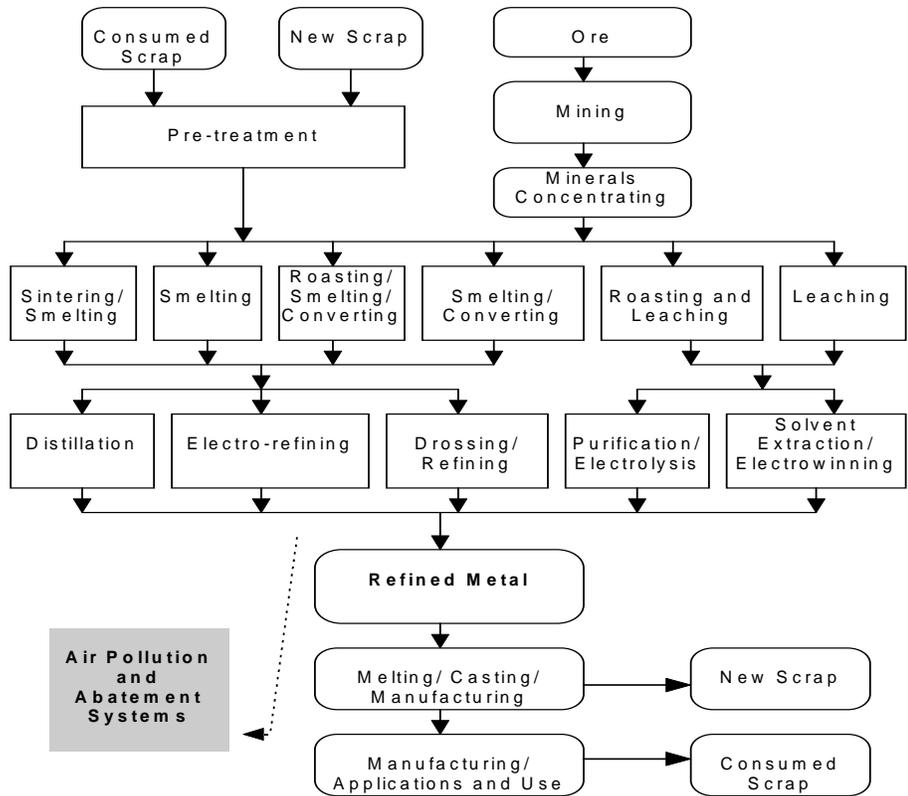
3. Les technologies dites « vapo-métallurgiques » s'appliquent au procédé carbonyle d'Inco par lequel les alliages de nickel sont traités au monoxyde de carbone gazeux pour former le carbonyle de nickel.

En général, les installations de première fusion des métaux de base traitent des concentrés de minerais. La plupart des fonderies spécialisées de la première fusion disposent des compétences techniques pour rajouter au concentré primaire de départ, des matériaux secondaires (par exemple, des recyclables).

La Figure 8 donne un schéma de procédé générique indiquant les procédés principaux de fabrication, associés à la première fusion et au raffinage.

On pense que les substances chimiques inscrites à l'Annexe C de la Convention de Stockholm ont leur origine dans des procédés thermiques métallurgiques haute température; on ne considéra donc pas les procédés hydro-métallurgiques dans cette section sur les meilleures techniques disponibles pour les procédés de fusion de métaux de base primaires.

Figure 8. Diagramme schématique de la première fusion des métaux de base



Ferraille utilisée		ferraille neuve		minerai
prétraitement				extraction
				Concentration des minerais
Frittage/ fusion	fusion	grillage/ fusion/conversion		grillage et lixiviation
		Fusion conversion		lixiviation
Distillation	électro-raffinage	enlèvement de la crasse/affinage		purification/électrolyse
				extraction solvant/électro-raffinage
				Métal raffiné
Systemes de dépollution de l'air		Fusion/coulée/fabrication		ferrailles neuves
		Fabrication/ applications et utilisation		ferrailles utilisées

Dans les pays en voie de développement, et avec des économies en transition, ce sont de petites entreprises à un niveau artisanal qui poursuivent des activités de récupération des métaux. Ces procédés artisanaux peuvent être des sources significatives de pollution, avec un impact négatif sur la santé de la population. Les métaux qui sont connus pour être produits par de petites entreprises et par des méthodes artisanales incluent : aluminium, cuivre, or, fer, plomb, manganèse, mercure, étain, tungstène, argent et zinc. Ces activités n'ont pas normalement des systèmes de contrôle de la pollution, et pourraient être des sources de substances inscrites à l'Annexe C.

