

Etude du traitement des déchets industriels en plasma thermique

Etat de l'Art et expertise



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000/ 1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2



ETUDE N° 91-0205/1A

**ETUDE DU TRAITEMENT DES DECHETS INDUSTRIELS
EN PLASMA THERMIQUE
ETAT DE L'ART ET EXPERTISE**

RAPPORT FINAL

septembre 1994

J.-M. BARONNET - Université de Limoges

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégialement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Etude du traitement des déchets industriels en plasma thermique: Etat de l'Art et expertise, 1994, 250 p, n°91-0205/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 1994

Etude RECORD n°91-0205/1A

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 :

Les fournisseurs de systèmes plasmas pour traitement de déchets (35 pages)

CHAPITRE 2 :

Extraction des métaux précieux (Pt, Pd, Rh) dans les pots d'échappement catalytiques (21 pages)

CHAPITRE 3 :

Récupération de l'aluminium à partir de crasses d'aluminium (22 pages)

CHAPITRE 4 :

Incinération des déchets industriels (44 pages)

CHAPITRE 5 :

La vitrification par plasma thermique des résidus d'incinération des déchets (81 pages)

CHAPITRE 6 :

Recyclage des poussières issues des fours à arc électrique (37 pages)

CHAPITRE 1

Les fournisseurs de systèmes plasmas pour traitement de déchets

SOMMAIRE

LES ORIGINES : Le four SCHÖNHERR et la synthèse des oxydes d'azote.....	3
HÜLS et la synthèse de l'acétylène.....	4
L'après-guerre : UNION CARBIDE.....	7
RETECH.....	10
PLASMA ENERGY Corporation.....	12
TETRONICS R & D.....	13
KRUPP → MANNESMANN DEMAG → INDUGA.....	16
La torche AEROSPATIALE.....	19
La torche WESTINGHOUSE.....	23
Les procédés SKF.....	25
Et les autres.....	30
ADRESSES - REFERENCES DES BREVETS ET PUBLICATIONS.....	31

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Four SCHÖNHERR.....	3
Figure 2 : Schéma du réacteur "Arc Process" de HÜLS	5
Figure 3 : Réacteur "Arc Process" de HÜLS	5
Figure 4 : Schéma du réacteur "Plasma Process" de HÜLS	7
Figure 5 : Schéma de principe de la torche ESCHENBACH/UNION CARBIDE	8
Figure 6 : Four à plasma à arc transféré UNION CARBIDE/LINDE "Plasmarc"	9
Figure 7 : Schéma de la cathode du four Plasmarc d'UNION CARBIDE/LINDE.....	9
Figure 8 : Four à plasma RETECH installé chez WYMAN GORDON	11
Figure 9 : Schéma de principe du procédé Plasmox.....	11
Figure 10 : Schéma de principe de la torche PEC	13
Figure 11 : Schéma de la cathode TETRONICS	14
Figure 12 : Schéma du four TETRONICS typique.....	15
Figure 13 : Schéma de principe de l'électrode KRUPP en tungstène pour fonctionner en alternatif	17
Figure 14 : Electrode KRUPP	17
Figure 15 : Four KRUPP : trois torches alimentées en triphasé - couplage sur un bain métallique.....	18
Figure 16 : Four KRUPP : trois torches alimentées en triphasé couplage dans la phase vapeur (2 kA par torche, 250 V entre phases).....	18
Figure 17 : Four KRUPP de 3 tonnes	19
Figure 18 : Schéma de principe de la torche AEROSPATIALE.....	21
Figure 19 : Electrode amont de la torche AEROSPATIALE.....	21
Figure 20 : Implantation d'une torche AEROSPATIALE sur un haut-fourneau.....	21
Figure 21 : Schéma de principe de la torche AEROSPATIALE.....	23
Figure 22 : Schéma de principe de la torche WESTINGHOUSE.....	24
Figure 23 : Injecteur de gaz de la torche WESTINGHOUSE	24
Figure 24 : Torche WESTINGHOUSE	25
Figure 25 : Schéma de principe du procédé PLASMARED de SKF	26
Figure 26 : Schéma de principe de la torche SKF	27
Figure 27 : Torche SKF.....	27
Figure 28 : Schéma de principe du procédé PLAMADUST.....	28
Figure 29 : Schéma de principe du procédé PLASMAWASTE	29
Figure 30 : Schéma de principe du procédé PLASMAPULP	29

On ne peut présenter les fournisseurs d'installations et les bailleurs de procédés plasmas sans "faire un peu d'histoire" et remonter jusqu'au début... du siècle.

LES ORIGINES : Le four SCHÖNHERR et la synthèse des oxydes d'azote.

A la fin du 19^{ème} siècle, on ne connaissait pas encore les engrais de synthèse alors que les gisements de guano d'Amérique du Sud étaient en voie d'épuisement. On savait par contre, depuis 1781, que l'azote se combinait avec l'oxygène lors du passage d'étincelles électriques dans l'air pour former du monoxyde d'azote qu'il était facile de transformer en acide nitrique pour obtenir des nitrates.

Après les expérimentations de BERTHELOT puis de CROOKES, le Professeur BIRKELAND de l'Université de Christianna en Norvège concrétisa l'idée en 1903, avec l'aide de Sam EYDE qui s'occupait des problèmes financiers. Ils sont à l'origine de la Compagnie Norvégienne de l'Azote, qui devait se transformer par la suite en NORSK-HYDRO. L'éventualité d'une guerre, consommatrice d'explosifs donc de nitrates, stimulait cette activité. BIRKELAND avait développé un four à plasma dit "four bouclier", alimenté en alternatif, où l'arc se déployait sous la forme d'un disque grâce à un champ magnétique.

BIRKELAND portera la puissance de ces fours jusqu'à 3,4 MW. Et, pour cause de guerre, la COMPAGNIE FRANÇAISE DE L'AZOTE utilisera à partir de 1916 quatre de ces fours à Soulom, près de Pierrefitte dans les Pyrénées.

Simultanément à ces développements, la société BASF (Badische Anilin und Soda Fabriken) développait un procédé concurrent dû à SCHÖNHERR et HESSBERGER /BAILLEUX C., 1981/, que l'on peut considérer comme l'ancêtre des actuelles torches à plasma. Le four SCHÖNHERR (figure 1) est constitué essentiellement par un tube vertical en fer, de 6 à 7 mètres de long, relié à une polarité de la source à haute tension (5000 V), la seconde électrode étant placée dans l'axe du tube à la partie inférieure.

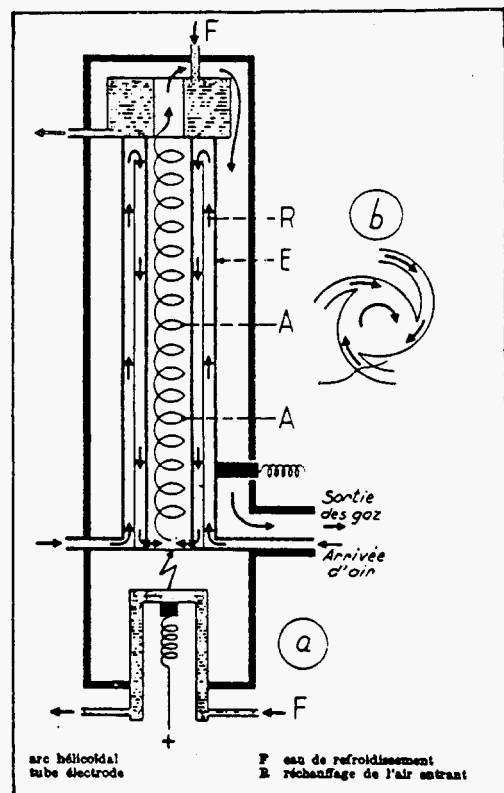


Figure 1 : Four SCHÖNHERR

L'air pénètre à l'intérieur du tube par trois arrivées tangentielles. L'arc amorcé entre l'électrode et le tube est soufflé par l'air tourbillonnaire et se déploie en spirale jusqu'à la partie supérieure du tube, tandis que les gaz sont refroidis énergiquement en passant dans une chambre à chemise d'eau avant d'être évacués. Cet arc long et étroit, qui atteint 6 mètres dans certains fours, se trouve centré dans le tube par le mouvement de rotation de l'air. Le tube intérieur n'a que 150 à 200 mm de diamètre, mais la circulation de l'air autour de lui le maintient à une température convenable. L'arc est amorcé au moyen d'une tige spéciale qui peut toucher en même temps l'électrode isolée et le tube. Cette électrode auxiliaire peut être retirée rapidement. Le courant d'air injecté en vortex fait alors allonger l'arc jusqu'à l'extrémité supérieure du tube qui est refroidie à l'eau. Vu ses moyens financiers, la BASF (10 000 employés en 1910) représentait une concurrence redoutable. Des contacts furent pris. Et l'usine de Rjukan, au sud de la Norvège, se fit, en 1911, avec 8 fours BIRKELAND de 3,75 MW et 96 fours SCHÖNHERR de 1 MW, soit 126 MW. L'usine de Rjukan II fut en service jusqu'en 1940. Toutefois, la fin de la guerre 1914-1918, et surtout l'industrialisation du procédé de synthèse catalytique de l'ammoniac d'HABER, aboutirent à la fin de la synthèse directe de l'acide nitrique par plasma.

HÜLS et la synthèse de l'acétylène

Au milieu des années vingt, la BASF à Ludwigshafen mit en place plusieurs unités d'hydrogénation du charbon pour produire de l'essence synthétique. Des quantités importantes d'hydrocarbures légers - sous produits de ce procédé - se trouvaient disponibles : qu'en faire ? La BASF décida alors de réaliser la pyrolyse de ces hydrocarbures légers dans un réacteur à arc électrique dérivé du four SCHÖNHERR pour produire de l'acétylène. La montée en puissance se fit par paliers à travers plusieurs pilotes industriels situés à Oppau (1925-500 kW), Baton Rouge (LA-USA 1928-2100 kW) et Leuna (1932-2800 kW). On arrive ainsi en 1939 : l'I.G. FARBEN INDUSTRIE décide de construire à Marl, dans le Nord-Est de la Ruhr sur un site appelé Hüls, situé au-dessus de mines de charbon désaffectées, une usine pour produire du caoutchouc synthétique. On y installe en 1939, 16 fours type "Arc Process", d'une puissance unitaire de 7 MW, pour produire C_2H_2 par pyrolyse des hydrocarbures légers résultants de l'hydrogénation de la houille. L'acétylène produit est ensuite transformé en acétaldéhyde, nécessaire à la synthèse du butadiène, intermédiaire dans la synthèse du caoutchouc synthétique, le fameux buna. L'hydrogène, sous produit de la synthèse de l'acétylène, est renvoyé par un réseau de pipe-line (209 km de long, pression de pompage 17 bars) aux usines d'hydrogénation du charbon. Cette usine sera curieusement épargnée par les bombardements et sera toujours en activité en 1945. A cette époque, le caoutchouc synthétique est considéré comme un produit stratégique et la fabrication du butadiène interdite en Allemagne (elle le sera jusqu'en 1952). Que faire de l'acétylène

disponible ? HÜLS, qui appartient désormais au géant VEBA, se tourna aussitôt vers la synthèse du chlorure de vinyl. La charge des fours ne vient plus des usines d'hydrogénation du charbon, mais elle est constituée de résidus légers et de gaz de pétrole ($C_1 - C_4$) provenant des raffineries voisines. La puissance unitaire des réacteurs sera portée en 1960 à 8,3 MW.

Le réacteur HÜLS type "Arc Process" (selon la désignation de Hüls) est schématisé sur la figure 2 et est représenté sur la figure 3.

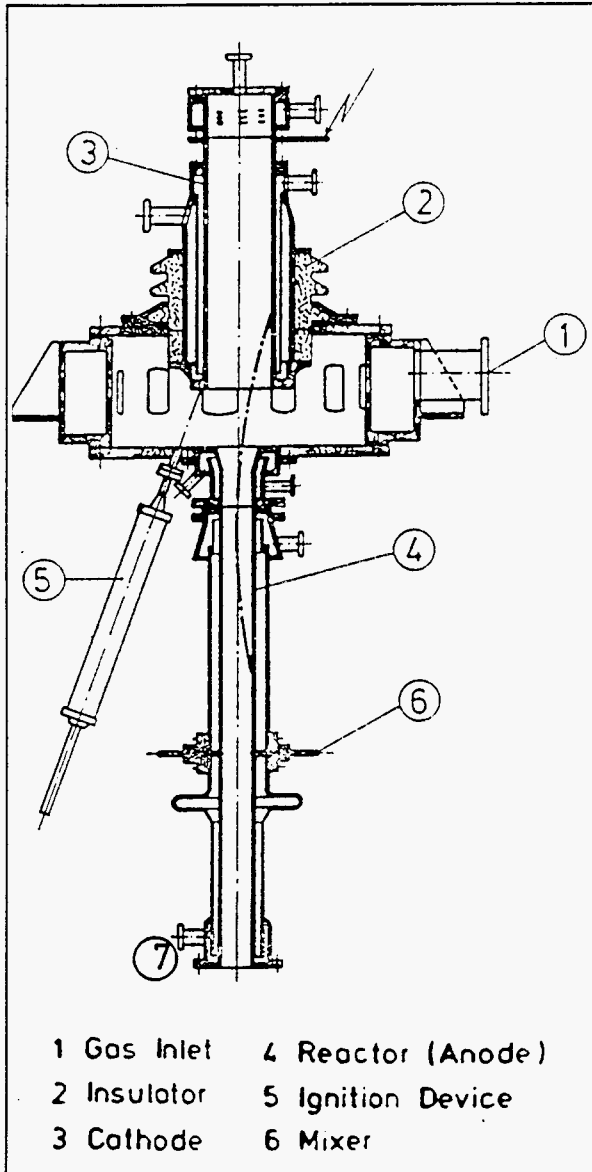


Figure 2 : Schéma du réacteur "Arc Process" de HÜLS

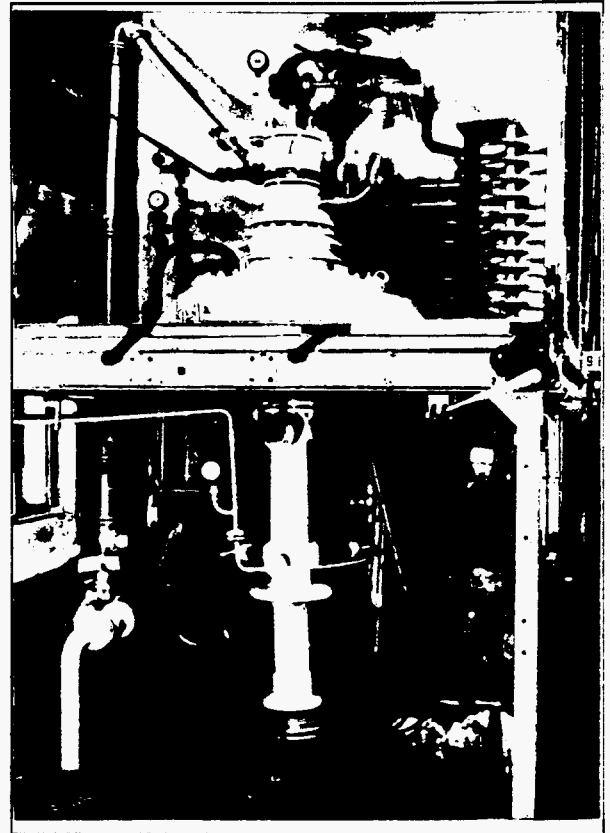


Figure 3 : Réacteur "Arc Process" de HÜLS

Le gaz plasmagène ($C_1 - C_4$) est injecté tangentiellement, à raison de $3000 \text{ Nm}^3/\text{h}$, entre les deux électrodes à l'aide d'un dispositif d'injection (1). L'arc est établi entre la cathode (3) en forme de cloche et l'anode tubulaire (4) dont la longueur est d'environ 1,2 m. L'arc, qui a une longueur de l'ordre du mètre, s'accroche à environ 50 cm à l'intérieur de l'anode. A 20 cm en aval du point d'accrochage de l'arc dans l'anode, on injecte, par trois orifices disposés à 120° en (6), des hydrocarbures qui, d'une part refroidissent le gaz, et d'autre part sont chauffés, craqués et transformés en partie en éthylène. En sortie de l'électrode tubulaire (4), les produits sont trempés jusque vers 450 K par injection d'eau au point (7). Le réacteur est alimenté en courant continu sous 7000 V avec une intensité de 1200 A. La durée de vie des électrodes - en acier au carbone - est de 1000 h pour l'anode et de 250 h pour la cathode. L'anode, extrêmement simple, est constituée, d'une part d'un tube de 1,2 m de long, d'environ 14 cm de diamètre, muni au tiers inférieur de 3 raccords filetés de 2,5 cm de diamètre environ pour l'injection des hydrocarbures liquides de trempe, d'autre part d'une bride soudée pour la fixation sur le dispositif d'injection en vortex du gaz plasma. Cette bride est découpée et resoudée sur un nouveau tube ; seul le tube est changé. Chaque unité est munie de deux réacteurs pour s'affranchir des arrêts de maintenance ; il suffit de deux heures pour changer les deux électrodes. Le temps de séjour dans le réacteur est de l'ordre de 2 millisecondes. La vitesse d'écoulement des gaz en sortie d'anode, où la température est de l'ordre de 1800 K, est d'environ 1000 m/s. La vitesse de refroidissement durant la phase de trempe est supérieure à 10^6 K/s . La pression dans le réacteur est d'environ 1,2 bar.

Le réacteur HÜLS type "Plasma Process", ou réacteur en deux étages, en service de 1962 à 1972 pour craquer des hydrocarbures liquides et des résidus de distillation, a été développé dans le but de séparer la phase de génération du plasma - un mélange d'hydrogène et d'un peu de méthane - de la phase de réaction, pour mieux contrôler chacune d'elle. Ce réacteur est représenté sur la figure 4.

Le gaz plasma, de l'hydrogène et un peu de méthane, est injecté en vortex (4). Etant donné la faible densité de l'hydrogène, on doit apporter un soin tout particulier au contrôle du débit d'hydrogène pour maintenir une stabilisation correcte de l'arc. La chambre d'arc (5) est gainée de graphite. L'anode (7) a la forme d'un tore. Comme la cathode (1), elle est en fer. La tension d'arc est de 7 kV pour une intensité de 1,2 kA. Le débit d'hydrogène est de l'ordre de $2000 \text{ Nm}^3/\text{h}$. En aval de l'anode, l'enthalpie est de $3,3 \text{ kWh/Nm}^3$ d'hydrogène, ce qui correspond à une température de 3300 K. La charge d'hydrocarbures gazeux est injectée immédiatement en aval de l'anode en (8). La trempe finale est obtenue par une injection d'huile à la base du réacteur en (10). Ainsi, la température dans la section d'entrée de la zone de craquage est plus homogène ; elle est aussi moins élevée. En conséquence, le taux de production de suie est plus faible.

L'usine HÜLS comporte actuellement 19 réacteurs "Arc Process" de 8,3 MW chacun pour une capacité de production annuelle de 120 000 t d'acétylène destiné à la synthèse du PVC. Or, le procédé de synthèse du PVC utilisé requiert l'emploi du chlorure mercurique, hautement toxique, comme catalyseur. Ce détail de l'histoire handicape dramatiquement l'ensemble du procédé et HÜLS construit un nouvel atelier plasma, aux normes actuelles, mais dont la capacité de production de C_2H_2 serait réduite à 30 000 t/an.

HÜLS se place sur le marché non en tant que vendeur de torche mais plus comme un bailleur de procédés qui utilisent la torche éprouvée par plus de 50 ans de fonctionnement industriel.

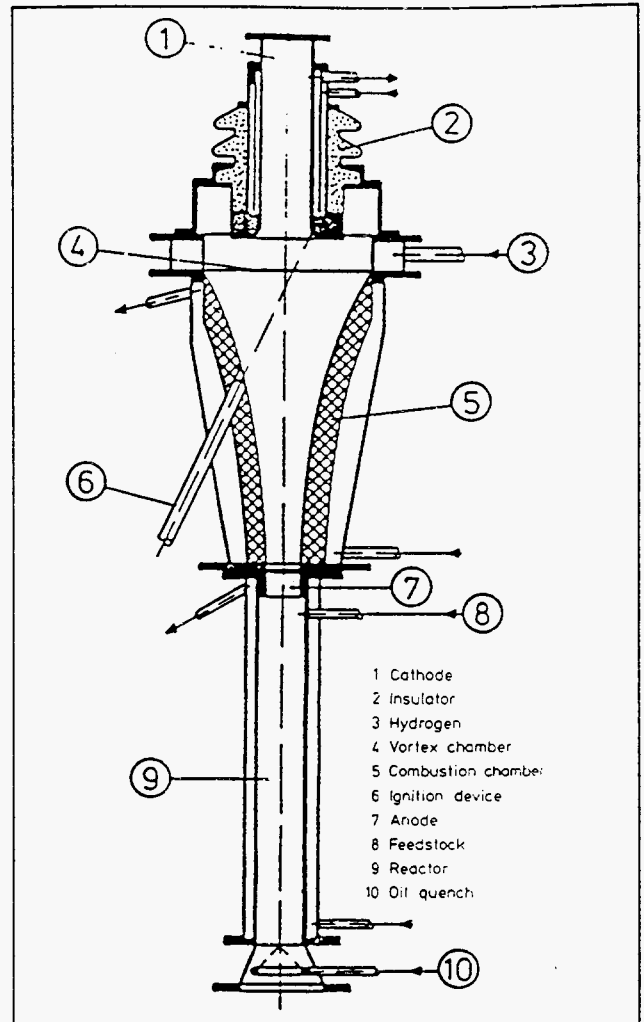


Figure 4 : Schéma du réacteur "Plasma Process" de HÜLS

HÜLS a ainsi fourni à UNION STEEL en Afrique du Sud, sur le site de Vereeniging, un atelier de reformage de gaz naturel comportant cinq torches HÜLS de 8 MW chacune. Cette usine conçue par le groupe d'ingénierie FLUOR sur le procédé Purofer développé par THYSSEN A.G. est dimensionnée pour 250 000 t/an d'éponge de fer.

L'après-guerre : UNION CARBIDE

A la fin de la seconde guerre mondiale, les usines de l'IG FARBEN ainsi que les procédés utilisés ont été "confisqués". La technologie plasma fut "transférée" à travers la société LINDE, filiale de l'IG FARBEN aux Etats-Unis. Cette filiale "confisquée" devint une branche d'UNION CARBIDE.

Vers la fin des années cinquante, en 1957, pour tester les matériaux coiffant les missiles et simuler le plasma qui se développe à leur extrémité lors de la réentrée dans les

couches denses de l'atmosphère, on demande à un ingénieur, Dick ESCHENBACH, d'adapter la technologie HÜLS pour générer des écoulements plasmas d'air à forte enthalpie spécifique pendant quelques dizaines de secondes. Cette activité donnera naissance à toute une famille de torches, dont le concept est parfaitement décrit dans le brevet /US Patent 3 294 952/ du 25/09/63 de R. C. ESCHENBACH, assigné à UNION CARBIDE Co, et schématisé sur la figure 5. On ne manquera pas de remarquer, sans qu'il soit besoin de faire une rotation de 90°, la parenté avec la torche HÜLS (cf figure 2). Ce brevet prévoit par ailleurs la possibilité d'ajouter des bobines de champ sur chacune des électrodes.

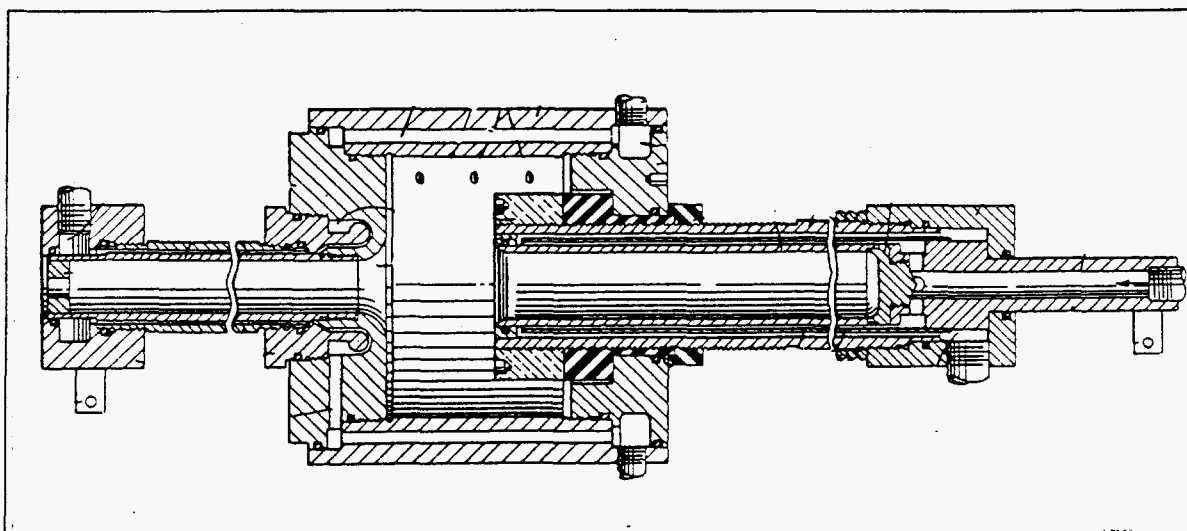


Figure 5 : Schéma de principe de la torche ESCHENBACH/UNION CARBIDE

Des installations très spéciales furent construites par diverses autres sociétés telles AVCO et ACUREX, la puissance unitaire de certaines "torches" peut atteindre 75 MW pendant 45 secondes. ACUREX, après quelques timides tentatives, s'est retiré du domaine des torches industrielles. AVCO, à partir de son centre de recherche de Wilmington près de Boston, s'est contenté de transférer le savoir-faire acquis pour certains projets civils tels la production d'acétylène à partir de charbon.

UNION CARBIDE possède, par ailleurs, une division soudage/coupage, donc la technologie du soudage TIG et du coupage plasma à arc transféré. UNION CARBIDE décide d'adapter cette technologie à ses procédés métallurgiques : on perçoit que le plasma va permettre de contrôler parfaitement la qualité de l'atmosphère du four et ce indépendamment de la température. De plus, UNION CARBIDE dispose d'une division gaz à même de fournir argon, oxygène... pour peu qu'existent les procédés susceptibles de les utiliser. Toutefois, l'amélioration de la fusion passe par l'optimisation du transfert de chaleur entre le plasma et le bain métallique : le four à plasma à arc transféré, une "extrapolation" du TIG où l'arc est transféré sur le bain, est né. Le couplage entre le plasma et le matériau à fondre est, sans

commune mesure, meilleur qu'en plasma soufflé. On va donc voir se développer deux familles différentes de fours :

- Les uns où l'électrode est dérivée d'une torche à plasma type "LINDE/ESCHENBACH", où l'arc est stabilisé à l'intérieur d'une électrode tubulaire refroidie ; ils sont proposés aujourd'hui par les sociétés RETECH, PLASMA ENERGY Co (PEC), LEYBOLD.

- Les autres où l'électrode est dérivée d'une torche de soudage ou de coupage ; le pied d'arc est fixé à l'extrémité d'un barreau de tungstène ; bien que le barreau de tungstène soit refroidi, il est en fusion sous le spot cathodique et l'on parlera d'"électrode chaude". Ce type de fours à arc transféré est proposé aujourd'hui par TETRONICS R&D, KRUPP/MANNESMANN DEMAG/INDUGA. Le premier four à plasma de ce type, opérationnel en 1958 /McCULLOUGH R. J., 1962/, est présenté sur la figure 6 et le détail de la cathode non consommable en tungstène sur la figure 7.

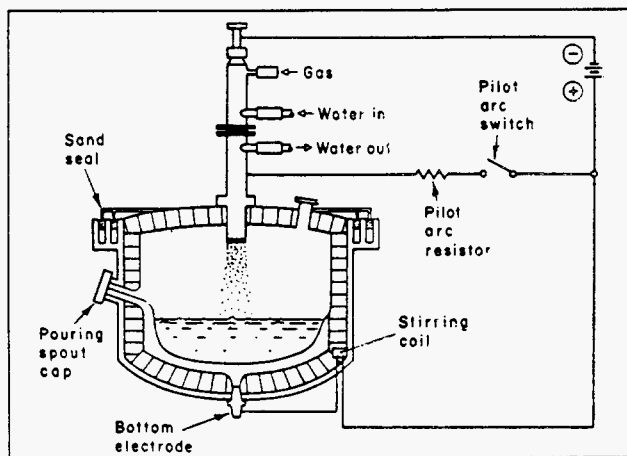


Figure 6 : Four à plasma à arc transféré UNION CARBIDE/LINDE "Plasmarc"

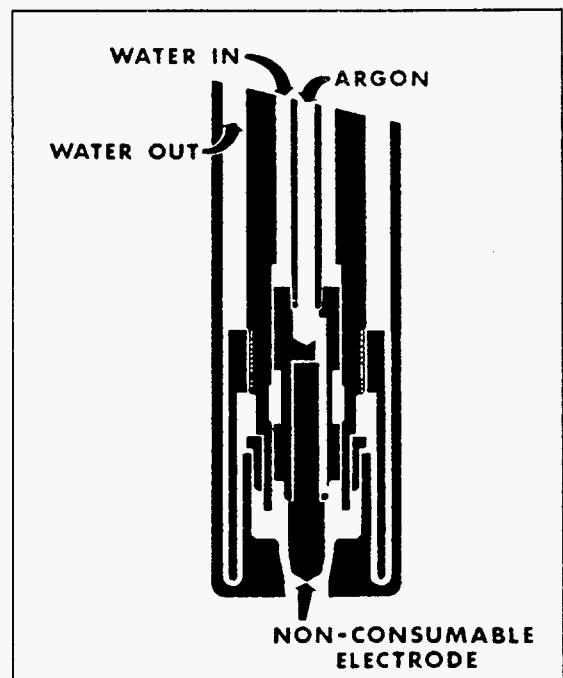


Figure 7 : Schéma de la cathode du four Plasmarc d'UNION CARBIDE/LINDE

On y trouve toutes les caractéristiques des fours d'aujourd'hui : il est étanche car la voûte repose sur un joint de sable, on trouve même deux spires, en série avec l'arc, qui entourent le creuset de façon à créer un champ magnétique qui assure le brassage du bain ; il fonctionne sous atmosphère d'argon et la teneur en CO diminue au fur et à mesure que s'affine l'acier ou l'alliage traité ; un arc pilote - une étincelle entre la cathode et son machon - permet d'amorcer l'arc qui est stabilisé sur la pointe de cathode par le flux d'argon : on

distinguera dès lors les fours à plasma, où l'arc est stabilisé par injection de gaz ou (et) champ magnétique, des fours à arc où l'arc est "libre" comme sur une électrode en graphite ; pour une même longueur d'arc, la tension est beaucoup plus élevée en four à plasma. On reviendra dans quelques pages sur le devenir de cette méthode.

UNION CARBIDE, disposant désormais d'un outil où l'on pouvait contrôler l'atmosphère du four, va s'orienter vers des procédés métallurgiques de purification et d'affinage des métaux ou des alliages, notamment le titane, métal très réactif qui réagit à l'état liquide avec tous les matériaux des creusets réfractaires : la densité d'enthalpie, la stabilité de l'arc d'un plasma à arc transféré va permettre de le fondre et d'éliminer inclusions et impuretés en creuset froid. UNION CARBIDE développera au cours des années soixantes plusieurs fours de ce type : une première licence sera cédée à la compagnie DAIDO au Japon qui développera par la suite sa propre technologie.

RETECH

A la fin des années soixante, UNION CARBIDE oriente ses activités vers la chimie et décide de se séparer de ses activités plasmas. Max SCHLIENGER, qui possède et dirige une petite compagnie à Ukiah au nord de San Francisco - elle fabrique des machines spéciales de haute technologie dans le domaine de la métallurgie pour le militaire, le nucléaire et l'aéronautique - acquiert vers 1970, pour quelques dizaines de milliers de dollars, tous les brevets, ainsi que les plans d'exécution et le savoir-faire d'UNION CARBIDE. Dick ESCHENBACH confie à Bud CAMACHO, un toujours jeune ingénieur qu'il avait débauché de la NASA, le soin de "former" Max SCHLIENGER aux technologies plasmas. SCHLIENGER INDUSTRIES, qui s'appelle désormais RETECH, développe depuis lors toute une série de machines plasmas généralement très sophistiquées : notamment une "scie à plasma" fonctionnant sous l'eau pour le démantèlement des installations nucléaires, des machines à souder, sous atmosphère contrôlée, des tubes de zirconium - dont on connaît la réactivité - ou des morceaux d'électrodes de titane ou de superalliages. RETECH est surtout réputée pour ses fours à plasma d'affinage du titane et de ses alliages - la figure 8 permet d'en apprécier la complexité : il s'agit d'un four de 2,1 MW installé chez WYMAN GORDON. Une dizaine d'installations de ce type fonctionnent à travers le monde, pour autant qu'on le sache, mais essentiellement aux USA et au Japon.



Figure 8 : Four à plasma RETECH installé chez WYMAN GORDON

Dès le début des années quatre vingt - Dick ESCHENBACH a rejoint RETECH en 1983 - la destruction des déchets hautement toxiques devient un axe privilégié de recherche et développement : on vise probablement le marché du nucléaire et du militaire (armes chimiques...). Le premier four prototype date de 1986 : original, il s'agit d'un four centrifuge dont la colonne de plasma occupe l'axe du four (cf figure 9) ; sous l'effet de la rotation, le

matériau fondu est plaqué contre la paroi.

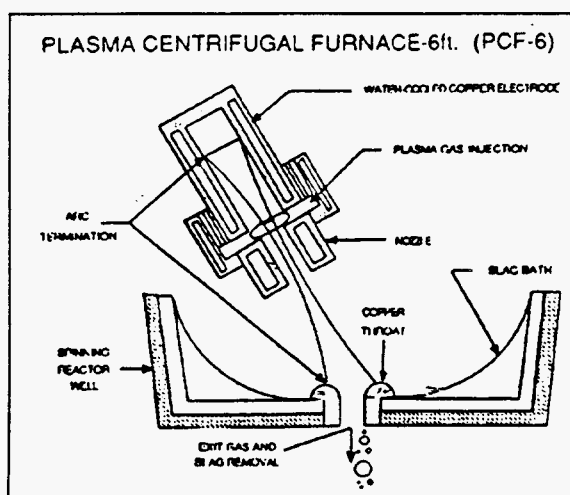


Figure 9 : Schéma de principe du procédé Plasmox

Un orifice est aménagé au centre de la sole et la diminution de la vitesse de rotation du bol permet de couler le laitier. Il sera suivi d'un second de 6 pieds de diamètre, installé à Butte, dans le Montana. La société MOSER GLASER en Suisse, qui vise un marché du nucléaire suisse, acquiert la licence exclusive pour l'Europe et amène, dans un "joint-venture" avec SANDOZ et quelques banques, le procédé, baptisé PLASMOX, à maturité.

Une véritable usine de démonstration, complète, est construite à Bâle et est opérationnelle fin 1991 (cf chapitre Incinération des déchets industriels). Le coût du procédé - nettement plus de 10 kF/t - le réserve à des déchets très spéciaux... Néanmoins, cette unité de démonstration, qui aurait coûté tout de même plus de 35 millions de dollars, a permis à MOSER GLASER d'emporter, outre le marché des déchets nucléaires de Suisse, un contrat avec l'armée allemande : il s'agit de dépolluer le sol contaminé lors de la première guerre mondiale, par des armes diverses, notamment par de l'arsenic, d'un terrain militaire près de Hanovre.

Le CEA, sur le site de Cadarache, a "loué" pour quelques mois une petite installation PLASMOX, mobile (sur 3 plateformes de semi-remorque), construite autour du four prototype ($\varnothing \sim 70$ cm, P ~ 150 kW) pour tester les performances du procédé.

RETECH, qui emploie plus d'une cinquantaine de personnes, compte d'autres activités que les fours à plasma : par exemple, des machines de fusion par induction d'alliages à mémoire de formes, d'alliages pour aimants permanents, etc... RETECH propose une gamme de torches de 100 à 1 MW environ, mais préfère vendre l'ensemble du procédé plutôt que le seul "système plasma". Aujourd'hui, Dick ESCHENBACH agit en tant que consultant privilégié et Max SCHLIENGER cède les commandes à son fils Eric.

PLASMA ENERGY Corporation

Bud CAMACHO quitte UNION CARBIDE au début des années soixante dix pour créer en 1972 sa propre société, TASC (Technology Application Services Corporation) à Raleigh, en Caroline du Nord. Quelques années plus tard, en 1983, sa société sera rachetée par la compagnie FIRST MISSISSIPPI Corp (environ 2000 personnes et 500 M\$ de CA) qui a des intérêts dans la chimie, les engrais, le charbon, l'or et dans quelques autres domaines comme les technologies plasmas. TASC devint PLASMA ENERGY Corp (PEC) et Bud CAMACHO son Vice-Président.

Compte tenu de leurs origines, les torches PEC sont les soeurs jumelles de celles de RETECH. A l'inverse de RETECH, qui se spécialisait dans la métallurgie du titane pour l'aéronautique, PEC orienta ses activités vers le domaine de l'énergie, de la chimie, de la sidérurgie, celui de la grande industrie. Bud CAMACHO modifia ses torches pour qu'elles fonctionnent aussi bien en mode non-transféré que transféré et aussi bien avec de l'air que de l'argon. On retrouve sur la figure 10 l'électrode amont et le collimateur, tubulaires, coaxiales, en cuivre refroidi avec injection du gaz plasma en vortex. Comme les torches RETECH, les torches PEC n'utilisent pas de bobines de champ pour accélérer la rotation du pied d'arc.

Mais, étant donné qu'il est plus facile de déplacer le spot anodique que le spot cathodique, l'électrode amont est anode. En modulant le débit de gaz en fonction du temps, on étend la zone d'érosion dans cette électrode.

PEC, fonctionnant sous forme de joint-venture avec ses partenaires, a étendu son activité de recherche et développement dans des domaines aussi divers que la combustion de charbon pulvérisé assistée par plasma, la récupération des platinoïdes dans les pots d'échappements catalytiques, le traitement thermique des aciers, la gazéification du charbon, la métallurgie du titane, la sidérurgie (chauffage de poche et répartiteur) et, plus récemment, le traitement des déchets (cf chapitres Récupération de l'aluminium dans les crasses d'aluminium -

La vitrification par plasma thermique des résidus d'incinération des déchets - L'incinération des déchets hospitaliers, etc...).

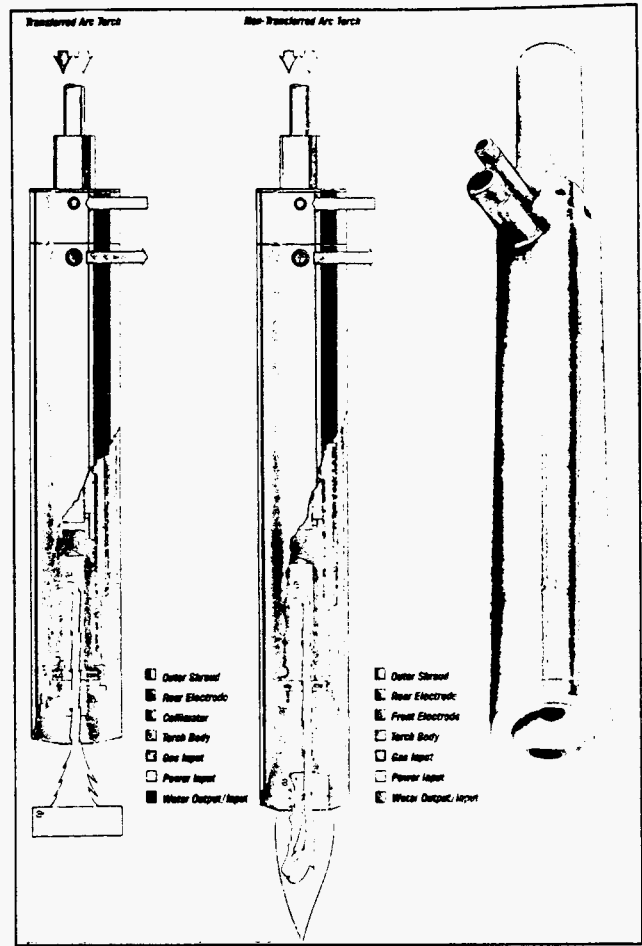


Figure 10 :Schéma de principe de la torche PEC

PEC propose toute une gamme de torches entre 100 et 5000 kW, mais 2 MW semble être un maximum raisonnable. C'est en sidérurgie, pour le chauffage des poches et des répartiteurs de coulée continue, que PEC a connu le plus de succès. On doit répertorier une vingtaine d'installations industrielles à travers le monde, dont une grande partie au Japon.

Aujourd'hui, Bud CAMACHO a quitté PEC, s'est établi comme consultant, et, toujours dynamique, fait la promotion d'un consortium US qui se propose de décontaminer, avec des fonds internationaux, les terrains contaminés autour de Tchernobyl, . Son fils Dave lui a succédé comme Vice-Président de PEC, qui emploie environ une trentaine de personnes.

TETRONICS R & D

Cette société a été créée en 1964 pour développer et commercialiser des procédés plasmas pour le secteur de la métallurgie et des matériaux. C'est une PMI tout à fait originale

puisque l'actionnaire majoritaire, un des fondateurs, et directeur financier actuel, est médecin de son état... TETRONICS R & D est installée depuis ses débuts dans des bâtiments très "rustiques", au sein d'une petite ville anglaise, Faringdon, à 1 h 30 de voiture à l'ouest de Londres. Dès le début, TETRONICS a travaillé sous forme de joint-venture et a probablement "démarré" avec BRITISH OXIGEN (BOC) qui s'intéressait, et s'intéresse toujours d'ailleurs, aux fours à plasma en tant que vecteurs de pénétration d'argon, d'oxygène en sidérurgie et métallurgie. Plus tard, pendant quelques années, Foster WHEELER assura la promotion des procédés TETRONICS. Ils sont nombreux et variés : fusion, réduction de fines de ferrochrome, de ferromanganèse, récupération des platinoïdes dans les pots d'échappements catalytiques, recyclage des poussières d'aciéries, soudage de galettes d'éponge de titane et surtout chauffage des répartiteurs de coulée continue, etc...

Cathode et four TETRONICS ont une parenté très nette avec le four UNION CARBIDE (cf figures 6 et 7) : la cathode est extrêmement simple : un insert de tungstène, dopé à l'oxyde de thorium, brasé à l'extrémité d'un tube de cuivre énergiquement refroidi (cf figure 11) ; l'intensité maximum admissible serait de 5000 A. Les fours TETRONICS sont des fours poches tels que représentés sur la figure 12.

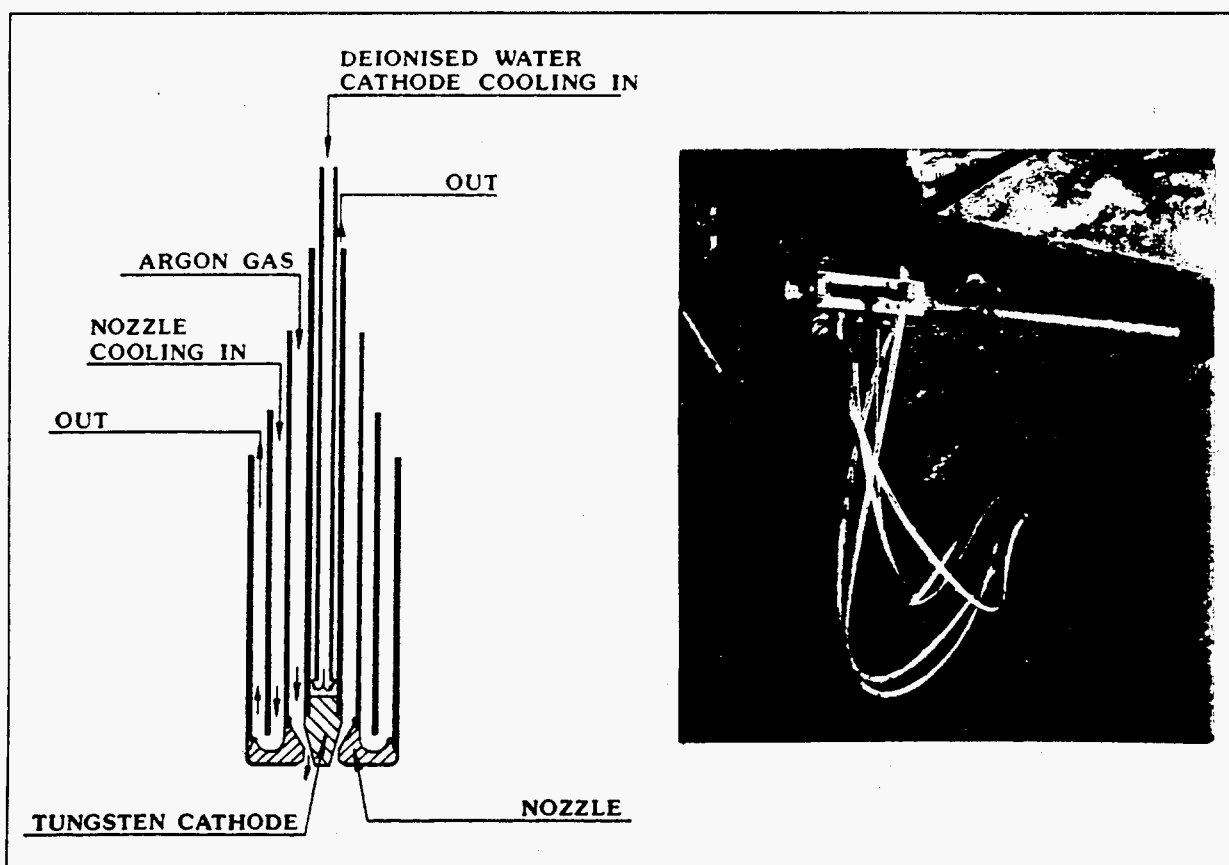


Figure 11 : Schéma de la cathode TETRONICS

La cathode est généralement montée sur la voûte à l'aide d'une rotule ; son déplacement motorisé lui fait décrire un cône afin d'homogénéiser la température du bain et le traitement de la matière première : des matériaux pulvérulents qui "tombent" de la voûte par gravité. La voûte, refroidie à l'eau, est revêtue d'une épaisse couche de réfractaire. Un four de 1 à 2 MW a un diamètre intérieur de l'ordre de 1,5 à 2 m, ce qui lui confère, compte tenu des différents réfractaires, un diamètre hors-tout de l'ordre de 4 m pour autant de haut. Les parois latérales sont refroidies par ruissellement d'eau ou bien sont de type water jacket, mais uniquement au-dessus du niveau du laitier.