Bien que l'on ne considère pas les activités de récupération de métaux comme des meilleures techniques disponibles, ou des meilleures pratiques environnementales, il est conseillé, au minimum, de mettre en place des systèmes de ventilation et de manipulation de matériaux appropriés afin de minimiser l'exposition de l'homme aux polluants résultant de ces activités.

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

Les installations de première fusion de métaux de base peuvent représenter des sources de substances chimiques inscrites à l'Annexe C. La formation et le rejet de telles substances, à partir d'unité de première fusion, ne sont pas bien compris, et il a été démontré que les émissions de dibenzo-*p*-dioxines polychlorés (PCDD) et de dibenzofuranes polychlorés (PCDF) peuvent varier de manière significative entre des opérations utilisant des procédés similaires.

2.1 Rejet vers l'air

2.1.1 Information générale sur les émissions venant de procédés de fusion de métaux de base

“Les problèmes principaux dans la production de la plupart des métaux non ferreux à partir de matières premières primaires, sont les émissions possibles dans l'air de poussières et de métaux/substances métalliques, et aussi de dioxyde de soufre si l'on effectue des grillages et la fusion de concentrés aux sulfures, ou si l'on utilise des combustibles contenant du soufre, ou d'autres matériaux. Le captage du soufre, et sa conversion ou élimination, sont donc des facteurs importants dans la production de métaux non ferreux. Les procédés pyro-métallurgiques sont des sources potentielles de poussières, de fumées fugitives, ainsi que de métaux venant des fours, des chenaux et des poches, pendant le transfert de métaux en fusion” (European Commission 2001).

2.1.2 Emissions de PCDD et PCDF

“Il n'y a que des informations limitées disponibles sur les mécanismes de formation des dioxines/furanes dans le secteur de la fusion des métaux de base, dont la plupart sont basées sur l'expérience européenne des sociétés exploitant des procédés de fusion secondaire de métaux de base. Il a été constaté que les dioxines et furanes pourraient se trouver dans certaines des matières premières utilisées dans la seconde fusion de métaux de base, et que les huiles et des matériaux organiques sont présents dans beaucoup de ces matières premières. La présence d'huile et d'autres matériaux organiques dans la ferraille, ou d'autres sources de carbone (des combustibles partiellement brûlés et des réducteurs tels que le coke), peuvent mener à la production de particules

fines de carbone, qui réagissent avec des chlorures inorganiques ou avec du chlore lié à des molécules organiques, dans la gamme de température de 250 à 500°C, pour produire des dioxines et furanes. Ce processus est connu sous le nom de synthèse *de novo*, et dépend de la présence de catalyseurs, tels que le cuivre et le fer. Bien que les dioxines et les furanes soient détruites à température élevée (au dessus de 850°C) en présence d'oxygène, la synthèse *de novo* est encore possible lorsque les gaz sont refroidis” (Charles E. Napier Co. Ltd. 2002).

Les informations disponibles sur les émissions des PCDD et PCDF dans un certain nombre de secteurs (par exemple, incinérateurs, four à arc électrique pour l'acier, unités de frittage de fer), suggèrent que les technologies et techniques, et aussi les systèmes de traitement des gaz associés, peuvent avoir une influence sur la formation puis le rejet des PCDD/PCDF.

Des installations canadiennes de fusion et de raffinage de métaux de base, ont entrepris des tests sur les émissions de PCDD et de PCDF ; les résultats de ce travail montrent que les niveaux des concentrations variaient avec le type de système de traitement des gaz utilisé.

Les fonderies au Canada traitent généralement des concentrés de sulfures, et dans quelques installations traitent également quelques matériaux secondaires. Les techniques de traitement des gaz de procédé vont d'un lavage poussé (par exemple, dépoussiérage haute efficacité) avec conversion en acide sulfurique, au dépoussiérage par filtre en tissu, et au dépoussiérage par électrofiltre. Ces unités produisent du nickel, du cuivre, du plomb, du zinc et des métaux qui sont des produits associés. Onze installations ont participé à ce programme de test canadien, et environ 20 tests d'émission ont été effectués sur 16 sources différentes. Il n'y a avait pas deux installations avec la même combinaison et configuration des procédés de fabrication, et des systèmes de traitement des gaz, ce qui a compliqué encore plus les analyses possibles. Les observations ci-après ont donc un caractère général.

Lorsque les gaz de procédé étaient nettoyés (c'est-à-dire : dépoussiérage, lavage), et traités dans une unité acide pour convertir les gaz riches en dioxyde de soufre (SO₂) en acide sulfurique, les résultats des tests sur les émissions ont montré des concentrations en dessous de 5 pg (0,005 ng) TEQ/m³.⁵

Lorsque les gaz étaient dépoussiérés par des filtres à manches, les concentrations se trouvaient typiquement à des niveaux de quelques pg TEQ/m³ à < 30 pg TEQ/m³.

Lorsque les gaz étaient dépoussiérés par électrofiltres, les niveaux de concentration étaient dans la fourchette d'environ 30 pg TEQ/m³ à environ 500 pg TEQ/m³.

2.2 Rejets vers d'autres milieux

Il n'a pas été trouvé d'information sur les rejets de substances chimiques inscrites à l'Annexe C pour les fonderies primaires de métaux de base, vers les milieux autres que l'air. Cependant il est probable que ces substances se trouvent dans des effluents liquides des épurateurs humides, ainsi que dans quelques poussières et résidus d'épurateur venant des systèmes de réduction de la pollution de l'air.

⁵ 1 pg (picogramme) = 1 × 10⁻¹⁵ kilogramme (1 × 10⁻¹² gramme) ; 1 ng (nanogramme) = 1 × 10⁻¹² kilogramme (1 × 10⁻⁹ gramme) ; pour des informations sur les mesures de toxicité voir la section I.C, sous-section 3 des présentes directives. Les conditions de concentration opératoires pour l'oxygène sont utilisées pour les sources métallurgiques.

3. Procédés alternatifs pour la fusion de métaux de base

En tenant compte des provisions de la Convention de Stockholm, et lorsqu'on considère des propositions pour la construction d'une nouvelle installation de fusion de métaux de base, une priorité devrait être accordée à des techniques ou procédés alternatifs qui présentent une utilité similaire mais qui évitent la formation et le rejet des substances identifiées.

Comme il est indiqué en Figure 8, une grande variété de procédés est utilisée dans la production primaire de métaux de base par fusion. Les procédés utilisés pour fabriquer des métaux de base bruts, ou raffinés à partir de sources primaires, dépendront dans une large mesure de la disponibilité des minerais ou concentrés (par ex. minerais latérite ou à base de sulfure), et d'autres considérations (par ex. les propriétés des métaux recherchés, les propriétés des matières premières, les sources de combustible et d'énergie disponibles, la capacité et des considérations économiques).

On considère que la formation et le rejet de substances chimiques inscrites à l'Annexe C est le résultat d'opérations thermiques métallurgiques à haute température. On devrait prendre en compte des procédés hydro-métallurgiques (par exemple : lixiviation, extraction électrochimique), lorsque c'est techniquement possible, comme des alternatifs aux procédés pyro-métallurgiques (par exemple, le grillage, la fusion, la conversion, le raffinage au feu) lorsqu'on est amené à étudier des propositions pour la construction et la mise en service des nouvelles installations, ou de procédés pour la fusion des métaux de base.