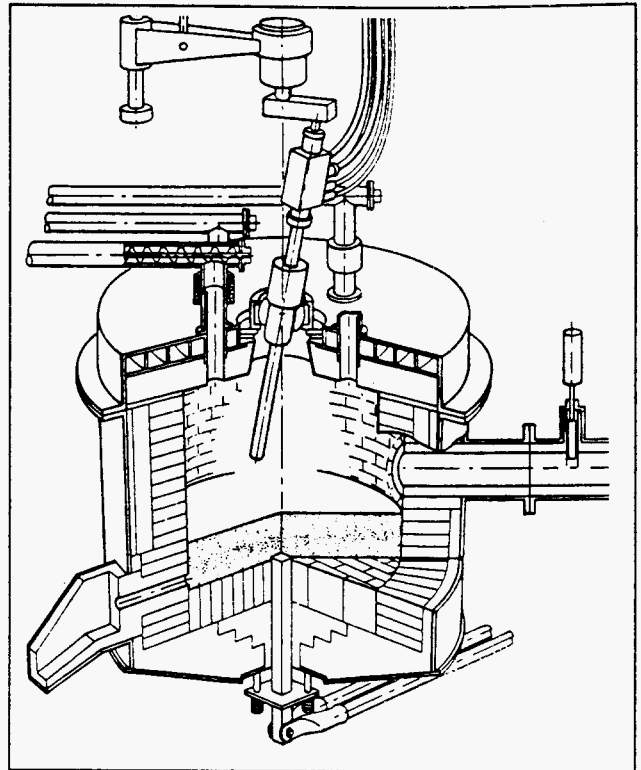


Figure 12 : Schéma du four TETRONICS typique

A la base, on trouve un trou de coulée pour le métal et plus haut un autre pour le laitier. La profondeur du bain métallique n'excède pas quelques dizaines de centimètres. Au-dessus du laitier, on trouve la sortie des gaz garnie de réfractaire, avec une "vanne" pour régler le tirage et une entrée d'air pour brûler l'oxyde de carbone provenant de la réduction des oxydes. Le courant est amené par une ou plusieurs barres d'acier qui traversent la sole : la sole n'est pas refroidie. La puissance de ces fours est de l'ordre de 1 à 2,5 MW. C'est sans doute ce modèle de four à plasma qui est le plus répandu.

L'intérêt de ce type de four est de pouvoir admettre des fines, ce que n'acceptent pas les fours à arc conventionnels. L'industrie minière d'Afrique du Sud, dont les minerais sont très friables, a largement contribué à leur développement. Le savoir-faire acquis a naturellement profité au recyclage des poussières d'aciéries (cf chapitre Recyclage des poussières d'aciéries) : 4 usines au moins utilisent ce type de four même si la cathode en tungstène a été remplacée par une cathode en graphite.

Les hommes de TETRONICS, métallurgistes compétents et passionnés, font cette société : elle compense son manque de moyens financiers et techniques par son expérience, par ses références, par sa souplesse d'adaptation et la mobilité de ses hommes. Le chiffre d'affaire annuel de TETRONICS, qui emploie aujourd'hui 23 personnes, doit être de l'ordre

de 20 MF. TETRONICS a cédé des licences exclusives à MULTIMETCO pour la récupération des platinoïdes et à INTERNATIONAL MILLS SERVICE, aux Etats-Unis, et MULTISERV en Europe, pour le recyclage des poussières d'aciéries (cf chapitres correspondants). Le système TETRONICS de chauffage de répartiteur par plasma a été "japonisé" par la société NKK, qui en a acquis la licence et revend les installations en Europe via une société belge, TECHNOZZLE.

KRUPP → MANNESMANN DEMAG → INDUGA

Au début des années quatre vingt, après avoir breveté un procédé de réduction directe par plasma, KRUPP s'orienté vers la fusion de ferrailles en four poche chauffé par plasma, ainsi que vers la métallurgie secondaire en poche. KRUPP maîtrise complètement les fours à arc à électrodes de graphite alimentés en triphasé et va adapter la technologie plasma.

Si l'on veut faire de la métallurgie en poche, le système doit être, si possible, indépendant de la poche (ou du répartiteur), pour être déplacé facilement d'une poche à l'autre. Compte tenu des puissances nécessaires, on pressent que plusieurs torches seront nécessaires. Or, si l'on dispose sur la voûte plusieurs torches, alimentées en courant continu avec le bain comme pôle commun, les colonnes de plasma s'attirent et coalescent : l'énergie est mal répartie, et il est nécessaire, comme dans le four FREITAL/VOEST-ALPINE, de placer les torches sur les parois latérales du four. Par conséquent, si l'on veut pouvoir disposer plusieurs torches sur la voûte de la poche, il est nécessaire d'utiliser le courant alternatif, monophasé avec deux torches, triphasé avec trois torches. Et on élimine ainsi du même coup le problème de l'électrode de retour qui, en continu, est partie intégrante de la poche.

KRUPP a donc développé une configuration d'électrode en tungstène, donc non consommable, susceptible de fonctionner en alternatif et à forte intensité - jusqu'à 12 kA paraît-il. Le schéma de principe est donné sur la figure 13 alors que l'électrode est représentée sur la figure 14. Un arc pilote est amorcé en continu entre une fine électrode centrale et l'électrode principale. Cet arc pilote génère un long jet de plasma d'un mélange argon/hélium. En monophasé, les deux torches sont orientées de telle sorte que les jets se croisent : on connecte alors l'alimentation alternative de puissance aux deux électrodes principales. Une fois que l'arc est amorcé, on coupe les alimentations des arcs pilotes. Le principe est le même en triphasé. Ce principe permet d'amorcer les arcs même en l'absence de charge conductrice dans le four quand il est froid ou vide.

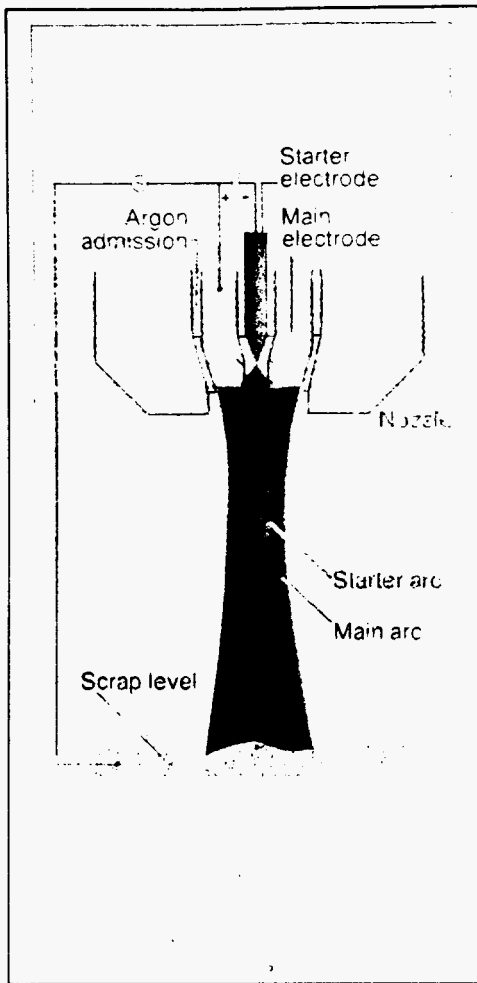


Figure 13 : Schéma de principe de l'électrode KRUPP en tungstène pour fonctionner en alternatif

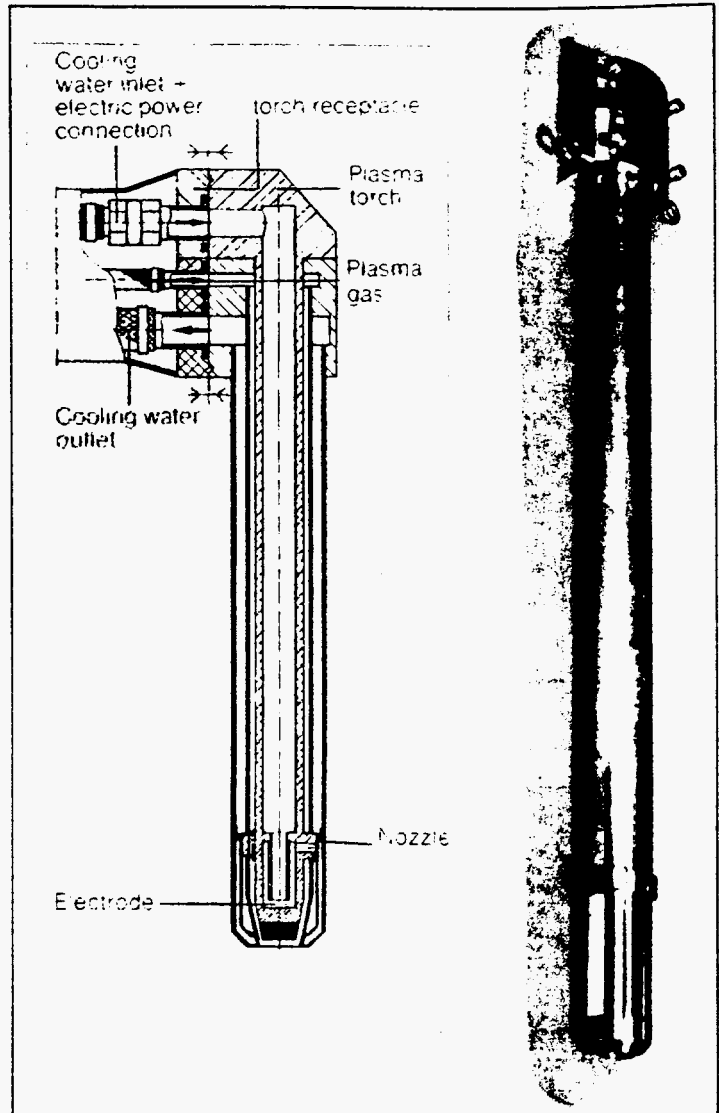


Figure 14 : Electrode KRUPP

Les figures 15 et 16 représentent les 3 colonnes de plasma couplées respectivement sur un bain conducteur et dans le "vide". On conçoit que cette configuration est intéressante pour traiter des particules céramiques non conductrices, telles des REFIOM. Elles sont introduites par gravité dans l'axe du four, à travers la zone de couplage, et sont énergiquement chauffées et fondues avant d'atteindre le bain.

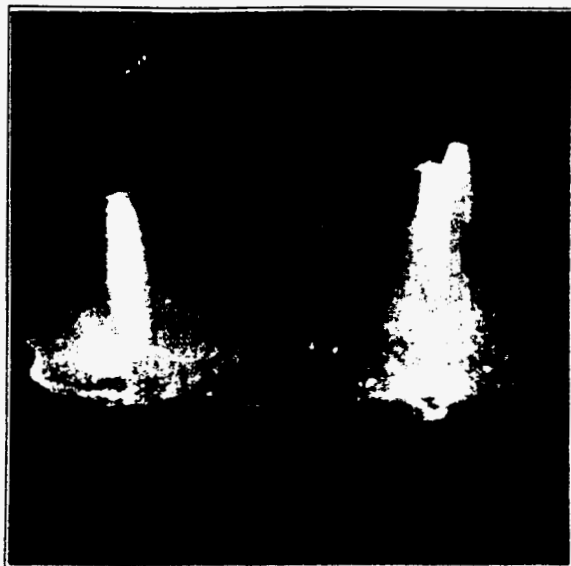


Figure 15 : Four KRUPP : trois torches alimentées en triphasé - couplage sur un bain métallique

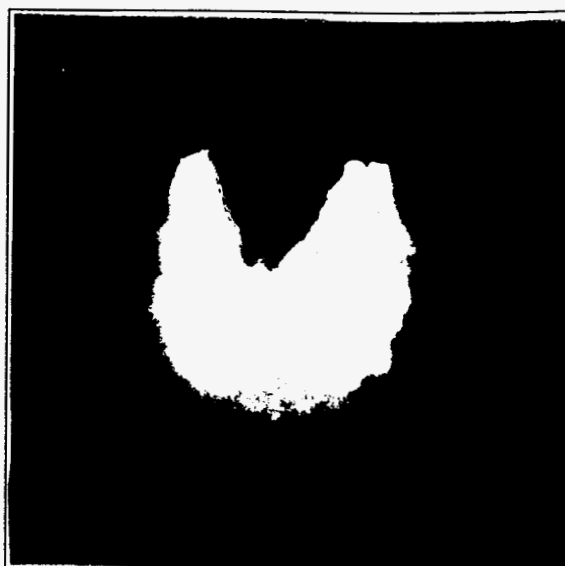


Figure 16 : Four KRUPP : trois torches alimentées en triphasé couplage dans la phase vapeur (2 kA par torche, 250 V entre phases)

KRUPP a d'abord construit, dans son centre de recherche d'Essen, un four poche de 3 t expérimental, représenté sur la figure 17 : 4 kA par torche, 400 V, longueur d'arc ~ 70 cm, 7 Nm³/h d'argon. Il fut suivi d'un système similaire pour un four de 32 t, à l'usine de Siegen. Cette recherche et développement était conduite par Dieter NEUSCHÜTZ et Hans BEBBER.

Compte tenu des restructurations de la sidérurgie européenne, KRUPP a cédé cette activité à MANNESMANN DEMAG, tout en se gardant la liberté de l'utiliser pour ses besoins propres. Dieter NEUSCHÜTZ a été nommé Professeur à l'Université Technique d'Aix-La-Chapelle où il dirige le laboratoire de métallurgie : il s'est récemment doté d'un four à plasma en alternatif monophasé du type ci-dessus de 700 kW.

Hans BEBBER a suivi chez MANNESMAN DEMAG où il a continué de développer cette technologie : notamment sur un gros "répartiteur" de 80 tonnes chez KOBE STEEL au Japon. Finalement, MANNESMANN DEMAG a filialisé son activité plasma dans la société INDUGA où Hans BEBBER poursuit la promotion de ce type d'installation en se limitant à la sidérurgie. La société MAK, une filiale de KRUPP, située à Kiel, sur la Baltique, et travaillant dans le domaine de l'environnement, a commencé la construction d'une usine située près de Hambourg pour vitrifier des REFIOM. Avant même d'être achevée, cette usine a été rachetée par le géant WASTE MANAGEMENT. Toutefois, à notre connaissance, elle n'est pas encore opérationnelle (cf chapitre La vitrification par plasma des résidus d'incinération des déchets).

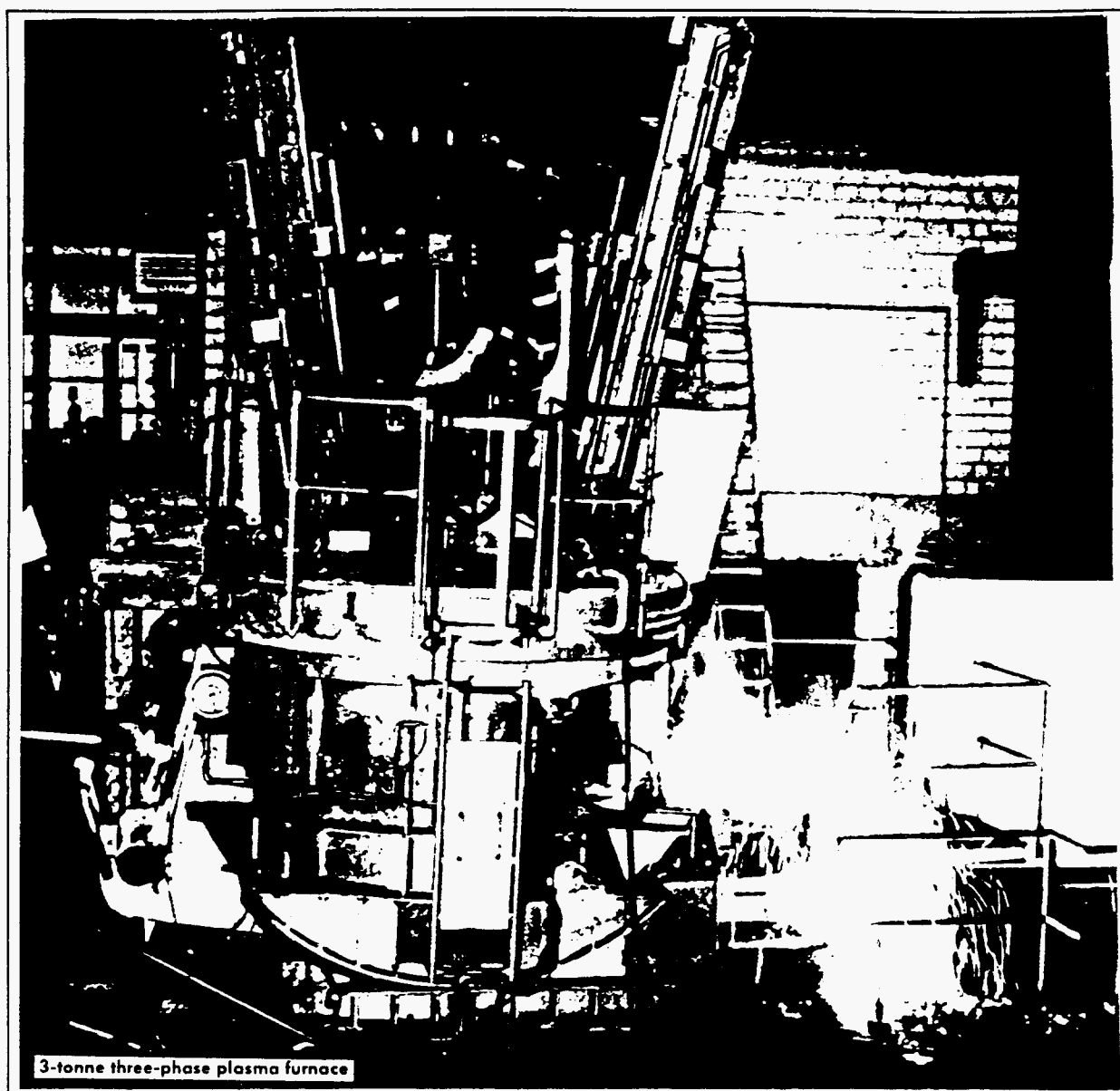


Figure 17 : Four KRUPP de 3 tonnes

Revenons en France au début des années soixante-dix.

La torche AEROSPATIALE

La société AEROSPATIALE qui, en France, avait en charge le spatial militaire et utilisait un générateur plasma à électrodes de graphite alimenté en triphasé, a profité, grâce à des accords bilatéraux France-USA, des développements réalisés aux USA sur la torche LINDE. Dans l'Etablissement d'Aquitaine à Saint Médard en Jalles, naquirent plusieurs générations de torches dont le JP 50 d'une puissance de 5 MW, puis le JP 200 qui associait quatre JP 50 disposés en croix pour générer un jet de plasma de 20 MW pendant quelques dizaines de secondes. Ce "monstre", conçu comme un moyen d'essai militaire, n'avait aucune

vocation industrielle : les transformateurs et redresseurs n'étaient dimensionnés que pour quelques minutes de fonctionnement.

A cette époque, c'est la fin des années soixante dix, le programme électronucléaire se poursuit sans difficulté en France et les perspectives de croissance économique et de consommation stimulent la recherche de nouvelles voies de pénétration de l'électricité dans l'industrie. Le plasma thermique est identifié comme un vecteur d'énergie électrothermique prometteur, notamment pour le gisement de consommation que représente le réchauffage de l'air des tuyères des hauts-fourneaux.

EDF s'associe alors avec JEUMONT SCHNEIDER et l'AEROSPATIALE pour développer une torche industrielle ainsi que le système torche correspondant - générateur de courant continu, alimentations en air et en eau de refroidissement des électrodes et le contrôle commande. Il s'agit, compte tenu de son origine et de sa vocation - réchauffer de l'air - d'une torche à arc soufflé, long, stabilisé par injection du gaz en vortex et champ magnétique, à électrodes tubulaires coaxiales en cuivre refroidi, utilisant de l'air comme gaz plasma, à "faible" courant et forte tension, et telle que la durée de vie des électrodes soit compatible avec un fonctionnement industriel, soit au moins 100 h.

Le prototype d'une puissance de l'ordre de 2 MW fut installé début 1984 sur la plateforme d'essai du groupe E26 du service Application de l'Electricité sur le site des Renardières de la Direction des Etudes et Recherches d'EDF, près de Fontainebleau.

Le schéma de principe de la torche, que l'on pourra comparer avec celui de la torche LINDE/ESCHENBACH (cf figure 5), est présenté sur la figure 18.

Sur la photographie de la figure 19, on peut observer l'électrode starter, l'extrémité de la cathode ainsi que, autour de la cathode, la bobine de champ, qui permet, par modulation de son courant, d'étendre la zone de déplacement du pied d'arc, et donc la zone d'érosion dans l'électrode amont. La puissance nominale de cette torche est de l'ordre de 2 MW pour 900 A environ - donc 2200 V - et 850 Nm³/h d'air, son rendement thermique est de l'ordre de 80 % ; dans ces conditions, l'enthalpie spécifique est d'environ 2,5 à 3 kWh/Nm³.

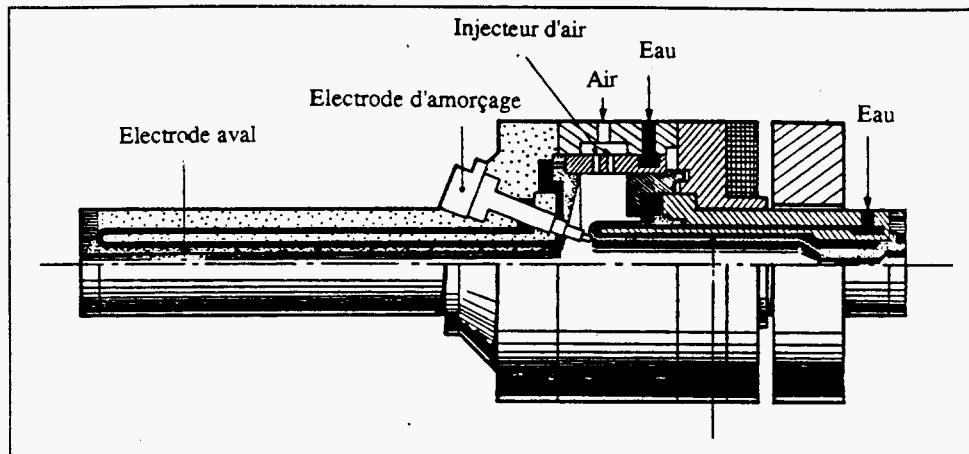


Figure 18 : Schéma de principe de la torche AEROSPATIALE

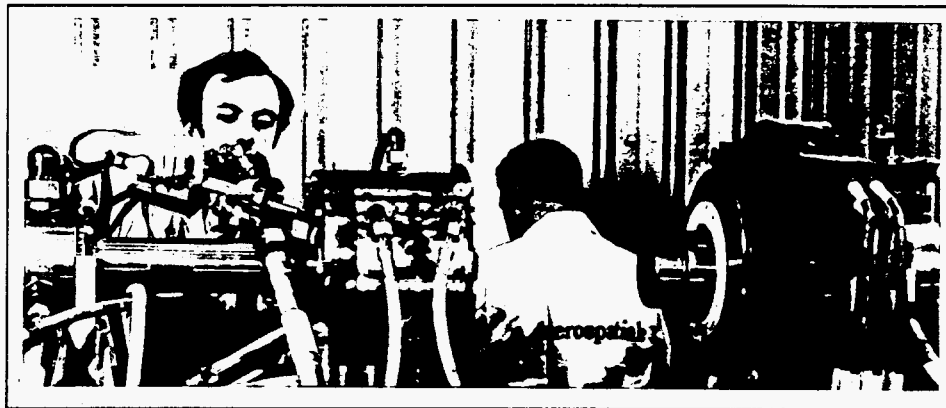


Figure 19 : Electrode amont de la torche AEROSPATIALE

Cette torche était encore un prototype. Elle fut rapidement suivie d'une version industrielle où toutes les connexions des différents fluides sont ramenées à l'arrière et protégées par un capot pour supporter l'environnement sévère d'un haut-fourneau (cf figure 20).



Figure 20 : Implantation d'une torche AEROSPATIALE sur un haut-fourneau

Fin 1984, trois torches de 1,5 MW étaient installées sur trois tuyères du haut-fourneau n° 7 de la SOCIÉTÉ DU FERROMANGANESE DE PARIS OUTREAU (SFPO) à Boulogne sur Mer. Pour un gain moyen de 120° C sur la température du vent qui atteint 1750° C dans les tuyères équipées de torche, l'économie de coke s'élève à 7 %. Ces résultats ont été jugés suffisamment intéressants pour que soient équipées, en 1986, les cinq autres tuyères. En fait, SFPO est un producteur d'électricité : les torches à plasmas ne fonctionnaient que durant les "7 mois d'été". La rentabilité de l'utilisation du plasma traduisait l'économie de coke mais surtout l'augmentation de productivité du haut-fourneau. On était alors en période de forte demande de ferromanganèse. Depuis, la tendance du marché s'est retournée ; les stocks s'amoncellent... et c'est le troisième été où les torches n'ont pas été utilisées. Il faut souligner que pendant plus de cinq ans de fonctionnement dans l'environnement d'un haut-fourneau, ces torches n'ont posé aucun problème d'exploitation, la durée de vie des électrodes dépassait 700 h pour la cathode et 1400 h pour l'anode.

En 1987, 6 des 14 tuyères du haut-fourneau n°1 du site d'Uckange de la société LORFONTE d'USINOR SACILOR furent équipées de torches de 1650 kW. L'objectif consistait à augmenter la température de l'air pour augmenter la quantité de charbon pulvérisé introduit au niveau de la tuyère (jusqu'à 200 kg/t de métal chaud). La rentabilité du procédé provenait de la diminution de la consommation de coke métallurgique. Il est curieux de constater que ces investissements ont été effectués sur un des sites où le coût du charbon est le plus élevé, sur un site que l'on savait voué à la fermeture. L'usine a été effectivement fermée et les installations, paraît-il, mises à mal.

Après une période d'essai commencée fin 1987, le cubilot de la fonderie de Sept-Fons de la société PEUGEOT fut équipé d'une torche de 4 MW (1100 A et 3600 V pour 1400 Nm³/h d'air) pour relever la température de l'air jusqu'à 800° C. Outre l'augmentation de productivité du haut-fourneau et la diminution de la consommation de coke métallurgique, la rentabilité de l'opération est due essentiellement à l'économie de fonte neuve. Depuis lors, la torche fonctionne sans aucun problème avec un rendement thermique de 82 % et une durée de vie des électrodes supérieure à 500 h.

Sur cette même installation, des essais seraient en cours à l'échelle de 500 kW, pour recycler par plasma des sables de fonderie : on apporterait ainsi, à partir d'un déchet, le silicium nécessaire au procédé.

Pour diminuer l'encombrement de cette torche, plus précisément son diamètre extérieur, afin de l'insérer plus facilement dans un four - un four à ciment par exemple- on a d'une part "intégré" la bobine de champ dans le circuit de refroidissement de la cathode, et d'autre part remplacé la protubérance de l'électrode starter par un dispositif de déplacement de la cathode (cf figure 21). Une torche de ce type, de 800 kW, a été implantée sur le four d'incinération INCIDIS de RHONE-POULENC à Pont-de-Claix (cf chapitre Incinération de déchets industriels).

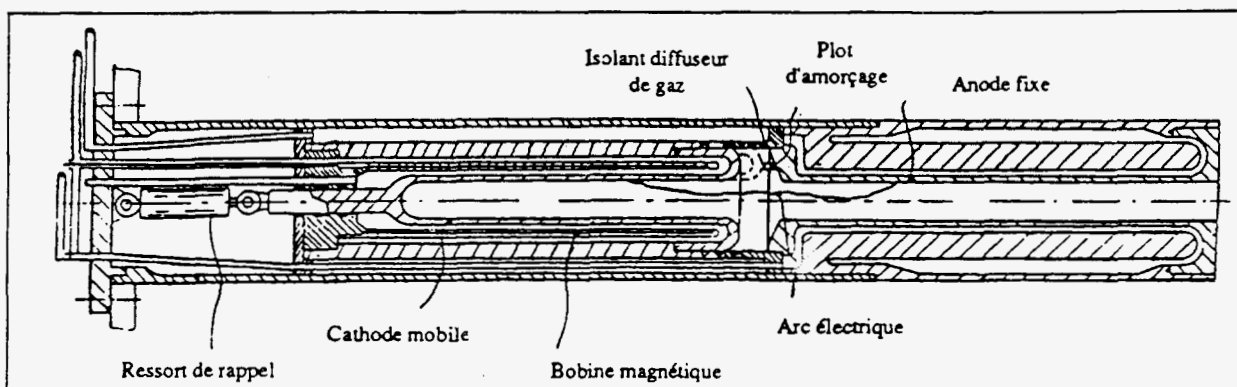


Figure 21 : Schéma de principe de la torche AEROSPATIALE

La torche WESTINGHOUSE

La société WESTINGHOUSE a développé des torches depuis les années soixante, notamment pour la conversion du méthane en acétylène. Bien qu'il s'agisse aussi d'une torche à arc soufflé à électrodes tubulaires coaxiales en cuivre refroidi, le concept est différent (cf figure 22) : les électrodes et donc l'arc sont nettement plus courts alors que le diamètre est plus important : on remarque sur la figure 23, qui représente le détail de l'injecteur de gaz plasma, qu'il est injecté radialement. L'injection du gaz plasma ne contribue donc guère à la stabilisation de l'arc et au contrôle du pied d'arc qui est obtenu à l'aide de deux bobines de champ intégrées dans les circuits de refroidissement de chacune des électrodes : le pied d'arc effectue environ 1000 rotations par seconde. L'ensemble est néanmoins assez compact (cf figure 24). Pour la torche MARC-11, la tension d'arc est de l'ordre de 1000 V pour un débit de 300 Nm³/h d'air à 1000 A suivant les conditions et le débit, l'enthalpie spécifiée peut atteindre 7 kWh/Nm⁴ d'air. WESTINGHOUSE annonce des durées de vie d'électrodes supérieures à 1000 h avec une nouvelle torche dont les électrodes comportent une partie réalisée à base d'un alliage cuivre/argent.

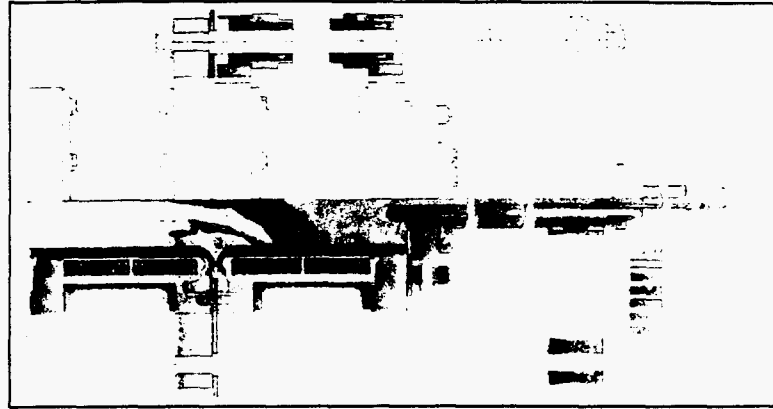


Figure 22 : Schéma de principe de la torche WESTINGHOUSE

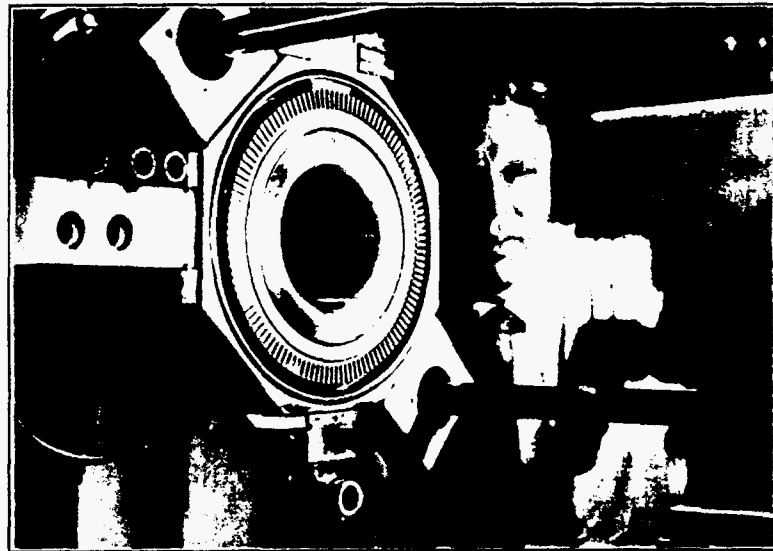


Figure 23 : Injecteur de gaz de la torche WESTINGHOUSE

Des torches WESTINGHOUSE donneraient toute satisfaction à l'usine ALCAN de Jonquières, Québec, qui traite par plasma des crasses d'aluminium (cf chapitre Récupération d'aluminium à partir de crasses d'aluminium). Associé à MODERN EQUIPMENT Co. - Port Washington- et GENERAL MOTORS EQUIPMENT - Central Foundry Division - Saginaw - et avec l'aide de l'EPRI (Electric Power Research Institute), WESTINGHOUSE a développé dès octobre 1983 un procédé de cubilot chauffé par plasma - concept repris sur celui de PEUGEOT. En 1989, GENERAL MOTORS a équipé chacune des 6 tuyères du cubilot de la fonderie de Defiance dans l'Ohio, dont la capacité est de 50 t/h, d'une torche à plasma Marc 11 de 2 MW pour recycler différents déchets métallurgiques tels que copeaux d'usinages... (cf chapitre Recyclage de déchets métallurgiques au cubilot). Des essais d'inertage de sols contaminés seraient en cours (US Patent 0 395 397) sur le cubilot pilote.

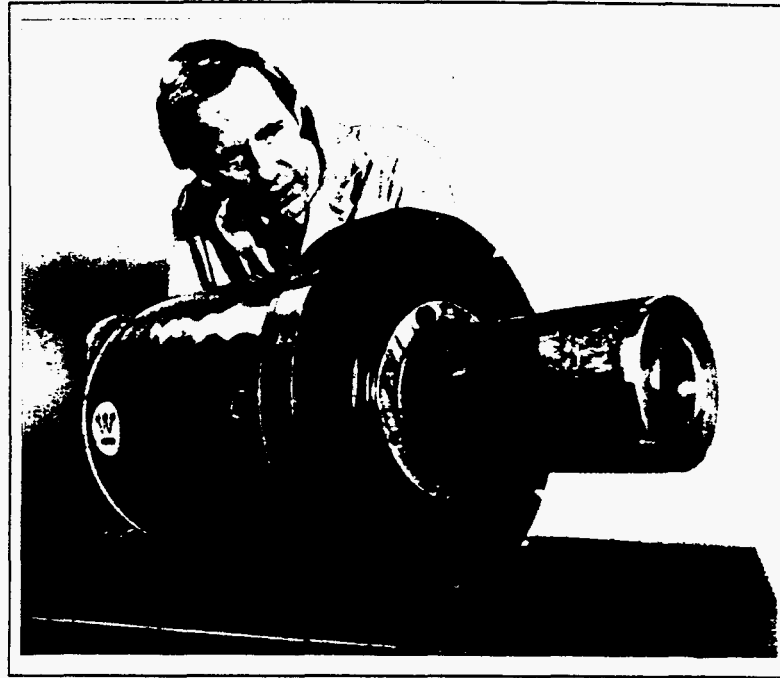


Figure 24 : Torche WESTINGHOUSE

C'est aussi une torche similaire mais de plus faible puissance qui équipe le camion construit par WESTINGHOUSE PLASMA SYSTEMS pour l'incinération des PCB (cf chapitre Incinération des déchets industriels).

Les procédés SKF

En Suède, au début des années soixante-dix, la société SKF STEEL s'inquiète de la pérennité et de la qualité de ses approvisionnements en fonte neuve, en éponge de fer... compte tenu des spécifications de sa production d'aciers spéciaux. On constate alors que les ferrailles, recyclées maintes fois, s'enrichissent en impuretés telle que le soufre, alors que la fonte neuve provient des hauts-fourneaux. Ceux-ci vieillissent et en construire de nouveaux n'est économique que s'ils bénéficient de l'effet de taille (plus de 3 Mt/an). Or, SKF produit des aciers spéciaux et par conséquent les tonnages annuels sont relativement faibles et ne justifient en aucun cas la construction de nouveaux hauts-fourneaux. Il est donc nécessaire d'envisager de nouveaux procédés dont la capacité de production économique et la qualité du produit soient en rapport avec les besoins de SKF. Il faut aussi que ces nouveaux procédés minimisent les nuisances causées à l'environnement, compte tenu des nouvelles aspirations des populations qui commencent à se manifester. D'autres compagnies telles THYSSEN, DAVY McKEE, HYL, KLOCKNER, ... ont d'ailleurs les mêmes préoccupations.

On est en Suède où l'énergie électrique d'origines hydraulique et nucléaire est à un coût compétitif ; par ailleurs, on utilisait il y a peu le procédé Wyberg de réduction directe du

minéral de fer où l'énergie électrique est apportée par effet joule au moyen d'électrodes immergées dans un lit de coke métallurgique. SKF s'engage donc dans le développement d'un nouveau procédé de réduction directe du minéral de fer où dans une première phase le plasma est utilisé comme vecteur d'énergie électrique servant à gazéifier un slurry de charbon pulvérisé ; le gaz de synthèse obtenu, un mélange H_2/CO , est envoyé à la base d'un cubilot alimenté en coke et minéral de fer. Une partie des gaz issus du cubilot sont recyclés alors que l'éponge de fer est recueillie à la base du cubilot selon le schéma de principe du procédé baptisé PLASMARED présenté sur la figure 25.

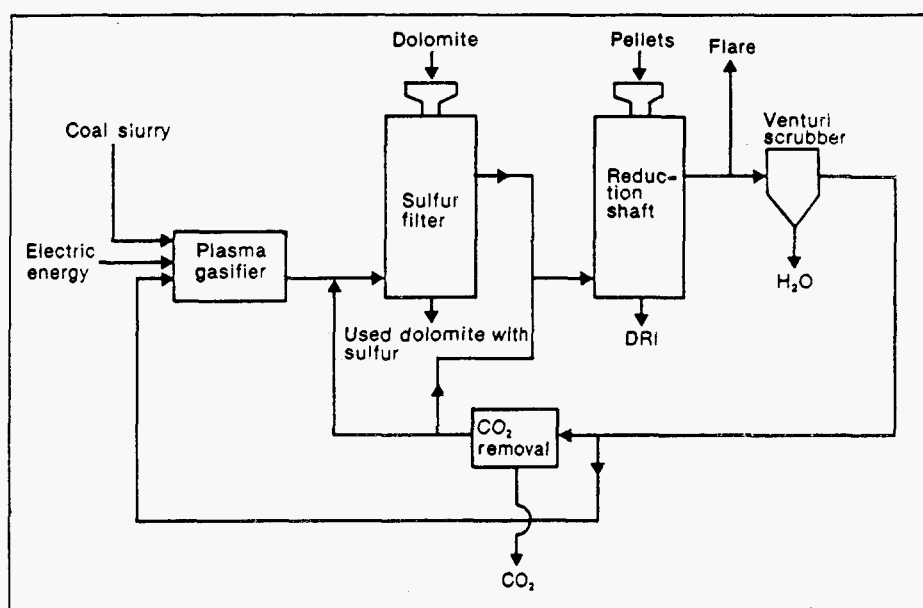


Figure 25 : Schéma de principe du procédé PLASMARED de SKF

SKF embauche les "hommes plasmas" de AGA, une société suédoise parente de SKF, et achète une torche de 1 MW à la société ACUREX de Californie, pour la faire évoluer et l'adapter au procédé visé. C'est une stratégie totalement différente de celles de sociétés telles que WESTINGHOUSE ou AEROSPATIALE : On s'efforce de développer une famille de procédés et donc d'adapter la torche à plasma au procédé. L'objectif est le procédé, ce n'est pas la torche à plasma. En quelques années, SKF développe la torche schématisée sur la figure 26 et présentée sur la figure 27 : on peut la qualifier de torche segmentée : la longueur d'arc est en fait fixée par la distance entre les deux électrodes - environ 60 cm - comblée par trois étages, isolés électriquement entre eux. Le gaz plasma est injecté en vortex entre chaque étage de telle sorte qu'une couche de gaz froid minimise les transferts de chaleur par convection vers les parois. Une bobine magnétique autour de chacune des électrodes accélère la rotation du pied d'arc. Avec $1600 \text{ Nm}^3/\text{h}$ d'un mélange équimolaire H_2/CO , la puissance de la torche est de l'ordre de 6 MW - 1,8 kA pour 3,3 kV - et le rendement thermique de 85 %. La durée de vie des électrodes serait de 200 h.

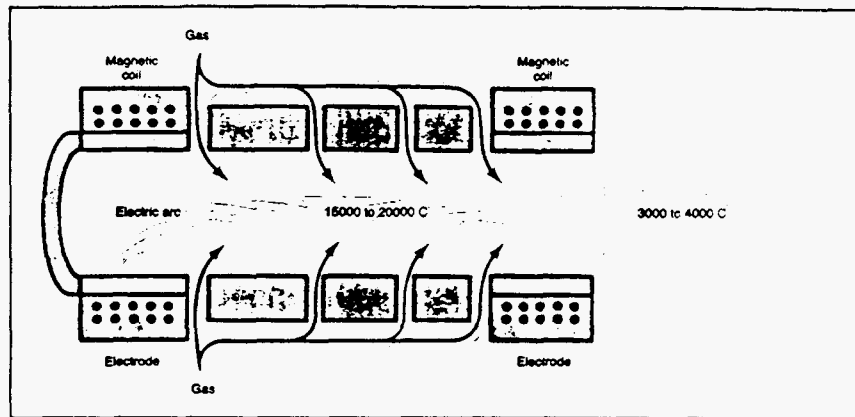


Figure 26 : Schéma de principe de la torche SKF

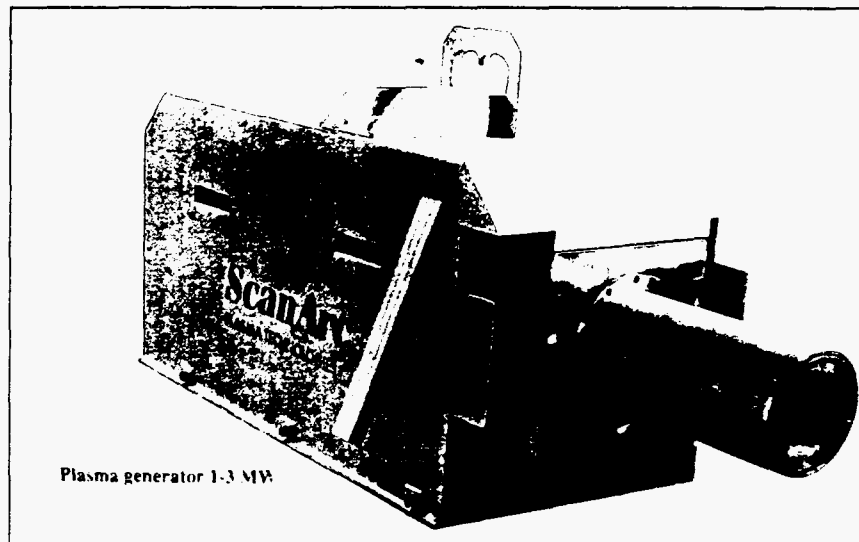


Figure 27 : Torche SKF

Outre le procédé PLASMARED de l'usine d'Höfors au nord de Stockholm, en fonctionnement à partir de 1984, SKF a développé toute une famille de procédés autour du même concept fondé sur un cubilot tel que le procédé PLASMACHROME pour la production de ferro-chrome à partir de fines. L'usine SUEDCHROME AB, construite en 1986 près de Malmö au sud de la Suède, comprend deux cubilots équipés chacun de 4 torches à plasma de 7 MW.

PLASMADUST, dont le schéma de principe est présenté sur la figure 28, a été conçu pour recycler les poussières d'aciéries électriques (cf chapitre Recyclage des poussières d'aciéries). L'usine SCANDUST, construite en 1984 à Landskrona au sud de la Suède, est fondée sur un cubilot équipé de 3 torches de 4 MW chacune. Les poussières mélangées à du charbon pulvérisé et du sable sont introduites en aval des torches, à la base du cubilot rempli de coke. La fonte au chrome et nickel est soutirée à la base du haut-fourneau alors que les gaz traversent le lit de coke avant d'être extraits à travers un condenseur à zinc qui pose, compte

tenu des "impuretés" contenues dans les poussières, quelques problèmes ; or, la valorisation du zinc est un facteur clef de la rentabilité du procédé. Cette usine traite donc actuellement 40 000 t/an de poussières d'acier inoxydable pour lesquelles la teneur en zinc est plus faible et l'incidence de sa valorisation limitée.