4. Mesures primaires et secondaires

Il manque d'information sur le rejet des substances chimiques inscrites à l'Annexe C, dans le cas d'opérations de fusion primaires des métaux de base. On n'a pas identifié de techniques qui s'appliqueraient spécifiquement au secteur de la première fusion des métaux de base, et qui empêcheraient ou contrôleraient la formation et le rejet non-intentionnel de PCDD/PCDF et d'autres substances chimiques inscrites à l'Annexe C. Les mesures qui suivent constituent des mesures générales qui pourraient mener à une réduction des émissions de polluants dans des installations de première fusion des métaux de base, y compris les rejets de PCDD/PCDF.

L'étendue des possibilités pour la réduction des émissions, en mettant en œuvre uniquement des mesures primaires, n'est pas vraiment connu. Il est donc recommandé que l'on considère la possibilité de mettre en œuvre les deux séries de mesures, primaire et secondaires.

4.1 Mesures primaires

Les mesures primaires sont considérées comme des mesures de contrôle de la pollution qui empêcheraient ou minimiseraient la formation et le rejet des substances identifiées, à savoir, PCDD, PCDF, hexachlorobenzène (HCB) et les polychlorobiphényles (PCB). Celles-ci sont appelées quelque fois des mesures d'optimisation, ou d'intégration de procédé. La prévention de la pollution est définie comme: *"L'utilisation de procédés, de pratiques, de matériaux ou d'énergie qui évitent ou minimisent la création de polluants et de déchets, et qui diminuent les risques globaux pour la santé des hommes ou de l'environnement."* (Voir section III.B de ces directives).

Des mesures primaires qui pourraient aider à réduire la formation et le rejet d'émissions de polluants incluent:

4.1.1. L'utilisation de procédés hydro-métallurgiques

L'utilisation de procédés hydro-métallurgiques, plutôt que des procédés pyro-métallurgiques quand possible, est un moyen important pour éviter des émissions. Des unités d'électrolyse en circuit fermé contribueront à empêcher la pollution.

4.1.2. Contrôle de qualité des matières premières (ferrailles)

La présence d'huile, de plastiques et de composés chlorés devraient être évitée dans la ferraille qui est utilisée comme matière première, afin de réduire la génération de PCDD/PCDF lors d'une combustion incomplète, ou par une synthèse *de novo*. Les matières premières devraient être classées suivant leur composition et contaminants possibles. On pourra réduire les possibilités de formation de PCDD/PCDF par une sélection et une ségrégation, qui permettront d'éviter l'addition de matériaux qui sont contaminés par des matières organiques ou par des précurseurs. Le stockage, la manipulation et les techniques de prétraitement seront déterminés selon la distribution et la contamination des matières premières.

Des méthodes à prendre en considération sont (European Commission 2001, p.232):

1. Mélange suffisant des matériaux pour fournir une alimentation homogène, afin d'obtenir des conditions stables de fonctionnement.
2. Elimination de l'huile des matières premières (par exemple, traitement thermique pour enlever les revêtements, et traitement de déshuilage, suivis de brûlage, pour détruire toute matière organique dans les gaz produit);
3. Utilisation d'un broyage et d'un concassage, avec une bonne extraction des poussières, ainsi que des mesures anti-pollution. Les particules obtenues peuvent être traitées pour en récupérer les métaux de valeur, à l'aide de séparations pneumatiques ou basées sur la densité;
- 4 Elimination des plastiques en enlevant l'isolation des câbles (par exemple, utilisation possible de la cryogénie pour rendre le plastique friable, et plus facile à enlever et à séparer);