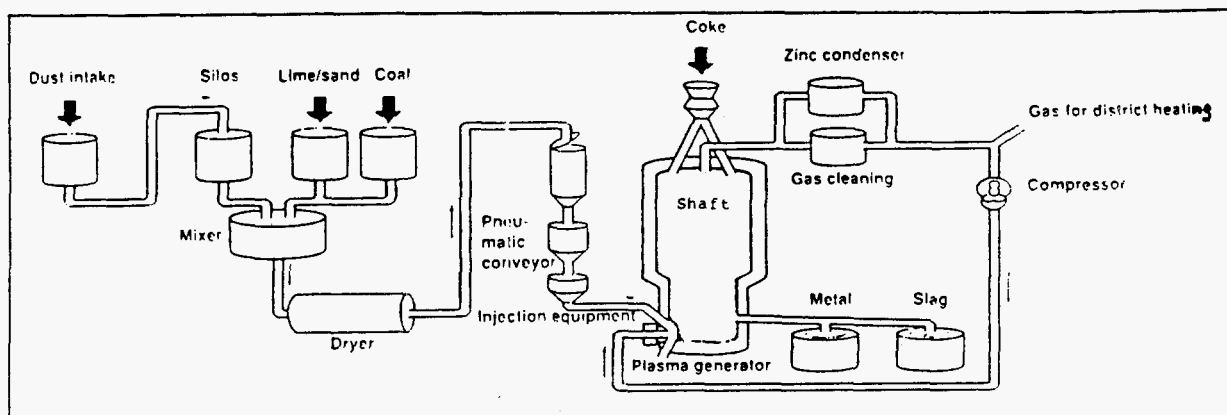


Figure 28 : Schéma de principe du procédé PLAMADUST

Le développement de ces procédés et les investissements que représentent ces usines ont coûté cher à SKF qui s'est désengagée partiellement des usines plasma. Actuellement, BERZELIUS, filiale de METALLGESELLSCHAFT - leader européen des non-ferreux - aurait acquis 50 % du capital de SCANDUST. Et on constate là encore que contrôler le "cycle du recyclage" est bien plus fondamental que la maîtrise de la technologie : l'activité de SCANDUST est aujourd'hui très florissante. IMPHY, par exemple, la filiale d'UGINE, envoie ses poussières en Suède.

L'équipe plasma de SKF STEEL ENGINEERING, animée par Jan THORNBLOM, a été "filialisée" en 1991 pour devenir SCANARC AB qui dispose des moyens d'essai de l'usine d'Hofors. SCANARC propose donc des procédés, fondés sur le couplage d'une torche à plasma et d'un cubilot, tel PLASMAWASTE, dont le schéma de principe est donné sur la figure 29, où les déchets sont gazéifiés dans un cubilot chauffé par plasma. SCANARC se présente plus comme un bailleur de procédé que comme un "vendeur" de torche. Signalons aussi le procédé de gazéification de liqueur noire vendue à l'usine de pâte à papier de la société KVAERNER sur le site de Frövi à l'ouest de Stockholm. Cette installation traite 3 t/h de liqueur noire avec une torche de 1350 kW, et une consommation énergétique de 450 kWh/kg, selon le schéma de procédé de la figure 30. Les brevets du procédé, désigné par PLASMAPULP, datent de 1984 à 1986.

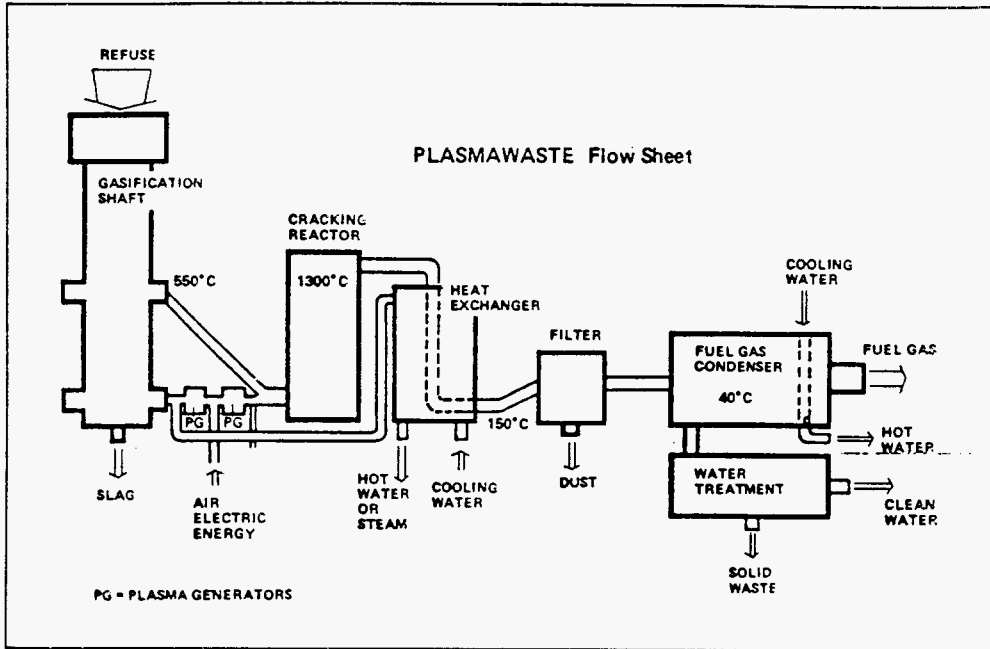


Figure 29 : Schéma de principe du procédé PLASMAWASTE

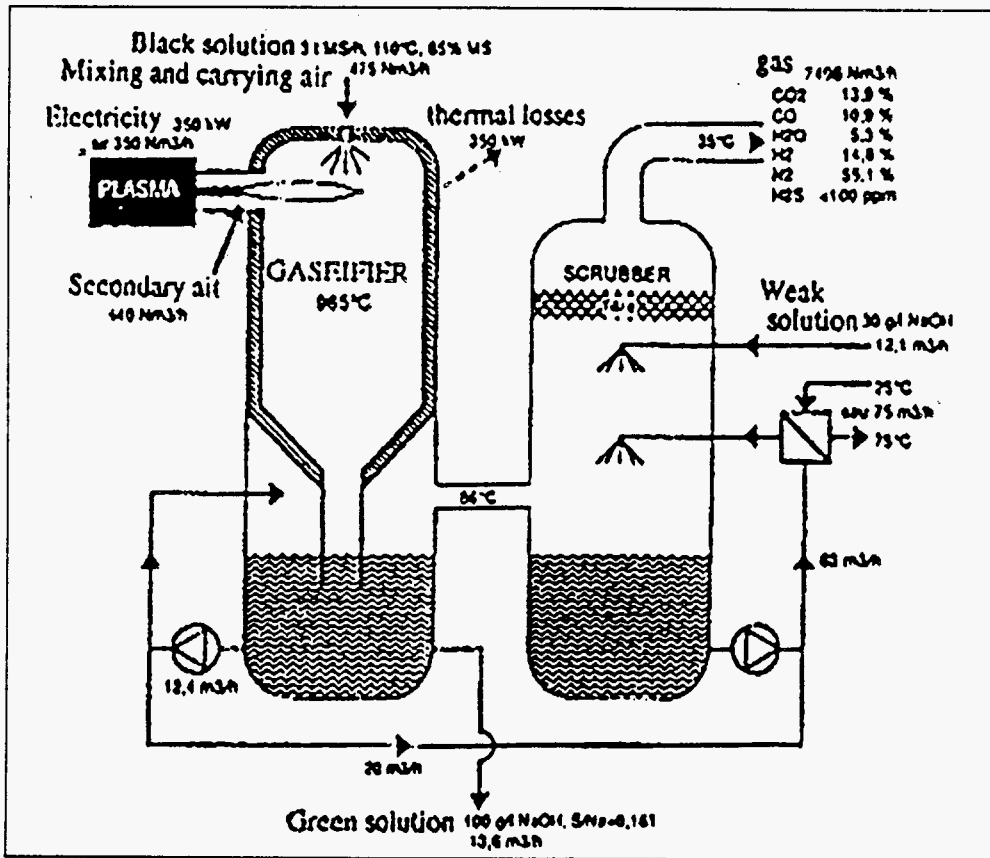


Figure 30 : Schéma de principe du procédé PLASMAPULP

Et les autres...

Il y en a peu.

On pourrait citer sans doute DAVY McKEE (cf chapitre Recyclage des poussières d'aciéries) mais en fait, ils se sont contentés d'acquérir la technologie développée par Bill GAUVIN à la NORANDA au Canada, connue sous le nom de PLASMACAN. Et DAVY McKEE est peu actif.

Il faudrait faire une mention particulière au MINTEK d'Afrique du Sud (cf chapitre Recyclage des poussières d'aciéries) mais c'est un centre de recherche et développement interne à l'Afrique du Sud et la compagnie PYROMET n'a pas encore de référence plasma. La technologie est d'ailleurs proche de celle des fours à arc à courant continu tels qu'en proposent ASEA (ABB) ou MAN.

La société TIOXIDE exploite à Getham en Angleterre, depuis de longues années, une torche à plasma segmentée de quelques mégawatts fonctionnant à l'oxygène pour la production de pigments de TiO_2 à partir de $TiCl_4$.

ADRESSES - REFERENCES DES BREVETS ET PUBLICATIONS

ACUREX

E. K. CHU

555 Clyde Avenue

PO BOX 7044

MOUNTAIN VIEW, CA 94039

ETATS-UNIS

Tél : 19 1 415 961 57 00

AEROSPATIALE

Maxime LABROT

BP 11

33165 SAINT MEDARD EN JALLES

FRANCE

Tél : 56 57 33 80

Patents	2 654 295	2 637 442
	2 654 293	2 637 443
	2 654 294	2 614 751

HÜLS

Richard MÜLLER

Postfach 1320

4370 MARL

ALLEMAGNE

Tél : 19 49 23 65 49 28 29

Dr KERKER, (1988), Informations Chimie n° 294, p 235.

I N D U G A

Industrieöfen und Giessereianlagen GmbH

Dr Hans J. BEBBER

Hugo Junkers Str 78-80

5000 KOLN 60

ALLEMAGNE

Tél : 19 49 221 599 20 81

19 49 221 599 20 82

Fax : 19 49 221 599 20 83

Professor Dieter NEUSCHÜTZ

RWTH

Rheinisch - Westfälische - Technische - Hochschule Aachen

16 Kopernikupstrasse

5100 AACHEN

ALLEMAGNE

Tél : 19 49 241 80 59 66

Fax : 19 49 241 87 46 10

BEBBER H., (1990), Symposium of Industrial and Environmental Applications of Plasma, Palo Alto, March 7-9.

NEUSCHÜTZ D. et al, (1991), Steel Research, 62, p 390-394.

STADLER P., (1992), Plasma 2000, April 26-29, Charleston, NC, USA.

P L A S M A E N E R G Y Corp.

David CAMACHO

6016 Triangle Drive

RALEIGH, North Carolina 27613

ETATS-UNIS

Tél : 19 1 919 787 22 37

Fax : 19 1 919 571 62 18

US Patent :	3 673 375	3 749 802
	3 749 803	3 818 174
	4 067 390	4 141 694
US Patent	4 181 504	3 779 182
	3 816 901	3 935 371

3 980 467

Jap Patent : 1 278 496

Can Patent : 1 016 607

CAMACHO S.L., (1985), "Use of plasma ladle reheater in steelmaking", ISS 43rd Electric Furnace Conference, December 85, Atlanta G.A.

CAMACHO S.L., (1987), "The reverse polarity plasma torch", 8th ISPC, Tokyo, BV 07.

R E T E C H

R.C. ESCHENBACH

100 Henry Station Road

PO BOX 997

UKIAH, CA 95482

ETATS-UNIS

Tél : 19 1 707 462 65 22

Fax : 19 1 707 462 41 03

F Patent : 2 653 378 du 09/02/90

US Patent : 3 294 952

4 770 109 du 04/05/87

ESCHENBACH R.C. et al, (1986), "Plasma melting of large diameter titanium ingots", AIME Technical Paper, A 86-47, New Orleans, march 86.

• FÜNFSCHILLING M.R. et al, (1992), Journal of High Temperature Chemical Processes, Colloque, supplément au n°3, 1, 183.

SEARS J. W. et al, (1990), Waste Management, 10, 165.

McCULLOUGH R.J., (1962), Journal of Metals, December 1962, 907.

S K F

SCANARC Plasma Technologies AB

Jan THÖRNBLOM

PO BOX 41

81300 HOFORS

SUEDE

Tél : 19 46 290 230 50

Fax : 19 46 290 200 75

B Patent 894 675 du 02/10/82
 F Patent 2 544 758 du 17/04/84 2 556 368 du 23/08/84
 2 571 978 du 16/04/85 2 574 172

BERNHARD R. et al., (1985), "Plasma gazification of kraft thick liquor", TAPPI Proceedings, New Orleans, 28 avril-1^{er} mai 1985, p 245.

JOHANSSON B. et al., (1990), "Operation of the Scandust plant on stainless steel dust", Plasma for Industry and Environment, BNCE 25-27 September 1990, paper 2-5.

SKOGBERG J. et al., (1986), Revue de Métallurgie, CIT août - septembre 1986, p 693.

THÖRNBLUM J. et al., (1991), "Utilizing plasma technology for chemical reactions in controlled atmosphere", Xth International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum, August 4-9.

TETRONICS R & D

David PAGE

John K. WILLIAMS

5B Lechlade Road

Faringdon

OXFORDSHIRE, SN7 9AJ

ROYAUME-UNI

Tél : 19 44 367 24 02 24

Fax : 19 44 367 24 14 45

US Patent 3 783 167 du 14/02/72 3 392 171 du 19/04/74
 F Patent 2 270 757 du 06/05/75 2 362 936 du 22/08/77
 2 362 934 du 22/08/77
 UK Patent 1 177 941 du 22/12/65 1 179 391 du 25/01/66
 1 179 093 du 27/01/66 1 260 832 du 26/10/67
 1 272 391 du 08/06/68
 EP Patent 0 369 642 du 01/11/89 0 398 699 du 16/05/90

CHAPMAN C., (1989), CIM Bulletin, April 89, p 89.

COWX P.M., (1985), 7th ISPC, Eindhoven, NL, July 1985, 1201.

KUWABARA T. et al., (1987), 8th ISPC, Tokyo, p 51.05.

WESTINGHOUSE

Dr S.V. DIGHE

Manager

Plasma Technology Programme

Westinghouse Electric Corporation

Science and Technology Center

1310 Beulah Road

PITTSBURG, Pennsylvania 15235

ETATS-UNIS

Tél : 19 1 412 256 2235

Fax : 19 1 412 256 1222

F Patent	2 357 632 du 05/07/77	C ₂ H ₂
US Patent	0 330 872 du 08/02/89	Vitrification de mâchefer
	0 395 397 du 26/04/90	Sol contaminé au cubilot
	3 705 975	
Eur Patent	0 434 263 du 06/12/90	

DIGHE S.V., (1991), "Plasma Cupola Iron Melting", 49th EAF Conference, November 12-15-1991, Toronto, Canada.

CHAPITRE 2

Extraction

des métaux précieux (Pt, Pd, Rh)

dans les pots d'échappement catalytiques

Extraction des métaux précieux (Pt, Pd, Rh) dans les pots d'échappement catalytiques

Sommaire

	Page
I - La situation	3
II - Techniques d'extraction des métaux précieux dans les pots d'échappement catalytiques	5
III - Procédé CARBORUNDUM ELECTRO MINERALS : extraction au four à arc	7
IV - Procédé TEXASGULF / MULTIMETCO : extraction au four à plasma à arc transféré	10
V - Procédé JOHNSON MATTHEY : extraction dans un four à plasma muni de trois torches à plasma	19
Références et adresses	21

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition typique de catalyseurs usagés de pots d'échappement (1984)

Liste des figures

Figure 1 : Four à arc conventionnel de fusion de l'alumine

Figure 2 : Four à arc transféré à électrode précessive

Figure 3 : Catalyseurs monolithiques broyés

Figure 4 : Situation géographique de l'usine MULTIMETCO

Figure 5 : Usine MULTIMETCO d'Anniston (Alabama)

Figure 6 : Cabine de contrôle du four à plasma de MULTIMETCO

Figure 7 : Le four à plasma et ses auxiliaires

Figure 8 : Bennes utilisées pour le stockage des catalyseurs usés avant traitement

Figure 9 : Broyage des catalyseurs monolithiques (nid d'abeilles en cordiérite)

Figure 10 : Procédé à plasma utilisé par JOHNSON MATTHEY

I - LA SITUATION

La législation américaine, relative aux émissions des échappements de voiture, a, la première, contraint les fabricants à développer des voitures équipées de pots catalytiques basés sur les métaux du groupe platine (PGM = Platine Groupe Metals). L'utilisation du platine pour cette application est tellement intensive qu'elle devient le plus grand consommateur de platine aux USA, et, par la même occasion la plus importante source de métal récupérable. Au cours des cinq dernières années par exemple, aux USA, la quantité consommée pour les pots d'échappement est passée de 17 à 32 tonnes. C'est presque 1/3 de la consommation mondiale de ce métal. La réglementation européenne, malgré quelques difficultés qui se traduisent par des rapports de mise en application de la réglementation pour certaines catégories de véhicules, conduira à une tendance analogue. La consommation européenne dès 1993 devrait doubler la consommation des USA. Il est de même pour le palladium et le rhodium (500 000 F / kg en Juillet 1990).

Un des géants du domaine — la compagnie Sud-Africaine ANGLO AMERICAN, via sa filiale MINORCO — a mené une lutte acharnée pour prendre le contrôle de l'anglais CONSOLIDATED GOLDFIELDS.

Les principaux intervenants en Europe sont :

- pour la fabrication du substrat : NGK (Japon) et CORNING GLASS (USA),
- pour l'imprégnation du substrat : DEGUSSA (RFA), JOHNSON MATTHEY (GB), ALLIED (USA) et ENGELHARD (USA) ;
- pour la mise en boîte du pot : tous les fabricants d'échappement [en France : ECIA (filiale de PSA), LUCHAIRE (filiale d'EPEDA-BERTRAND-FAURE), ROSI...];

ALLIED SIGNAL aurait investi 55 millions de francs dans son usine de Florange (Moselle) pour doubler la capacité de production de monolithes imprégnés.

En fait, on utilise deux types de support (figure 1) : soit des petites billes d'alumine appelées "pellets" de 2 à 3 mm de diamètre (GENERAL MOTORS, par exemple, utilise cette technologie pour ses gros véhicules), soit un monolithe constitué d'un nid d'abeilles en cordiérite ($2 \text{ MgO}, 2 \text{ Al}_2\text{O}_3, 5 \text{ SiO}_2$), présentant environ 50 à 60 alvéoles par cm^2 , l'épaisseur des parois étant de l'ordre de 1 à 2 dixièmes de mm. Pour ces derniers, en général, une couche d'environ 50 μm d'alumine, à grande surface spécifique (alumine γ stabilisée par exemple à l'oxyde de cérium) est appliquée sur les parois des canaux avant l'imprégnation des métaux précieux pour en assurer une bonne dispersion. Une autre méthode d'imprégnation consiste en un dépôt simultané des platinoïdes et de l'alumine γ : elle conduit alors à une dispersion des métaux précieux non pas en surface, mais dans le volume même du "wash-coat".

En fait, les pots catalytiques peuvent être classés en deux catégories : les catalyseurs d'oxydation du CO et des hydrocarbures qui agissent en présence d'un excès d'oxygène, et les catalyseurs — dits trois voies — qui éliminent simultanément le CO, les hydrocarbures mais aussi NO dans des gaz à la stoechiométrie oxydo-réductrice. Ces derniers contiennent du rhodium, très coûteux ; ils sont réservés aux voitures de plus de 2 litres de cylindrée.

Donc sur la base de 1 g de PGM par litre de catalyseur, d'un rapport Pt / Pd = 5/2, d'un litre de catalyseur par litre de cylindrée du moteur, de 81 500 F / kg de platine et de 20 700 F / kg de palladium, il vient 64 F / litre de cylindrée du moteur, soit 120 F pour deux litres. Compte tenu du rapport de prix entre palladium et platine, on comprend les efforts déployés pour remplacer le platine par le palladium. NISSAN aurait réussi à supprimer totalement le platine.

Les catalyseurs "trois voies" contiennent du rhodium à raison de Rh / (Pt + Pd) \approx 1/5 à 1/15. Mais le prix du rhodium est de l'ordre de 650 000 F / kg (Mai 1992). Ce qui donne un coût d'environ 130 F / kg de catalyseur, soit plus de 260 F de PGM pour les pots des voitures dont la cylindrée est supérieure à deux litres.

Il est difficile de déterminer la demande européenne qui est fonction de la croissance ou non des ventes d'automobiles, de l'évolution des normes de dépollution et de l'évolution des techniques.

Néanmoins, pour donner des ordres de grandeur, on peut évaluer les demandes en platine, palladium, et rhodium respectivement à 15, 5 et 1 tonnes vers 1993-1994.

Ces métaux précieux seront partiellement récupérables à l'issue d'une période allant de 3 à 5 années selon la durée de vie du pot catalytique. Et ce gisement sera la première source de PGM en Europe comme il l'est déjà aux USA.

II - TECHNIQUES D'EXTRACTION DES METAUX PRECIEUX DANS LES POTS CATALYTIQUES

Quelque soit le type de traitement ultérieur, il est nécessaire de passer par une phase de concentration, qui consiste à broyer la matrice du catalyseur. Ensuite on peut envisager deux types de procédés :

- des procédés d'extraction chimique ou de dissolution, c'est-à-dire, d'hydrométallurgie ;
- des procédés de fusion, c'est-à-dire de pyrométallurgie.

Les procédés d'hydrométallurgie mettent en jeu des techniques conventionnelles, la dissolution des PGM déposés sur bille d'alumine est tout à fait classique.

Par contre, en ce qui concerne le support monolithique, la dissolution du support n'est pas réalisable pour effectuer la récupération des PGM du fait des caractéristiques physico-chimiques de la cordiérite. On peut utiliser un réacteur à lit fluidisé pour traiter les fines particules ou un réacteur à lit fixe pour les blocs de catalyseurs. Et le taux de récupération dépend également des acides et des oxydants utilisés pour l'extraction : citons l'eau-régale ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), H_2O_2 pour les fines ... Signalons que l'efficacité de cette technique dépend de l'âge du pot catalytique : au cours du temps les particules de PGM grossissent et on constate une baisse corrélative de la dissolution dans la phase d'extraction. De même certains poisons du catalyseur (plomb, phosphores, sulfures solubles...) affectent le taux de récupération. Ces techniques d'hydrométallurgie ne peuvent convenir pour traiter simultanément les deux types de catalyseurs, demandent de grosses quantités de réactifs chimiques et surtout posent de gros problèmes au niveau des déchets chimiques générés. Elles sont pourtant utilisées par plusieurs Européens : DEGUSSA, DAR (Deutsche Autokat Recycling GmbH)...

Les procédés de pyrométallurgie présentent un certain nombre d'avantages :

- le four est très compact,
- ils n'utilisent pas d'acides : il n'y a donc pas à neutraliser avant la mise en décharge ou avant la réutilisation de l'alumine,
- les taux de récupération sont plus élevés,
- les métaux volatils tels que le plomb peuvent être concentrés dans les filtres des gaz extraits,
- l'alumine est "affinée".

On peut avoir recours à plusieurs types de procédés de pyrométallurgie :

- les procédés conventionnels où l'énergie est apportée par la combustion d'un combustible fossile ;
- les procédés électrothermiques parmi lesquels on peut distinguer :
 - le four à arc "conventionnel"
 - le four à plasma d'arc.

Le point de fusion de Al_2O_3 étant supérieur à 2000 °C, les procédés de pyrométallurgie conventionnels exigent une importante addition de fondants pour obtenir une température de fusion suffisamment basse compatible avec une température de flamme ; la quantité de PGM rapportée à celle du laitier en est d'autant plus faible. Et puisqu'il y a des pertes de PGM dans le laitier, celles-ci — faibles, il est vrai — augmentent.

Les procédés à arc, où la température n'est pas limitée, ont largement prouvé leur supériorité lorsqu'ils s'agit de fondre de l'alumine.

III - PROCEDE CARBORUNDUM ELECTRO MINERALS : EXTRACTION AU FOUR A ARC

CARBORUNDUM ELECTRO MINERALS, à Niagara Falls a expérimenté ce procédé dans deux fours respectivement de 100 kW et 500 kW dont le schéma de principe est donné sur la figure 1. Dans le procédé conventionnel de fusion de l'alumine, on mélange de la bauxite calcinée contenant 87 % d' Al_2O_3 avec du coke et des copeaux de fer. Les impuretés de la bauxite telles que Fe_2O_3 , SiO_2 , et TiO_2 sont totalement ou partiellement réduites à l'état métallique tandis que le laitier s'enrichit en Al_2O_3 de 87 % jusqu'à 97 %.

Le métal réduit — pour l'essentiel un ferrosilicium à 15 % de silicium — possède une masse volumique de 6,5 à 7,5 g/cm^3 mesurée à la température ambiante (à la température du bain l'augmentation de volume est d'environ 10 %).

La masse volumique du laitier d'alumine est de 3,98 g/cm^3 à la température ambiante — son volume s'accroît de 20 % environ à la température du bain. Ce laitier est non miscible avec le métal, et il flotte à la surface, tandis que le métal se rassemble au fond.

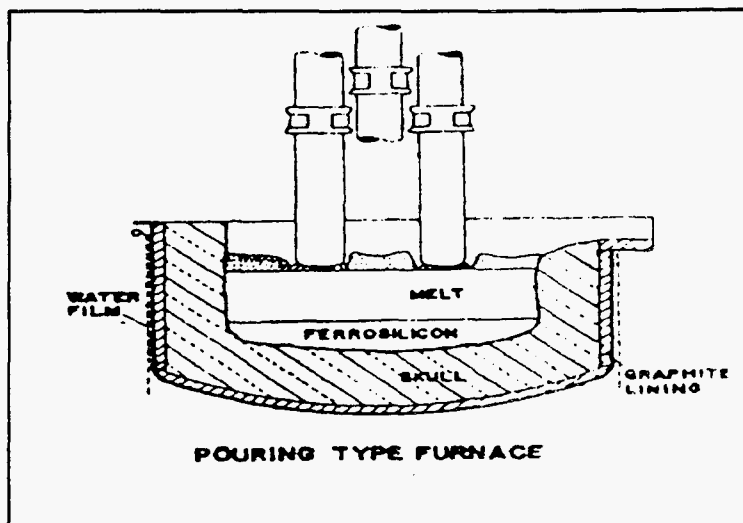


Figure 1 : Four à arc conventionnel de fusion de l'alumine

L'enceinte du four est refroidie par un film d'eau qui ruisselle à sa surface ; le fond est refroidi par une pulvérisation d'eau vers le haut. L'intérieur du four est garni d'une couche de graphite pour éviter que le ferrosilicium en fusion ne vienne percer l'enceinte en acier. En cours d'opération, on maintient une couche d'alumine solide pour protéger le revêtement de graphite.

La voûte qui porte les électrodes s'escamote au moment de la coulée pour permettre le basculement du four. Selon la taille du four, on peut avoir jusqu'à 7 coulées par jour. Compte tenu de leurs volumes respectifs (85 à 90 % de laitier d'alumine pour 15 à 10 % de ferrosilicium), on coule le laitier plus souvent : le ferrosilicium n'est extrait qu'une fois sur cinq.

Dans le cas de la récupération des PGM, la quantité de métal fondu est encore plus faible et on peut ne procéder à la coulée du métal que toutes les semaines.

Les catalyseurs de pots d'échappement, une fois broyés, contiennent essentiellement de l'alumine, de faibles quantités d'oxydes (SiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , Na_2O , et PbO) et des PGM (quelques centaines de ppm) ; le tableau 1 présente une composition typique.

		Alumina		
		Typical	Nonextracted Range	
Al_2O_3	%	93.25	92.0	- 95.0
Fe_2O_3	%	0.10	0.05	- 0.30
SiO_2	%	0.30	0.05	- 0.30
CaO	%	0.15	0.10	- 0.20
MgO	%	0.05	0.02	- 0.08
PbO	%	1.50	1.00	- 3.00
Na_2O	%	0.10	0.01	- 0.15
T.C.	%	0.20	0.10	- 0.30
S	%	0.30	0.20	- 0.40
LOI	%	4.00	3.00	- 8.00
Moisture	%	2.50	0	- 15.00
Pt	ppm	340	300	- 370
Pd	ppm	140	100	- 150

Tableau 1 : Composition typique de catalyseurs usagés de pots d'échappement (1984)

Les données physico-chimiques essentielles dont on doit tenir compte sont :

- la différence de densité entre les PGM et l'alumine,
- le point de fusion élevé de l'alumine (2053 °C),
- les points de fusion des PGM qui sont moins élevés que celui de l'alumine (1552 °C pour le palladium et 1796 °C pour le platine) ;
- les points d'ébullition élevés des PGM (de 2940 °C pour le palladium à 4390 °C pour l'irridium) ;
- la faible stabilité des oxydes de PGM au-dessus de 1200 °C ;
- la réduction des impuretés oxydes SiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , Na_2O_3 , et PbO bien au-dessous de la température de fusion de l'alumine,
- la volatilité de Mn, Na, et Pb que ce soit à l'état de métal ou d'oxyde.

Le point d'ébullition des PGM étant beaucoup plus élevé (> 2940 °C) que la température de fusion de l'alumine (2045 °C), il n'y a que très peu de pertes en PGM par évaporation et entraînement dans les gaz d'extraction.

Parmi les oxydes présents, SiO_2 et Fe_2O_3 sont aisément réduits en Fe et Si et concentrés dans le bain métallique. Le point d'ébullition de PbO est de 1472 °C ; PbO peut donc s'évaporer mais une partie est réduite en Pb métal dont le point d'ébullition est 1751 °C. Il en est de même pour Na_2O dont la température de sublimation est de 917 °C. Au contact des électrodes de graphite, Na_2O est réduit en Na au-dessus de 1000 °C, et peut s'évaporer et brûler avec l'oxygène de l'air.

Une série d'essais fut conduite avec un four de 1,8 m de diamètre et des électrodes de 16 cm de diamètre — ce qui est très surdimensionné pour 500 kW ! La distance, prise entre le fond d'alumine du four et le trou de coulée était de 76 cm.

Les taux de récupération des PGM — mesurés dans le bloc de ferrosilicium — sont de 93 % pour le platine, et de 87 % pour le palladium. La dépense d'énergie était de 12000 kWh pour 8800 kg de catalyseurs usagés pendant 24 h à 504 kW de puissance moyenne. Le laitier contenait 98,87 % d'alumine.

Il n'y aurait pas eu de suite industrielle.

IV - PROCÉDE TEXASGULF / MULTIMETCO : EXTRACTION AU FOUR A PLASMA A ARC TRANSFERE

TEXASGULF MINERALS AND METALS est une filiale d'ELF depuis 1981. Cette société trouve son origine dans TEXASGULF SULPHUR COMPANY, créée avant la Première Guerre Mondiale pour exploiter un énorme gisement de soufre dans l'ouest du Texas. Depuis 1960, TEXASGULF a diversifié ses activités dans la recherche géologique, l'exploitation minière et la technologie des procédés.

A l'origine, TEXASGULF s'est intéressée aux plasmas thermiques pour la fusion-réduction de fines d'un minerai de chromite riche en métaux précieux que cette société possédait en Afrique du Sud. Les premiers essais ont eu lieu en 1977 avec un four TETRONICS à cathode précessive (figure 2).

TEXASGULF avait acquis une licence exclusive de ce procédé pour la récupération des PGM. La faisabilité du procédé était prouvée dès 1978. Un four de 1,5 m, de diamètre, construit par TETRONICS en Angleterre, est installé à Anniston (Alabama) en 1981. Le projet d'une usine de production est défini en octobre 1983. La production a commencé en septembre 1984.

Dans ce procédé, les PGM sont récupérés à partir des catalyseurs usagés, mis à l'état fondu au contact d'un collecteur fondu également, avec lequel on ajoute du carbone et un oxyde métallique réductible pour effectuer la première concentration en métaux précieux de l'ordre de 10 à 15 %.

Le métal est constitué de fer ou de cuivre selon que l'on souhaite optimiser le taux de récupération en platine ou en palladium. On peut utiliser du fer et un oxyde de fer comme élément réductible : par exemple, Fe_3O_4 pour sa disponibilité mais aussi si l'on désire FeO ou Fe_2O_3 . L'emploi d'un oxyde réductible du même métal que celui qui constitue le collecteur est un élément favorable.

Le four est un four à arc plasma doté d'un creuset réfractaire en graphite pour recevoir la charge. On place une charge métallique, fonte et carbone, dans le fond du four que l'on fait fondre. On introduit dans le four la charge d'alimentation comprenant le mélange broyé du

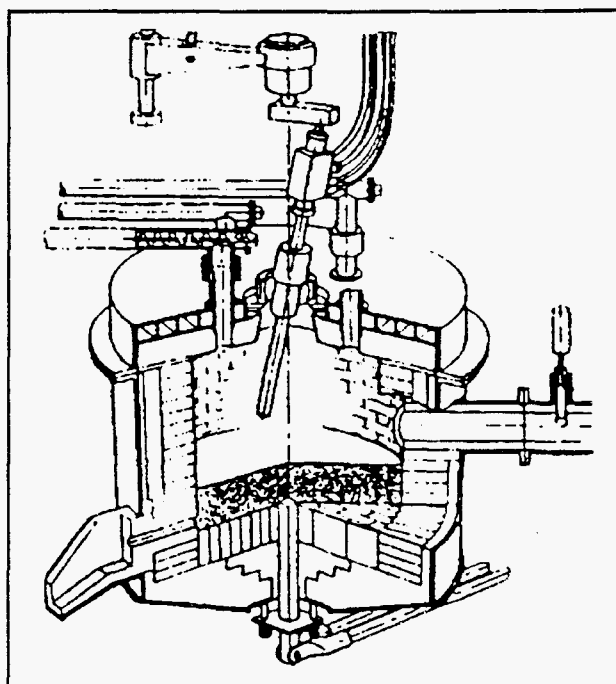


Figure 2 : Four à arc transféré à électrode précessive

catalyseur usé, un fondant (de la chaux ou de la magnésie) pour obtenir une viscosité de trois poises environ pour une température de 1400 à 1700 °C et un oxyde de fer avec du carbone. Cette charge est préalablement broyée sous forme de particules de 0,1 à 2 mm.

On forme ainsi une scorie fondue qui flotte au-dessus du métal collecteur.

Le carbone s'oxyde dans les conditions du four pour former des oxydes de carbone. Il en résulte un état écumeux de la scorie fondue. L'oxyde de fer est réduit en fer qui descend pour la plus grande partie à travers la scorie et collecte alors les métaux précieux en présence. On suppose que la production de petites particules de fer naissant sur les sites dispersés à travers la scorie favorise la migration des PGM. Ce procédé permet d'obtenir une grande surface d'échange du métal collecteur avec la scorie fondue, et un mouvement plus intense de la scorie provoqué par un phénomène de convection.

La charge est introduite dans le four à raison d'une tonne l'heure (figure 3). Le laitier, dont la température est comprise entre 1500 et 1650 °C, est coulé en continu.



Figure 3 : Catalyseurs monolithiques broyés

Lorsque la concentration en PGM dans le bouillon de fer atteint 10 à 15 %, l'alimentation de la charge est arrêtée, et on coule le métal. Cette opération a lieu environ tous les trois jours. Le trou de coulée est fermé, on rajoute du fer et un nouveau cycle recommence. L'alliage PGM-fer est conditionné sous forme de granulés dans un réacteur en graphite de conception UDDELHOLM. Le concentré est vendu à des affineurs, notamment en France au COMPTOIR-LYON-ALEMANT-LOUYOT.

La durée de vie des électrodes est de l'ordre de 150 h pour une intensité proche de 3000 A.

Le four fonctionne en continu et traite environ 350 t / mois.

Le site de l'Usine (figure 4), à une heure de voiture d'Atlanta (Géorgie), aurait été choisi en raison de sa situation [à "égale" distance des états fortement peuplés de la Nouvelle-Angleterre, de la Floride, de Détroit-Chicago, du Texas...], du coût raisonnable de l'électricité et de l'environnement technique. La superficie du terrain serait de 4 ha et les bâtiments occuperaient 3000 m² (figure 5).



Figure 4 : Situation géographique de l'usine MULTIMETCO

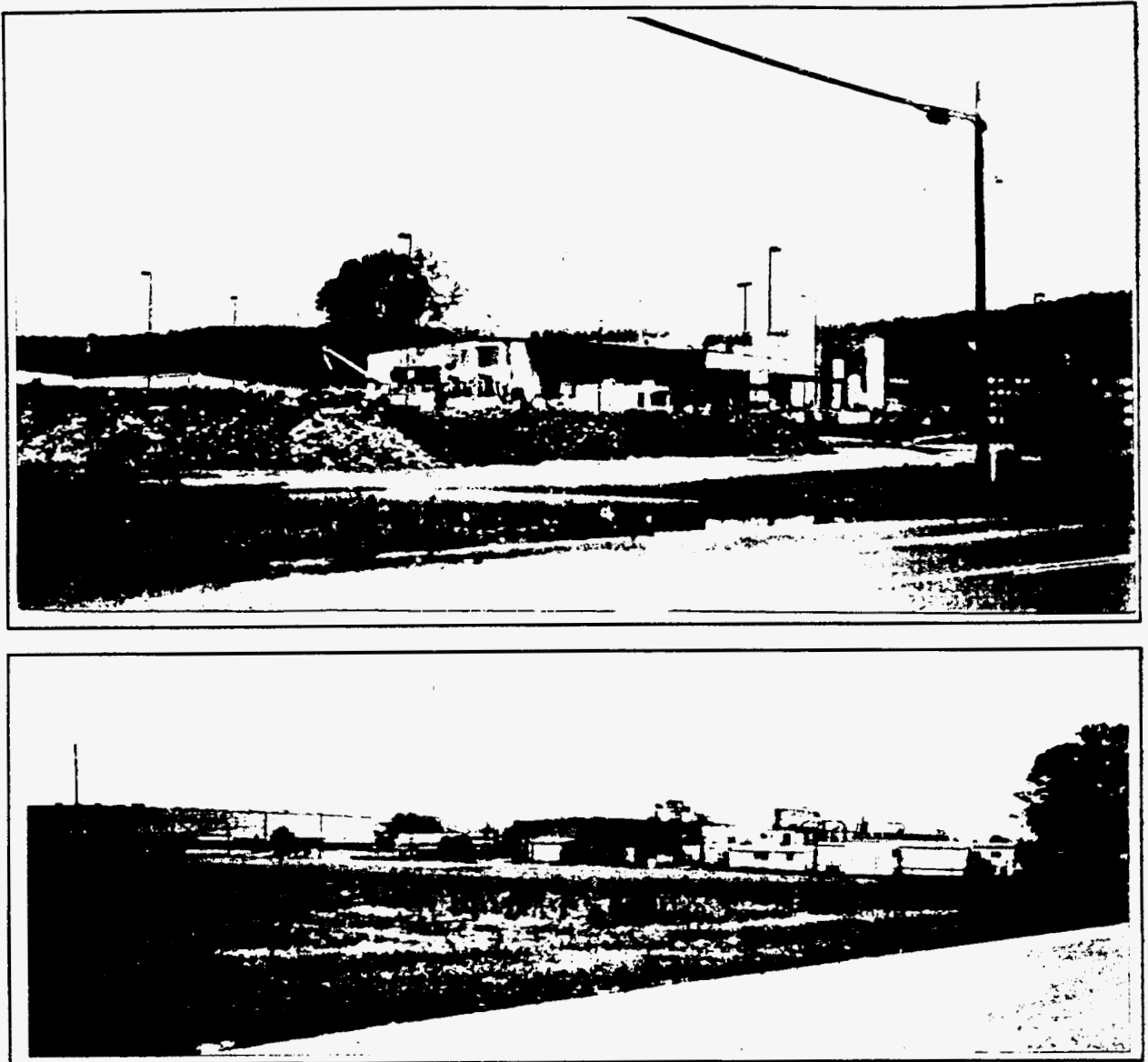


Figure 5 : Usine MULTIMETCO d'Anniston (Alabama)

Pour construire l'installation industrielle et la démarrer, TEXASGULF a "loué" les services de deux ingénieurs de TETRONICS — l'un pour la partie mécanique, l'autre pour l'installation électrique et l'instrumentation (l'un d'eux — Trevor MUSTOE — est maintenant Responsable des Essais de PEC (Plasma Energy Corp. à Raileigh). Ils ont assuré la coordination des fabrications des différents composants de l'ensemble.

Ce sont ces mêmes ingénieurs qui avaient au préalable conduit les essais chez TETRONICS. Cette "continuité", associée à l'activité et à l'énergie du Chef de projet — un australien du nom de James SAVILLE —, a largement contribué au succès de l'opération.

L'"instrumentation" de l'usine utilise du matériel TEXAS INSTRUMENT qui a été conservé. La conduite du four à plasma est largement automatisée et un seul homme le contrôle depuis la cabine (figures 6 et 7). On y trouve par exemple une chaîne d'acquisition de données FLUKE, connectée à un IBM-PC. L'ensemble "date quelque peu" si on le

compare aux logiciels de supervision actuels, mais apparemment cela fonctionne très bien : (lors de ma visite, l'homme chargé du contrôle s'est absenté pendant une vingtaine de minutes et ne manifestait aucune inquiétude à son retour).

Dans une telle usine — où l'on récupère des PGM dont la teneur dans la matière première est de l'ordre de 10^{-3} — la manipulation de la charge et des produits doit être conduite avec beaucoup de rigueur. Par exemple, l'atelier de conditionnement des catalyseurs usés est ventilé ; l'air capté est filtré en deux étapes : d'abord un filtre à décolmatage par injection d'air à contre-courant de marque VOKES, ensuite dans un filtre "absolu" muni de cartouches de marque TORIT. Les poussières sont mélangées à la charge du four.

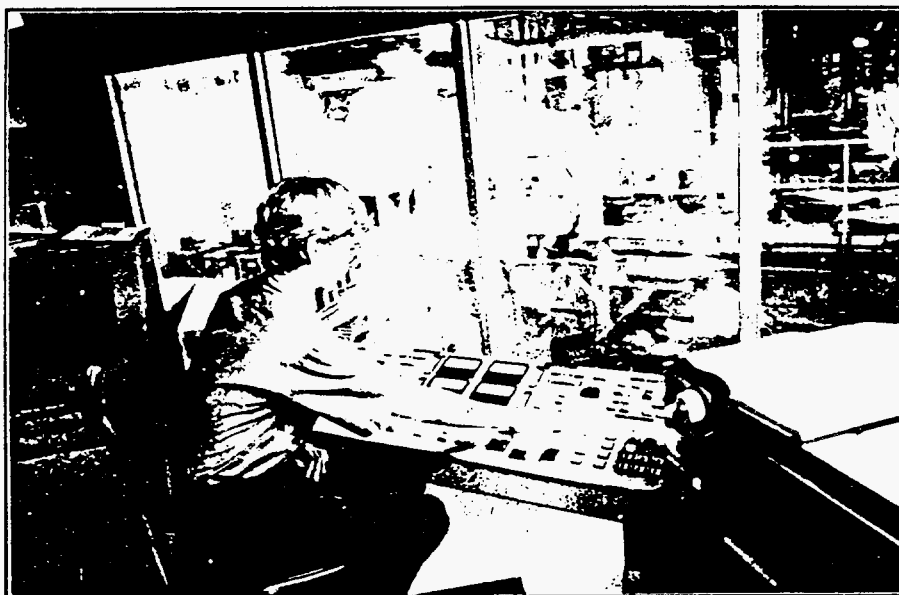


Figure 6 : Cabine de contrôle du four à plasma de MULTIMETCO

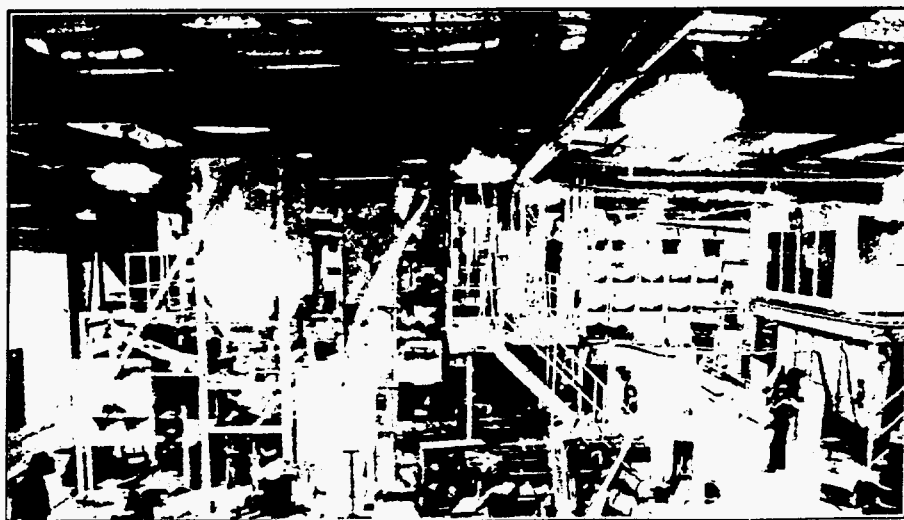


Figure 7 : Le four à plasma et ses auxiliaires

Le débit des gaz en sortie du four à plasma (Ar, N₂, un peu de CO et des poussières) est faible ; ils sont refroidis par dilution avec de l'air puis filtrés dans des filtres à manche — de marque FULLER à décolmatage par injection d'air pulsé à contre courant — suivis de deux lignes en parallèle de filtres à cartouche de marque CAMBRIDGE — HEPA 0,3 µm—.

Les différents fournisseurs furent :

- Systèmes de pesée STREETER AMET
- Tamisage..... CLEVELAND VIBRATOR COMPANY
- Broyage des catalyseurs monolithiques ... GRUENDLER
- Echantillonneurs GUSTAFSON, RETSCH,
QUANTACHROME
- Séparateurs magnétiques..... ERIEZ
- Sécheurs des catalyseurs "billes d'alumine" CARRIER VITRATING EQUIPMENT
- Stockage et distribution de la chaux KOPPERS
- Mélangeurs, transporteurs KELLY DUPLEX

et pour le système plasma, outre TETRONICS :

- Alimentation de la charge (avec des vannes
de type nucléaire) RAMSEY ENGINEERING
- Console de contrôle HARTEL CORP.
- Système eau de refroidissement HARTEL CORP.
- Alimentation en courant continu ROBICON
- Disjoncteurs GENERAL ELECTRIC

Le laitier est coulé en continu dans un canal en cuivre refroidi par circulation d'eau.

Les catalyseurs usés seraient payés "cash" au fournisseur. Précisons que l'usine possède un laboratoire remarquablement équipé avec au moins deux ICP (un PERKIN ELMER et un MSA JOBIN YVON). Le retour d'analyse est quasi instantané (juste le temps de dissoudre l'échantillon dans l'acide fluorhydrique).

Payer "cash" serait assez courant dans cette profession où les fluctuations des cours des PGM peuvent être très rapides. Les catalyseurs usés sont stockés dans des bennes de 2 m³ environ (figure 8). La capacité de stockage de l'usine en catalyseurs usés serait de 500 t.

Optimiser le conditionnement de ces catalyseurs a en fait demandé beaucoup d'efforts et de temps.

Par exemple, il est indispensable de connaître et de maîtriser le taux d'humidité de la charge, notamment des pellets d'alumine. Le taux d'humidité, qui est mesuré dans un petit four micro-onde, peut varier de 2 à 20 %, mais il est la plupart du temps compris entre 4 et

8 %. S'il dépasse 7 %, les pellets sont séchées dans un four à lit fluidisé dont l'air de fluidisation est chauffé à l'aide d'un brûleur à fuel. Il est en effet impératif de minimiser le taux d'oxygène dans le four à plasma mais aussi d'éviter toute condensation dans le filtre à manche en sortie de four. Les catalyseurs monolithiques posent plus de problèmes : il faut les broyer, trier les parties métalliques (par exemple issues du sciage de l'enveloppe métallique...) (figure 9).



Figure 8 : Bennes utilisées pour le stockage des catalyseurs usés avant traitement

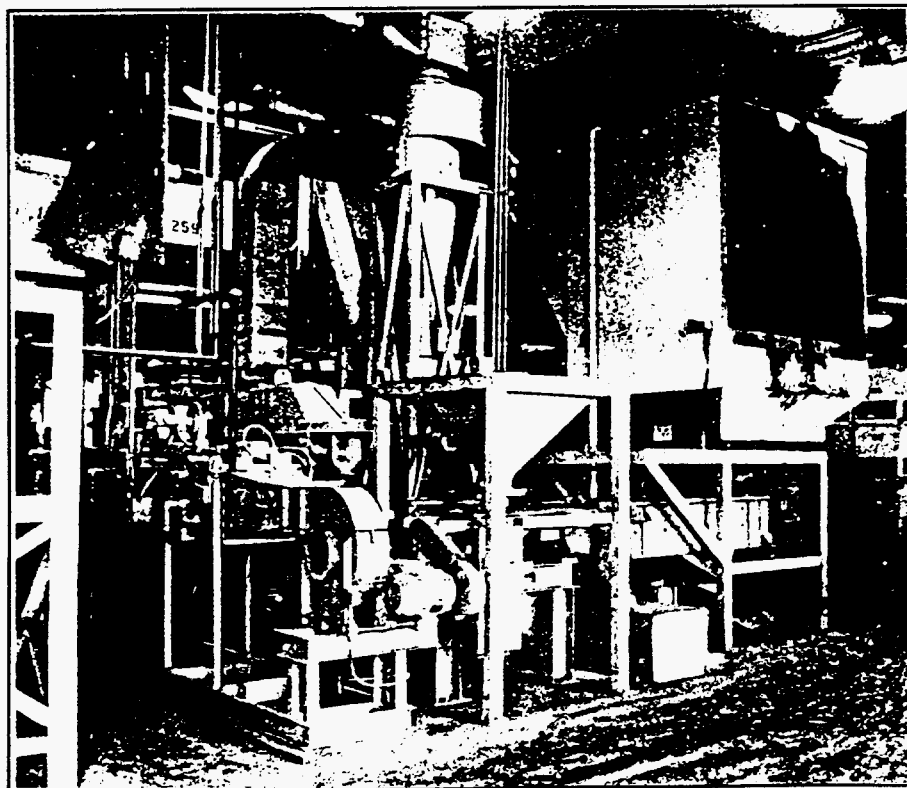


Figure 9 : Broyage des catalyseurs monolithiques (nid d'abeilles en cordiérite)

Une fois conditionnés, ils sont chargés dans une benne numérotée et ce numéro, associé à l'analyse du contenu, est entré dans le logiciel qui contrôle les flux des divers produits.

Cette benne est ensuite portée au-dessus d'un mélangeur (figure 7-2) où le catalyseur est mélangé à la chaux et à un peu de carbone. La charge une fois mélangée serait encore tamisée avant d'être introduite dans le distributeur RAMSEY et convoyée vers le four (figure 2).

Le four à plasma (environ 1,8 m de diamètre extérieur et autant de haut) dispose de deux cathodes : celle en fonctionnement et une autre à poste, dans un "panier grillagé", prête pour le remplacement qui ne prend que 6 à 7 minutes.

Le four, en trois parties, est entièrement dénudé et réfractaire et graphite sont conditionnés pour être traités dans le four à plasma.

Soulignons que ce four est muni en fait de trois anodes, et non d'une seule comme sur la figure 2, et il est impératif de maintenir des courants égaux dans chacune des trois anodes de la sole.

La disposition du four et de ses servitudes est typique du design TETRONICS : le four est disposé face à la cabine de contrôle (figure 7) ; sous cette cabine, on trouve le redresseur qui doit être le plus proche possible du four (3000 A), et à droite le système eau de refroidissement désionisée : une ligne pour chacune des deux torches (une pompe en réserve) et, à part, le refroidissement du four.

L'usine occupe 35 employés ; autour du four, la nuit par exemple, il y aurait seulement trois hommes pour l'alimenter, le contrôler, alimenter le mélangeur et évacuer le laitier ; un homme suffirait pour sa maintenance.

Ajoutons que la "gestion" des sous-produits doit être prise en compte :

- les enveloppes des pots d'échappement sont revendues à des ferrailleurs,
- le laitier issu du traitement de catalyseurs constitués de billes d'alumine est revendu à l'industrie sidérurgique pour être utilisé comme laitier de désulfuration ;
- le laitier, issu du traitement des catalyseurs monolithiques, est introduit comme composant de l'asphalte pour les chaussées.

En fait, TEXASGULF considérait que cette activité n'entrait pas dans son "métier" et, peut-être, n'était pas très à l'aise pour drainer les pots d'échappement usés vers son usine.

Or, une fois la technique éprouvée, et elle l'est depuis cinq ans environ, la collecte était le point crucial.

Il semble que les "petits" ferrailleurs surestiment le contenu en PGM d'un pot d'échappement, et à leur échelle, "spéculent" sur l'avenir et stockent. Les acheteurs de TEXASGULF doivent donc se montrer très persuasifs, tout en évoluant dans un environnement rude.

TEXASGULF a donc vendu cette usine il y a environ trois ans à un groupe de sociétés impliquées depuis longtemps dans cette activité, et plus précisément spécialisées dans les radiateurs d'automobiles d'où elles récupèrent le cuivre et l'étain : il s'agit de CHEMETCO (cuivre), de MIDCO (étain et plomb) et de CONCORDE, qui s'occupe de la commercialisation ; toutes les trois sont situées à Saint-Louis. Ce groupe détient deux autres sociétés en Espagne et une autre — METALLO — en Belgique.

Apparemment, depuis cette reprise par MULTIMETCO, la situation financière serait nettement meilleure et les bénéfices substantiels. L'évolution des cours est sans doute aussi un facteur important.

Il est difficile néanmoins de quantifier la part de "marché" détenue par MULTIMETCO. On peut évaluer la production de PGM de MULTIMETCO à environ 5 t / an. En fait, il semble que le four ne tourne pas au maximum de sa capacité, notamment au niveau du débit horaire de charge. Est-ce dû à des difficultés d'approvisionnement ?

V - PROCÉDE JOHNSON MATTHEY : EXTRACTION DANS UN FOUR MUNI DE TROIS TORCHES A PLASMA

Afin d'obtenir un chauffage plus uniforme à partir d'un "plus grand volume de plasma", JOHNSON MATTHEY a choisi une technologie proposée par PLASMA SYSTEM en Angleterre : ce four comprend trois torches qui seraient alimentées par un seul générateur de courant continu.

La température du bain est ramenée de 1750 °C à moins de 1600 °C en ajoutant 10 % de CaO.

JOHNSON MATTHEY a expérimenté deux types de bouillon : fer et cuivre.

Le four à plasma utilisé est présenté sur la figure 10.

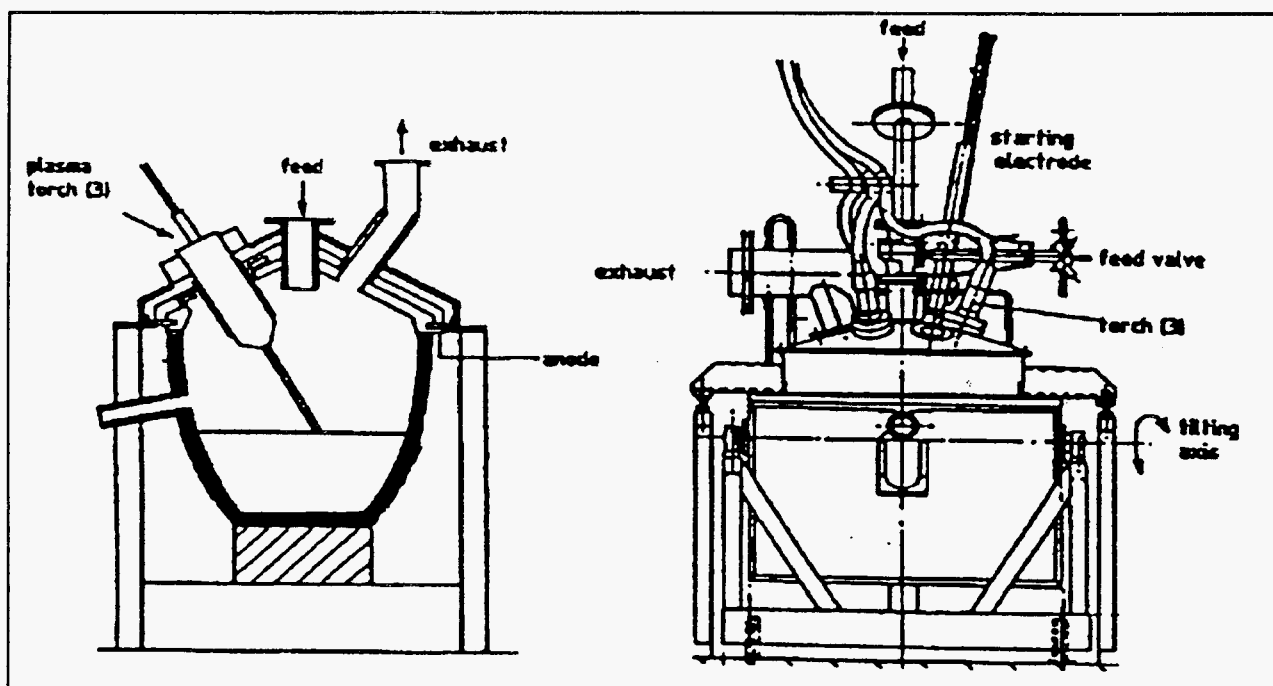


Figure 10 : Procédé à plasma utilisé par JOHNSON MATTHEY

Il comporte trois torches montées à 120° sur la voûte en graphite d'un four conique. Elles sont disposées de telle sorte que les trois jets coalescent à la surface du bain. Le four travaille en atmosphère d'argon.

Les torches fonctionnent en arc transféré : le bain sert d'anode et le creuset en carbure de silicium et (ou) en graphite, assure la liaison électrique entre le bain et le pôle + du générateur de courant. Le four a été reconfiguré avec un creuset fait d'oxyde de chrome et d'alumine qui résistent bien au laitier ; dans ce cas, un bloc de graphite à la base du creuset assure la liaison

électrique. Les torches sont isolées, d'une part les unes des autres, et d'autre part, de la voûte, par des manchons de nitrure de silicium. Les catalyseurs broyés sont introduits par gravité dans l'axe du four. La puissance électrique du four est de l'ordre de 100 kW.

Avec des échantillons contenant initialement 1100 ppm de Pt et 200 ppm de Pd, JOHNSON MATTHEY aurait atteint des taux de récupération de 98,7 % pour le platine et 97,2 % pour le palladium. Au cours de cet essai, 70 kg de catalyseurs ont été retraités à raison de 450 g/mn. La consommation énergétique fut de 3,2 kWh/kg de charge.

A notre connaissance, ces essais n'auraient été suivis d'aucune installation industrielle.

Signalons aussi que plusieurs sociétés, SANDVICK (Suède), KEMIRA (Finlande), WR GRACE (USA), s'efforcent de remplacer le substrat céramique par des substrats métalliques plus faciles à mettre en oeuvre (soudage), possédant une grande surface active et de meilleures qualités de transferts thermiques. Ils demeurent cependant beaucoup plus coûteux : certaines Porsche en seraient équipées. Les techniques ci-dessus ne seraient sans doute plus utilisables car le taux de dissolution dans la charge métallique serait bien trop faible.

Références

CARBORUNDUM ELECTRO MINERALS Co.

- P. CICHY, (1984), "Precious metals recovery by the electrothermal method from catalysis with a ceramic base", UIE, 10th Congress, June 18-22, Stockholm

- P. CICHY, (1972), "Fused alumina production", Electric Furnace Proceedings, 162

Brevets :

US Patent 4 337 085 - inventeur P. CICHY - assigné à Kennecott Corp. (30 sept 1980)

E. Patent 0 048 823 - inventeur P. CICHY - assigné à Kennecott Corp. (30 sept 1980)

TEXASGULF / MULTIMETCO

- ANON, (1985), "Autocatalysts : a "primary source" of platinum", Metals Bulletin Monthly, April, 39

Brevet :

US Patent 4 295 881 - inventeur J. SAVILLE - assigné à Texasgulf Inc. (10 juin 1980)

JOHNSON MATTHEY

- A. GIBBSON et al., (1987), "The plasma process for the recovery of the platinum metals from autocatalysts", 8th ISPC, Tokyo, paper DII, 03

Brevets :

UK Patent 2 067 599 - inventeur J.G. DAY - assigné à Johnson Matthey (31 déc 1979)

Brevet belge 886 894 - inventeur J.G. DAY - assigné à Johnson Matthey (31 déc 1979)

E Patent 0 096 493 - inventeur J.G. DAY - assigné à Johnson Matthey (31 déc 1979)

US Patent 4 428 768 - inventeur J.G. DAY - assigné à Johnson Matthey (31 déc 1979)

AUTRE

- A. TAJMOUATI et al., (1990), Colloque de Physique, C5-139, n° 18 - t 51

Adresses

MULTIMETCO Inc.

Manager : Joe WESTERHAUSEN

1610 Franck Akers Road

ANNISTON

ALABAMA, 36201

USA

Tél : 19 1 205 831 83 00

Fax: 19 1 205 835 17 78

TETRONICS R & D
Director : John WILLIAMS
5 b Lechlade Road
FARINGDON
OXON SN7 9AJ
UK

Tél : 19 44 367 24 02 24
Fax: 19 44 367 24 14 45

Chapitre 3

Récupération de l'aluminium à partir de crasses d'aluminium

Récupération de l'aluminium à partir de crasses d'aluminium

Sommaire

	Page
La situation	3
I - Retraitement des crasses d'aluminium en plasma thermique	4
I-1- Le procédé conventionnel de traitement des crasses	4
I-2- Le procédé plasma de traitement des crasses	5
I-2-1- Le pilote ALCAN à Arvida	5
I-2-2- Les usines d'ALCAN et de PPC pour le retraitement plasma des crasses d'aluminium	10
I-2-2-1- L'usine ALCAN	11
I-2-2-2- L'usine de PLASMA PROCESSING CORP (PPC)	14
I-3- Autres procédés plasmas de traitement des crasses d'aluminium	20
II - Traitement des SPL	21
Références et adresses	22

Liste des tableaux

- Tableau 1 : Bilan matière procédé plasma
Tableau 2 : Résultats obtenus sur le pilote ALCAN d'Arvida

Liste des figures

- Figure 1 : Schéma du procédé conventionnel avec four rotatif et utilisation de sel
Figure 2 : Schéma du procédé plasma
Figure 3 : Bilan matière pour le procédé plasma fonctionnant à l'azote
Figure 4 : Bilan matière pour le procédé plasma fonctionnant à l'air
Figure 5 : Bilan énergie pour le procédé plasma fonctionnant à l'azote
Figure 6 : Bilan énergie pour le procédé plasma fonctionnant à l'air
Figure 7 : Usine plasma "Guillaume Tremblay" d'ALCAN
Figure 8 : Situation des usines plasmas de retraitement des crasses d'aluminium
Figure 9 : Les fours rotatifs de l'usine ALCAN
Figure 10 : Un four rotatif en construction à l'usine ALCAN
Figure 11 : Usine plasma PPC
Figure 12 : Usine de RAVENSWOOD ALUMINIUM
Figure 13 : Four rotatif de l'usine PPC et coulée de l'aluminium
Figure 14 : Positions du four rotatif pendant la phase d'extraction des NMP
Figure 15 : Procédé SCANARC pour la décomposition des SPL

LA SITUATION

La production annuelle mondiale d'aluminium primaire dans le monde est de l'ordre de 19 Mt en 1990. Les huit majors représentent 40 % ; la part du Groupe PECHINEY est 0,9 Mt par an. Mais compte tenu de sa stratégie de développement international qui consiste à :

- se rapprocher des sources d'énergie électrique là où elles sont abondantes et bon marché,
- se situer à proximité immédiate des lieux géographiques où se trouvent la bauxite et où est produit l'alumine,
- être présent sur les grandes zones de consommation d'aluminium dans le monde,
- la capacité de production d'aluminium primaire de PECHINEY est largement disséminée au Cameroun, (87 kt/an), en Grèce (150 kt/an), au Pays-Bas (180 kt/an), en Australie (240 kt/an) et au Québec: En fait, l'usine de Bécancour, située à \approx 100 km au nord de Montréal (cf figure 1), qui a une capacité de 360 kt/an est détenue à 25 % par PECHINEY et exploite une technologie PECHINEY.

Cependant, sur une capacité totale de production d'environ 0,9 Mt/an, les usines du Groupe PECHINEY implantées en France offrent une capacité de 456 kt/an. Elles sont regroupées sur deux sites : les Alpes (Saint Jean de Maurienne, Veuthon, Rioupéroux) et les Pyrénées (Auzat, Sabart, Mercus Lannemezan). Mais l'usine de Dunkerque, qui vient d'être mise en service, construite en partenariat avec EDF, devrait produire rapidement 215 kt/an, alors que la production effective fut en France de 350 kt en 1990.

Mais outre l'aluminium de première fusion, fourni par électrolyse d'un mélange en fusion d'alumine et de cryolithe, le marché dispose d'une précieuse ressource complémentaire qui est fournie par la voie du recyclage. La principale filière est l'affinage qui consiste à refondre des déchets d'aluminium. 300 kt d'aluminium sont recyclées chaque année en France. Citons AFFIMET (Péchiney), SFRM(Alusuisse), VANHOVE, ALDEVIIENNE, LABARBE, LENNE...

Plus de 70 % du gisement de déchets d'aluminium sont recyclés (290 kt en 1980). Le secteur qui retient plus particulièrement l'attention est celui de l'emballage, en particulier de la boîte-boisson dont le marché se développe rapidement. La société PECHINEY RHENALU, a construit à Noguères, dans les Pyrénées-Atlantique, une fonderie de recyclage des déchets de boîte-boisson.

Cependant, au cours des différentes phases de la production d'aluminium, différents types de déchets sont générés. Dans ce qui suit, nous nous intéressons pour l'essentiel aux crasses d'aluminium, et pour une moindre part, aux déchets des cuves d'électrolyse (SPL = spent pot line).

I - RETRAITEMENT DES CRASSES D'ALUMINIUM EN PLASMA THERMIQUE

Les crasses d'aluminium forment un mélange gris, spongieux, qui se forme à la surface de l'aluminium liquide. On distingue les crasses blanches qui se forment au-dessus des cuves d'aluminium primaire de crasses noires que l'on trouve au-dessus des fours de refusion de déchets d'aluminium.

Les crasses blanches qui représentent 1 à 2 % de l'aluminium produit contiennent pour l'essentiel de l'aluminium métal (jusqu'à 80 %) et de l'alumine. Les crasses noires, qui peuvent représenter jusqu'à 4, voire 5 % de l'aluminium produit contiennent, outre l'aluminium et l'alumine, des quantités importantes de nitrure d'aluminium et de sels divers. L'aluminium métal se trouve sous forme de très fines gouttelettes encapsulées dans l'alumine et autres impuretés.

Il importe au moins pour des raisons économiques d'en récupérer l'aluminium métal (de 50 à 80 %). Par ailleurs ces crasses contiennent des toxiques sels et autres... et on ne peut que les stocker en décharges de type "classe I" de plus en plus rares et chères. Qui plus est, ces crasses contiennent du nitrure d'aluminium qui réagit avec l'eau et libère des nuages d'ammoniac... que l'on ne peut pas ne pas sentir.

Le principe de retraitement de ces crasses consiste à fondre l'aluminium métal et à séparer sous l'effet d'une force centrifuge la phase métal liquide de la phase alumine solide. Aluminium et alumine ont des densités voisines. En aucun cas, il ne s'agit de réduire l'alumine, bien au contraire...

I - 1 - Le procédé conventionnel de traitement des crasses

Il est représenté sur la figure 1. Il s'agit d'un four tournant que l'on charge d'un mélange constitué d'environ 50 % de crasses et de 50 % de fondants (de sels NaCl, KCl, fluorures...).

Le four tournant est chauffé à l'aide d'un brûleur à fioul. Les sels fondus couvrent l'aluminium liquide et le protège de l'atmosphère réactive du four (CO₂, O₂, H₂O...). Ils facilitent aussi l'agglomération de gouttelettes de métal liquide en les extrayant de leur gangue d'oxyde.

Utiliser de telles quantités de sel pose plusieurs et difficiles problèmes :

- Les gaz qui s'échappent du four contiennent des vapeurs corrosives (chlorures, fluorures...). Il faut les capter et les traiter.

- Le résidu extrait du four (NMP = non metallic products) contient une proportion importante de sels. Il ne peut être mis en décharge en l'état et la séparation et le recyclage des sels sont onéreux.

- L'achat du sel grève le bilan économique.
- La fusion et le chauffage vers 1000 °C du sel consomme une quantité non négligeable d'énergie.

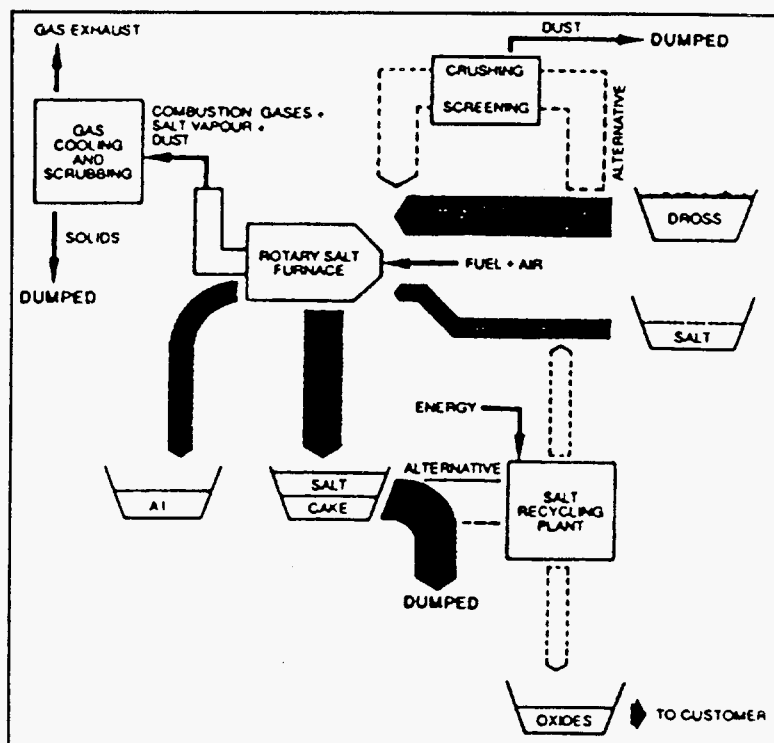


Figure 1 : Schéma du procédé avec four rotatif et utilisation de sel

1 - 2 - Le procédé plasma de traitement des crasses

Les essais auraient été effectués par Plasma Energy Corp. (PEC) à Raleigh en Caroline du Nord (USA), vers 1985. Le projet aurait été transféré au Laboratoire LTEE d'HYDRO-QUEBEC à Shawinigan, qui a effectué les essais avec du matériel PEC. ALCAN (deuxième producteur mondial d'aluminium primaire — 1,7 Mt/an — derrière ALCOA 0,2 Mt/an), intéressé, aurait financé (?) la poursuite du développement et pris de vitesse HYDRO-QUEBEC et PEC, en déposant un brevet en Décembre 1987.

Il semble que la validité des brevets ALCAN reposent sur l'utilisation de l'azote comme gaz plasma. Cependant, PEC aurait, de son côté, déposé des brevets aux USA et au Canada, dont la validité reposerait sur l'utilisation d'air comme gaz plasma.

1 - 2 - 1 - Le pilote ALCAN du Centre de Recherche et Développement ALCAN à Arvida (ARDC)

Il est schématisé sur la figure 2 : il s'agit d'un four tournant chauffé à l'aide d'une torche à plasma PEC fonctionnant en mode non transféré. Les gaz issus du four sont épurés dans un filtre à manche avant d'être rejetés dans une cheminée.

La torche PEC, de 1 MW, pouvant fonctionner à l'azote ou à l'air, consomme de 90 à 180 Nm³/h de gaz.

Indiquons ici quelques avantages du procédé plasma sur le procédé conventionnel.

- La température du jet de plasma est plus élevée que celle d'un brûleur et le transfert thermique est plus efficace.

- Le débit de gaz qui traverse le four est environ 20 fois plus faible avec le procédé plasma ; et le dispositif de traitement des fumées peut être réduit dans les mêmes proportions.

- Si on utilise un plasma d'azote, il n'y a pas d'oxydation de l'aluminium métal, il n'y a ni SO_x, ni NO_x.

- Il n'y a pas de combustible introduit : il ne risque donc pas y avoir de reprise d'hydrogène dans le bain d'aluminium.

- Et, surtout il n'utilise pas de fondant — pas de sel — il n'introduit donc pas de nuisances pour l'environnement.

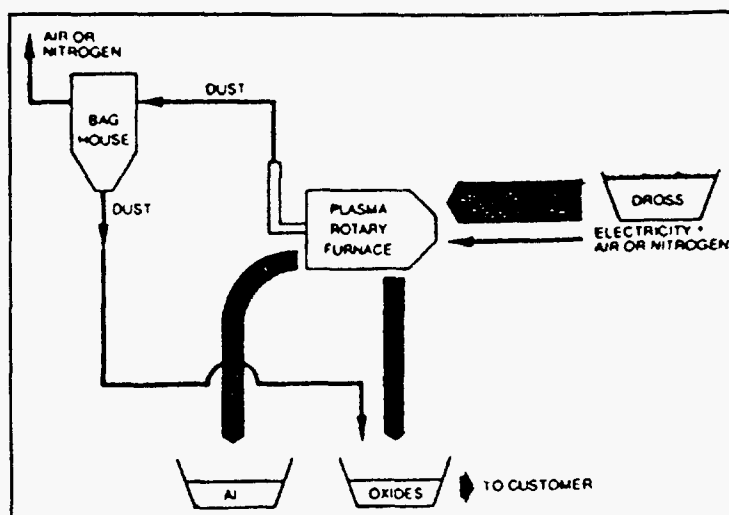


Figure 2 : Schéma du procédé plasma

Le four tournant qu'avait une capacité de 3 t, était muni d'une porte pour le chargement des crasses et le déchargement du NMP, de 1 m de diamètre.

Ce four expérimental devait disposer d'un dispositif de traitement des fumées pour neutraliser chlorures et fluorures par addition de chaux avant le filtre à manche, ce qui a dû permettre de traiter des crasses noires.

Le métal est coulé, quand la température de la charge atteint 700 à 800 °C, au travers d'un trou ménagé dans la paroi du four. Les NMP sont retirés du four, par la porte disposée à l'opposé de la torche à plasma, après avoir basculé le four.

Les NMP sont refroidis sous une hotte, éventuellement sous atmosphère d'argon, puis dans un cylindre tournant refroidi à l'eau et enfin à l'air. Les NMP contiennent encore quelques pourcents d'aluminium métal susceptible de s'enflammer à l'air.

Le four est disposé sous une hotte, ce qui permet de collecter les fumées abondantes produits durant l'extraction des NMP.

Au cours de cette période d'essai, 400 t de crasses contenant de 10 à 80 %, en provenance des différents fours ALCAN des USA, du Canada et d'Europe, furent retraitées.

L'efficacité du procédé est défini comme le rapport de l'aluminium récupéré sur la quantité d'aluminium métal présent dans les crasses, qu'il est en général impossible de connaître avec précision. La procédure est la suivante : on pèse avec soin tout ce qui rentre (les crasses) et tout ce qui sort (le métal et les NMP). Le poids en sortie est plus élevé qu'en entrée car une partie de l'aluminium a réagi avec l'azote et/ou l'air pour former du nitrure d'aluminium et de l'alumine. Le nitrure d'aluminium est dosé dans les crasses et dans les NMP. Ce qui donne la quantité de nitrure d'aluminium formée. La quantité d'alumine formée s'obtient par différence entre l'augmentation de poids (entre entrée et sortie) et la quantité de AlN formée.

La figure 3 présente un bilan matière typique lors du traitement avec plasma d'azote de crasses ne contenant pas de magnésium. La charge totale — soit 2178 kg — contenait 1457 kg d'aluminium métal (Al_{in}), 156 kg de AlN et 565 kg d'oxydes (essentiellement de l'alumine). On a extrait 2194 kg du four se répartissant en 1408 kg d'aluminium métal (Al_{cast}) et 786 kg de NMP contenant 594 kg d'oxydes, 163 kg de AlN et 29 kg d'aluminium métal non séparés.

Dans ces conditions, le taux de récupération était $Al_{cast} / (\text{charge initiale}) = 1408 / 2178 = 64,6 \%$.

L'efficacité du procédé défini comme $Al_{cast} / Al_{in} = 1408 / 1457 = 96,6 \%$.

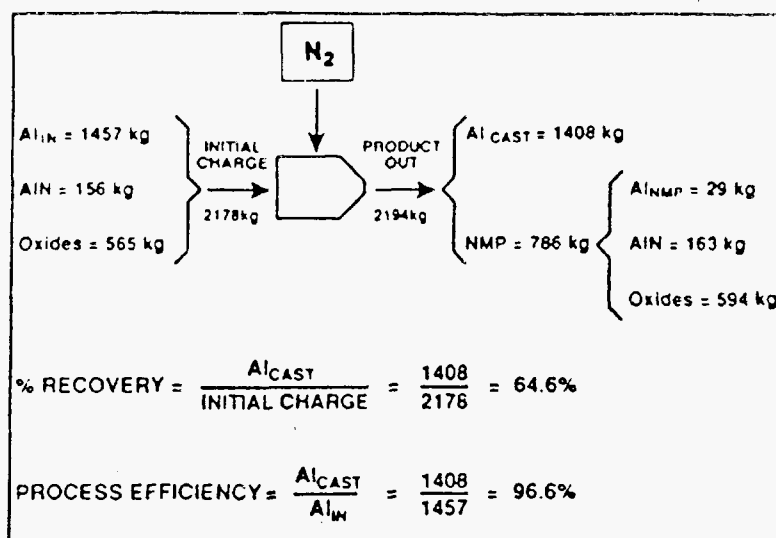


Figure 3 : Bilan matière pour le procédé plasma fonctionnant à l'azote

La figure 4 présente un bilan matière similaire obtenu sur une même charge mais avec un plasma d'air. Evidemment, la formation d'alumine est plus importante (3,1 % au lieu de 1,0 %). Mais le taux de récupération atteint tout de même 63,8 % et l'efficacité du procédé 94,5 %.

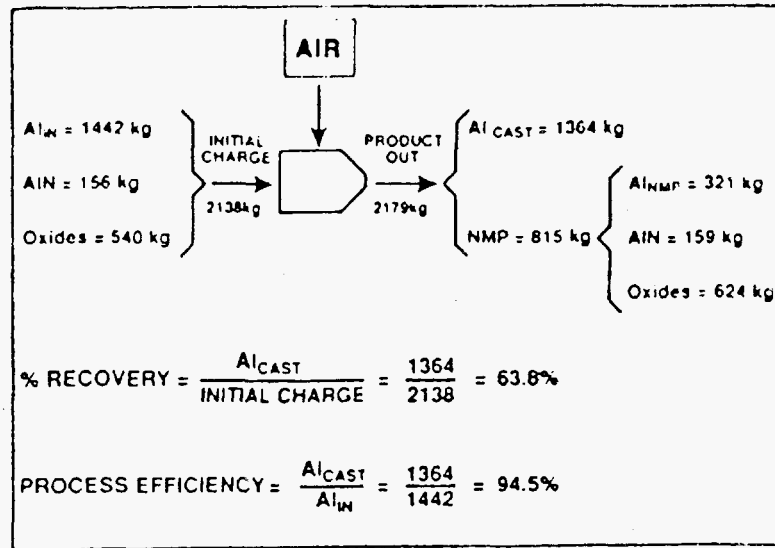


Figure 4 : Bilan matière pour le procédé plasma fonctionnant à l'air

Les bilans matière de ces deux essais sont résumés dans le tableau 1.

	AIR PLASMA (kg)	NITROGEN PLASMA (kg)
Al _{IN}	1442 (100%)	1457 (100%)
Al _{CAST}	1364 (94.5%)	1408 (96.6%)
Al _{NMP}	32 (2.2%)	29 (1.9%)
Al _{Al₂O₃ formed}	45 (3.1%)	15 (1.0%)
Al _{AIN formed}	1 (0.2%)	5 (0.3%)

Tableau 1 : Bilan matière procédé plasma

Le tableau 2 présente les résultats obtenus avec différentes charges. L'efficacité du procédé varie de 80 à 95 %. Elle est d'autant plus élevée que les crasses sont "riches" en aluminium métal : en effet, la probabilité pour que deux gouttelettes d'aluminium coalescent est plus grande et il est plus facile de drainer l'aluminium à travers la couche de NMP. L'efficacité du procédé est légèrement moins élevée avec l'air qu'avec l'azote puisqu'il y a formation d'alumine. Toutefois, l'intérêt d'utiliser de l'azote comme gaz plasma est limité par son coût. On vérifie aussi qu'à la température du four, la formation de nitrure d'aluminium, que ce soit sous plasma d'azote ou d'air, reste toujours très faible. On peut par ailleurs évaluer théoriquement la quantité d'alumine fournie sous plasma d'air : on peut supposer que l'aluminium ne réagit pas tant qu'il est à l'état solide, il ne peut donc réagir qu'entre le moment où il a atteint la température de fusion (≈ 660 °C) et le moment de la coulée, 30 à 40 minutes plus tard. A 1 MW, le débit d'air est de l'ordre de 3 Nm³/mn, soit 0,6 Nm³/mn d'oxygène soit 26,8 moles d'O₂ par minute.

La masse maximum d'Al oxydé est donc de $26,8 \times 4 / 3 \times 0,027$ kg/mn, soit 0,96 kg/mn d'Al, soit 30 à 40 kg si la durée de l'opération est de 30 à 40 mn.

TYPE OF DROSS	QUANTITY (tonnes)	PLASMA GAS	Al RECOVERY (%)	PROCESS EFFICIENCY (%)
SMELTER Mg FREE	50	AIR	64 ± 5	92 ± 3
	30	N ₂	65 ± 4	93 ± 3
SMELTER LOW Mg	110	AIR	45 ± 4	85 ± 3
REMELT LOW Mg	40	AIR	57 ± 3	84 ± 5
REMELT HIGH Mg	10	AIR	41 ± 4	80 ± 5
	10	N ₂	40 ± 4	81 ± 5
RECYCLING FOUNDRY	20	AIR	30 ± 3	83 ± 6
OTHERS MIXED ALLOYS	136	AIR OR N ₂	9 to 66	78 to 91
TOTAL	406			

Tableau 2 : Résultats obtenus sur le pilote d'Arvida

Les pertes en aluminium métal au cours du traitement plasma se résument à :

- 2,9 à 3,5 % par oxydation dans le four
- 0 à 1 % par nitruration
- 2 à 5 % sous forme de métal dans les NMP.

Ces essais ont montré qu'il était nécessaire de ne pas surchauffer le four. Au-delà d'une certaine température se produisent des réactions très exothermiques qui peuvent très rapidement porter la charge et le four à plus de 1200 °C, avec pour conséquences non seulement une chute d'efficacité du procédé mais aussi de graves difficultés pour contrôler le four.

Les figures 5 et 6 présentent respectivement les bilans d'énergie selon que l'on utilise un plasma d'azote ou un plasma d'air. Ces bilans d'énergie correspondant aux essais dont les bilans matières sont présentés sur les figures 3 et 4.

On ramène la consommation d'énergie à une tonne de crasses et on admet que 316 kWh/t sont nécessaires pour porter cette tonne de crasses à la température de coulée (?).

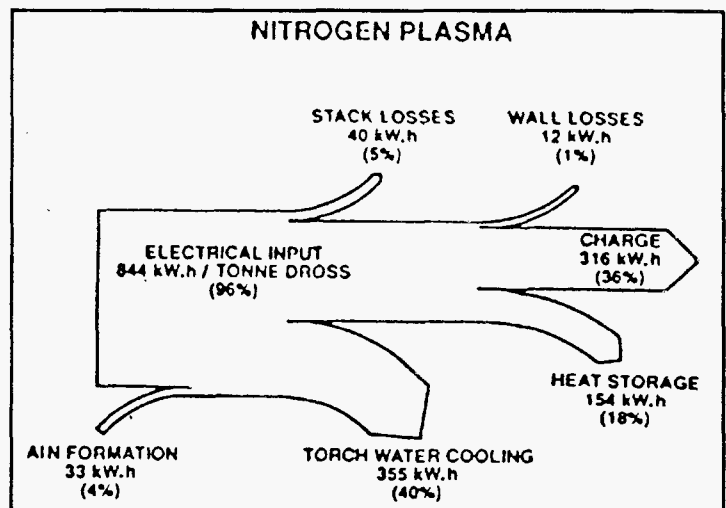


Figure 5 : Bilan énergie pour le procédé plasma fonctionnant à l'azote

Avec un plasma d'azote, la quantité d'électricité nécessaire est de 844 kWh dont 355 sont perdus dans les circuits de refroidissement de la torche.

Remarquons immédiatement qu'en plasma d'air, l'oxydation de l'aluminium génère 179 kWh.

Par ailleurs, le rendement thermique de la torche est beaucoup plus élevé quand elle fonctionne avec de l'air (67 %) qu'avec de l'azote (58 %), les pertes passent

de 157 kWh à 355 kWh : en effet, l'oxygène se dissocie à plus faible température (≈ 3000 K) que l'azote (≈ 6000 K) et la conductivité thermique du plasma d'air est plus élevée que celle du plasma d'azote, dont la température doit être plus élevée si l'on veut apporter la même puissance.

Les pertes à la cheminée (4 à 5 %), à travers la paroi (≈ 1 %) sont très faibles ; le réfractaire du four emmagasine 23 % de l'énergie dépensée.

En conclusion, utiliser de l'air comme gaz plasma, au détriment de 1 ou 2 points sur l'efficacité du procédé, permet de réduire la consommation énergétique spécifique de 844 à 475 kWh/t de crasses retraitées. C'est un gain considérable.

1 - 2 - 2 - Les usines d'ALCAN et de PPC pour le retraitement plasma des crasses d'aluminium

Les essais précédemment décrits ont montré qu'utiliser de l'azote comme gaz plasma était non économique mais que par contre, utiliser de l'air le rendait particulièrement compétitif.

Or, le brevet ALCAN repose sur l'utilisation de l'azote alors que celui de PEC est fondé sur l'utilisation de l'air comme gaz plasma.

ALCAN, qui souhaitait exploiter le procédé PEC, dont le but est de vendre des installations plasma, ont donc conclu un accord : ALCAN a l'exclusivité du procédé pour son utilisation en interne où que ce soit (Canada, USA, Europe...) et en externe en Europe. En "échange" de pouvoir utiliser l'air comme gaz plasma, ALCAN se doit d'utiliser des torches PEC et d'imposer l'utilisation de torches PEC dans tous les usines licenciées par ALCAN. PEC peut proposer et exploiter le procédé ailleurs qu'en Europe. Toutefois, si ALCAN utilise en production d'autres torches que les torches PEC ou propose avec la licence d'autres torches, l'accord serait rompu.

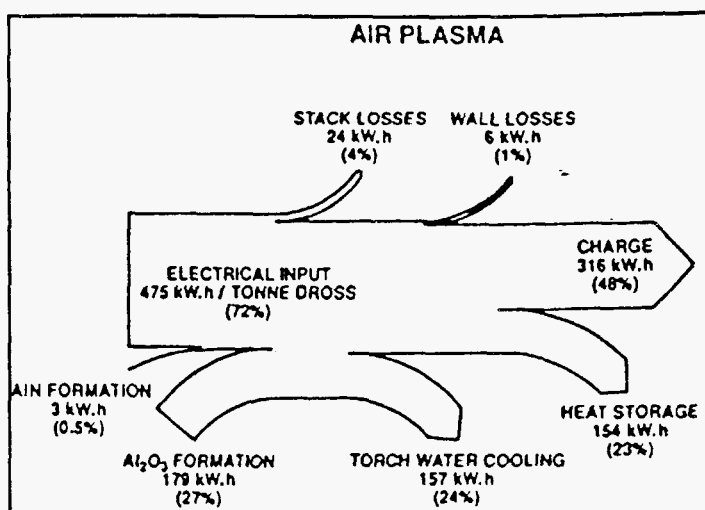


Figure 6 : Bilan énergie pour le procédé plasma fonctionnant à l'air

I - 2 - 2 - 1 - L'usine ALCAN

ALCAN a construit une unité (figure 7) — l'usine Guillaume Tremblay — sur le site ALCAN de Jonquière (figure 8), qui aurait coûté 13 millions de dollars canadiens.

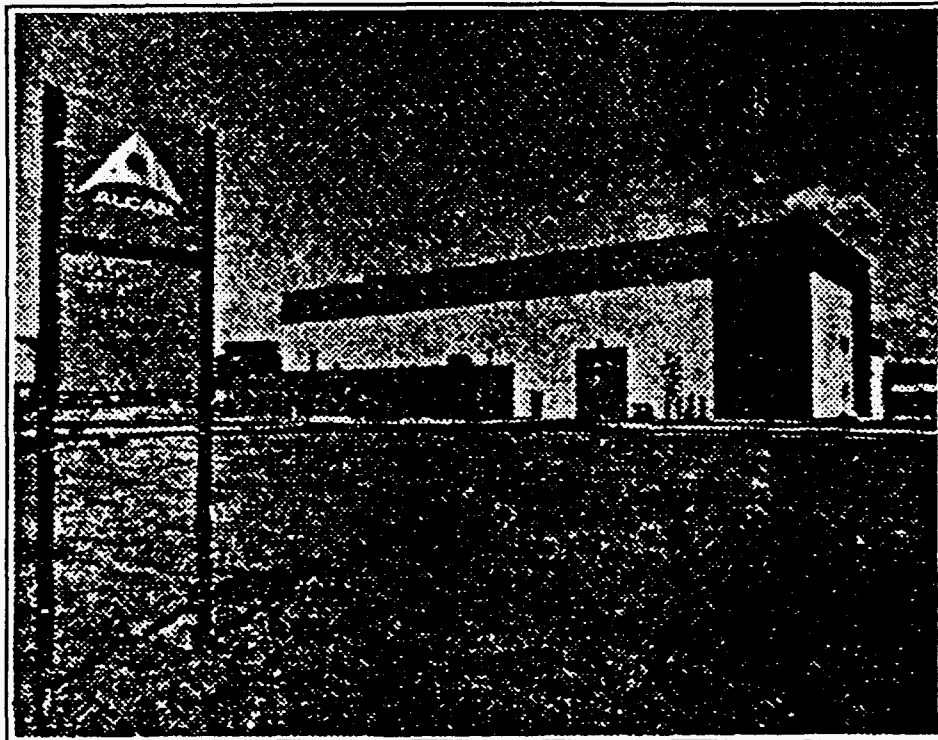


Figure 7 : Usine plasma "Guillaume Tremblay" d'ALCAN

Elle comprend deux fours de 9 t chacun (cf figure 9), chauffés chacun par une torche de 1,5 MW. La durée d'un cycle étant de l'ordre de 2 à 3 heures, alors que la durée de la phase de fonctionnement de la torche à plasma n'est que d'une heure environ, il suffit d'une seule alimentation en courant continu, ce qui représente une économie non négligeable.

Sur la figure 10, on peut observer un des fours en construction, vu côté enfournement, avec la hotte placée autour de la porte pour capter les fumées, notamment au moment de l'extraction des NMP. Une fois terminé, le plancher de l'atelier côté enfournement des crasses/extraction des NMP se trouve au niveau de la porte (figure 9).