4.1.3 Contrôle effectif du procédé

Il faudrait utiliser des systèmes de contrôle de procédés pour maintenir une bonne stabilité du procédé, et pour assurer un fonctionnement à des valeurs de paramètres qui contribueront à minimiser la génération des PCDD/PCDF, par exemple en maintenant la température du four au-dessus de 850 °C pour détruire les PCDD/PCDF. Idéalement, les émissions de PCDD/PCDF seraient suivies en continu pour assurer des rejets réduits. On a des exemples d'un suivi des émissions de PCDD/PCDF en continu dans quelques secteurs (par exemple, incinération des déchets), mais la recherche continue dans ce domaine. En l'absence d'un suivi en continu des PCDD/PCDF, d'autres variables telles que la température, le temps de résidence, la composition des gaz et des contrôles des clapets de collecte de fumées devraient être suivies en continu et maintenues pour assurer des conditions optimales de fonctionnement permettant de réduire les PCDD/PCDF.

4.1.4 Utilisation de la technologie flash pour la fusion

La méthode la plus efficace pour prévenir la pollution est de choisir un procédé qui demande moins d'énergie et qui produit les émissions les plus faibles. Lorsqu'il s'agit de techniques pyrométallurgiques, l'utilisation de la technologie flash pour la fusion, plutôt que des technologies plus anciennes (par exemple, grilleurs, hauts fourneaux), est un moyen intéressant pour réduire la consommation d'énergie et les

émissions. La fusion flash donnera aussi une concentration élevée de dioxyde de soufre dans les gaz de procédé, ce qui permettra la fixation effective du soufre, ou la récupération du dioxyde de soufre avant le rejet des gaz.

4.1.5 Optimisation de la teneur en SO₂ pour la fixation du soufre

Une mesure générale consiste à faire fonctionner le procédé de telle manière à ce que la concentration du SO₂ dans les gaz de procédé soit optimisée (lorsqu'on traite des minerais à base de sulfures ou des concentrés). Il est important donc de choisir un procédé qui utilise de l'air enrichi en oxygène (ou de l'oxygène pur) pour faire augmenter la teneur en SO₂ dans le flux de gaz de procédé, et pour réduire le volume total du flux, permettant ainsi une bonne fixation du SO₂.

4.2 Mesures secondaires

Par mesures secondaires on entend des technologies ou techniques de contrôle de la pollution qui sont des traitements en fin de procédé, en anglais : *end of pipe*.

Des mesures secondaires qui peuvent contribuer à réduire la formation et le rejet d'émissions de polluants, comprennent:

4.2.1 Lavage haute efficacité des gaz et conversion de SO₂ en acide sulfurique

Pour les gaz de procédé riches en SO₂ (typiquement 5% ou plus), générés par le traitement pyrométallurgique de minerais de sulfure ou concentrés, on considère qu'un pré-lavage haute efficacité des gaz de procédé, suivi d'une conversion de SO₂ en acide sulfurique, représentent ensemble les meilleures techniques disponibles pour ce type de source. Les concentrations des émissions de PCDD/PCDF lorsqu'on utilise cette combinaison de techniques sont < 0,005 ng TEQ/m³.

Pour la conversion en acide sulfurique, on considère que la meilleure technique disponible est un procédé à double contact et double absorption. Une usine à double contact et double absorption ne devrait pas émettre plus que 0,2 kg de SO₂ par tonne d'acide sulfurique produit (basé sur une efficacité de conversion de 99,7%) (World Bank 1998).

Les gaz de procédé riches en SO₂, venant de l'installation de fusion, passent à travers une ligne de lavage des gaz comprenant typiquement un dépoussiérage poussé, avant l'unité de conversion en acide sulfurique.

Cette combinaison de techniques présente l'avantage additionnel de contrôler les poussières et les émissions de SO₂, en plus des PCDD/PCDF.