Cette usine qui est opérationnelle depuis environ 1 an devrait traiter chaque année 15000 t de crasses, ce qui représenterait la totalité des crasses produites par les usines ALCAN au Canada.

La composition des NMP, qui sont refroidis dans un tambour rotatif refroidi à l'eau, puis ensachés est : Al_2O_3 : 62 % ; MgO : 8,5 % ; AlN : 16 % ; $Al_{\text{métal}}$: 3 % ; NaF : 2,6 % ; NaCl : 1,6 %

Remarquons que la teneur en AlN est élevée : il paraît peu concevable de mettre ces NMP en décharge en l'état sans risque d'odeur d'ammoniac.

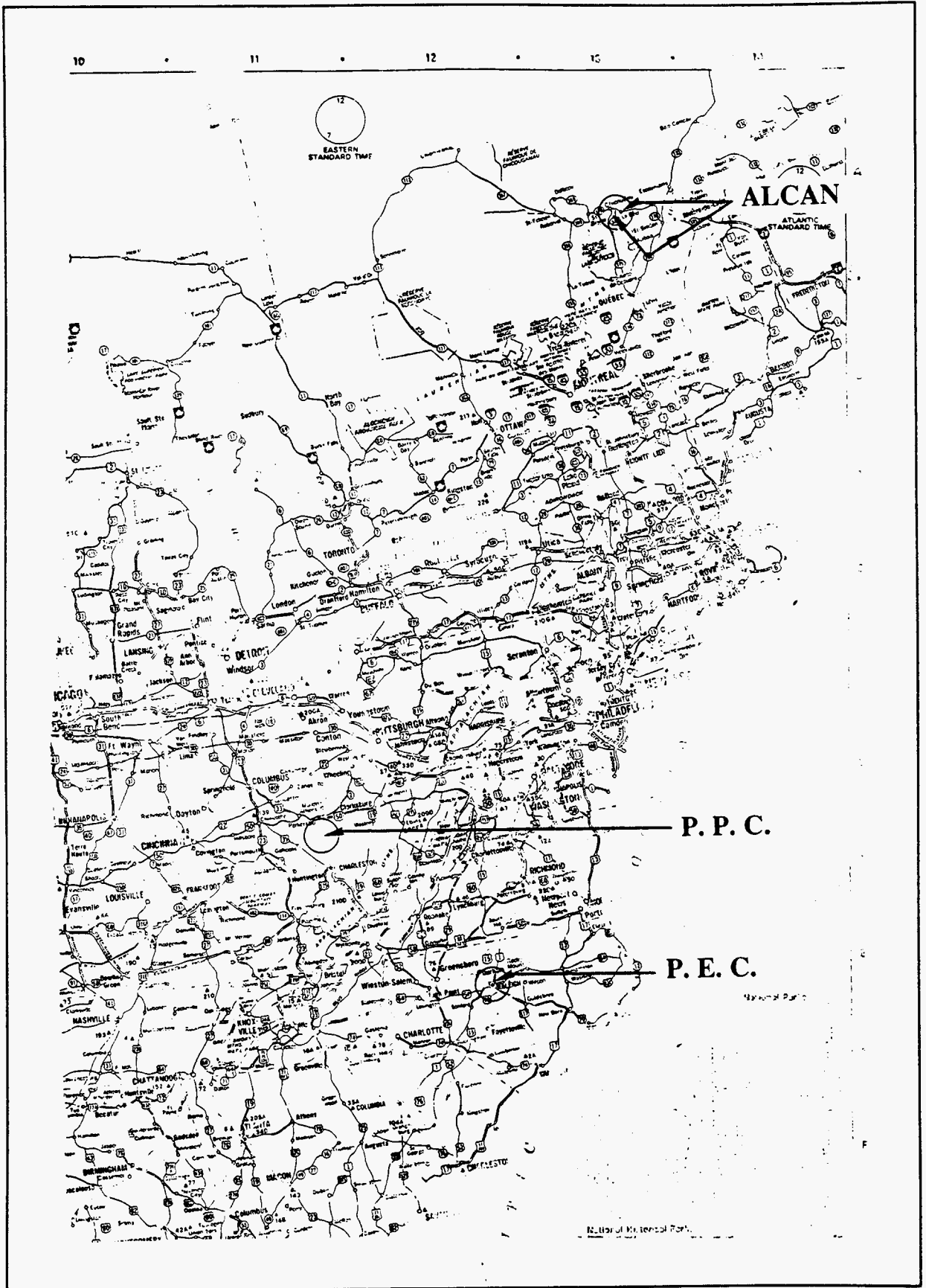


Figure 8 : Situation des usines plasmas de retraitement des crasses d'aluminium

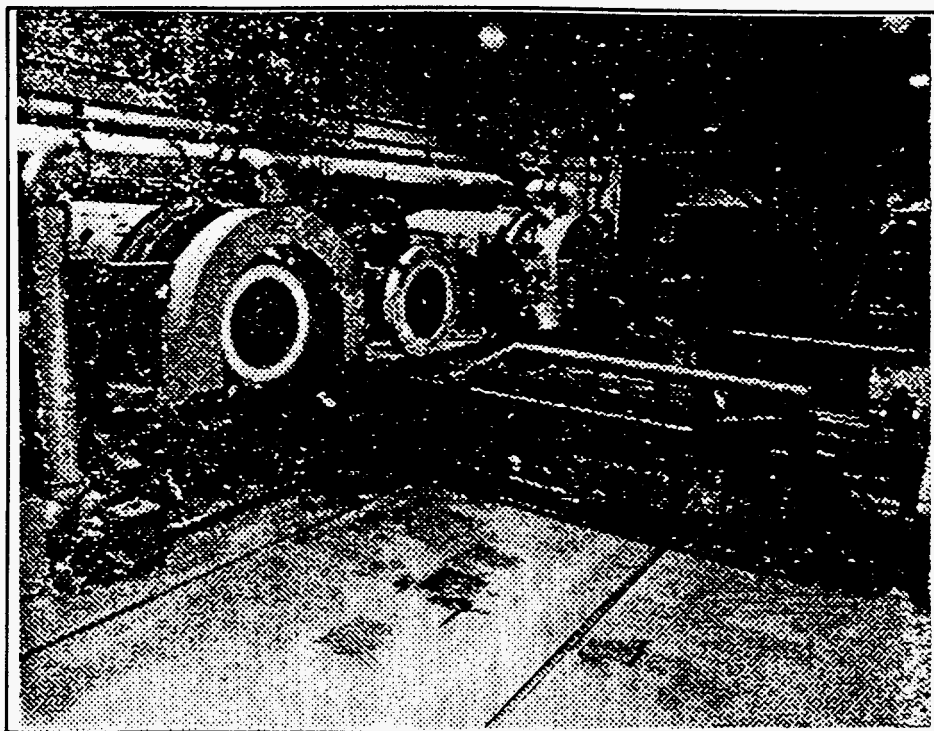


Figure 9 : Les fours rotatifs de l'usine ALCAN

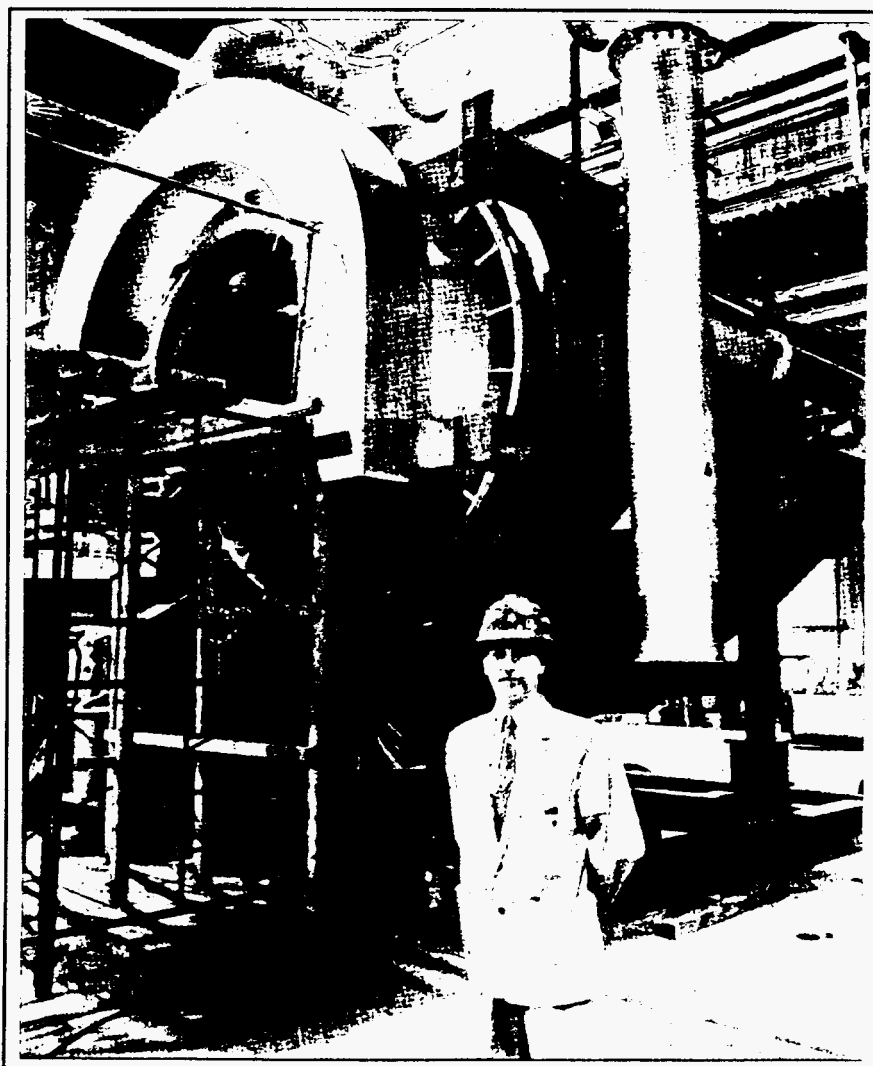


Figure 10 : Un four rotatif en construction à l'usine ALCAN

ALCAN envisage un post-traitement — une calcination — et de multiples usages pour ces NMP : abrasifs, ciments, verres, fonderies, réfractaires, et souligne la nécessité d'une très bonne communication avec les utilisateurs éventuels de ces produits.

Les crasses qui sont traitées dans cette usine sont des crasses blanches qui contiennent très peu de chlore et de fluor. Par contre, dans le pilote (3 t) d'Arvida, des crasses noires contenant jusqu'à 50 % de sels, ont été traitées. Selon ALCAN, un prétraitement — un lavage — serait la meilleure solution. PEC prétend qu'un prétraitement n'est pas nécessaire, que les sels tels NaCl sont bloqués dans le NMP, que l'on peut capter le chlore dans les fumées avec de la chaux, qu'il est possible de recycler les NMP dans le four...

ALCAN ne donne pas de coût précis. Toutefois, le coût opératoire du procédé plasma est plus faible que celui du procédé conventionnel avec sel ; par contre l'investissement est plus important, globalement le coût est le même pour les deux procédés. Par contre, si on inclut le coût très élevé de mise en décharge des NMP conventionnels, qui contiennent des quantités considérables de sels — quand il y a des décharges disponibles — alors le procédé plasma devient économiquement très compétitif.

Soulignons un avantage d'un traitement plasma de crasses intégré au sein d'une usine : l'alliage issu du retraitement est le même que celui du four qui a produit les crasses et dans lequel il est recyclé.

I - 2 - 2 - 2 - L'usine de PLASMA PROCESSING CORP (PPC)

PPC est une soeur de PEC ; ce sont deux filiales de la FIRST MISSISSIPPI CORP, dont le siège social est à Jackson, Mississippi (USA). Le chiffre d'affaires de cette société est de l'ordre de 537 millions de dollars ; elle emploie environ 1600 personnes. Ses principales activités sont : la chimie (aniline, amines aromatiques...), les engrais (ammoniac, urée,...), le pétrole et le gaz, le charbon, l'or. 10 % du CA (environ 57 millions de dollars) vient de la combustion (brûleur à haute performance — faible teneur en NOx —, torchères sophistiquées) et d'activités mettant en jeu la technologie plasma développée par PEC au sein de 3 filiales :

- PEC qui développe et commercialise la technologie et les procédés,
- FIRST MISS STEEL CORP une aciérie située près de Johnston, Pennsylvanie, qui exploite un four électrique pour alimenter une coulée continue dont le répartiteur est chauffé par une torche PEC,
- PPC située à Millwood, à une heure de voiture de Charleston, West Virginia (figure 8).

L'emplacement de cette usine, dans la zone industrielle "Jackson County Industrial Park" (figure 11), qui exploite le procédé ALCAN-PEC, tient à la proximité (2 km) de

l'immense usine de RAVENSWOOD ALUMINIUM.

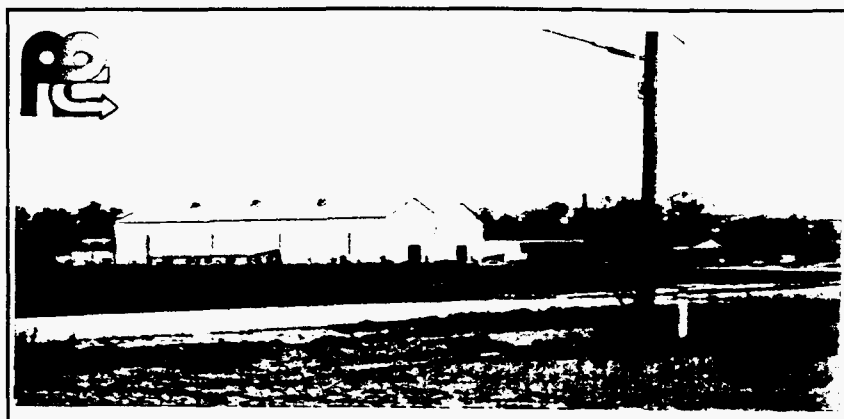


Figure 11 : Usine plasma PPC

RAVENSWOOD est le cinquième producteur d'aluminium primaire des USA après ALCOA, ALCAN, REYNOLDS, et ALU MAX. 50 à 70 % de la production de cette immense usine (figure 12) servirait à la production de boîtes de boisson.

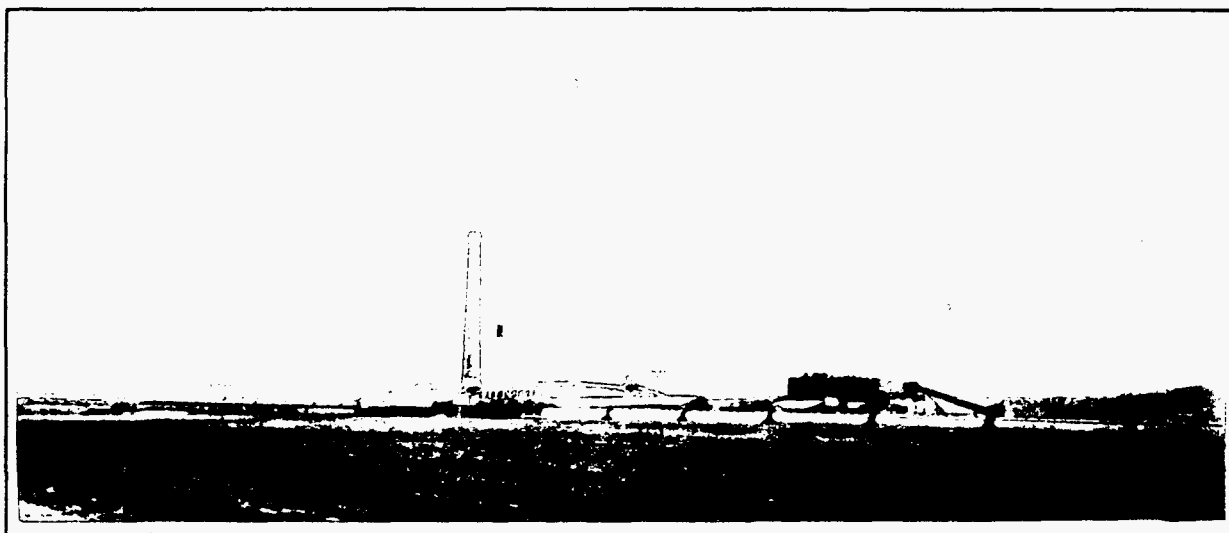


Figure 12 : Usine de RAVENSWOOD ALUMINIUM

PPC a conclu avec RAVENSWOOD ALUMINIUM un contrat exclusif de 5 ans, qui garantit la fourniture de 15000 t /an de crasses et la reprise par RAVENSWOOD de l'aluminium recyclé.

La construction de l'usine, sensiblement identique à celle d'ALCAN à Jonquière (Québec), aurait coûté 15 millions de dollars US. Le temps de retour espéré serait de 8 ans. Le coût d'exploitation serait de 5 à 6 cents par livre, soit environ 700 F / tonne de crasses. Remarquons que, en estimant le coût du kWh à 25 centimes, la part de l'électricité (500 kWh / t de crasses), dans le coût d'exploitation ne serait que 125 F / tonne de crasses soit de l'ordre de 20 % du coût d'exploitation. En outre, le traitement d'une tonne de crasses produit environ 600 kg d'aluminium métal que l'on peut évaluer à plus de 6 000 F. Le procédé

serait donc très rémunérateur et dans ce cas le temps de retour estimé à 8 ans paraît bien long. Mais ce ne sont que des évaluations grossières.

En outre, PEC prétend avoir, depuis la prise des brevets initiaux, améliorer très sensiblement la productivité du procédé et estime que cette usine pourrait traiter 35000 t / an de crasses. PEC aurait déposé quatre nouveaux brevets, non encore accessibles, pour protéger ces améliorations du procédé. L'accord entre ALCAN et PEC n'exclurait effectivement pas le droit pour chaque partie de développer séparément sa technologie. ALCAN serait d'ailleurs en train de tester des torches Westinghouse, ce qui ne traduirait pas vraiment une volonté farouche de promouvoir la technologie PEC.

L'usine (cf figure 12) comprend un bâtiment administratif et deux grands ateliers communicants dont la surface est de l'ordre de 3000 m². Le premier bâtiment comprend de part et d'autre d'une allée principale des baies où sont entreposées d'un côté les crasses à traiter, de l'autre les "big-bags" qui contiennent les poussières issues du traitement des fumées. Ces poussières sont reprises par RAVENSWOOD.

A gauche de ce bâtiment se trouvent les laboratoires où se trouvent pour l'essentiel un appareil permettant de faire des "pastilles", un spectromètre à arc ou à étincelles pour mesurer la teneur en certains métaux et des appareils de chimie conventionnels pour mesurer la teneur en chlore et peut-être en fluor. A côté de ce laboratoire se trouve une petite salle dédiée à la maintenance des torches à plasma.

Au fond du premier hall se trouvent les deux fours, situés côte à côte. La figure 13 permet de voir l'un d'eux, côté torche à plasma. On aperçoit la torche à plasma qui fait un angle de quelques degrés ($\approx 10^\circ$) avec l'axe du four. L'adaptation est très rustique.

- Ce four est en légère surpression : les gaz s'échappent par des orifices ménagés dans la porte côté enfournement.

Ces crasses sont chargées dans le four, à l'aide d'une pelle en forme de gouttière portée par un tracto-pelle. Une fois chargé, le four refermé est mis en rotation lente (1 t/mn) pour répartir la charge puis la torche à plasma est amorcée pour la phase de fusion dont il est difficile de préciser la durée : sans doute moins d'une heure.

Lorsque l'aluminium liquide est supposé être "rassemblé" (figure 14), le four est arrêté de telle sorte que le trou de coulée inférieur soit légèrement sous le niveau du bain. Le bouchon qui obstrue le trou de coulée est enlevé et l'aluminium est coulé. L'aluminium est coulé dans une goulotte qui le conduit vers des godets disposés sur un plateau tournant, comme on peut le voir sur la figure 13. Chaque godet (sow) contient 500 kg d'aluminium.



Two 1.5 megawatt thermal plasma torches (one is visible above yellow catwalk) power the 10-ton rotary furnaces at Plasma Processing for recovery of aluminum from dross. The process creates no hazardous by-product and can recover up to 95% of the aluminum in dross.

Figure 13 : Four rotatif de l'usine PPC et coulée de l'aluminium

C'est à ce stade que le cycle du four jumeau commence : la rotation commence à raison de 1 t/mn.

La durée d'un cycle complet doit être de l'ordre de 2 heures ou un peu plus.

Le four est ensuite basculé, la porte est ouverte à l'autre extrémité et on procède à l'extraction des NMP. C'est une opération délicate et impressionnante, peut-être dangereuse. En effet, le NMP contient encore quelques dizaines de kg d'aluminium métal à haute température... qui ne demandent qu'à s'enflammer avec l'oxygène de l'air.

Après quelques minutes où l'on "brasse" les NMP en faisant tourner le four de quelques dizaines de degrés, le tracto-pelle dépose un creuset, puis muni d'un râcleur, les NMP sont retirés du four. S'ils contiennent encore trop d'aluminium métal qui, en brûlant, dégage trop de chaleur, les creusets sont déposés sous une hotte. Après refroidissement partiel, les NMP sont enfournés dans un tambour rotatif horizontal ($\varnothing \approx 3$ à 4 m ; $l \approx 6$ à 7 m) refroidi par eau où se poursuit le refroidissement.

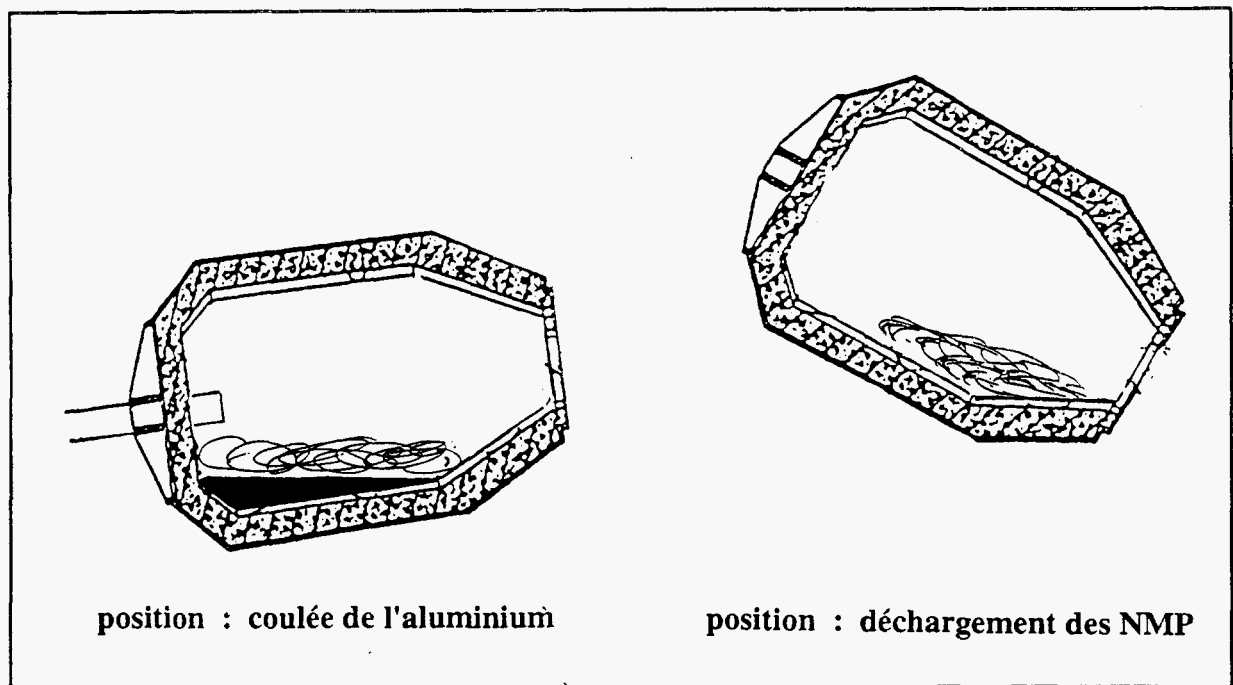


Figure 14 : Positions du four rotatif pendant la phase d'extraction des NMP

Les NMP refroidis sont ensuite entreposés en vrac dans des baies qui occupent les deux parties du second bâtiment avec la hotte et le tambour rotatif de refroidissement.

J'ai pu observé trois types distincts de NMP :

- Les uns ont l'aspect de blocs irréguliers (5 à 10 cm de côtés), qui se brisent quand on les projette sur le sol : les petits blocs ainsi formés laissent apparaître une structure homogène : ce n'est pas un verre mais cela y ressemble. Ils ne dégagent aucune odeur.

Ces blocs seraient en fait des NMP qui auraient été repassés au four avec des adjuvants (?).

- D'autres ont aussi l'aspect de blocs de taille similaire mais la croûte qui les recouvre est beaucoup plus friable. Il m'a semblé percevoir à très courte distance une légère odeur d'ammoniac.

- Enfin, d'autres tas de NMP présentaient l'aspect de poudres ou d'agglomérats gris très friables.

Il n'y avait pas d'odeurs dans le hall : ni de chlore, ni d'ammoniac.

Il m'a semblé que tous les produits issus du process : l'aluminium, les NMP et les poussières issues du traitement des fumées repartaient vers RAVENSWOOD. La quantité de produits stockés, que ce soit en entrée ou en sortie, est très faible.

A l'arrière du premier bâtiment se trouvent les servitudes des torches à plasma : l'unique alimentation de courant continu, le compresseur (ATLAS COPCO, tout ce qu'il y a de plus classique), les circuits de refroidissement en eau avec trois pompes (une pour chaque torche et une de rechange) et un double pupitre de commande du système plasma : un écran de contrôle pour chaque torche et sept pages pour chaque torche.

En fait, le four est piloté par un minuscule pupitre, situé face aux deux fours qui ne comportent que quelques interrupteurs. Il ne semble pas qu'il y ait un opérateur pour surveiller l'écran de contrôle de la torche. Tout cela est très simple et s'il y a des difficultés, elles ne proviennent sûrement pas du contrôle des torches.

A l'arrivée du bâtiment mais à l'extérieur, on trouve un cyclone qui doit pouvoir faire office de tour de neutralisation à la chaux. Il est suivi d'une unité de filtre à manche, relativement peu volumineuse et d'une cheminée de très faible hauteur (≈ 5 m).

L'ensemble est assez propre et le niveau de poussière sur le sol du bâtiment très limité... compte tenu des produits manipulés.

Le responsable de la production m'a assuré qu'aucunes crasses chlorées ne pénétraient dans l'usine, qu'ils n'avaient pas l'autorisation de traiter de tels produits et que pour cette raison, ils analysaient régulièrement les charges à l'entrée... Ceci étant, il semble qu'ils testent des produits bien différents. Notamment les crasses que j'ai vu traiter étaient vraisemblablement très chargées en carbone.

Il est difficile de dire le nombre d'employés de PPC : entre 30 et 40 vraisemblablement. L'usine fonctionne en permanence, autour des fours il y a au moins 5 ou 6 personnes.

Il faut ajouter le personnel de manutention qui charge et décharge les camions, le laboratoire, la maintenance, etc...

Le staff est constitué de Thierry MOORE, Président de PPC, R.D. LINDSAY, Vice-Président, et Bruce HEADLEY, Manager. Une part importante du personnel provient de l'usine de RAVENSWOOD, et appartient donc au métier de l'aluminium.

I - 3 - Autres procédés plasmas de traitement des crasses d'aluminium

Le CMP (Center for Metal Production) de l'EPRI a chargé la société ADVENT PROCESSING ENGINEERING INC., située à Oakville dans l'Ontario (Canada), d'étudier ce que pouvaient apporter les technologies électriques à haute température au traitement des crasses et à leur mise en décharge. Four à induction, four à plasma, four à arc, ont été testés sur différents types de crasses en atmosphère d'argon ou d'air. Le four à plasma à arc transféré se serait montré le mieux adapté pour traiter des crasses noires.

La BRITISH OXYGEN AIRCO testerait un four à plasma à arc transféré de 100 kW de fabrication TETRONICS pour traiter des crasses noires. On ajoute de la chaux aux crasses pour former un bain composé de deux couches liquides : l'aluminium liquide recouvre l'aluminate de calcium.

On rapporte des travaux similaires avec une torche PEC au LTEE d'HYDRO-QUEBEC.

Aucune de ces trois opérations n'aurait encore débouché sur une application industrielle.

On peut toutefois remarquer que, si l'un des avantages du procédé plasma soufflé ALCAN-PEC sur le procédé conventionnel est d'utiliser vingt fois moins de gaz, la technologie du plasma transféré nécessite encore 10 à 30 fois moins de gaz que le plasma soufflé pour une même puissance.

L'utilisation d'un plasma d'arc transféré pour cette application devrait se révéler très performant.

II - TRAITEMENT DES SPL (Spent Pot Line)

Les réfractaires des fours de production de l'aluminium doivent être remplacés périodiquement. En fin de vie, ils contiennent des cyanures, des fluorures, du carbone et ne peuvent être mis en décharge comme tels.

La société suédoise SCANARC a développé et testé le procédé plasma schématisé sur la figure 15 : les réfractaires sont chauffés, oxydés partiellement et fondus dans un four à plasma. Les cyanures sont dissociés. Le fluor quitte le four sous forme de fluorure d'hydrogène, que l'on fait réagir avec de la chaux dans un laveur venturi pour piéger le fluor sous forme de CaF_2 . Dans une variante du procédé, en sortie du four à plasma, le gaz est introduit dans un cubilot rempli d'alumine qui absorbe le fluor. L'ensemble est ensuite recyclé dans le four à plasma.

Des séries d'essais ont été effectués à l'échelle de 1 MW et un débit de charge de 1500 kg/h.

Les tests de lixiviation — selon les normes EPA — ont montré que le laitier produit était totalement inerte.

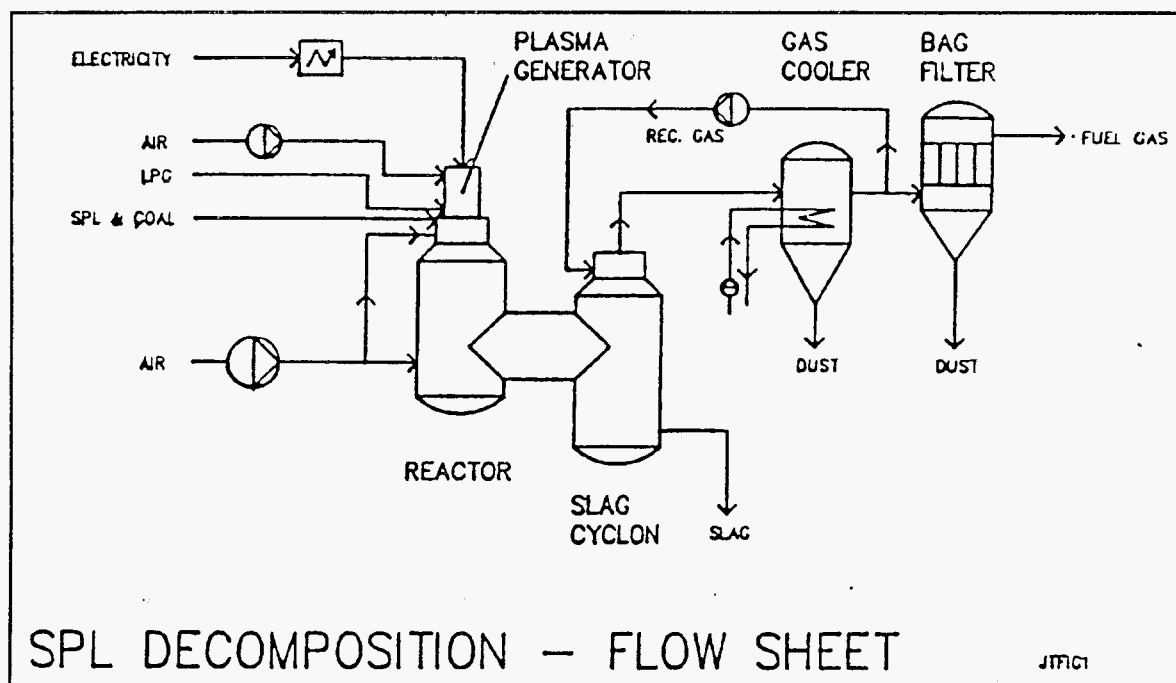


Figure 15 : Procédé SCANARC pour la décomposition des SPL

Références

- Brevets ALCAN

Canadian Patent 1 255 914
US Patent 4 952 237
4 959 100
4 960 460

- Brevets PEC

US Patent 4 877 448
4 997 476
Europe 2 640 283 (?)

ALCAN :

S. LAVOIE, G. DUBE, (1991), J.O.M., Février, p 54

S. LAVOIE, C. DUBE, G. DUBE, (1991), Février, Conférence AIME, Light Metals

HYDRO-QUEBEC :

J. MEUNIER, H. ZIMMERMANN, M.G. DROUET, (1989), 9th International Symposium on Plasma Chemistry, Pugnuchiuso, Italie, Septembre

SCANARC :

J. THORNBLOM, (1991), 10th International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum, Allemagne, Août

Adresses

ALCAN INTERNATIONAL LIMITEE

S. LAVOIE

Centre de Recherche et de Développement Arvida

1955 boulevard Mellon - CP 1250

JONQUIERE (Québec)

Canada G7S 4K8

Tél : 19 1 418 699 26 81

Fax: 19 1 418 699 39 96

PLASMA PROCESSING CORP

T. MOORE, R.D. LINDSAY, B. HEADLEY

Rt 2 South

Millwood, West Virginia 25262-0249

Tél : 19 1 304 273 43 05

Fax: 19 1 304 273 42 83

ADVENT PROCESS ENGINEERING INC.

F. L. KEMENY

280 N Service Rd. W.

OAKVILLE

ONTARIO L6M 2S2

CANADA

Tél : 19 1 416 822 63 11

Fax: 19 1 416 822 95 37

SCANARC PLASMA TECHNOLOGIES AB

J. THORNBLOM

PO Box 41

81300 HOFORS

SUEDE

Tél : 19 46 290 230 50

Fax: 19 46 290 200 75

Chapitre 4

Incinération des déchets industriels

Incinération des déchets industriels

Sommaire

	Page
La situation	4
I - Procédé WESTINGHOUSE PLASMA SYSTEM	6
II - INCIDIS	12
II-1- Le concept du procédé	13
II-2- Le four et ses auxiliaires	14
II-2-1- Conditionnement des déchets	15
II-2-2- Pyrolyse des déchets	15
II-2-3- Combustion dans le four rotatif	18
II-2-4- Post-combustion	18
II-2-5- Refroidissement des fumées	18
II-2-6- Lavage des fumées	18
II-2-7- Contrôle du procédé	18
II-3- Résultats	19
II-4- La situation en Mai 1992	19
III - PLASMOX	20
III-1- Le concept du procédé	21
III-2- La phase d'essai (1985 à Ukiah)	22
III-3- La phase II (1986-1988 à Ukiah)	22
III-4- La phase III (1988-1991 à Butte, Montana)	23
III-4-1- Description du procédé	24
III-4-2- Résultats	26
III-5- L'usine de démonstration à l'échelle 1"	29
III-5-1- Manipulation et introduction des fûts	31
III-5-2- Le four PCF-8	36
III-5-3- Le lavage des fumées	38
Références et adresses	43

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résultats des essais de pyrolyse de mélanges de CCl_4 et de méthyléthylcétone

Tableau 2 : Résultats des essais de pyrolyse de mélanges de PCB, de trichlorobenzène, de méthyléthylcétone et d'éthanol

Tableau 3 : Normes relatives aux rejets d'effluents gazeux de PLASMOX

Tableau 4 : Normes relatives aux rejets d'effluents liquides de PLASMOX

Liste des figures

- Figure 1 : Schéma d'un four rotatif conventionnel d'incinération de déchets solides
- Figure 2 : Dioxines et furanes
- Figure 3 : Schéma du four à plasma d'incinération de PCB du Royal Military College (\approx 1980)
- Figure 4 : Schéma de la plateforme mobile d'incinération de PCB de PYROLYSIS SYSTEMS Inc.
- Figure 5 : Schéma du procédé PYROLYSIS SYSTEMS Inc.
- Figure 6 : Schéma de la torche WESTINGHOUSE utilisée sur le procédé PYROLYSIS SYSTEMS Inc.
- Figure 7 : Schéma du procédé INCIDIS
- Figure 8 : Vue générale de l'installation INCIDIS
- Figure 9 : Partie inférieure du broyeur et pompe à produits pâteux de l'installation INCIDIS
- Figure 10 : Torche AEROSPATIALE utilisée sur le procédé INCIDIS
- Figure 11 : Schéma de principe de la torche AEROSPATIALE
- Figure 12 : Torche AEROSPATIALE sur son support
- Figure 13 : Usine RETECH à Ukiah, Californie
- Figure 14 : Schéma de principe d'une torche à arc transféré RETECH
- Figure 15 : Concept du four à plasma centrifuge RETECH
- Figure 16 : Schéma du four prototype de RETECH utilisé pour la phase II (1986-1987)
- Figure 17 : Diagramme de l'ensemble des fonctions du procédé RETECH
- Figure 18 : Schéma de l'ensemble du procédé PCF-6
- Figure 19 : Photographie de l'installation de CDIF à Butte, Montana
- Figure 20 : Schéma de la chambre de combustion
- Figure 21 : Evolution des températures dans les trois zones du four PCF-6
- Figure 22 : Evolution de la teneur en O_2 dans les off-gaz
- Figure 23 : Evolution de la teneur en CO_2 dans les off-gaz
- Figure 24 : Evolution de la teneur en CO dans les off-gaz
- Figure 25 : Evolution de la teneur en NO_x dans les off-gaz
- Figure 26 : Situation géographique de l'usine PLASMOX
- Figure 27 : Schéma du four PCF-8 de PLASMOX
- Figure 28 : Vue d'ensemble du four et du sas d'introduction des fûts
- Figure 29 : Vue du manipulateur des fûts
- Figure 30 : Rototrode RETECH
- Figure 31 : Vue de la tête de four avec au premier plan, la torche de puissance
- Figure 32 : Salle de contrôle du procédé
- Figure 33 : Schéma synoptique du procédé PLASMOX
- Figure 34 : Cheminée et atelier de traitement des effluents liquides

LA SITUATION

En France chaque année, on évalue l'ensemble des déchets industriels à environ 150 millions de tonnes qui se répartissent comme suit :

- 100 millions de tonnes de déchets inertes (déblais, déchets minéraux, gravats...),
- 30 à 35 millions de tonnes de déchets dits banals assimilables aux ordures ménagères,
- 15 à 18 millions de tonnes de déchets spéciaux contenant des éléments nocifs,
- 2 millions de déchets toxiques et dangereux parmi lesquels on trouve les déchets organohalogénés, chromates ou cyanurés.

Ces derniers, contrairement aux déchets spéciaux, ne peuvent être mis en décharge contrôlée de "Classe I". Ils doivent subir des traitements physico-chimiques (c'est le cas des 300 000 t de déchets chromates ou cyanurés) ou être incinérés à haute température : 1,2 à 1,7 millions de tonnes par an de déchets toxiques représentent le marché potentiel de l'incinération à haute température.

Les incinérateurs conventionnels mettent en jeu différentes technologies. Parmi les différents types d'incinérateurs pour déchets solides, l'incinérateur rotatif est un des plus performants : il est tout au moins considéré comme le plus universel puisqu'il permet de traiter simultanément une très grande variété de déchets industriels hétérogènes, qu'ils soient solides, boueux, pâteux, liquides ou même gazeux.

La tête de four (figure 1) comporte le système d'introduction de déchets solides et le(s) brûleur(s) multi-combustible(s).

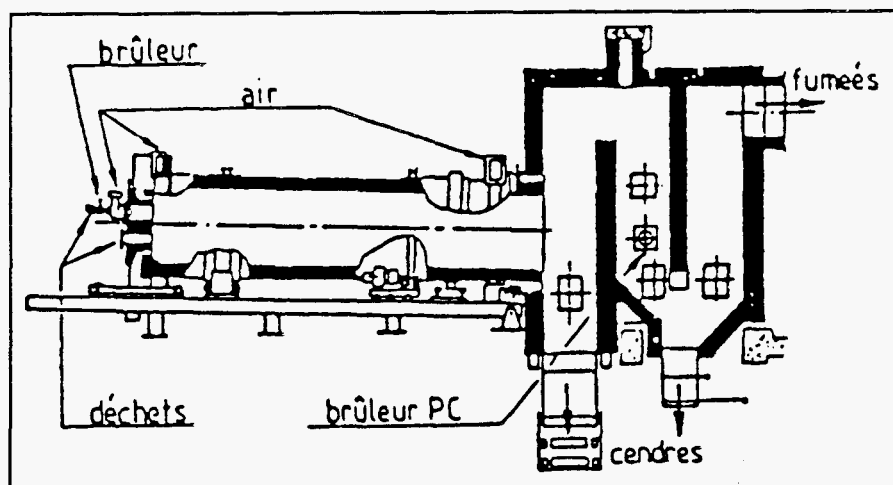


Figure 1 : Schéma d'un four rotatif conventionnel d'incinération de déchets solides

Le four tournant permet d'assurer le retournement et le brassage des solides, mis ainsi en contact avec les gaz chauds et l'air comburant, l'avancement des déchets et l'extraction des cendres en continu : la température y est de l'ordre de 1000 °C et le temps de séjour des

produits solides de l'ordre de 30 minutes à 2 h. L'air ne peut être introduit qu'en tête de four et, à l'intérieur du four tournant, le contact combustible / comburant se fait difficilement. En sortie du four tournant, les gaz contiennent beaucoup d'imbrûlés, de distillats qui doivent être brûlés dans une tour de post-combustion qui peut être équipée de brûleur multi-combustibles. Le temps de séjour des produits gazeux dans la post-combustion doit être d'au moins 2 s et la température supérieure à 1200 °C.

En plus du couple température / temps de séjour, il faut optimiser la turbulence qui maintient l'homogénéité du mélange et évite que des appauvrissements locaux en oxygène ou l'existence de zones froides ne viennent diminuer les vitesses de réaction.

Plusieurs accidents, plus ou moins graves (Seveso, transformateur de Reims,...), ont attiré l'attention sur l'incinération des organochlorés, qui, mal contrôlée, peut aboutir à la formation de dioxines. La pyrolyse des diélectriques chlorés tels que les polychlorobiphényles — PCB — ou les mélanges PCB / trichlorobenzène (TCB) peut entraîner la formation de composés considérés comme particulièrement toxiques (figure 2) :

- PCDF : polychlorodibenzofuranes,
- PCDD : polychlorodibenzodioxines,
- PCBP : polychlorodiphénylènes.

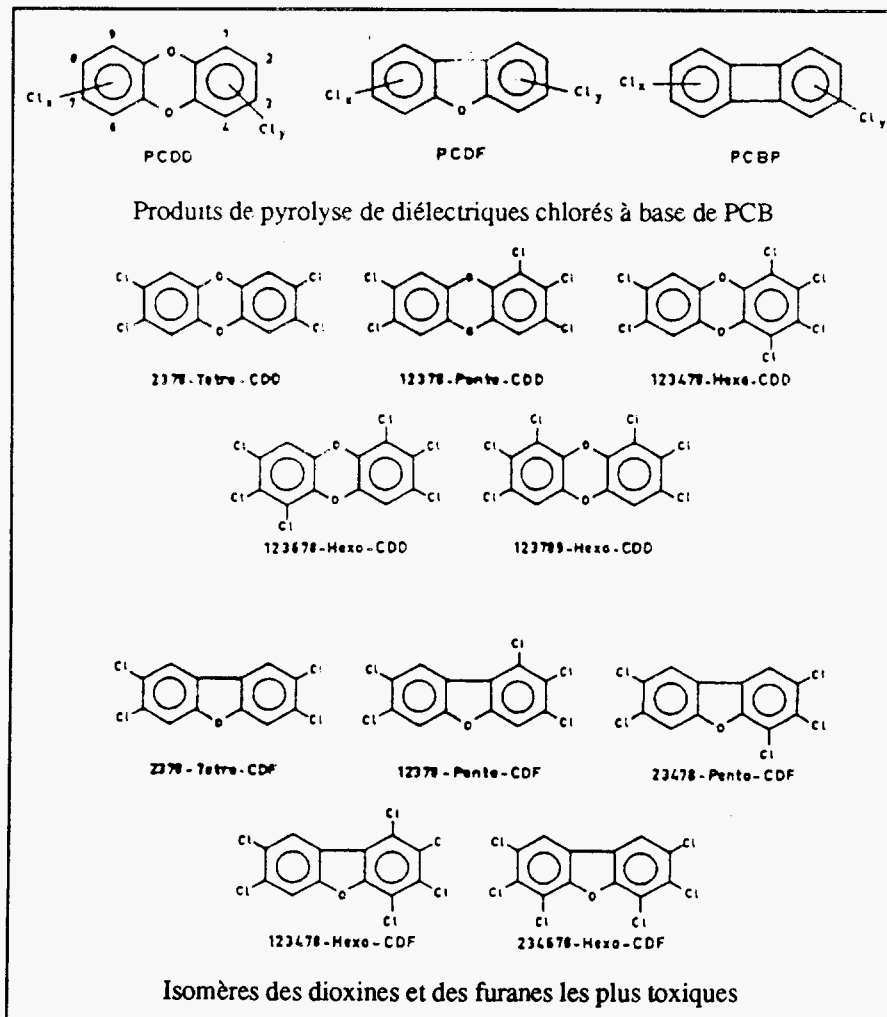


Figure 2 : Dioxines et furanes

Il y a 75 isomères de PCDD et 135 de PCDF !

Ces dioxines se formeraient sur des particules de cendres volantes à des températures comprises entre 200 et 400 °C.

Les normes autorisent des concentrations de dioxines dans les fumées qui s'énoncent en nanogrammes par m³, ce qui n'est guère facile de mesurer surtout sur un pilote !

I - PROCEDE WESTINGHOUSE PLASMA SYSTEM

Parmi les déchets organochlorés, les PCB occupent une place importante : ces liquides ont des propriétés diélectriques remarquables et on les trouve dans les transformateurs de puissance, dans certains condensateurs... sous leurs noms commerciaux : Pyralène en France, Askarel aux USA.

Dès 1979, Thomas G. BARTON, Professeur au Royal Military College de Kingston, dans l'Ontario, a développé un procédé d'incinération (figure 3) utilisant une torche à plasma d'air. Il s'agit bien d'une torche à plasma à arc soufflé et non pas d'un arc transféré malgré le design du four. Sa puissance électrique était de 250 kW. Des alcanes liquides étaient injectés dans le jet de plasma d'air et l'énergie thermique générée par leur combustion augmentait l'enthalpie spécifique du jet ; l'objectif était de préchauffer l'ensemble du four pour éviter les points froids. Les produits à incinérer n'étaient introduits que lorsque la température des gaz en sortie du four dépassait 850 °C.

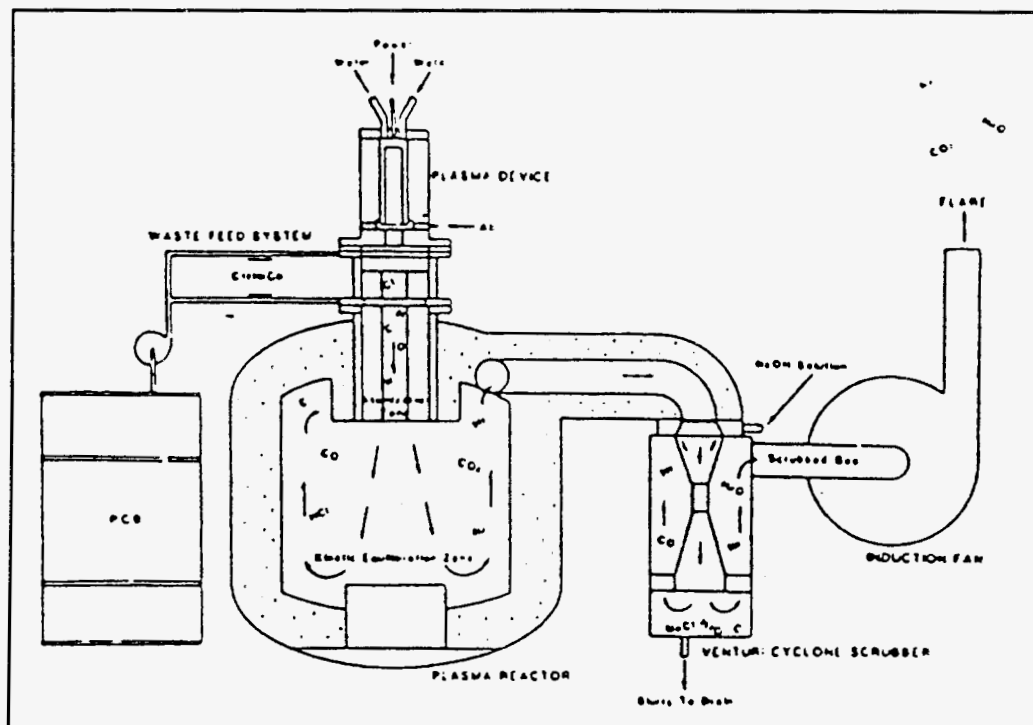


Figure 3 : Schéma du four à plasma d'incinération de PCB du Royal Military College (≈ 1980)

La nature des produits traités n'est pas très claire. Mentionnons toutefois :

- de l'Askarel $C_{12}H_xCl_y$ et du trichloroéthane $C_2H_3Cl_3$ (à 60 %), (débit de charge environ 1 l/mn),
- des mélanges CCl_4 / méthanol (50/50). La forte proportion d'éthanol permettait d'accroître de façon significative la pression partielle en hydrogène et d'éviter la formation de $COCl_2$ (débit de charge environ 0,6 l/mn) ;
- des carcasses de rats auxquels on avait injecté des doses mortelles de PCB (3 g) : ces carcasses étaient manipulées dans des cylindres de carton, comme ceux qui servent au transport pneumatique de messages ! Pour ces essais, le four fonctionnait en batch. Ces boîtes étaient introduites dans le fond du four sur la sole de graphite ; la torche était allumée et arrêtée 10 minutes plus tard ; le four, une fois refroidi, était ouvert et inspecté.

En sortie de four, les gaz étaient neutralisés à la soude dans un laveur venturi. Des échantillons de gaz lavés et des liquides issus du lavage étaient analysés par le Département de Pharmacologie et de Toxicologie de Queen's University et par le Département de la Santé de l'Etat de New-York :

- les résultats publiés font état d'un taux de destruction des PCB à neuf 9 (99,999 999 9 %) ! C'était le début des années 80 ;
- la teneur résiduelle en CCl_4 dans les eaux de lavage était de 4 $\mu\text{g/g}$, soit un taux de destruction de CCl_4 à quatre 9 (99,99 %) ;
- la teneur résiduelle en Askarel lors de l'incinération de carcasses de rats était de 1,8 $\mu\text{g/g}$, ce qui correspond à un taux de destruction de 98 %. Mais il ne faut pas oublier que ces tests étaient effectués "en batch" : le four était froid.

Aucune trace de dibenzodioxines ne fut détectée ; seuls 0,05 ng/g de dibenzofuranes furent mesurés.

Ces résultats furent jugés suffisamment prometteurs pour que l'EPA (Environment Protection Agency) et le Département de Protection de l'Environnement de l'Etat de New-York s'associent en 1982 dans la création d'une société canadienne PYROLYSIS SYSTEMS Inc. Sa mission consistait en la construction d'une plateforme mobile de démonstration d'un four de pyrolyse plasma.

Cette plateforme occupait le plateau (15 m de long) d'une semi-remorque (figure 4). Le débit de charge prévu était de 4 kg de PCB par minute. Dans le projet initial, une torchère était prévue pour brûler les off-gas, plus exactement le gramme de toxiques non brûlés durant l'incinération de 1000 tonnes de produits.

Le schéma du procédé est présenté sur la figure 5.

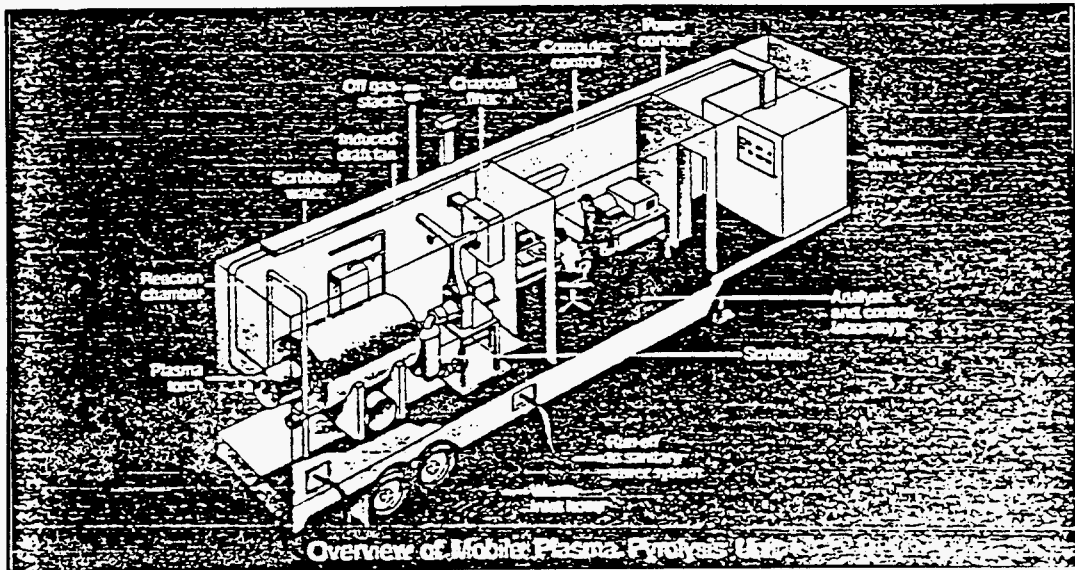


Figure 4 : Schéma de la plateforme mobile d'incinération de PCB de PYROLYSIS SYSTEMS Inc.

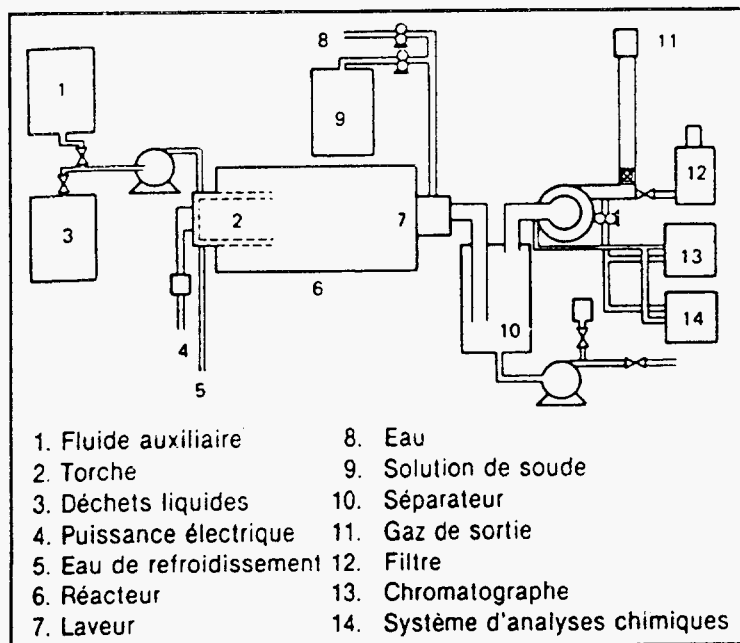


Figure 5 : Schéma du procédé PYROLYSIS SYSTEMS Inc.

Le programme prévu se décomposait en 4 phases :

- phase I : conception et construction ;
- phase II : essai sur le site de Kingston, Ontario ;
- phase III : transfert de la plateforme sur un site (?) de l'état de New-York et essais supplémentaires ;
- phase IV : essais de démonstration sur le site de Love Canal.

En fait, il semble que les seuls résultats disponibles, y compris ceux présentés en 1989, concernent uniquement les phases I et II.

Cette installation a été prévue pour brûler uniquement des déchets liquide : il s'agit donc de mettre en œuvre des réactions gaz / surface ; il est nécessaire d'atomiser les liquides en un nuage de gouttelettes aussi fines que possible ; faire pénétrer ce nuage dans un jet de plasma visqueux qui s'écoule à grande vitesse n'est pas facile ; il faut des injecteurs performants qui n'acceptent que des liquides parfaitement clairs, ce qui n'est pas le cas des déchets . Il arrive que les injecteurs se bouchent et causent des dysfonctionnements...

Les déchets organochlorés liquides — tetrachlorure de carbone et PCB — sont mélangés à un "solvant fluide" - du méthyléthylkétone. Le mélange est pulvérisé dans un jet de plasma d'air produit par une torche WESTINGHOUSE de type MARC 11e (figure 6).

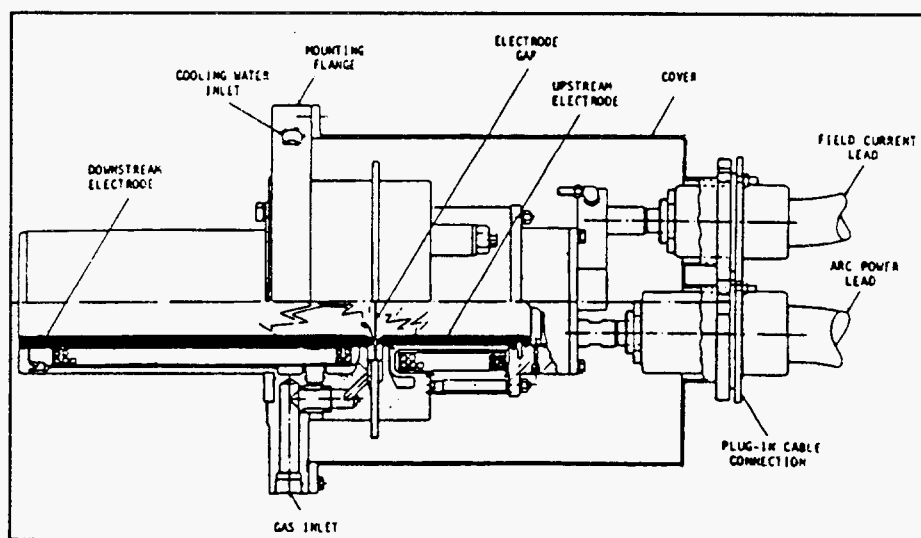


Figure 6 : Schéma de la torche WESTINGHOUSE utilisée sur le procédé PYROLYSIS SYSTEM Inc.

La puissance maximum de cette torche est de 850 kW ; le débit d'air, qui n'est pas précisé, mais qui doit être de l'ordre du Nm^3/mn , serait adapté à la puissance utilisée pour que l'enthalpie massique du plasma d'air en sortie de tuyère soit compris entre 500 et 650 kJ/mole ($\approx 6000^\circ\text{C}$).

La pyrolyse plasma est effectuée avec défaut d'air et les produits formés sont H_2 , CO , HCl , de la suie ; on trouve un peu de CO_2 , de C_2H_2 , et de C_2H_4 .

En sortie de réacteur, ces gaz sont d'abord neutralisés par pulvérisation de soude ; gaz et sels formés sont séparés... Avec le débit nominal de charge (≈ 4 kg/mn soit un fut de 220 l par heure), le débit de gaz produits est de 5 à 6 Nm³/mn. Les gaz sont ensuite brûlés à l'aide d'un brûleur et évacués par une cheminée (immobile) de 10 m de haut utilisée pour les essais. Après post-combustion, le débit à la cheminée est de 30 à 40 Nm³/mn.

Des échantillons de gaz et d'effluents liquides sont prélevés pour analyse dans deux chromatographes embarqués dont l'un est muni d'un analyseur de masse.

En octobre 1985, les premiers essais ont été effectués sur un mélange 50/50 de méthyléthylcétone et de méthanol pour vérifier l'absence de polyaromatiques dans les produits. La concentration en benzo-a-pyrène mesurée par ZENON ENVIRONMENTAL (Burlington, Ontario), dans la phase aqueuse — l'eau de lavage rejetée — était de l'ordre de 3 µg/litre ; ce qui a permis d'obtenir des autorités canadiennes l'autorisation de rejeter, après filtration, les effluents liquides qui avaient été stockés dans un réservoir de 9 m³.

Ensuite, du CCl₄, à raison de 1 kg/mn, mélangé avec du méthyléthylcétone et de l'éthanol (le pourcentage de chlore dans le mélange était de 35 à 40 %) a été pyrolysé au cours de plusieurs essais d'une durée d'une heure environ. La puissance torche était de 290 kW et la température mesurée (où ?) dans le réacteur de 1000 °C environ. Les résultats de l'essai sont résumés dans le tableau 1 : l'efficacité de destruction de CCl₄ est de six 9, alors que la réglementation n'exigerait que quatre 9.

	Run 1	Run 2	Run 3
Date	2/18/85	2/26/85	2/26/85
Sample Time, min.	60	60	60
Feed Rate, L/min.			
CCl ₄	0.63	0.63	0.63
MEK mixture	2	1.6	2
Total Mass Fed, CCl ₄ , kg	60.0	60.6	60.6
Chlorine Loading, mass %	35	40	35
Reactor Operating Temperature, °C	974	1008	1025
Plasma Torch Power, kW	280	298	300
<u>Stack Gas Parameters</u>			
Average flow rate, dscfm	1,346.3	1,048.2	1,052.7
dscmm	38.13	29.69	29.81
Average temperature, °C	893.3	807.1	677.3
NO _x conc., ppm (v/v)	106	92	81
Emission Rate, kg/hr	0.46	0.31	0.28
CO conc., ppm (v/v)	48	57	81
Emission Rate, kg/hr	0.13	0.12	0.17
O ₂ , percent	12.7	14.4	15.1
CO ₂ , percent	6.0	5.7	4.9
HCl, mg/dscm	(1)	137.7	247.2
Emission Rate, kg/hr	(1)	0.25	0.44
CCl ₄ conc., ppb	<2 (2)	<2 (2)	<2 (2)
Emission Rate, mg/hr	<29.3	<22.8	<22.9
<u>Scrubber Effluent Parameters</u>			
Scrubber Effluent Flowrate, L/min	30.0	30.0	30.0
CCl ₄ conc., ppb	1.3	5.5	3.3
Discharge Rate, mg/hr	2.3	9.9	5.9
<u>Destruction Removal Efficiency(3)</u>			
CCl ₄ , percent DRE	99.99995	99.99996	99.99996
(1) Invalid data. (2) The detection limit of 2 ppb CCl ₄ in the stack gas was used to calculate the CCl ₄ mass emission rate for each run. (3) The DRE is based on stack emissions and excludes scrubber effluent.			

Tableau 1 : Résultats des essais de pyrolyse de mélanges de CCl₄ et de méthyléthylcétone

La charge utilisée pour tester le procédé avec des PCB était un mélange (en % masse) de 14,1 % de PCB, de 11 % de trichlorobenzène et de 74,9 % d'un mélange méthyléthylcétone/éthanol. Le débit de charge était de 2,83 kg/mn pour une puissance torche de 327 kW ; la température dans le réacteur atteignait 1136 °C ; la durée de chaque essai était de l'ordre de 1 heure. Les résultats sont présentés dans le tableau 2. Le taux de destruction des PCB est d'au moins sept 9, alors que l'EPA n'en exigerait que 6.

Nous ne disposons d'aucune information sur la suite qui a été donnée à cette opération : rien n'a été publié sur les phases III et IV de l'opération : le camion a-t-il jamais franchi la frontière ? Qu'est-il devenu ? Les autorisations d'opérer ailleurs que sur un site protégé auraient-elles été refusées... ? En 1985, WESTINGHOUSE et PYROLYSIS SYSTEM Inc. se seraient associées pour créer WESTINGHOUSE PLASMA SYSTEM CANADA Inc., puis WESTINGHOUSE PLASMA SYSTEM US Inc. pour commercialiser et construire d'autres unités.

	Run 1	Run 2	Run 3
Date	12/5/85	12/17/85	1/16/86
Sample Time, min.	50	60	60
<u>Stack Gas Parameters</u>			
Flow rate, dscmm	37.9	45.0	38.1
Temperature, °C	836	678	962
NO _x , ppm	117	N/A	139
HCl, mg/dscm	N/A	43	68
O ₂ , percent	14	14.5	16.5
CO ₂ , percent	5.5	5.0	3.0
CO, percent	0.01	0.01	0.01
Total PCB, (1) ug/dscm	<0.013	0.46	3.0
(2)	<0.013	0.32	<0.011
Total Dioxins, ug/dscm	0.076 (3)	<0.43	<0.13
Total Furans, ug/dscm	0.26	1.66	<0.30
Total BaP, ug/dscm	0.18	0.45	2.8
<u>Scrubber Effluent Parameters</u>			
Effluent Flowrate, L/min	41	36	33
Total PCB, ppb(1)	1.56	2.15	9.4
(2)	0.06	4.7	<0.01
Total Dioxins, ppt	5.8	<259	<1.05
Total Furans, ppt	1.5	399	<1.05
Total BaP, mg/L	0.04	0.92	2.0
<u>Destruction Removal Efficiency</u>			
PCB, percent DRE			
(1)	99.99999	99.99994	99.9999
(2)	99.999999	99.99997	99.999999
(1) These values are based upon mono-decachlorobiphenyl. (2) These values are based upon tri-decachlorobiphenyl (3) No tetra or penta dioxins were detected at 0.05 ng on a gc column, except for Run #1 where 0.06 ng tetra dioxin was reported.			

Tableau 1 : Résultats des essais de pyrolyse de mélanges de CCl₄ et de méthyléthylcétone

Il ne faut pas oublier non plus ni la difficulté que représente l'atomisation du liquide dans le jet de plasma, ni les limites de capacité du pilote de démonstration : le débit prouvé de 1 kg de PCB/mn pour 300 kW plasma, est peut-être faible pour convaincre un opérateur.

II - INCIDIS

L'usine de Pont-de-Claix dans la banlieue de Grenoble est la plus importante plateforme industrielle de RHONE-POULENC (\approx 2000 emplois sur 130 ha). Son activité de chimie lourde était axée sur la préparation de chlore et de phytosanitaires et mettait en jeu propylène, phénols et isocyanates : elle évolue vers des productions à plus haute valeur ajoutée où les intermédiaires de synthèse et matières premières pour l'agrochimie occupent une place primordiale : phosgène (COCl_2), chlorophénols, (toluène diisocyanate (TDI), lindane (isomère de l'hexachlorocyclohexane (HCH, 4 kt/an, soit plus de 50 % de la production mondiale). La plupart de ces produits sont des toxiques notoires, des pesticides actifs ou des gaz susceptibles d'inflammation spontanée et d'explosion à l'air.

C'est une plate-forme particulièrement dangereuse, d'autant que les habitations de Pont-de-Claix cernent l'usine sur au moins trois côtés.

Depuis de nombreuses années, RHONE-POULENC a fait d'énormes efforts pour sécuriser le fonctionnement de l'usine : certes, en améliorant les procédés existants et en privilégiant de nouveaux procédés moins polluants, mais surtout en gérant très strictement les déchets inévitables.

L'essentiel des investissements sont allés, pour les liquides et gaz, à une plate-forme de brûlage de résidus chlorés et non chlorés d'une capacité de 30 kt/an, représentant un investissement de 160 MF, qui fut décidé il y a presque cinq ans. L'étude et la construction des deux lignes d'incinération constitutives ont été réalisées par LURGI SA.

Quant aux déchets solides ou pâteux, brais et goudrons divers, l'usine en fait détruire plus de 1000 t/an par le centre de TREDI dans l'Ain. RHONE-POULENC a décidé d'expérimenter une technologie plasma pour détruire ce type de déchets.

Les premiers contacts entre les différents partenaires datent de fin 1985 ; la promotion du projet a été confiée à SORETEL par les trois premiers partenaires, EDF/DER, RHONE-POULENC, SPIE-BATIGNOLLES, qui ont constitué un groupement d'intérêt économique : le G.I.E. INCIDIS. Par la suite, CIMENTS-LAFARGE a rejoint le GIE. Le projet initial, dont le coût était évalué à un peu moins de 10 MF, a reçu le soutien de la Commission des Communautés Européennes (4,8 MF) de l'Agence pour la Qualité de l'Air (0,8 MF) et de

l'ANRED (0,48 MF). Le contrat a été définitivement signé en Décembre 1988 et les travaux commencèrent dès le début de 1989. Entre temps, le projet avait pris de l'ampleur ; il a été réévalué à hauteur de 21 MF, non compris les coûts de personnel pour les phases d'essai.

Il était clair dès le départ qu'il s'agissait d'une opération de démonstration et non de la construction d'une usine d'incinération définitive. Par contre, le devenir de l'installation à la fin des essais prévus était nettement moins clair : la logique voulait sans doute que RHONE-POULENC l'exploite en cas de succès technique ce dont personne ne doutait.

Dès l'origine du projet, les partenaires des GIE s'étaient adjoints deux sous-traitants privilégiés : l'AEROSPATIALE pour la fourniture de la torche à plasma et sa mise en oeuvre, FERBECK et VINCENT pour la construction du four. L'ingénierie fut confiée à SPEICHIM, filiale de SPIE-BATIGNOLLES.

II - 1 - Le concept du procédé

Le design du four repose sur plusieurs objectifs et contraintes :

- On privilégiera l'efficacité du procédé que l'on quantifiera par le taux de destruction des différents toxiques traités, par la qualité de la combustion, par les concentrations de polluants dans les effluents gazeux et liquides.

- On partira d'un concept conventionnel, ayant fait ses preuves, et bien connu des futurs opérateurs : un four rotatif suivi d'une post-combustion pour contrôler indépendamment l'une de l'autre les histoires thermiques des gaz et des solides ; on maintiendra un défaut d'oxygène en tête de four et dans le four pour réaliser une pyrolyse à haute température ; on aura un léger excès d'oxygène dans la tour de post-combustion.

- On ne devra pas avoir à manipuler les déchets : le procédé devra "avalier" des fûts métalliques de 220 l.

- On devra avoir un fonctionnement aussi régulier que possible et éviter toute discontinuité ("bouffée" de fumées par exemple), lors de l'introduction d'un nouveau fût : les fûts seront donc broyés, et l'ensemble déchets-fûts broyé, transformé en une sorte de pâte qui sera pompée et introduite en continu dans le four. Le système devra avoir une certaine inertie thermique afin que l'incinération des déchets contenus dans le four se poursuive en cas d'arrêt imprévu de la torche à plasma (défaut de fourniture d'électricité par exemple...). Toutefois, étant donné le mode d'injection, la quantité de déchets présente à chaque instant dans la tête du four est très faible (≈ 500 g).

- On s'efforcera de réaliser le contact le plus intime possible entre le jet de plasma à haute température et le déchet à traiter ; on doit pouvoir contrôler le temps de résidence à température élevée.

Ces principes étant définis, le four fut étudié pour un débit de 200 kg/h de déchets bien différents les uns des autres, notamment par leur PCI. Il s'agissait en effet de vérifier la souplesse d'un procédé plasma qui permet de compenser immédiatement une baisse imprévue de PCI du déchet (augmentation de la proportion de matière minérale (terre de filtration...),

de la teneur en vapeur d'eau...) par une augmentation de la puissance électrique apportée par la torche à plasma. La réaction immédiate du système plasma permet de maintenir la température au niveau souhaité.

Pour répondre à ces spécifications, AEROSPATIALE a développé une nouvelle torche d'une puissance maximum de 800 kW (pour les déchets à faible PCI mais pouvant fonctionner dans la situation contraire à 200 kW).

Le four rotatif a été dimensionné pour que le temps de séjour du résidu solide y soit de 20 minutes et la température de l'ordre de 1400 °C.

Le temps de séjour des gaz et de la température dans la post-combustion sont respectivement de 2 secondes et de 1200 °C selon les normes en vigueur.

La plate-forme est installée dans un ancien atelier qui présente l'avantage d'être adjacent à une installation existante de traitement des gaz (cet investissement a donc été évité) ; par contre, sa situation géographique dans l'usine ne serait pas idéale car, paraît-il, trop proche des habitations environnantes.

II - 2 - Le four et ses auxiliaires

Le schéma d'ensemble du procédé est présenté sur la figure 7. La figure 8 est une vue générale de l'installation. Le pilote est installé dans un bâtiment de 30 m de long par 20 m de large.

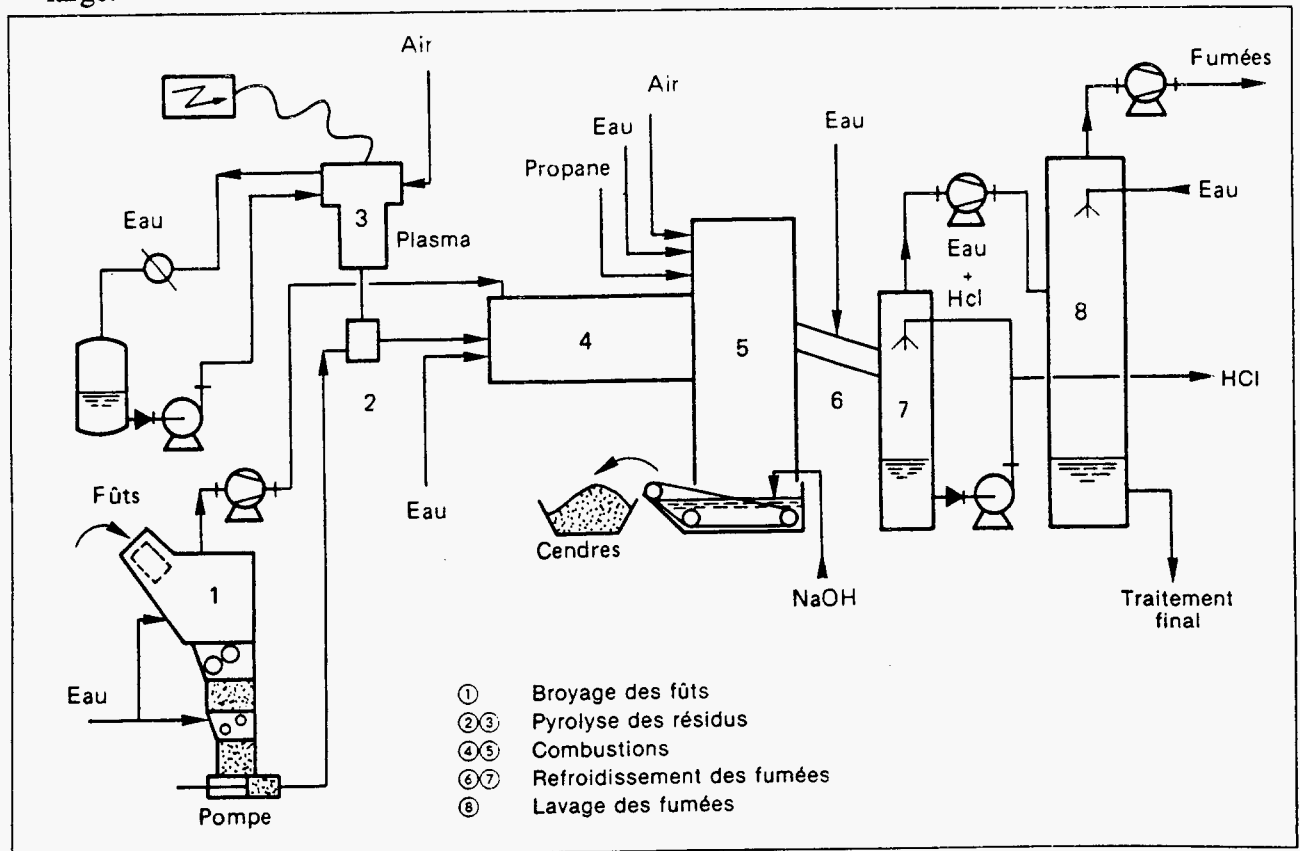


Figure 7 : Schéma du procédé INCIDIS

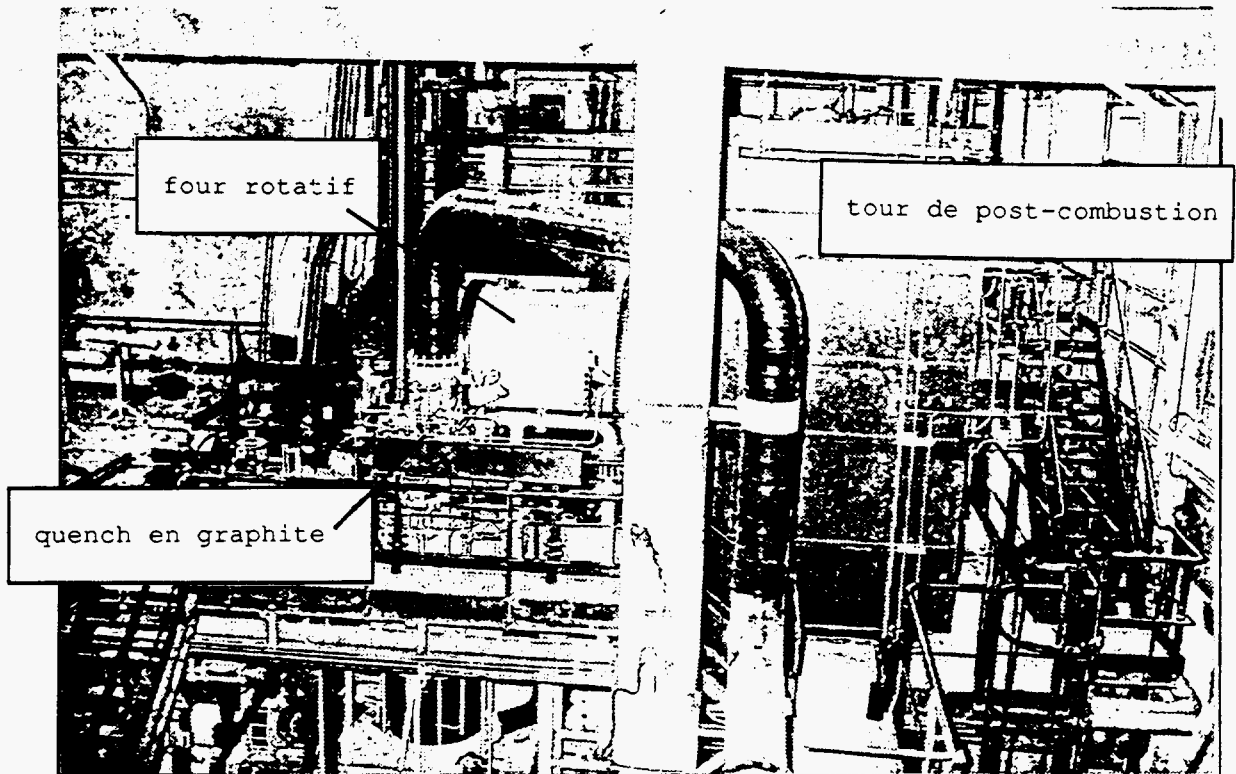


Figure 8 : Vue générale de l'installation INCIDIS

II - 2 - 1 - Conditionnement des déchets

Les déchets sont transférés vers le pilote dans des fûts standards métalliques, ou éventuellement plastiques, de 220 l — la provenance et le contenu de chaque fût sont parfaitement connus —. Les fûts sont introduits un par un dans le broyeur à l'aide d'un élévateur à plate-forme basculante. Ils sont ensuite poussés vers une première cisaille avec un fouloir hydraulique. Une seconde cisaille permet de réduire la granulométrie du produit à une dimension maximale de l'ordre de 20 mm. Le broyat est transféré vers l'injecteur à l'aide d'une pompe à béton (figure 9).

Eventuellement, la pompabilité du broyat peut être ajustée par adjonction de résidus boueux ou liquides.

II - 2 - 1 - Pyrolyse des déchets

Le produit pâteux arrive en continu dans un "creuset spécialement étudié", placé en tête de four. Il est mis en contact avec le jet de plasma ; et il est instantanément porté à haute température et pyrolysé. Les matières organiques sont alors transformées en atomes et molécules élémentaires (C, CO, H₂, C₂H₂, HCl...), les matières minérales (fer, silice,...) fondent et s'écoulent dans le four tournant. Les réactions de pyrolyse absorbent l'énergie apportée par le plasma d'air : il n'y a pas de surchauffe dans l'injecteur.



Figure 9 : Partie inférieure du broyeur et pompe à produits pâteux de l'installation INCIDIS

La torche à plasma, développée par AEROSPATIALE, présentée sur les figures 10 et 11, est nettement moins encombrante que ses aînées ; on peut supposer que ses caractéristiques sont celles qui sont décrites dans le brevet déposé par AEROSPATIALE. Il n'y a plus d'électrode starter en saillie : l'amorçage de l'arc se fait par contact bref en déplaçant la cathode dans son support (figure 10).

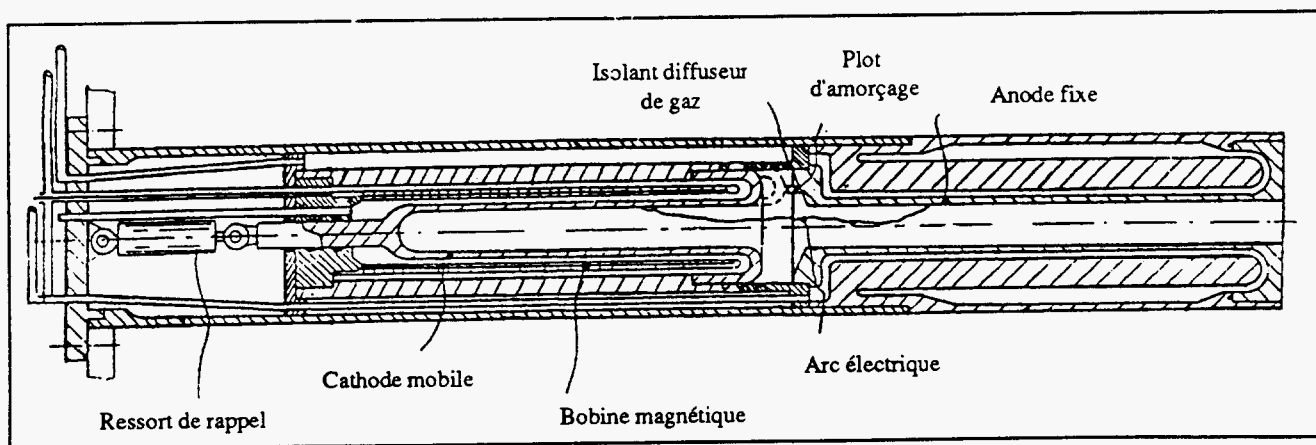


Figure 10 : Torche AEROSPATIALE utilisée sur le procédé INCIDIS

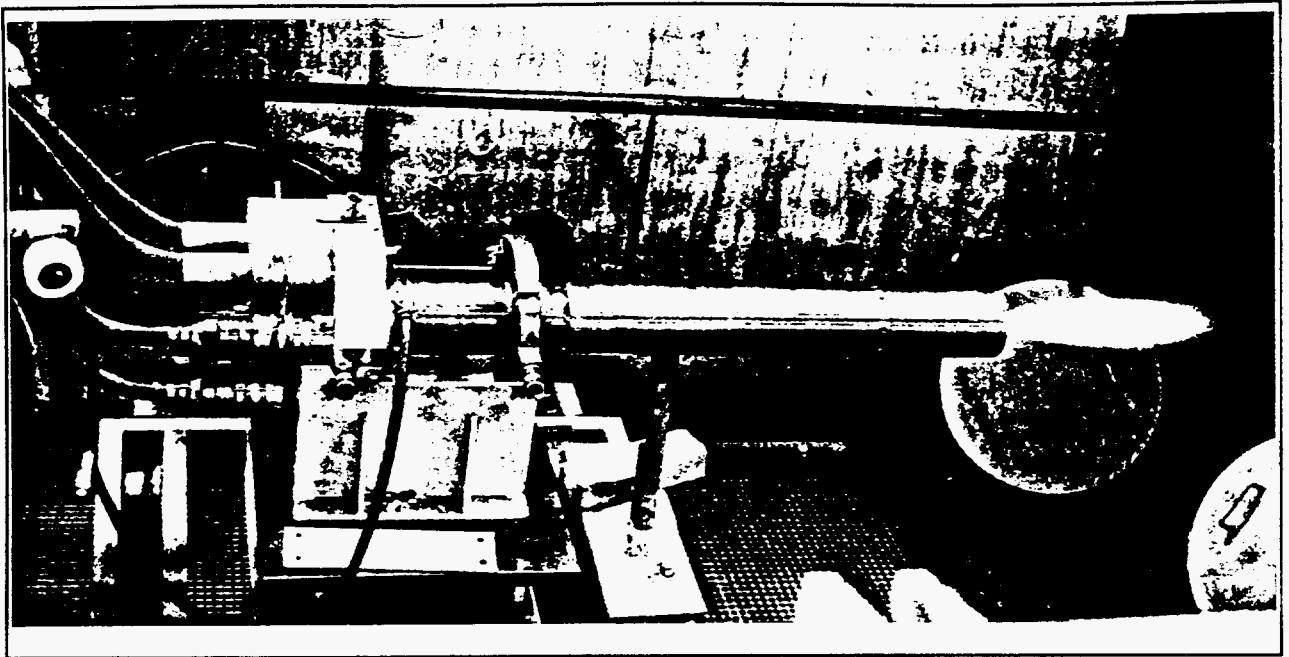


Figure 11 : torche AEROSPATIALE

La bobine magnétique est désormais disposée à l'intérieur même de la torche, noyée dans le circuit de refroidissement de la cathode. Après quelques difficultés de mise au point, rapidement surmontées, cette torche a donné toute satisfaction aux exploitants. Les paramètres de fonctionnement (500 A seulement pour 800 kW) confèrent aux électrodes une durée de vie appréciable. La figure 12 présente la torche à plasma sur son support.

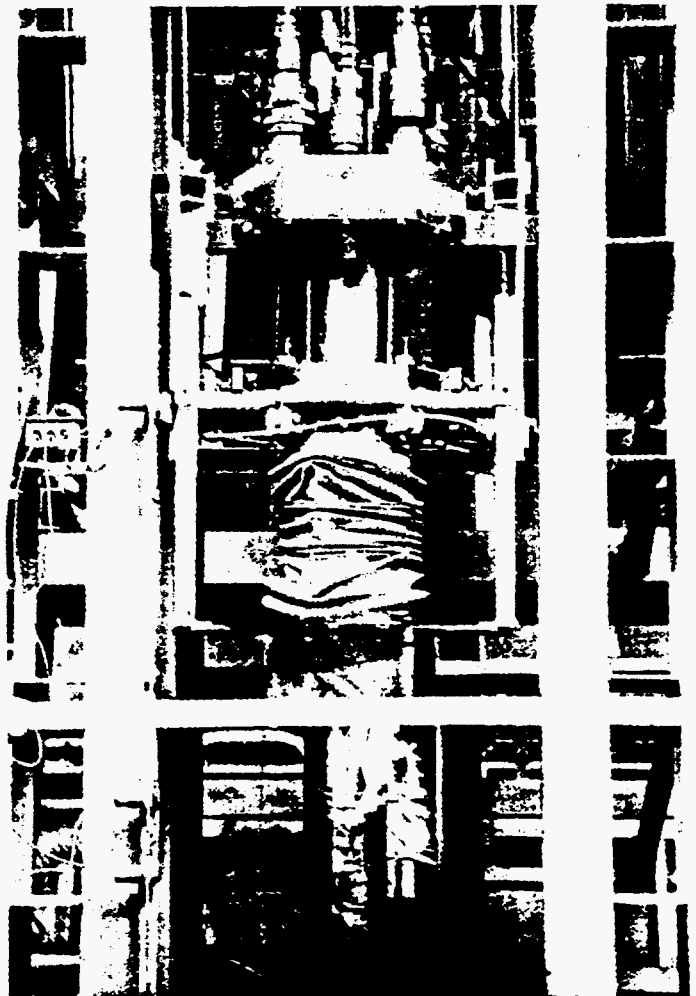


Figure 12 : Torche AEROSPATIALE sur son support

II - 2 - 3 - Combustion dans le four

Les solides en fusion traversent le four tournant (figures 6 et 7) avec un temps de séjour de 20 minutes à une température comprise entre 1400 °C et 1600 °C, ce qui permet de s'assurer de manière redondante de la destruction totale des matières organiques. On rajoute air et eau pour transformer les composés carbonés en CO et H₂O. Pour ce faire, le rapport CO/CO₂ est contrôlé en permanence dans le four tournant par calcul à partir de la composition des fumées.

II - 2 - 4 - Post-combustion

A l'extrémité du four tournant, les matières solides tombent dans l'eau de l'extracteur des cendres, qui constitue la garde hydraulique du four, et qui assure le transfert des cendres vers des containers spéciaux pour contrôle, puis évacuation. L'eau est tamponnée avec de la soude. Les gaz sont maintenus plus de 2 secondes à 1200 °C par post-combustion des gaz réducteurs en présence d'un fort excès d'air ; un brûleur d'appoint est prévu pour le cas des déchets à faible pouvoir calorifique. A l'inverse, pour les déchets à PCI très élevé, on peut injecter de l'eau pour maintenir la température à 1200 °C.

II - 2 - 5 - Refroidissement des fumées

Le refroidissement des fumées s'effectue dans un "quençh" en graphite où le contact direct entre le gaz et l'eau provoque une forte chute de température (jusqu'à 80 °C). Cette trempe a pour objet de bloquer en l'état la composition des fumées et en particulier de maintenir le chlore, formé dans le creuset et les fours, sous la forme d'acide chlorhydrique. Le "quençh" est réglé pour produire de l'acide chlorhydrique à 5 % qui pourrait être réutilisé, mais dont le traitement destructif ultérieur ne pose aucun problème particulier.

II - 2 - 6 - Lavage des fumées

L'acide résiduaire contenu dans les fumées est absorbé par lavage à l'eau dans la colonne utilisée pour le traitement des fumées d'une autre unité en service sur le site. Un dispositif sophistiqué d'analyses et de calcul permet de connaître à tout moment la composition des fumées produites par l'installation.

II - 2 - 7 - Contrôle du procédé

Le procédé est entièrement géré par un "système superviseur" de SPIE-TRINDEL à travers un automate. Néanmoins, lors des essais, le personnel se composait de 5 ouvriers postés, de 2 agents de maîtrise et d'1 ingénieur.

II - 3 - Résultats

Les premiers essais du broyeur furent effectués début 1990 ; en Septembre 1990, l'ensemble du process fut testé avec une charge constituée de fines de coke, de silice et d'eau (PCI 1600 kcal/kg et 34 % de cendres). En février 1991, on introduisit une charge "réelle ou presque" — du diphénylolpropane, PCI \approx 6500 kcal/kg et faible taux de cendres. Enfin, après avoir trouvé des solutions aux problèmes mis en évidence par les essais précédents, des charges organochlorées de l'usine furent introduites dans le four : à partir d'Octobre 1991, de l'héxachlorocyclohexane (HCH) puis, en Janvier 1992, du pentachlorophénate ; les résultats de ces derniers essais ne sont pas à cette date disponibles.

Les résultats présentés ci-dessous correspondent à une charge de HCH. Au total, 9 tonnes de "cendres" d'HCH ont été traitées au cours de 4 essais à un débit horaire de l'ordre de 200 kg/h, pour une puissance torche d'environ 350 kW ; le dernier essai a duré 36 h. Le déchet se présente sous la forme d'un mélange de HCH et d'eau : 180 kg de HCH pour 60 l d'eau. Le PCI résultant est d'environ 1800 kcal/kg.