D'autres techniques de fixation du soufre qui peuvent nécessiter un pré-lavage des gaz de procédé avant la conversion ou la récupération, peuvent potentiellement contribuer à la minimisation des émissions de PCDD/PCDF (World Bank 1998). Ces techniques comprennent :

1. La récupération en tant que dioxyde de soufre sous forme dissoute dans l'eau (l'absorption du gaz de procédé propre et sec dans l'eau, ou absorption par le bisulfite d'ammonium ou le diméthyle aniline);
2. La récupération en tant que soufre élémentaire, à l'aide de réducteurs tels que des hydrocarbures, du carbone ou de l'acide sulfhydrique. Normalement, avec cette technique, la teneur en soufre dans le

gaz est encore trop élevée par rapport à ce qui est acceptable. Les conditions de réduction sont favorables aussi pour la formation de dioxines. Après la récupération donc, le gaz devra subir une post-combustion, et un traitement comme une épuration.

4.2.2 Captage des fumées et des gaz

Les émissions vers l'air devraient être contrôlées à toutes les étapes du procédé : la manipulation des matériaux, la fusion, et les points de transfert des matériaux, afin de suivre les émissions de PCDD/PCDF. Des fours scellés sont essentiels pour contenir les émissions volatiles, tout en permettant la récupération de chaleur et aussi celle des gaz de procédé pour un recyclage dans le système. Les hottes et tuyauteries doivent être bien conçues pour arrêter toutes les fumées. Des enceintes pour le four ou le réacteur seront peut-être nécessaires. S'il n'est pas possible d'effectuer une extraction ou de contenir les gaz, le four devrait être entouré d'une enceinte permettant d'extraire l'air de ventilation, de le traiter puis le refouler. On devrait éviter de capter les fumées au niveau du toit à cause des besoins élevés en énergie de cette technique. L'utilisation de clapets de contrôle des fumées intelligents peut améliorer le taux de captage des fumées et réduire les dimensions des ventilateurs, d'où un gain en coûts. En utilisant des wagons de chargement, ou des bennes scellées avec un four à réverbère, on peut réduire de manière significative les émissions fugitives vers l'air, en contenant les émissions pendant le chargement (European Commission 2001, p. 187–188).

L'utilisation de fours à réverbère décroît constamment à cause de la difficulté de contrôler les émissions, et aussi des coûts associés élevés. Il est difficilement imaginable que d'autres fours à réverbère soient maintenant construits.

4.2.3 Extraction haute efficacité des poussières

Le procédé de fusion génère de grands volumes de matières particulaires ayant des grandes surfaces sur lesquelles les PCDD/PCDF peuvent être adsorbés. Il faudrait enlever ces poussières, et aussi les composés métalliques, afin de réduire les émissions de PCDD/PCDF. Des techniques de captage de grande efficacité devraient être utilisées, comme par exemple des filtres en céramique, des filtres en tissu haute performance, ou une ligne de lavage des gaz, avant le passage dans une unité d'acide sulfurique.

On donnera une préférence aux filtres en tissus plutôt qu'à des systèmes de lavage humide, à des électrofiltres humides, ou à des électrofiltres chauds pour le contrôle des poussières. La poussière générée par l'équipement de contrôle des poussières devrait être réinjectée dans le procédé. La poussière qui est réinjectée, ou recueillie, devrait être traitée dans des fours haute température pour détruire les PCDD/PCDF, et pour récupérer les métaux, de préférence en recyclant la poussière dans le procédé. On éliminera la poussière qui est récupérée, mais pas recyclée, dans une décharge sécurisée ou par une autre méthode acceptable.

Les opérations impliquant les filtres en tissu devraient être suivies en continu par des dispositifs permettant de détecter des défaillances dans les filtres à manche.

5. Recherche récente

La réduction catalytique sélective s'est avérée efficace pour le contrôle des émissions d'oxydes d'azote (NOx) dans un nombre de procédés industriels. Il a été démontré que la réduction catalytique sélective modifiée (c-à-d, avec une surface réactive augmentée), et certains procédés catalytiques, peuvent décomposer les PCDD et PCDF contenus dans les gaz, probablement par des réactions d'oxydation catalytique. Ceci peut être considéré comme une technologie qui évolue toujours, avec un potentiel intéressant pour réduire effectivement des émissions de polluants organiques persistants venant des opérations de fusion de métaux de base, et pour d'autres applications. L'oxydation catalytique peut

cependant être sensible, selon la sélection du catalyseur, à un empoisonnement par des métaux en trace, et d'autres contaminants présents dans les gaz. Des travaux de validation seraient nécessaires avant utilisation de ce procédé.