Les performances techniques sont tout à fait exceptionnelles :

au niveau des off-gaz :

- taux de destruction $> 99,999 \%$, la norme est de quatre 9
- la qualité de la combustion ($\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$) $> 99,99 \%$; la norme est de trois 9
- teneur en composés organiques volatils (COV) < 2 ppm
- teneur en NO_x < 100 ppm sans que l'on utilise de système De NO_x ; la norme est inférieure à 400 ppm

au niveau des liquides, après le "quench" :

- teneur des matières en suspension < 30 mg/l
- teneur en composés organiques < 50 $\mu\text{g/l}$

au niveau des cendres :

- les cendres collectées à la base de la tour de post-combustion sont parfaitement "inertes"

II - 4 - La situation en Mai 1992

Le programme de développement et de démonstration qui faisait l'objet du GIE est donc terminé : la plate-forme est mise en "stand-by" ; un brevet a été déposé.

Bien que les résultats techniques soient tout à fait remarquables, RHONE-POULENC, dans la conjoncture économique difficile que connaît actuellement la chimie, n'envisagerait pas d'investir dans la reconstruction de cette plate-forme pour un fonctionnement industriel. Par ailleurs, quelles que soient les circonstances, un industriel est-il prêt à payer pour des

performances qui ne sont pas encore exigées par la législation, à anticiper les contraintes de la réglementation, et à investir ?

Les acteurs du GIE seraient toutefois en contacts avec d'autres industriels potentiellement intéressés par ce nouveau procédé.

S'agissant d'une mise en route, d'essais jamais identiques, le coût du personnel (de l'ordre de 8 MF) a pesé lourd face aux coûts des équipements (22 MF).

Néanmoins, pour un fonctionnement de type industriel, on peut estimer les coût de traitement de déchets similaires à ceux testés à 4000 F/t — hors investissements.

Il serait intéressant de pouvoir comparer le coût de traitement du procédé plasma au coût de traitement (prix atelier) des procédés conventionnels, dont on ne connaît qu'approximativement les prix de marché de 4 à 12 kF/t. Nul doute que ce soit possible au sein de RECORD...

III - PLASMOX

A l'origine de ce procédé, on trouve la société RETECH Inc., implantée à Ukiah, une petite ville située à environ deux heures de voiture au nord de San Francisco (figure 13).

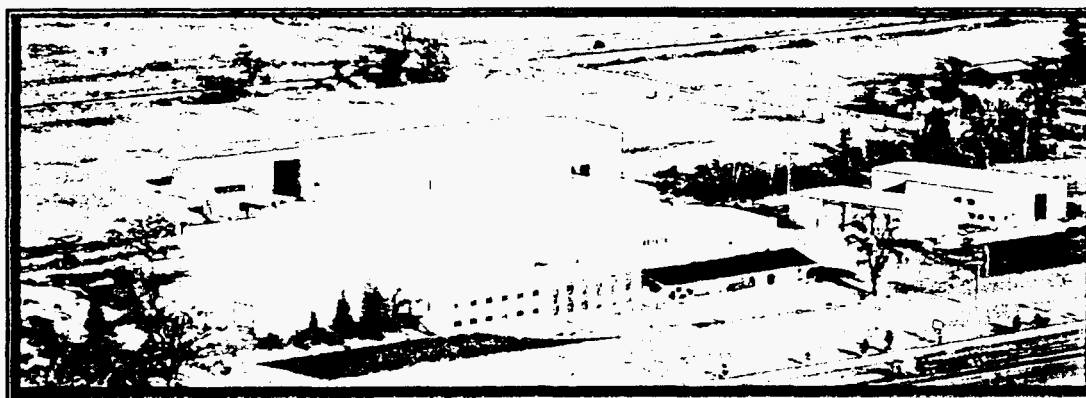


Figure 13 : Usine RETECH à Ukiah, Californie

Cette société avait été fondée en 1964 sous le nom de SCHLIENGER ENGINEERING par Max P. SCHLIENGER. Au début des années 70, il a acheté la technologie plasma thermique d'UNION CARBIDE qui interrompait ses activités dans ce domaine, notamment la technologie des torches à arc transféré, à polarité inversée. Il est en effet plus facile, si l'on veut se passer de bobine de champ, de faire tourner le pied d'arc dans l'anode plutôt que dans la cathode (figure 14).

Cette société a prospéré régulièrement en travaillant pour le nucléaire, pour l'US Air Force, pour l'aéronautique militaire. Elle a acquis un savoir-faire unique pour la fusion-refusion des métaux hautement réactifs comme le titane dans des fours à plasma complexes et sophistiqués : certaines installations comptent jusqu'à quatre torches à plasma. Le catalogue de RETECH comprend des fours à parois froides (chauffés par induction, par plasma d'arc,

par rototrode, par faisceau d'électrons), des fours à inductions sous vide, des fours d'atomisation pour synthèse de poudres, des boîtes à gants spéciales, des scies à plasma (pour découper en piscine des composants de centrales nucléaires...),... RETECH fournit des installations clés en main ; mais c'est aussi une société de recherche sous contrat qui met ses moyens d'essais à la disposition de l'industrie.

L'effectif de RETECH doit être de l'ordre de 80 à 100 personnes. Dick ESCHENBACH, qui avait développé la technologie plasma au sein d'UNION CARBIDE, a rejoint RETECH au début des années 80.

III - 1 - Le concept du procédé

Le concept du procédé est séduisant et original.

Il utilise une torche à arc transféré pour optimiser le transfert thermique entre le plasma et le matériau à traiter — le laitier — qui sert d'anode (figure 15).

Le four est certes aussi un four centrifuge, mais la colonne de plasma occupe l'axe de ce four ; sous l'effet de la rotation, le matériau fondu est plaqué contre la paroi. Ainsi, le matériau sert d'anode, de réfractaire, et le four fonctionne en autocreuset ; il est soumis au rayonnement de la colonne de plasma dont l'énergie est ainsi totalement utilisée.

Un orifice est aménagé au centre de la sole, et la diminution de la vitesse de rotation du bol permet de couler le laitier ; ce dernier quitte le bol où avait lieu la pyrolyse ; il est déchargé dans une seconde chambre où a lieu la combustion complète.

Il est plus que probable que dès le départ, ce four fut pensé pour la réduction de volume de déchets nucléaires incinérables.

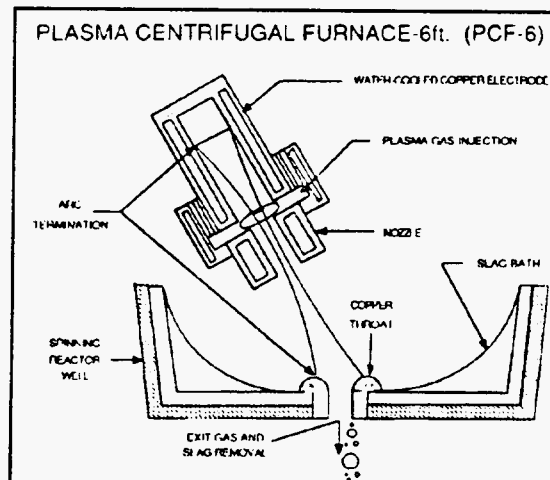


Figure 15 : Concept du four à plasma centrifuge RETECH

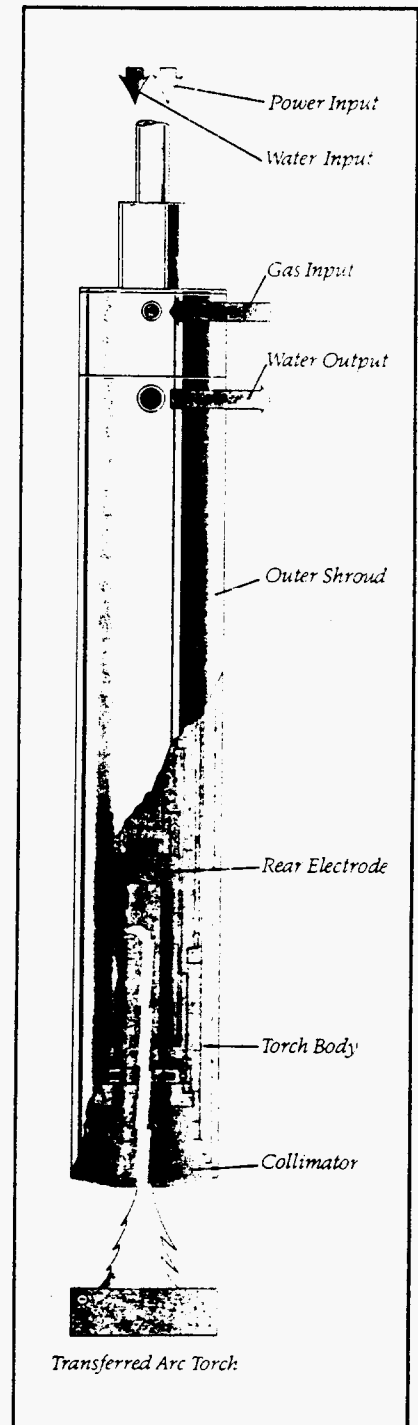


Figure 14 : Schéma de principe d'une torche à arc transféré

Remarquons que la rotation du bol évite la formation de "point chaud" sous le pied d'arc, contrairement à ce qui se passe dans un four à plasma à arc transféré conventionnel. La température du laitier est sûrement beaucoup plus homogène. L'utilisation de ce concept devrait diminuer le taux d'évaporation des métaux volatils.

III - 2 - La phase d'essai (1985)

Elle fut effectuée en 1985 à Ukiiah, avec les moyens d'essai existant ; le "creuset" était fixe. Il s'agissait d'une "simple" fusion-combustion sous plasma. La nature des produits introduits dans le four (un mélange de copeaux métalliques, de verre, de caoutchouc, de plastique...) simule des déchets nucléaires technologiques faiblement irradiés. Il s'agissait d'évaluer le rapport de réduction de volume. Les déchets étaient introduits dans le four dans des boîtes métalliques, d'environ 450 cm³. A plus forte puissance (1500 A / 130 V), sous atmosphère d'argon des boîtes métalliques de 4 litres furent traitées ; le taux de réduction de volume était de l'ordre de 20.

III - 3 - La phase II (1986-1988)

Le four prototype construit en 1986 comprend une torche à arc transféré de 150 kW fonctionnant avec de l'air ou un mélange Ar/O₂ comme gaz plasmagène. Le four est constitué d'un bol de 46 cm de diamètre intérieur placé dans une enceinte étanche. Il n'y avait pas de dispositif de coulée du laitier. L'essai était arrêté lorsque le bol était plein (figure 16).

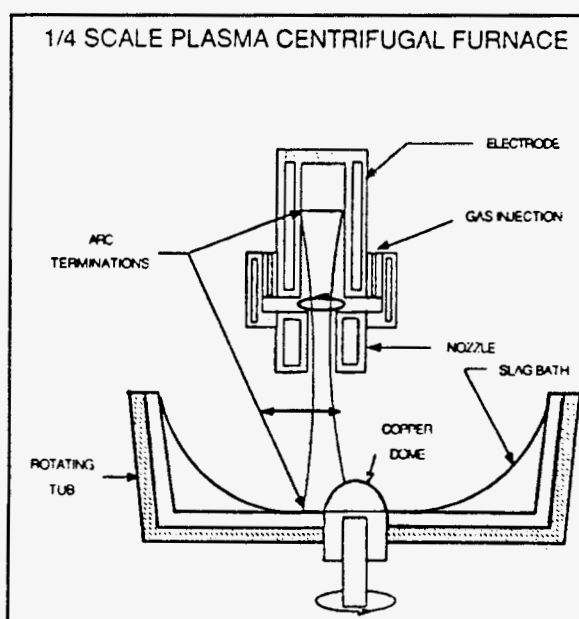


Figure 16 : Schéma du four prototype de RETECH utilisé pour la phase II (1986-1987)

Différents produits furent testés : eau, méthanol, fuel, oil furent enfournés en continu ; des mélanges de polymères, de solvants, d'huiles furent introduits par colis, à raison de 0,5 à 1 kg toutes les 5 à 10 minutes. Les off-gaz étaient lavés ; un éjecteur à air permettait de maintenir le four en légère dépression. Le vitrifiat récupéré au fond du bol présentait une bonne résistance aux tests normalisés de lixiviation.

Ces résultats suffirent pour que l'EPA inclut ce procédé dans le second round du programme "Super Fund Innovative Technology Evaluation" (SITE).

III - 4 - La phase III (1988-1991)

L'étude d'un four de 1,8 m (6 pieds) de diamètre intérieur débuta fin 1987. Il est désigné par PCF-6 (Plasma Centrifugal Furnace), et présente tous les concepts fondamentaux décrits dans le brevet US Patent 4 770 109 du 4 Mai 1987 (figure 15). La figure 17 en présente le diagramme de l'ensemble des fonctions ; sur la figure 18, on peut observer le schéma de l'ensemble du procédé.

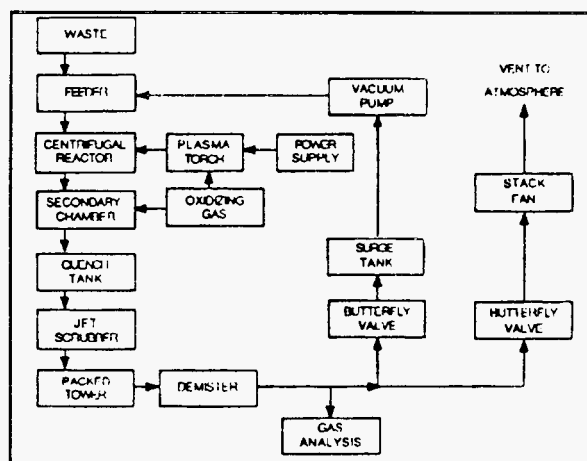


Figure 17 : Diagramme de l'ensemble des fonctions du procédé RETECH

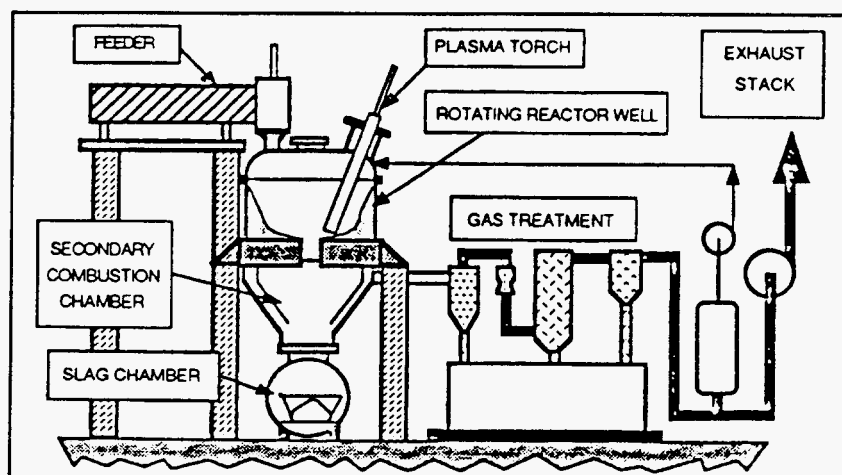


Figure 18 : Schéma de l'ensemble du procédé PCF-6

Ce four, après avoir été testé à Ukiah a été installé à Butte, dans le Montana, dans un bâtiment du CDIF (Component Development and Integration Facility), qui est sous la responsabilité de l'INEL (Idaho National Engineering Laboratory) du Département de l'Energie. Ce moyen d'essai est exploité par la Société MSE Inc.

La figure 19 présente une photographie de l'installation.

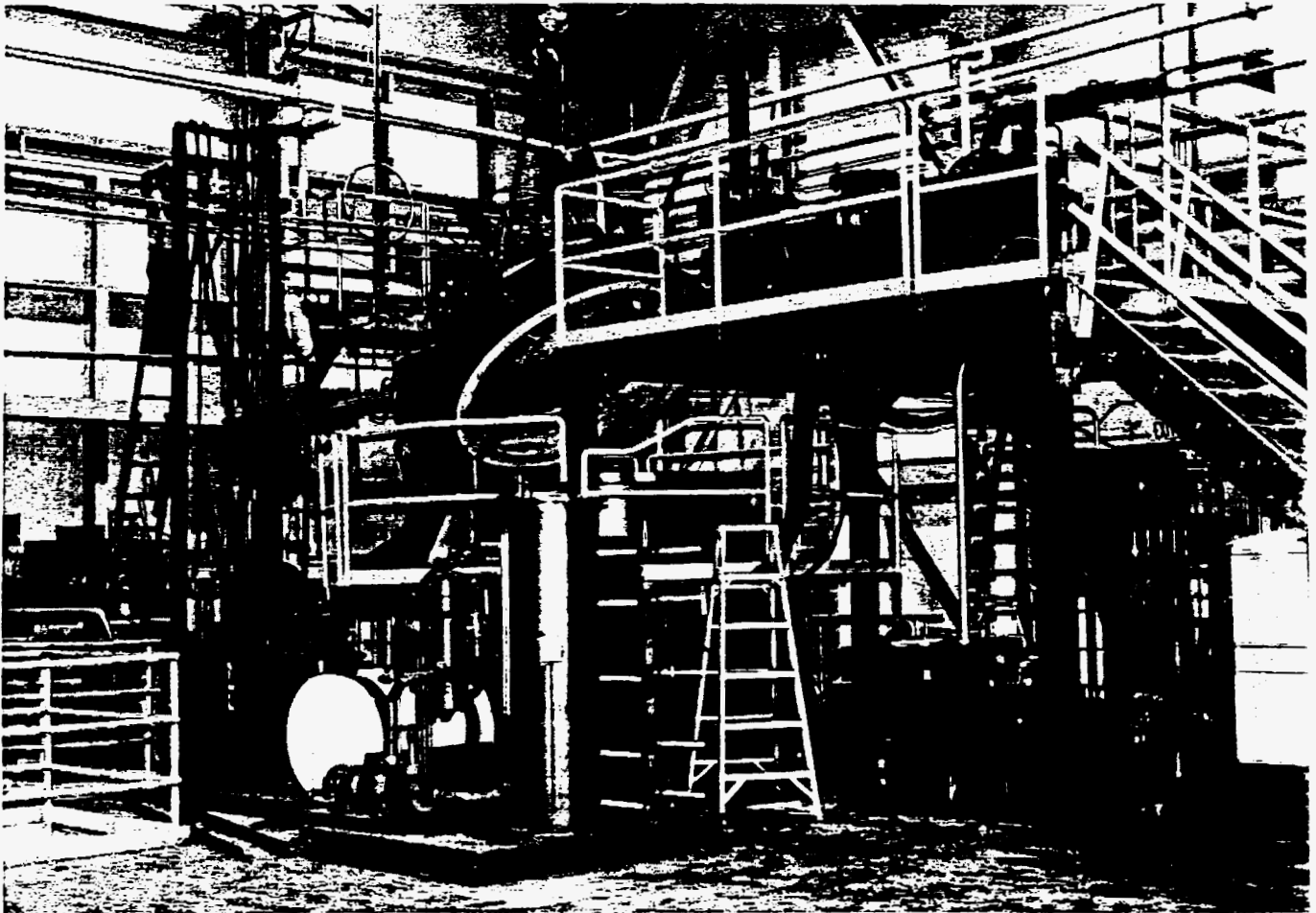


Figure 19 : Photographie de l'installation de CDIF à Butte, Montana

III - 4 - 1 - Description du procédé

Les déchets sont initialement introduits dans un sas, muni d'une vis d'Archimède, qui peut accepter jusqu'à 300 kg de produits en vrac mais dont la dimension est limitée à 125 mm.

Le four lui-même comprend 3 zones :

- la zone de fusion et de pyrolyse, où se trouve la torche à plasma,
- la zone de combustion secondaire où brûlent avec apport d'O₂ les gaz produits lors de la pyrolyse dans la zone 1,
- la zone où l'on décharge le verre fondu.

Le bol rotatif de la chambre de pyrolyse a un diamètre de 1,8 m ; la vitesse de rotation maximale est de 50 tours/minute.

A chaque essai, l'arc est initialement transféré sur la lèvre de cuivre refroidi qui entoure le trou de coulée. La paroi intérieure du bol est garnie de réfractaire sur une épaisseur de 125 mm. Le talon de laitier solidifié, résidu de l'essai précédent, fond progressivement et devient conducteur de l'électricité : on peut alors orienter la torche vers la paroi. Lorsque la totalité du laitier présent dans le four est à l'état liquide, on alimente le four. La vitesse de rotation est telle que le laitier liquide, sous l'effet de la force centrifuge, est maintenu près des parois et ne peut s'échapper par l'orifice de coulée.

L'énergie libérée par la colonne de plasma, dont la température est supérieure à 10000 °C, maintient la température du four de pyrolyse à plus de 1000 °C. Les vapeurs organiques libérées brûlent immédiatement.

Lorsque la quantité de déchets introduits est telle que le laitier atteint la lèvre qui entoure le trou de coulée, l'alimentation est arrêtée.

Après quelques minutes d'attente pour permettre la vaporisation et la réaction des composés organiques ainsi que la fusion des déchets qui viennent d'être introduits, la vitesse de rotation est diminuée vers 5 à 10 tours/minute et le laitier s'écoule à travers la chambre de combustion (figure 18) : il est recueilli dans un creuset, placé sur un chariot, où il se solidifie. On augmente la vitesse de rotation du bol et l'alimentation en déchets reprend.

Ce four ne comporte de sas permettant d'évacuer en fonctionnement le laitier solidifié et d'approvisionner un creuset vide.

Le chariot contenant le laitier solidifié est extrait du four au travers d'un sas.

Durant la phase de fusion, les gaz quittent la zone de pyrolyse et pénètrent dans la seconde chambre de combustion secondaire où est introduit l'oxygène nécessaire à la combustion complète (figure 20) [par rapport à la quantité d'oxygène exigée pour une combustion stoechiométrique, 40 % d'O₂ sont introduits dans la zone de pyrolyse et 100 % dans la zone de combustion].

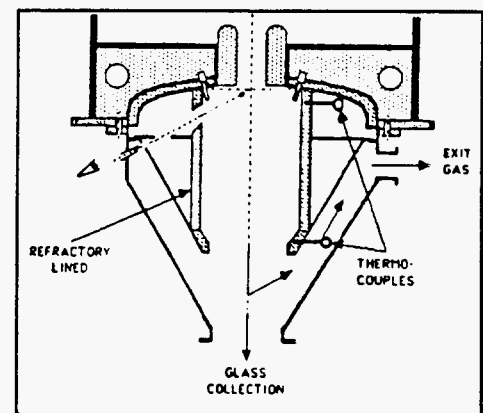


Figure 20 : Schéma de la chambre de combustion

Le gaz plasma étant de l'air, il y a formation de NO_x, et, dans le cas de déchets chlorés, d'HCl.

La torche et le bol tournant sont refroidis par circulation d'eau désionisée.

La puissance de la torche est de l'ordre de 500 à 750 kW (1200 A et 400 à 600 V).

Le temps de séjour des gaz dans la zone de pyrolyse est de 10 à 15 secondes. Jusqu'à 400 kg de laitier fondu peuvent être maintenus dans le bol, tournant à la vitesse de 50 t/mn.

En sortie de chambre de combustion (figure 20), les gaz à 1400 °C sont refroidis à 500 °C dans un "quench" avant d'être lavés avec une eau dont le pH est maintenu à 8 par addition de soude. La température des gaz est ramenée à 40 °C et un dévésiculeur évite que trop d'eau soit entraînée sous forme de brouillard. Enfin, les gaz traversent un filtre à charbon actif.

Les concentrations en O₂, CO₂, CO et NO_x sont mesurées en permanence.

Une vanne d'étranglement permet de maintenir une dépression de 22 torrs dans le four. L'extracteur est dimensionné pour 160 Nm³/h.

Le détecteur de CO permet de vérifier que la combustion est complète. Dans le cas contraire, l'évacuation vers la cheminée est fermée et les off-gaz sont dirigés vers un réservoir, maintenu sous vide à l'aide d'une pompe à anneau liquide. La taille du réservoir est telle que l'autonomie de fonctionnement dans ces conditions n'est que de 5 mn. Aussi, si le taux de CO ne baisse pas immédiatement, le process est arrêté.

III - 4 - 2 - Résultats

Plusieurs essais mettant en jeu une centaine de kg de terre souillée ou non furent effectués en Mars et Avril 1989 dans les locaux de RETECH. Il mirent en évidence plusieurs défauts de jeunesse auxquels il fallut remédier : améliorer et augmenter le réfractaire de la chambre de combustion secondaire, redessiner le conduit en cuivre refroidi entre la zone de pyrolyse et la chambre de combustion secondaire, améliorer la stabilité de fonctionnement de la torche, améliorer le lavage des gaz...

Les essais reprirent à Butte en Octobre 1989.

La figure 21 présente les évolutions des températures dans les trois zones du four pour un régime de fonctionnement typique : après préchauffage du four, six charges de 34 kg de boue (?) à 18 % d'huile, puis deux charges de 45 kg de boue seule furent introduites dans le four.

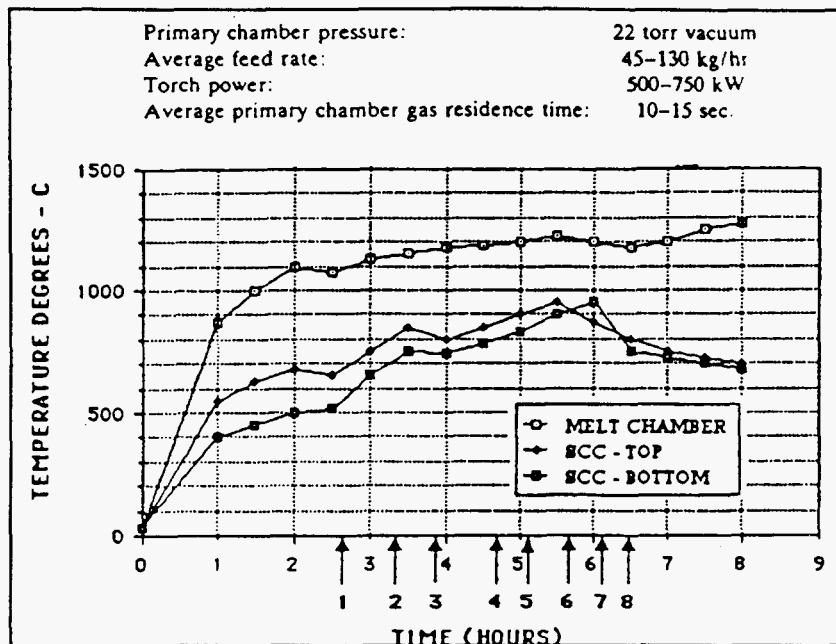


Figure 21 : Evolution des températures dans les trois zones du four PCF-6

Les figures 22 et 23 présentent les évolutions des concentrations respectives en O_2 et CO_2 dans les off-gaz : on constate que l'introduction de la charge est immédiatement suivie d'un "creux" dans la concentration en O_2 et d'un pic en CO_2 .

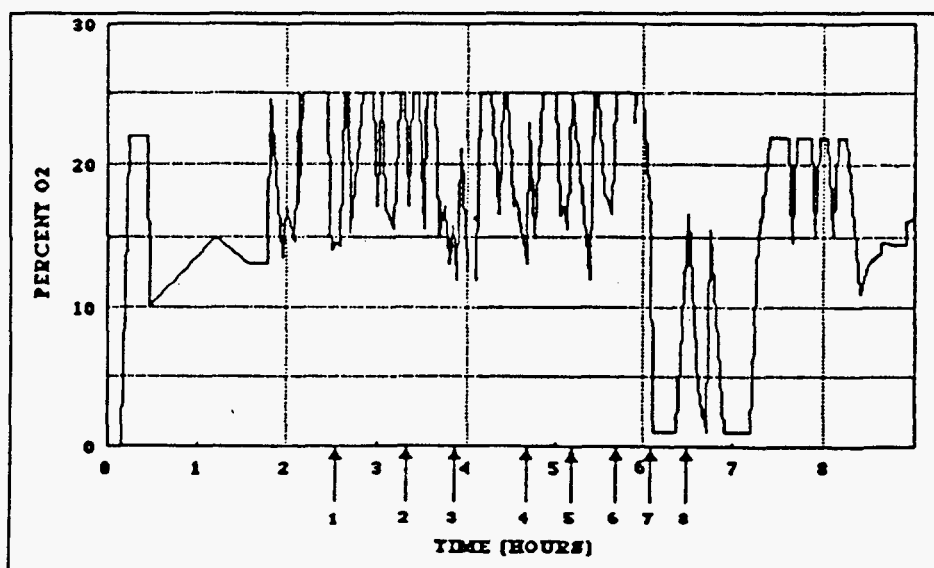


Figure 22 : Evolution de la teneur en O_2 dans les off-gaz

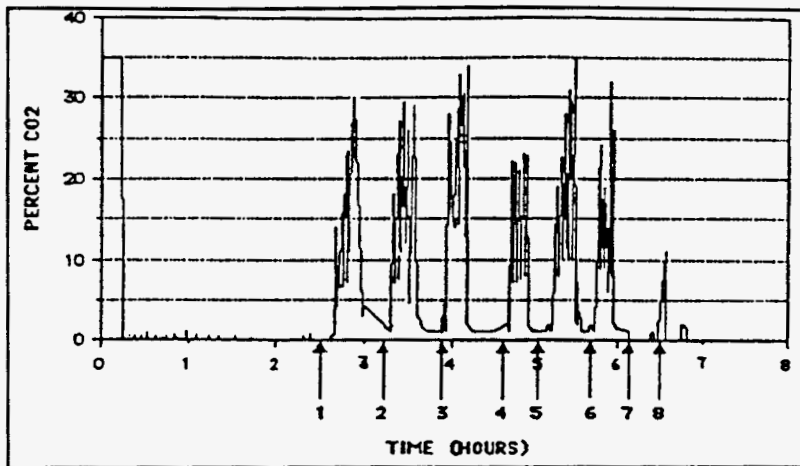


Figure 23 : Evolution de la teneur en CO₂ dans les off-gaz

L'évolution de la teneur en CO (figure 24) est moins facile à interpréter : on remarque des pointes à 1000 ppm et plus, sans doute dus à une défaillance du dispositif d'injection d'oxygène dans la chambre de combustion secondaire. Ce défaut aurait été éliminé par la suite. La teneur en NO_x fluctue entre 2000 et 8000 ppm (figure 25).

Couler le laitier n'a posé aucun problème.

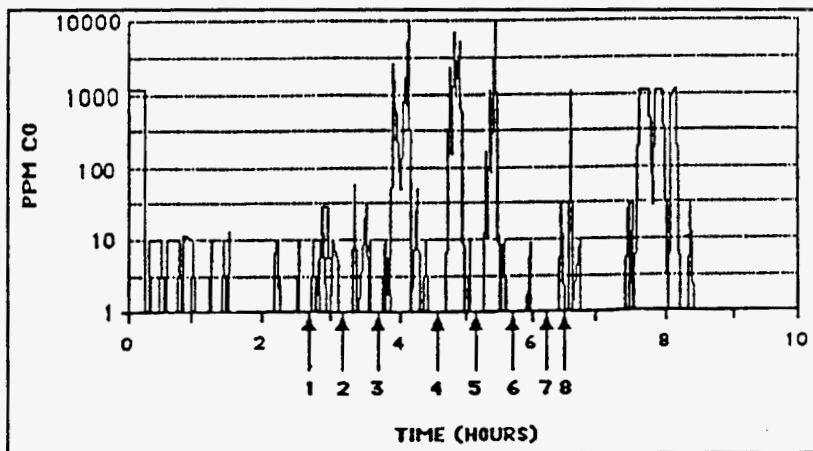


Figure 24 : Evolution de la teneur en CO dans les off-gaz

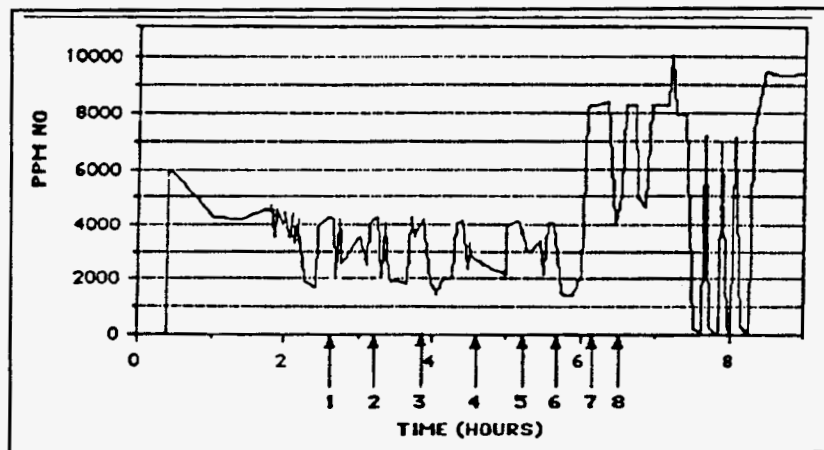


Figure 25 : Evolution de la teneur en NO_x dans les off-gaz

Courant 1991, ces tests auraient été suivis d'une nouvelle série d'essais sur des terres contaminées (des déchets de mines contenant des métaux lourds, des terres souillées par des pentachlorophénols dans des exploitations forestières abandonnées). Nous n'avons cependant pu obtenir aucune information précise : les résultats seraient la propriété de l'EPA qui ne souhaiterait pas les publier (Contrat DE-AC07-88 ID 12735).

Le pilote PCF-6 de Butte serait en cours de démontage pour être ramené chez RETECH, à Ukiah.

III - 5 - L'"usine de démonstration à l'échelle 1"

La société MOSER-GLASER & CO AG (MGC) est implantée à Muttenz, dans la proche banlieue de Bâle, en Suisse (figure 26) : l'usine est au coeur de l'agglomération et de ce fait, elle est entourée d'habitations, et d'une école d'ingénieurs.

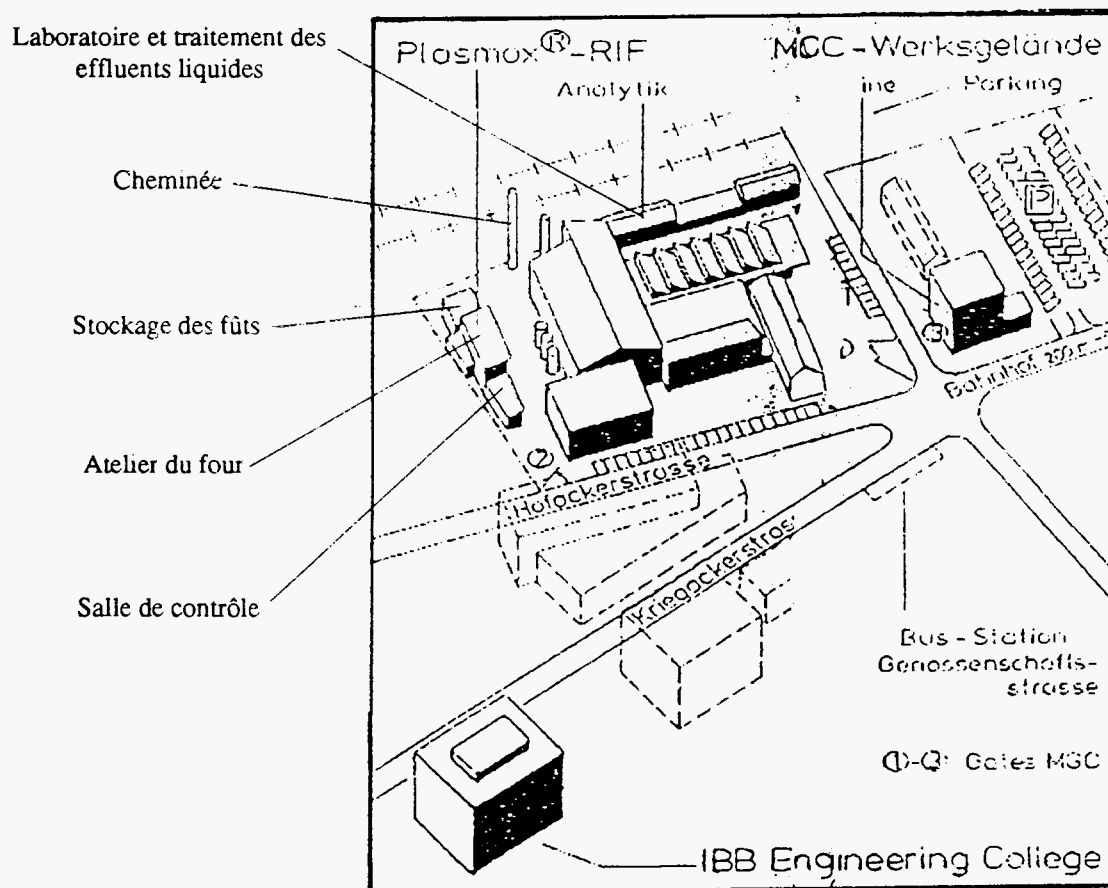


Figure 26 : Situation géographique de l'usine PLASMOX

Fondée il y a 80 ans, cette société s'est spécialisée dans la fabrication d'équipements électriques de puissance et, après 1940, dans l'isolation haute tension par résine époxy, dans les appareils de coupure haute tension à SF₆, ainsi que dans les transformateurs de puissance... remplis de PCB. MGC s'est donc trouvée confrontée au problème de l'incinération des PCB. Les transformateurs repris par MGC étaient vidés de leur charge de

PCB qui étaient incinérés sur des bateaux ("Volcan ships") en Mer du Nord ou ailleurs. Les carcasses étaient enfouies dans des mines de sel.

Il est désormais nécessaire de "détoxifier" ces transformateurs, et donc d'acquérir ou de développer un procédé adapté.

Le hasard veut aussi que Monsieur FUNFSCHILLING, le très impressionnant et très brillant Président de MGC ait d'étroits liens de parenté avec Max SCHLENGER, le Président de RETECH.

Nul doute que MGC a su anticiper les besoins des Agences Nucléaires, Militaires suisse, allemande...

Quoiqu'il en soit, dès 1985, MGC et RETECH concluaient un accord de "joint venture" pour le développement du procédé PLASMOX, dont la version PCF-6 fut financée par l'EPA. En avril 1989, MGC et le Groupe SANDOZ fondent la société MGC-PLASMA LTD avec un capital de 11 millions de francs suisses. L'objectif de MGC-PLASMA est la fabrication, la vente et la mise en service d'usines PLASMOX pour le traitement des déchets toxiques. MGC-PLASMA a l'exclusivité de la licence RETECH pour l'Europe. En France, MGC serait représentée par la société C.I.S.. MGC est active dans le domaine des matériels électriques pour le nucléaire ; MGC propose d'ailleurs en Europe les autres technologies RETECH telles que scie à plasma, machine à souder les tubes de zirconium, etc...

La construction de l'usine a commencé début 1990 et était opérationnelle (ou presque) au printemps 1991.

La capacité de l'usine est de 1 t/h soit environ 7000 t/an. Mais en fait, MGC ne prévoit qu'une "production" de 1000 t/an car il paraît impensable à ses dirigeants d'obtenir des pouvoirs publics, compte tenu de la situation géographique, une autorisation de traiter plus que 1000 t/an.

Mais MGC a-t-elle vraiment cette autorisation de traiter 1000 t/an ?

Ce ne serait donc effectivement qu'un pilote de démonstration ; mais un pilote qui aurait coûté au moins 35 millions de dollars. Ses dirigeants, et les banquiers qui se sont associés au projet, ont fait preuve d'un courage face aux risques de l'aventure technologique qui force l'admiration...

La complexité de l'installation, sa sophistication, sa réalisation ne dépareraient pas dans une usine nucléaire telle que La Hague. Nul doute que les marchés visés sont ceux des déchets nucléaires et des déchets militaires (terrains militaires contaminés, armes chimiques...). Ces marchés "réservés" sont certainement plus rémunérateurs que ceux des déchets industriels "classiques", fussent-ils toxiques et dangereux ; de tels enjeux justifient les risques, c'est-à-dire les capitaux engagés.

Ce pari serait déjà — en partie tout au moins — gagné.

Le bâtiment principal de l'usine plasma à 80 m de long et 45 m de large. Il faut y ajouter le système DeNO_x, l'atelier de filtration des effluents liquides et les laboratoires (figure 26).

L'usine étant implantée au sein d'une agglomération, elle doit vérifier des normes très strictes, indiquées respectivement dans les tableaux 3 et 4 pour les effluents gazeux et liquides : par exemple, sur 24 h, la teneur en NO_x dans les off-gaz qui sortent de la cheminée doit être inférieure à 50 mg/Nm³.

III - 5 - 1 - Manipulation et introduction des fûts

Jusqu'à 400 fûts peuvent être stockés dans un bâtiment adjacent à celui du four, après qu'ils aient été précisément identifiés et analysés et que leurs contenus aient été enregistrés. Chaque fût serait échantillonné, analysé par le laboratoire qui dispose de techniques d'analyses chimiques conventionnelles et d'un spectromètre à rayons X pour l'analyse élémentaire. L'analyse effectuée est comparée à celle qui accompagne le fût, et est exigée du client. Une étiquette code-barre est collée sur le fût. Elle permet à l'opérateur du four de connaître le contenu du fût à traiter.

Ce bâtiment sans mur, est muni d'un dispositif d'aspersion en cas d'incendie et d'un bac de rétention.

Le fût à traiter pénètre dans le bâtiment du four ; il est perforé et inerté à l'azote ; à l'aide d'une canne et d'une pompe, à vitesse variable, la fraction liquide est aspirée et injectée avec un débit contrôlé dans la chambre de pyrolyse du four.

Le fût perforé est ensuite introduit dans un sas (qui peut contenir jusqu'à 5 fûts) (figures 27 et 28). Une fois chargé automatiquement, le sas est fermé et inerté à l'azote.

Lorsqu'un nouveau fût doit être introduit dans le four, la porte du sas, refroidie à l'eau et garnie de réfractaire, s'ouvre. Le fût est avancé et saisi par un manipulateur (figure 29) qui soulève le fût, et perce le couvercle.

PLASMOX : ultrahigh temperature toxic waste treatment system with selective material and energy recuperation and integrated slag consolidation

Flue gas emissions

	24 h		0,1 h	
Dust	< 10	mg/Nm ³	< 60	mg/Nm ³
SO ₂	< 50	mg/Nm ³	< 200	mg/Nm ³
HCl	< 5	mg/Nm ³	< 30	mg/Nm ³
HF	< 1	mg/Nm ³	< 4	mg/Nm ³
NO _x (as NO ₂)	< 50	mg/Nm ³	< 400	mg/Nm ³
Hg	< 0,05	mg/Nm ³	< 0,1	mg/Nm ³
Cd	< 0,03	mg/Nm ³	< 0,1	mg/Nm ³
PCDD+PCDF	< 0,1	ng/Nm ³		

Mean values for 24 hours resp. 0,5 hours calculated on 11 % oxygen, normal conditions and dry flue gas.

PCDD + PCDF are calculated and based on the equivalent values of the German proposal as per November 1989.