6. Résumé des mesures

Les Tableaux 15 et 16 présentent un résumé des mesures considérées dans les sections précédentes.

Tableau 15. Mesures pour de nouvelles opérations de fusion primaires de métaux de base

Mesure	Description	Considérations	Autres commentaires
Procédés alternatifs	On devrait considérer en priorité des procédés alternatifs avec potentiellement des impacts plus faibles sur l'environnement que les procédés de fusion basée sur la pyro-métallurgie	Les procédés hydrométallurgiques représentent un moyen important pour prévenir les émissions. On a fait remarquer qu'on devrait considérer la lixiviation directe à l'air des concentrés des sulfures (concentrés Fe _x à Zn) Des installations d'électrolyse en circuit fermé contribueront à la prévention de la pollution	
Exigences de performance	De nouvelles fonderies de métaux de base devraient atteindre des performances élevées de performance, et de présentation de résultats, associées aux meilleures techniques disponibles	On devrait considérer les mesures primaires et secondaires, dont la liste est donnée au Tableau 16	Les performances nécessaires pour arriver aux spécifications devraient prendre en considération les limites atteignables pour les niveaux d'émission des PCDD/PCDF identifiées à la sous-section 7 ci-dessous

Tableau 16. Résumé des mesures primaires et secondaires pour les opérations de première fusion des métaux de base

Mesure	Description	Considérations	Autres commentaires
Mesures primaires			
Utilisation de procédés hydrométallurgiques	L'utilisation de procédés hydrométallurgiques plutôt que pyrométallurgiques quand possible, comme un moyen important pour	L'utilisation de procédés hydro-métallurgiques dépendra beaucoup des minerais et des concentrés à traiter (par exemple, latérite	

	éviter des émissions. Des unités d'électrolyse en circuit fermé contribueront à éviter la pollution	ou sulfures) La combinaison de l'hydrométallurgie et de la pyro-métallurgie, nouvelle technologie pour le nickel et cuivre, pourrait présenter un potentiel pour la fusion du zinc	
Contrôle de qualité des matières premières (ferrailles)	La sélection et le tri, pour éviter l'introduction de matériaux contaminés avec des matières organiques ou des précurseurs, peuvent aider à réduire la probabilité de former des PCDD/PCDF	<p>Les méthodes à prendre en considération sont:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Elimination de l'huile présente dans les matières premières (par ex. enlèvement des revêtements et des huiles par traitement thermique, suivi d'un post-brûlage pour détruire toute matière organique dans les gaz de procédé) - Utilisation de techniques de broyage et de concassage associées à une bonne filtration et réduction des poussières. Les particules qui en résultent peuvent être traitées pour en récupérer des métaux de valeur, à l'aide de séparations pneumatiques ou basées sur la densité - Elimination des plastiques en enlevant l'isolation des câbles (par ex. des techniques cryogéniques pour rendre les plastiques friables et faciles à séparer) - Un mélange suffisant des matériaux pour produire des matières premières homogènes, afin de créer des conditions stables, est peut-être la première priorité 	
Contrôle efficace du procédé	Des systèmes de contrôle de procédé devraient être utilisés pour assurer la stabilité du procédé, et pour permettre un fonctionnement à des valeurs de	Par exemple, les températures des fours devraient être maintenues au-dessus de 850 °C pour détruire les PCDD/PCDF	

	paramètres qui contribueront à la minimisation de la formation des PCDD/PCDF. Dans l'absence de suivi en continu des PCDD/PCDF, d'autres variables telles la température, le temps de résidence, la composition des gaz et des contrôles des clapets de collecte de fumée devraient être suivies en continu, et maintenues, pour établir des conditions optimisées pour la réduction des PCDD/PCDF		
Utilisation de la technologie flash pour la fusion	Lorsque des techniques pyrométallurgiques sont utilisées, l'emploi de technologies de fusion flash plutôt que d'autres plus anciennes (par ex. grilleur, haut fourneau) est un moyen intéressant pour réduire la consommation d'énergie et les émissions	La fusion flash donne aussi des concentrations élevées de SO ₂ dans le flux des gaz du procédé, ce qui permet de fixer de manière efficace, ou de récupérer le SO ₂ avant le rejet des gaz	
Optimiser la teneur en SO ₂ pour la fixation du soufre	Cette mesure générale met en jeu l'opération de procédés d'une manière qui maximise la concentration de SO ₂ dans le flux de gaz produits (lorsqu'on traite des minerais aux sulfures ou des concentrés) pour permettre la récupération ou la fixation du soufre. La préférence sera donnée aux procédés qui utilisent de l'air enrichi en oxygène (ou de l'oxygène pur) pour augmenter la teneur en SO ₂ des flux de gaz de procédé et pour réduire le volume total de ce flux		
Mesures secondaires			
Les mesures suivantes peuvent effectivement réduire les émissions de PCDD/PCDF, et doivent être considérées comme exemples des meilleures techniques disponibles			
Nettoyage haute performance des gaz, et conversion du SO ₂ en acide sulfurique	Des gaz riche en SO ₂ , un pré-lavage haute performance des gaz de procédé, suivi de la conversion de SO ₂ en acide sulfurique sont les approches qui devraient être utilisées, et sont considérées comme des meilleures techniques disponibles	Cette combinaison de techniques présente l'avantage additionnel de contrôler les émissions des poussières et du SO ₂ , en plus de celles des PCDD/PCDF	Les concentrations des émissions de PCDD/PCDF en utilisant un lavage haute efficacité et la conversion du

			SO ₂ en acide sulfurique sont < 0,005 ng I-TEQ/m ³
Captage des fumées et des	Les émissions dans l'air devraient être contrôlées à tous les stades du procédé : manipulation des matériaux, la fusion, et les points de transfert des matériaux afin de pouvoir contrôler les émissions de PCDD/PCDF		
Extraction haute efficacité des poussières	<p>On devrait enlever les poussières et les composés métalliques pour réduire les émissions de PCDD/PCDF. Des techniques très performantes de récupération des poussières devraient être utilisées, par exemple : filtres céramiques, filtres en tissu haute performance, ou une ligne de lavage des gaz avant l'unité d'acide sulfurique. La poussière venant de l'équipement de contrôle des poussières devrait être réinjectée dans le procédé. La poussière retournée/collectée doit être traitée dans des fours haute température, pour détruire les PCDDPCDF et récupérer les métaux.</p> <p>Les filtres en tissu doivent être suivis par des dispositifs permettant de détecter des défaillances dans leur fonctionnement</p>	<p>On donnera la préférence aux filtres en tissus plutôt qu'aux systèmes de lavage humides, les filtres électrostatiques humides, ou les filtres électrostatiques chaud pour le contrôle des poussières.</p> <p>La poussière qui est récupérée, mais non recyclée, doit être éliminée dans une décharge sécurisée ou d'une autre manière acceptable</p>	

7. Niveaux de performance associés aux meilleures techniques disponibles

Un niveau de performance pour les émissions dans l'air de PCDD/PCDF associé aux meilleures techniques disponibles pour les fonderies de première fusion des métaux de base, est < 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (aux concentrations opératoires d'oxygène).

Références

Charles E. Napier Co. Ltd. 2002. *Generic Dioxin/Furan Emission Testing Protocol for the Base Metals Smelting Sector*. Prepared for Environment Canada.

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.

World Bank. 1998. *Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: Toward Cleaner Production*. Chapters on copper, nickel, lead and zinc smelting. www-wds.worldbank.org/servlet/WDS_IBank_Servlet?pcont=details&eid=000094946_

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, 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, as read on 29 December 2005.