Tableau 3 : Normes relatives aux rejets d'effluents gazeux de PLASMOX

Cleaned water quality

pH-Value	< 6 - 8
AD _C	< 0,1 mg/l
CN	< 0,01 mg/l
Hg	< 0,01 mg/l
Cd	< 0,05 mg/l
As	< 0,05 mg/l
Co	< 0,5 mg/l
Ni	< 0,5 mg/l
Pb	< 0,5 mg/l
Sn	< 0,5 mg/l
Cr as a sum	< 0,1 mg/l
Cu	< 0,5 mg/l
Zn	< 0,5 mg/l
SO ₄ ²⁻	< 20 mg/l
F	< 30 mg/l

Tableau 4 : Normes relatives aux rejets d'effluents liquides de PLASMOX

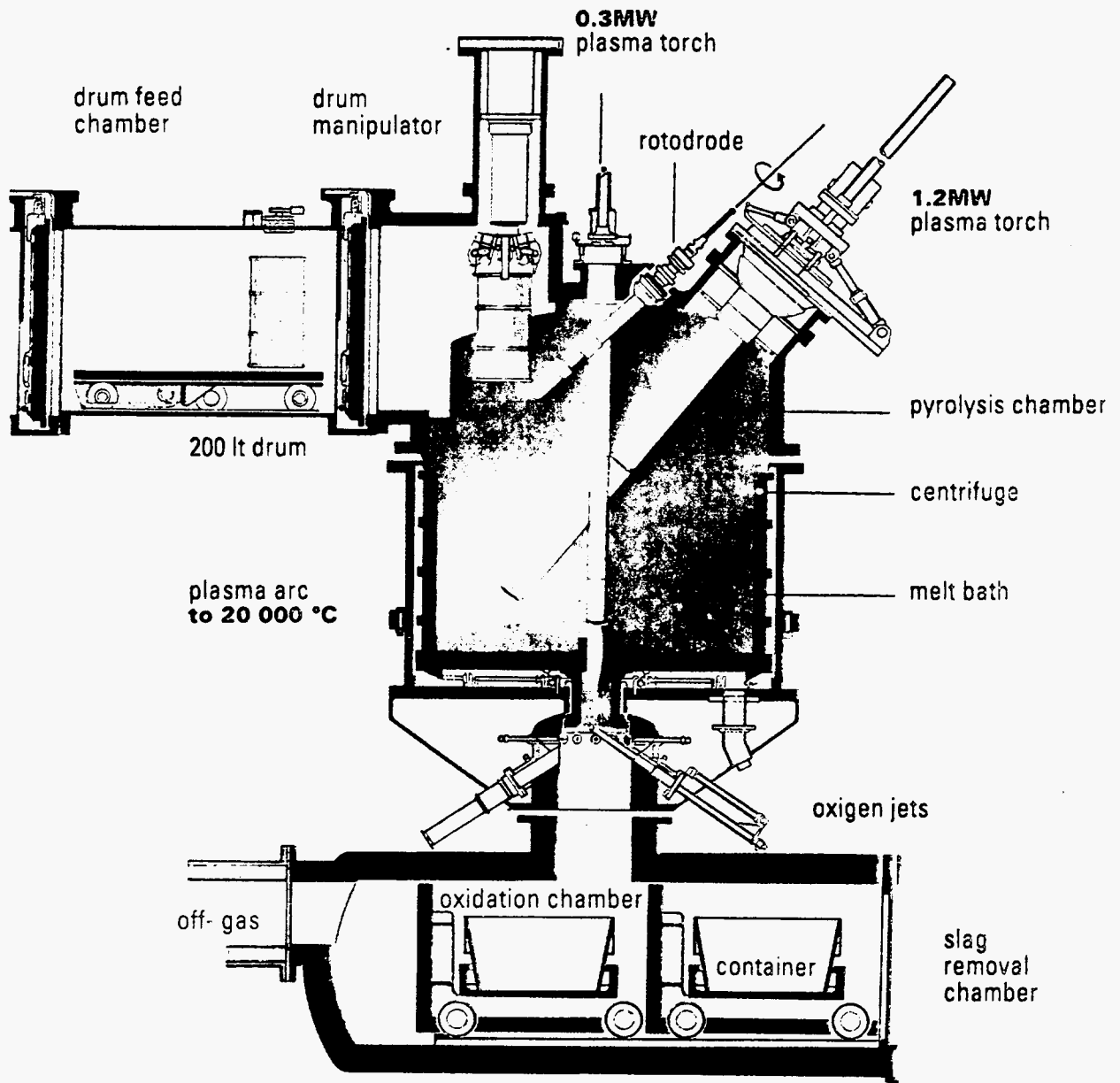


Figure 27 : Schéma du four PCF-8 de PLASMOX

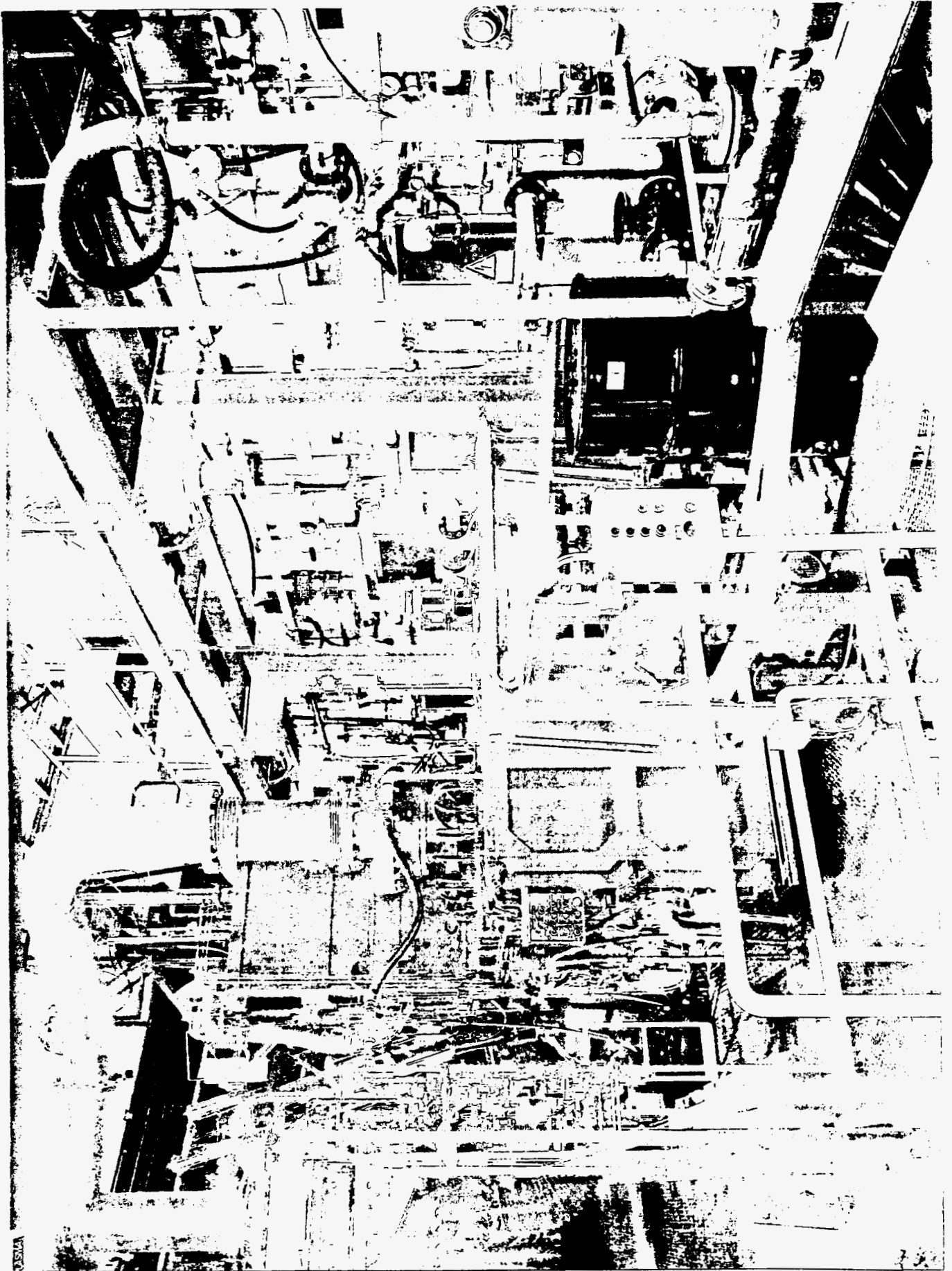


Figure 28 : Vue d'ensemble du four et du sas d'introduction des fûts

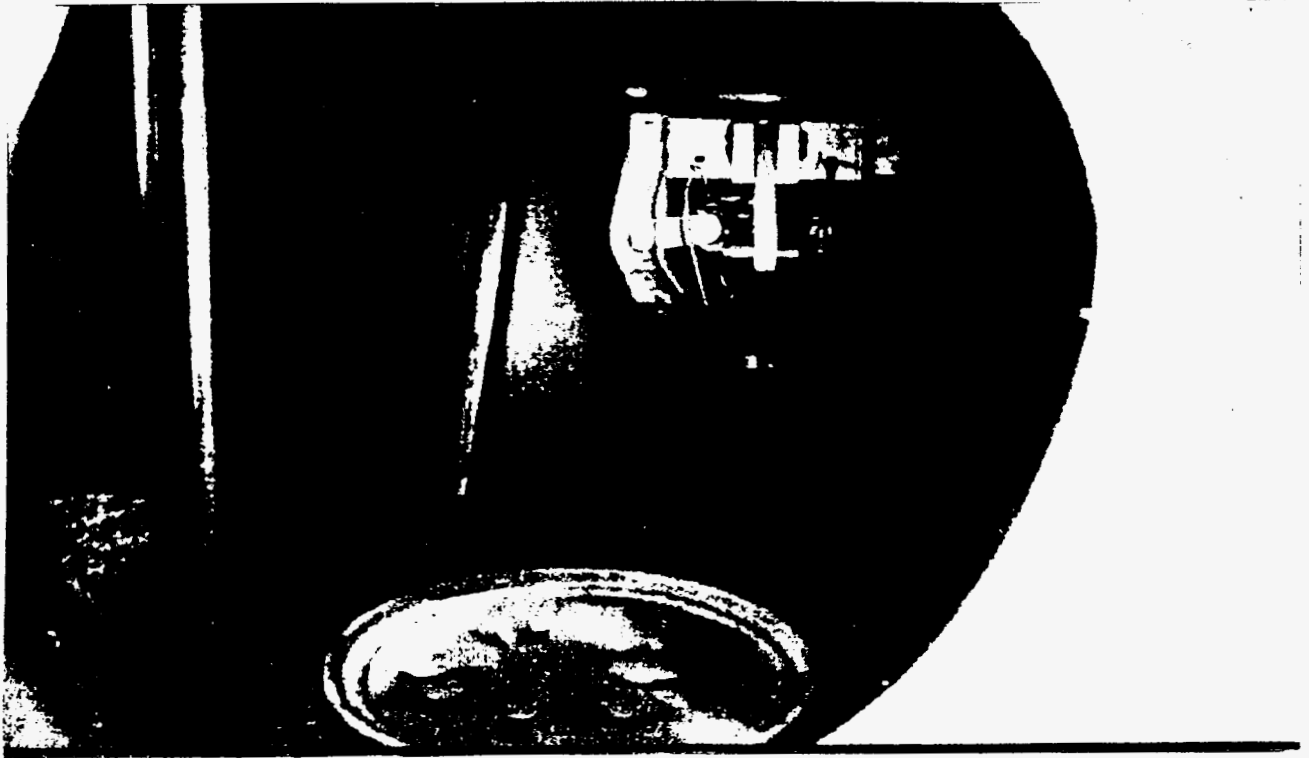


Figure 29 : Vue du manipulateur des fûts

La porte est refermée : le manipulateur abaisse le fût et l'amène presque au contact d'une Rototrode (figure 30). [Une Rototrode — spécialité de RETECH — est une électrode en cuivre refroidi par circulation d'eau ; elle est mise rotation à grande vitesse autour de son axe, pour déplacer le pied d'arc et répartir l'érosion sur toute sa surface]. Un arc électrique de 2000 A sous 50 V est amorcé entre l'extrémité de la rototrode et le fût. La paroi métallique du fût est rapidement fondue. La rototrode est mobile suivant les trois directions ; le fût peut tourner autour de son axe et être déplacé suivant le verticale. Ainsi, les ouvertures sont pratiquées dans le fût à partir du haut, il est ensuite vidé de son contenu de manière progressive, pour éviter, autant que faire se peut, les "bouffées" de gaz. Les matières volatiles sont rapidement brûlées ; la matière minérale se mélange au laitier et le fût — ou ce qu'il en reste — est lâché, fond et se mélange au laitier.

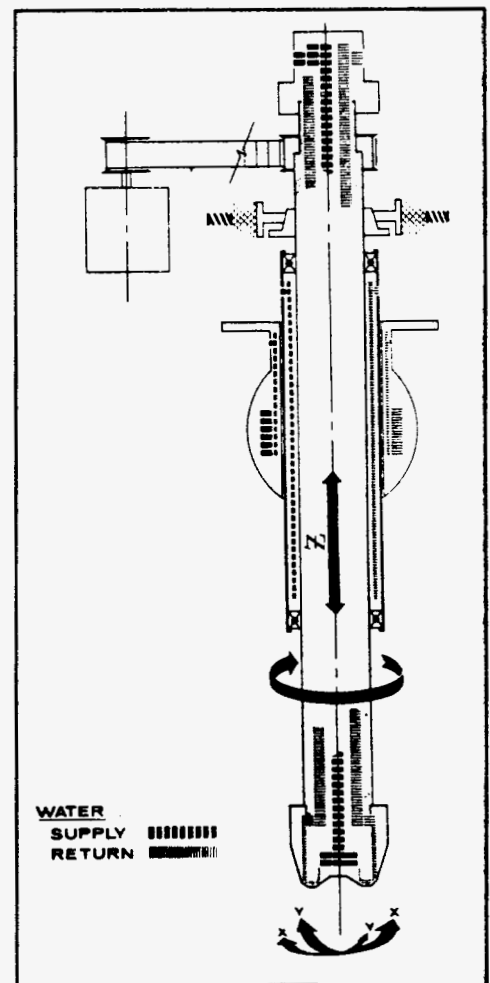


Figure 30 : Rototrode RETECH

III - 5 - 2 - Le four PCF-8

Le bol a 8 pieds — environ 2,5 m — de diamètre intérieur ; il est refroidi par circulation d'eau ; il ne semble pas être muni de réfractaire, et à pleine puissance, on récupérerait jusqu'à 1,5 MW dans le circuit de refroidissement ! La capacité du bol est de l'ordre de 2 à 5 tonnes de laitier selon la masse volumique. La vitesse de rotation maximale est de l'ordre de 50 t/mn.

La torche principale — RP 600 T — (figures 27 et 31) peut délivrer une puissance de 1,2 MW (2000 A, 600 V) pour fondre la matière minérale. Cette torche à deux degrés de liberté : suivant la verticale Z et suivant X ; ce qui permet de régler son orientation ainsi que la longueur d'arc (donc la tension d'arc et par conséquent la puissance).

On ne connaît pas la nature du gaz plasma utilisé mais compte tenu de la tension d'arc, on peut supposer qu'il s'agit d'un gaz diatomique — azote ou oxygène — pur ou en mélange avec de l'argon. Il peut s'agir d'un plasma d'air mais cela n'irait pas dans le sens d'une minimisation de la formation des NO_x .

Une torche de plus faible puissance (300 kW) (figure 27) a son extrémité à proximité de la lèvre qui entoure l'orifice de coulée : un arc est transféré entre cette torche et la lèvre pour fondre les restes de laitier qui pourraient la recouvrir à la fin de chaque coulée. Cette torche est mobile suivant la verticale. Les gaz quittent donc la chambre de pyrolyse "au travers" de ce plasma transféré ; ce qui assure, si le besoin en était, un craquage absolu des grosses molécules.

Toutes les opérations sont commandées depuis la salle de contrôle (figure 32). Les opérateurs disposent de différents écrans de contrôle, de moniteurs de télévision [l'intérieur de la chambre de pyrolyse est filmé en continu selon une technologie propre à RETECH (caméra pinhole)]. Une baie vitrée permet de voir ce qui se passe dans l'atelier du four.

Dans la chambre de pyrolyse, on introduit la quantité d' O_2 juste nécessaire pour convertir tout le carbone en CO .

L'oxygène complémentaire introduit sous le trou de coulée assure la combustion complète ; l'énergie thermique libérée permet d'assurer une température supérieure à 1200 °C dans la chambre de combustion secondaire (figure 27), avec un temps de séjour pour les gaz d'environ 2,5 s.

On dispose dans la chambre de pyrolyse d'une lance d'injection de fuel : on l'utilise d'une part, pour introduire la fraction liquide pompée dans les fûts, d'autre part, pour préchauffer le four après une période d'arrêt et établir une température d'au moins 1200 °C dans la chambre de combustion secondaire avant de commencer à introduire les déchets.

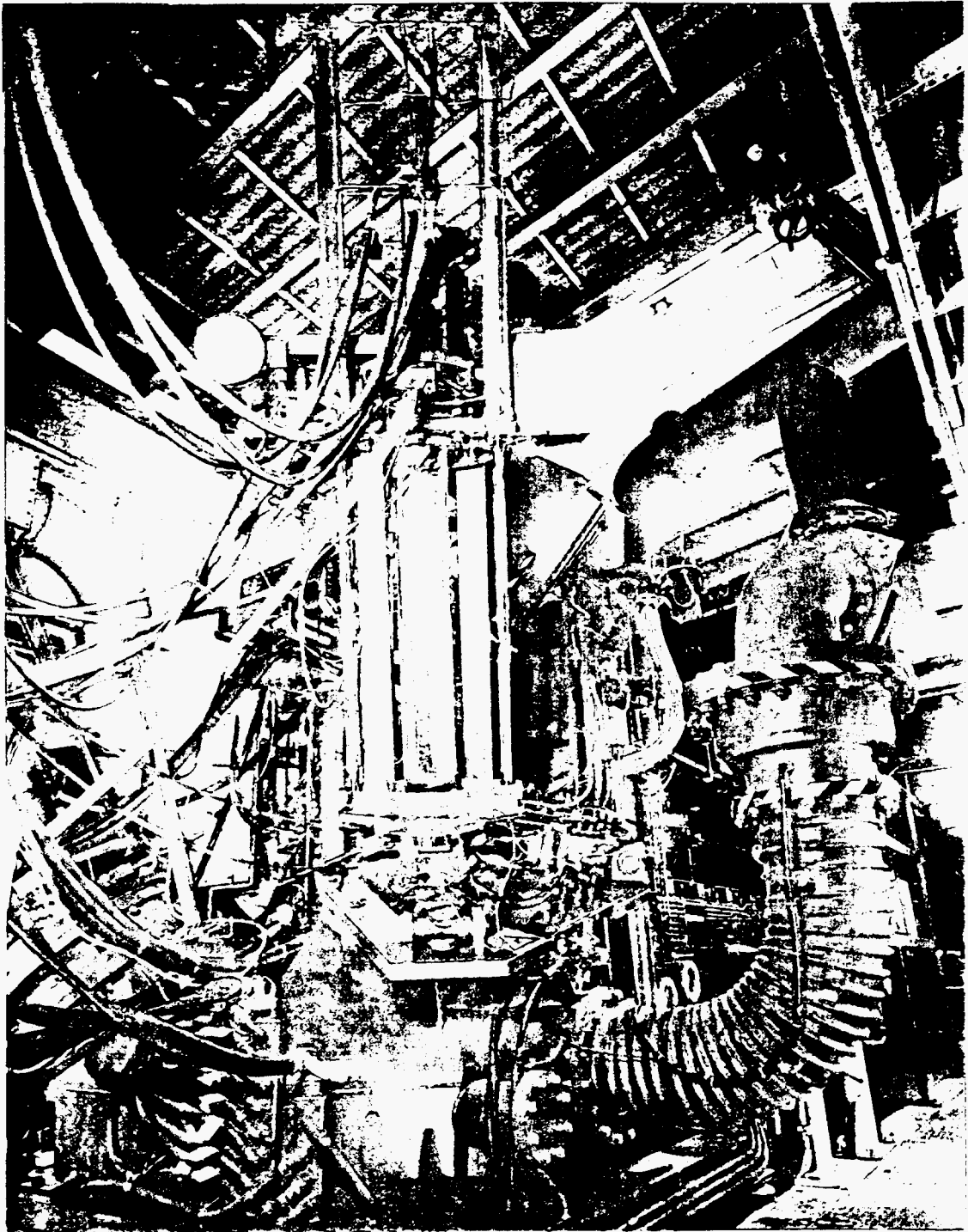


Figure 31 : Vue de la tête de four avec au premier plan, la torche de puissance

La température du laitier dans le bol est de l'ordre de 1600 °C ; sa viscosité dépend de sa composition (teneur en SiO₂, etc...).

Le creuset, sur son chariot, n'est introduit dans la chambre de combustion secondaire qu'au moment de la coulée. Le sas permet de permuter les creusets sans arrêter le fonctionnement du four (figures 27 et 33).



Figure 32 : Salle de contrôle du procédé

L'ensemble du système jusqu'à la sortie du laveur de gaz est maintenu en légère dépression. Pour éviter tout risque de mise à l'atmosphère de gaz toxiques — par exemple en cas d'explosion, le four a été muni d'un disque de rupture largement dimensionné (figure 31), associé à une vanne. Ce système permettrait de stocker provisoirement les gaz dans deux réservoirs de 70 m³ et de les réintroduire ultérieurement dans le four.

III - 5 - 3 - Lavage des fumées

Le système de lavage des off-gaz a été construit par CEILCOTE, une division de MASTER-BUILDERS.

A la sortie de la chambre de combustion secondaire, la température des gaz peut être supérieure à 1200 °C. Une injection éventuelle d'air froid permet de ramener cette température à 1200 °C.

Les gaz pénètrent alors dans un échangeur de chaleur ; le fluide caloporteur serait de l'huile. Une partie de l'énergie thermique récupérée est utilisée en aval pour le système DeNO_x. L'excès d'énergie thermique pourrait être utilisé dans une variante du procédé pour produire de l'électricité (figure 33).

A la sortie de l'échangeur, les gaz qui sont à une température d'environ 450 °C passent dans un "quench" à l'eau ; leur température de l'ensemble est brutalement ramenée à 90 °C pour prévenir toute formation de dioxines ou de furanes ; les effluents passent alors dans un laveur à trois étages où l'on contrôle le pH. Les particules en suspension, ainsi que les acides en phase vapeur — HCl et autres — sont séparés.

La concentration en NO_x est mesurée dans les gaz qui pénètrent dans un échangeur de chaleur pour élever leur température de 30 à environ 300 °C, température indispensable pour le bon fonctionnement du système DeNO_x catalytique (figure 33). Il est nécessaire d'ajouter de l'ammoniac dans le lit de catalyseurs du DeNO_x pour assurer une teneur en NO_x inférieure à 50 ppm.

En aval du DeNO_x, on mesure en continu les concentrations en NO_x, O₂, CO, CO₂, SO_x par absorption infrarouge et en hydrocarbures totaux à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme.

Les gaz sont ensuite refoulés à la cheminée de 35 m de haut (figure 34) où l'on contrôle l'opacité des "fumées".

Les résultats des mesures effectuées pendant une heure doivent être continuellement stockés (et "rafraîchis" toutes les heures) dans un enregistreur plombé dont seuls les organismes de contrôle ont l'accès (figure 32).

Les effluents liquides issus du laveur sont neutralisés, passent dans un flocculateur et un décanteur, et enfin, dans un filtre-pressé. La phase liquide est recyclée dans le procédé ; quant au gâteau, il peut être soit stocké (comment et où ?), soit recyclé dans le four.

Ce point mériterait d'être éclairé car logiquement, on devrait retrouver dans ce gâteau d'une part, tous les métaux volatiles qui auraient pu quitter le four de pyrolyse dans la phase vapeur et non dans le laitier, d'autre part, certains composés minéraux faiblement volatils (la silice par exemple), voire (éventuellement, mais c'est peu probable) des suies.

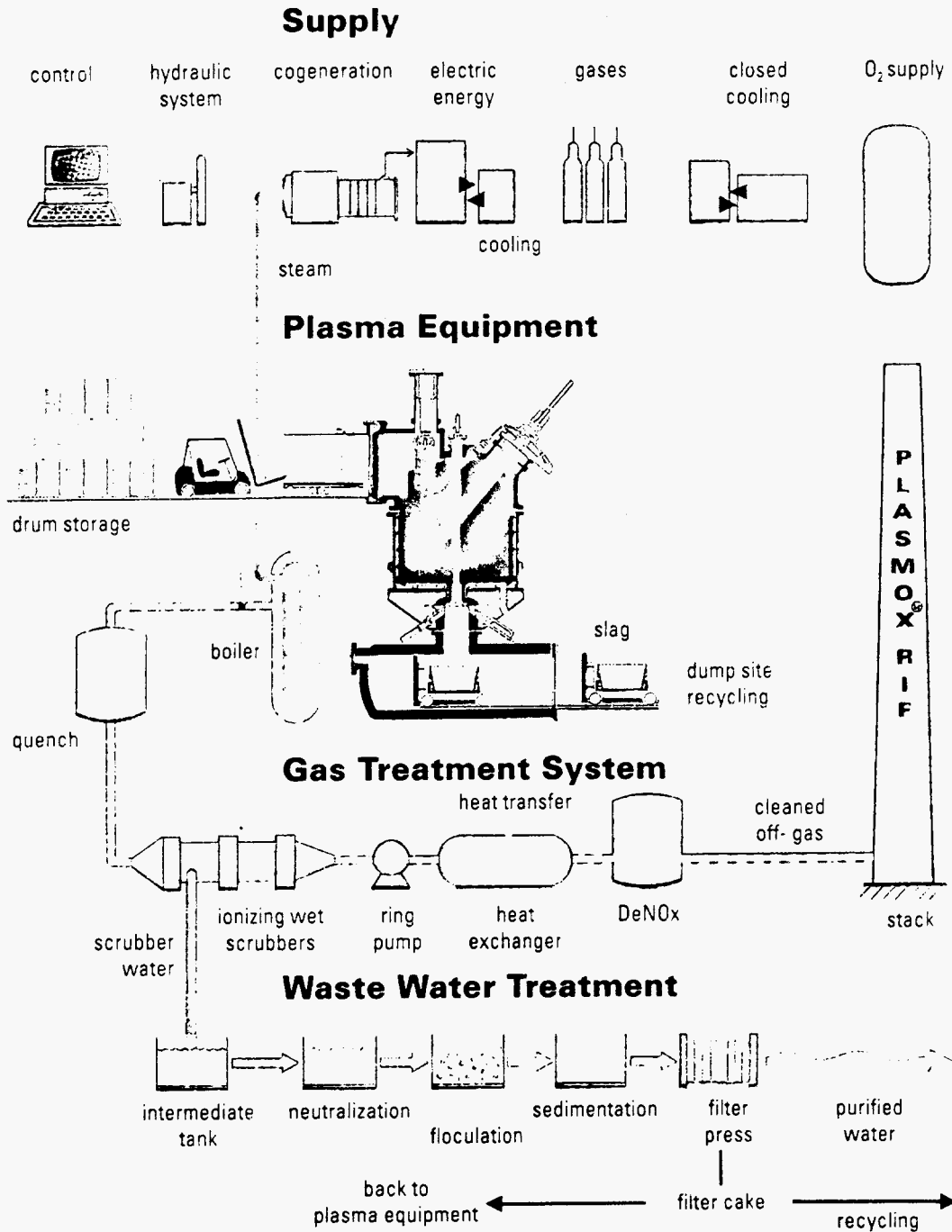


Figure 33 : Schéma synoptique du procédé PLASMOX

F
L
A
S
C
O
X
R
I
F

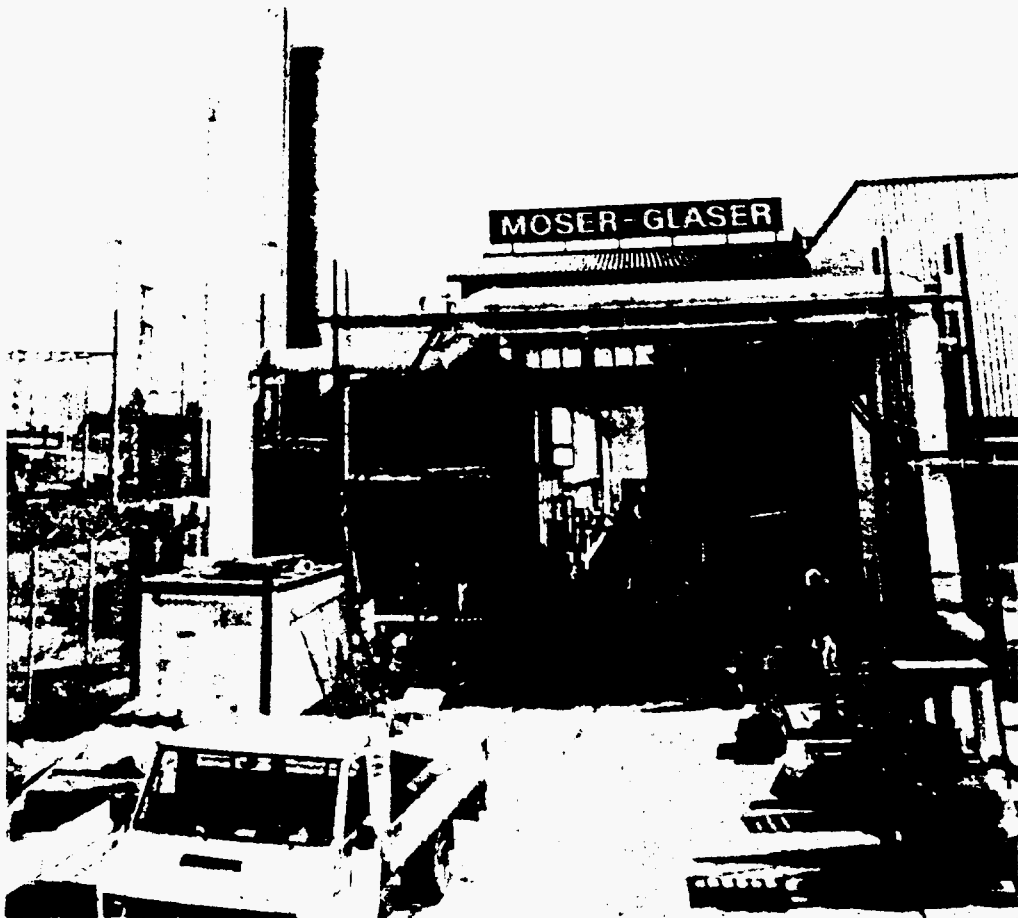


Figure 34 : Cheminée et atelier de traitement des effluents liquides

Nous n'avons pu obtenir d'indications concernant les coûts de traitement — ce n'est pas une usine de production, n'est-ce-pas...! Mais si l'on doit amortir l'investissement, supérieur à 35 millions de dollars, sur 5 ans, soit 7000 t/an de déchets x 5 ans, il y a au moins 5000 F/t rien que pour l'amortissement.

Ceci étant, c'est une magnifique réalisation, mais qui, à l'automne 1991, n'avait pas encore traité de grandes quantités de déchets ...

A titre d'anecdote : il faut décerner une mention spéciale au clip-vidéo qui suit la visite de l'usine : inspiré de "2001 Odyssée d l'Espace", c'est un véritable chef-d'oeuvre.

Références

- E.R. ALTWICKER et al., (1990), "Polychlorinated dioxin/furan formation in incinerators", Hazardous Waste & Hazardous Materials, 7, n° 1, 73
- M.J. BRUN, et al., (1991), Energirama, "Valorisation énergétique des déchets industriels et hospitaliers", Institut Français de l'Energie, Paris, p 157
- R.C. ESCHENBACH et al., (1989), "Process description and initial test results with the plasma centrifugal reactor", Forum on innovative hazardous waste treatment technologies, Atlanta, 6 June
- R.C. ESCHENBACH et al., (1989), "Stabilization and decomposition of toxic and radioactive wastes by transferred arc plasma", Incineration Conference, Knoxville, Tennessee, USA, May
- M.R. FUNFSCHILLING et al., (1990), "Plasmox : a new plasma technology for hazardous waste destruction and nuclear waste consolidation", Symposium on Plasma for energy and the environment, Oxford, England, September
- M. MAES, (1990), "La maîtrise des déchets industriels", Ed. P. Johanet SA, p 249
- M. ORFEUIL et al., (1991), "Les plasmas dans l'industrie", Ed. Dopée 85, collection Electra, p 327
- C. MARTIN et al., (1990), "Les techniques électriques de dépollution. Perspectives de développement". Pollutec 90, Lyon
- A.J. VIAL, (1990), "Tests results with the plasma centrifugal furnace", Incineration Conference, San Diego, May
- A.J. VIAL, (1991), "Plasma centrifugal furnace experiment progress and preliminary test results", Compte rendu INEL 16-1
- J.W. SEARS et al., (1990), Waste Management, 10, 165
- Brevets :**
E. Patent 2 654 294 - inventeur M. LABROT et al., assigné à AEROSPATIALE (8 Nov 1989)

Adresses

PYROLYSIS SYSTEMS Inc.
Président : Doctor Thomas G. BARTON
Welland
ONTARIO L3B 5P1
CANADA

RHONE-POULENC
Monsieur J.L. LAMBERT
Monsieur ASCENCIO
Plate-forme Plasma
BP 17
38800 LE PONT DE CLAIX
Tél : 76 69 50 00

RHONE-POULENC
Monsieur VITERBO
Service pour l'Environnement
25 rue Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX
Tél : 16 1 47 68 08 68

EDF/DER/AEE
Monsieur Claude DERIVES
Chef de Service
6 quai Watier
78401 CHATOU CEDEX
Tél : 16 1 30 87 73 54
Fax: 16 1 30 87 79 86
Sdt : 16 1 30 87 72 44

EDF/DER/SE
Mademoiselle Fabienne LAMBERT
Groupe Analyse des Processus
6 quai Watier
78400 CHATOU
Tél : 16 1 30 87 76 31
Fax: 16 1 30 87 81 65

FERBECK & VINCENT
22 boulevard Rodin
92130 ISSY LES MOULINEAUX
Tél : 16 1 46 42 04 12

AEROSPATIALE
Monsieur Maxime LABROT
BP 11
33160 SAINT MEDARD EN JALLES
Tél : 56 57 33 80
Sec : 56 57 38 54
Std : 56 57 30 00

RETECH Inc.
Mr Richard C. ESCHENBACH
100 Henry Station Road
PO Box 997
UKIAH
CA 95 482
USA
Tél : 19 1 707 462 65 22
Fax: 19 1 707 462 41 03

MOSER-GLASER & CO AG
MGC Plasma Ltd
Doctor Wolfgang HOFFELNER
Mr FUNFSCHILLING
Hofacherstrasse 24
4132 MUTTENZ
SUISSE
Tél : 19 41 61 59 61 11
Fax: 19 41 61 61 38 15

MSE-Inc
Monsieur A. J. VIAL
BUTTE
MT 59 702
USA

C.I.S.
1 rue Blondel
92400 COURBEVOIE
Tél : 16 1 47 88 35 81

CHAPITRE 5

Vitrification par plasma thermique des résidus d'incinération des déchets

SOMMAIRE

	Page
Liste des tableaux	4
Liste des figures	5
Introduction	7
I - Incinération des déchets et épuration des fumées	9
I-1- L'incinération des ordures ménagères	9
I-1-1- La réglementation relative à l'incinération	11
I-1-2- Les procédés d'épuration des fumées des usines d'incinération d'ordures ménagères	11
I-1-2-1- Procédé par voie sèche	12
I-1-2-2- Procédé par voie semi-sèche	13
I-1-2-3- Procédé par voie semi-humide	13
I-1-2-4- Procédé par voie humide	14
I-1-2-5- Procédé par condensation	15
I-1-3- Caractéristiques des REFIOM et gisement	16
I-1-4- Devenir des REFIOM, présent et futur	17
I-2- L'incinération des déchets industriels toxiques	21
I-3- L'incinération des déchets hospitaliers	23
II - Procédés de stabilisation-solidification des REFIOM	27
II-1- Les procédés basse température utilisant un liant	28
II-1-1- La stabilisation-solidification par liants hydrauliques	28
II-1-1-1 - Les procédés avec pré-lavage des REFIOM	28
II-1-1-2 - Les procédés sur REFIOM bruts	29
II-1-1-2-1 - Le procédé PETRIFIX de PEC/TREDI	29
II-1-1-2-2 - Les procédés CHEMFIX, ECOFIX, ASHROCK, de SARP INDUSTRIES	29
II-1-2- La stabilisation-solidification par encapsulation par des réactifs organiques	31
II-1-2-1- Réactifs thermodurcissables ou polymérisables	31
II-1-2-2 - Réactifs thermoplastiques	31
II-2- La vitrification	32
II-2-1- Qu'est-ce qu'un verre ?	32
II-2-2- La formulation des verres et les éléments d'addition	34
II-2-3- La viscosité du verre	37

II-2-4- La conductivité électrique du verre	41
II-2-5- La résistance à la lixiviation	41
II-2-6- Les vitrocéramiques et les céramiques	46
Conclusion	47
II-3- Les procédés de vitrification non plasmas	47
II-3-1- Le procédé PENBERTHY	48
II-3-2- Le procédé CORNING	51
II-3-3- Le procédé DEGLOR de ABB	53
II-3-4- Le procédé SOLUR de LURGI	57
II-3-5- Le procédé CEA/DCC/DPR/SCD de fusion de verre par induction	58
II-4- Les procédés plasmas de vitrification des REFIOM	61
II - 4 - 1 - Les fours à plasma développés pour la fusion de verre ou de céramiques	61
II - 4 - 1 - 1 - Four centrifuge à arc transféré	61
II - 4 - 1 - 2 - Le four de fusion de verre de PPG INDUSTRIES	62
II - 4 - 1 - 3 - Le four de fusion de verre de MANVILLE & TETRONICS	62
II - 4 - 2 - Les fours à plasma développés spécifiquement pour la vitrification des REFIOM	63
II - 4 - 2 - 1 - Le procédé EDF/DER/ADE/ Les Renardières	63
II - 4 - 2 - 2 - Le procédé KRUPP-MAK	66
III - Les procédés plasmas de vitrification de mâchefers et de REFIOM	70
III - 1 - Le procédé EDF/DDSC/Porcheville	70
III - 2 - Le procédé ASME/US Bureau of Mines	74
III - 3 - Le procédé ELKEM	77
III - 4 - Le procédé TEPCO / KAWASAKI STEEL Co	78
III - 5 - Le procédé EBARA INFILCO	79
III - 6 - Le procédé MITSUBISHI HEAVY INDUSTRY	80
III - 7 - Le procédé KOBELCO/KANSAI ELECTRIC POWER Co	81
III - 8 - Le procédé DAIDO STEEL Co	81

Liste des tableaux

- Tableau I-1 : Composition moyenne d'ordures ménagères /PERRIER-ROSSET A., 1989/
- Tableau I-2 : Répartition des unités d'incinération selon leur capacité de traitement /MEUNIER M., 1992/
- Tableau I-3 : Composition typique de mâchefers (hors métaux libres et imbrûlés déduits) /BLANCHARD J.M., 1989/ et de cendres avant traitement (en sortie de four ou de chaudière) /MEUNIER M., 1992/
- Tableau I-4 : Normes d'émission pour les fumées issues d'un incinérateur d'ordures ménagères (en mg/Nm³)
- Tableau I-5 : Analyses élémentaires de cendres volantes issues d'un procédé voie humide /MEUNIER M., 1992/
- Tableau I-6 : Distribution granulométrique de cendres volantes issues d'un procédé voie humide /MEUNIER M., 1992/
- Tableau I-7 : Analyse centésimale typique d'un gâteau de filtre presse dans un procédé voie humide /MAES M., 1990/
- Tableau I-8 : Analyse typique d'un gâteau de filtre presse dans un procédé voie humide /MEUNIER M., 1992/
- Tableau I-9 : Analyse centésimale typique des REFIOM produits par un procédé voie sèche /MAES M., 1990/
- Tableau I-10 : Analyse typique des REFIOM produits par un procédé voie semi-humide /PAOLOZZI M., 1992/
- Tableau I-11 : Seuils de lixiviation et critères que devront vérifier les déchets pour être admis en CET de classe I /POMMELEC S., 1991/
-
- Tableau II-1 : Composition moyenne des verres industriels
- Tableau II-2 : Oxydes et verres colorés
- Tableau II-3 : Exemples de compositions de verres de confinement nucléaires et industriels /MONCOUYOUX J.P., 1993/
- Tableau II-4 : Analyses des REFIOM et des verres obtenus par CORNING /NETTER P., 1992/
- Tableau II-5 : Teneurs en dioxines et furanes dans les REFIOM traités, dans le verre et le concentré en métaux lourds par le procédé DEGLOR de ABB /SCHMIDL E., 1992/
- Tableau II-6 : Résultats du test de lixiviation suisse au CO₂ du verre produit par le procédé DEGLOR /SCHMIDL E., 1992/
- Tableau II-7 : Composition en % masse du concentré en métaux lourds produit par le procédé DEGLOR /SCHMIDL E., 1992/
-
- Tableau III-1 : Composition des cendres inertées par le procédé TEPCO/KAWASAKI STEEL /SHIBUYA M., 1992/

Liste des figures

- Figure I-1 : Schéma de principe d'un procédé de déchloruration par voie sèche
- Figure I-2 : Schéma de principe d'un procédé de déchloruration par voie semi-sèche
- Figure I-3 : Schéma de principe d'un procédé de déchloruration par voie semi-humide
- Figure I-4 : Schéma de principe d'un procédé de déchloruration par voie humide
- Figure I-5 : Schéma de principe d'un procédé de déchloruration par condensation
- Figure I-6 : Situation géographique des décharges de classe I
- Figure I-7 : Situation géographique des centres collectifs de traitement de déchets industriels
-
- Figure II-1 : Procédé SULZER-CHEMTECH de solidification de REFION par liants hydrauliques
- Figure II-2 : Procédé ASHROCK de SARP INDUSTRIES de solidification de REFION par liants hydrauliques
- Figure II-3 : Variation du volume en fonction de la température lors du refroidissement d'une fonte
- Figure II-4 : Représentations planes de réseaux de SiO_2 ordonnés et désordonnés
- Figure II-5 : Perte de masse en statique en fonction du temps et de la température lors de la vitrification de REFION /MEUNIER M., 1992/
- Figure II-6 : Viscosité en fonction de la température d'un verre sodocalcique /SCHLOZE H., 1980/
- Figure II-7 : Variation de la viscosité en fonction de la température de différents verres à un seul constituant /SCHOLZE H., 1980/
- Figure II-8 : Viscosité des silicates alcalins binaires fondus /SCHOLZE H., 1980/
- Figure II-9 : Modification des températures correspondant à des viscosités déterminées pour une fonte SiO_2 - Na_2O (82 - 18 % en masse) par remplacement à masse égale de SiO_2 par un autre oxyde /SCHOLZE H., 1980/
- Figure II-10 : Résistivité électrique ρ de fontes binaires R_2O - SiO_2 à 1400 °C
- Figure II-11 : Schéma du four de vitrification "Pyro-Converter" de PENBERTHY-ELECTROMELT
- Figure II-12 : Schéma du four de vitrification "Pyro-Converter" de PENBERTHY-ELECTROMELT avec soutirage des sels condensés
- Figure II-13 : Schéma du procédé DEGLOR de ABB de vitrification en four à résistance /SCHMIDL E. 1992/
- Figure II-14 : Schéma du procédé SOLUR de LURGI de vitrification dans un four à électrodes immergées.
- Figure II-15 : Procédé de fusion de verre AVM par induction /BONNIAUD R., 1986/

- Figure II-16 : Principe de la fusion en creuset froid avec chauffage par induction directe /BOEN R., 1993/
- Figure II-17 : Four centrifuge à arc transféré /KASSABJI F., 1988/
- Figure II-18 : Four de fusion de verre de PPG INDUSTRIES
- Figure II-19 : Four de fusion de verre de MANVILLE & TETRONICS
- Figure II-20 : Schéma de principe du procédé EDF/DER/E26 installé sur la plateforme des Renardières /MEUNIER M., 1992/
- Figure II-21 : Schéma de principe du procédé KRUPP-MAK
- Figure II-22 : Schéma du four à arc triphasé utilisé par KRUPP-MAK
- Figure II-23 : Photographie d'un four KRUPP
- Figure II-24 : Schéma de principe du procédé de récupération des composés volatils
-
- Figure III-1 : Schéma de principe du procédé EDF/Porcheville
- Figure III-2 : Plateforme de démonstration d'EDF/Porcheville
- Figure III-3 : Détail des prises de mesure sur la plateforme de démonstration d'EDF/Porcheville /PAOLOZZI M., 1992/
- Figure III-4 : Dispositif d'introduction des REFIOM dans l'écoulement plasma du procédé EDF/Porcheville
- Figure III-5 : Four d'inertage du US Bureau of Mines d'Albany, OR /HOLLANDER H.I., 1993/
- Figure III-6 : Schéma du procédé d'inertage du US Bureau of Mines d'Albany, OR /HOLLANDER H.I., 1993/
- Figure III-7 : Prises de mesure sur le procédé du US Bureau of Mines d'Albany, OR /HOLLANDER H.I., 1993/
- Figure III-8 : Schéma du principe du procédé ELKEM
- Figure III-9 : Schéma de principe du procédé TEPCO/KAWASAKI STEEL Co /ADACHI K., 1993/
- Figure III-10 : Le four TEPCO /KAWASAKI STEEL Co /SHIBUYA M., 1992/
- Figure III-11 : Schéma de principe du procédé EBARA INFILCO / YASUI S., 1993/
- Figure III-12 : Schéma de principe du procédé MITSUBISHI HEAVY INDUSTRY /YASUI S., 1993/
- Figure III-13 : Schéma de principe du procédé KOBELCO/KANSAI ELECTRIC POWER Co / YASUI S., 1993/
- Figure III-14 : Schéma de principe du procédé DAIDO STEEL Co /FURUKAWA T., 1988/

INTRODUCTION

La France génère chaque année 50 millions de tonnes (Mt) de déchets industriels (DI), 17 Mt d'ordures ménagères (OM) et 750 mille tonnes (kt) de déchets hospitaliers (DH).

La figure 1 permet de situer la production française par rapport aux autres pays de l'Europe de l'Ouest.

Leur élimination passe de plus en plus par l'incinération dont les résidus doivent subir, compte tenu des exigences des populations et donc des nouvelles législations, des post-traitements de plus en plus efficaces.

La nouvelle notion de déchets ultimes" confère aux technologies "plasma thermique" une place privilégiée car elles permettent d'aboutir à un résidu minéral totalement inerte susceptible d'être réintroduit dans le milieu naturel.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons brièvement les situations respectives de l'incinération des OM, des DI et des DH. Nous situons les gisements respectifs, nous décrivons succinctement les procédés utilisés, nous rappellerons l'essentiel des réglementations en vigueur ou prévisibles. Nous insisterons sur les procédés d'épuration des fumées. Nous indiquerons les caractéristiques des résidus de l'épuration des fumées issues des usines d'incinération (REFI) que nous désignerons sous le terme générique de REFION – les caractéristiques et les contraintes qui pèsent sur ces résidus diffèrent assez peu, qu'ils proviennent de l'incinération des DI, DH ou des OM. Nous n'oublierons pas le problème des mâchefers même si aujourd'hui seuls les mâchefers issus de l'incinération des DI et des DH posent problème.

Dans la seconde partie, nous insisterons sur les procédés de stabilisation-solidification des REFION. Après avoir rappelé les principes et les limites, d'une part des procédés basse température par liant hydraulique, d'autre part des procédés "classiques" de vitrification, nous présenterons les procédés plasmas de vitrification des REFION et les résultats acquis.

Enfin, nous avons rassemblé dans le troisième chapitre les procédés plasmas destinés à la solidification conjointe des REFION et des mâchefers.

Nous rappellerons pour mémoire que l'incinération plasma de déchets industriels organo-halogénés fortement toxiques – PLASMOX, INCIDIS, etc... – a fait l'objet d'un rapport.

Enfin, pour terminer ce préambule, nous tenons à rappeler que ce mémoire n'a nullement l'objectif de faire la synthèse des procédés d'inertage par liant hydraulique ou par vitrification ; et d'ailleurs, l'auteur n'a nulle prétention dans ce domaine : nous n'avons introduit ces deux techniques que pour situer les technologies plasmas dans leur environnement technique et économique.

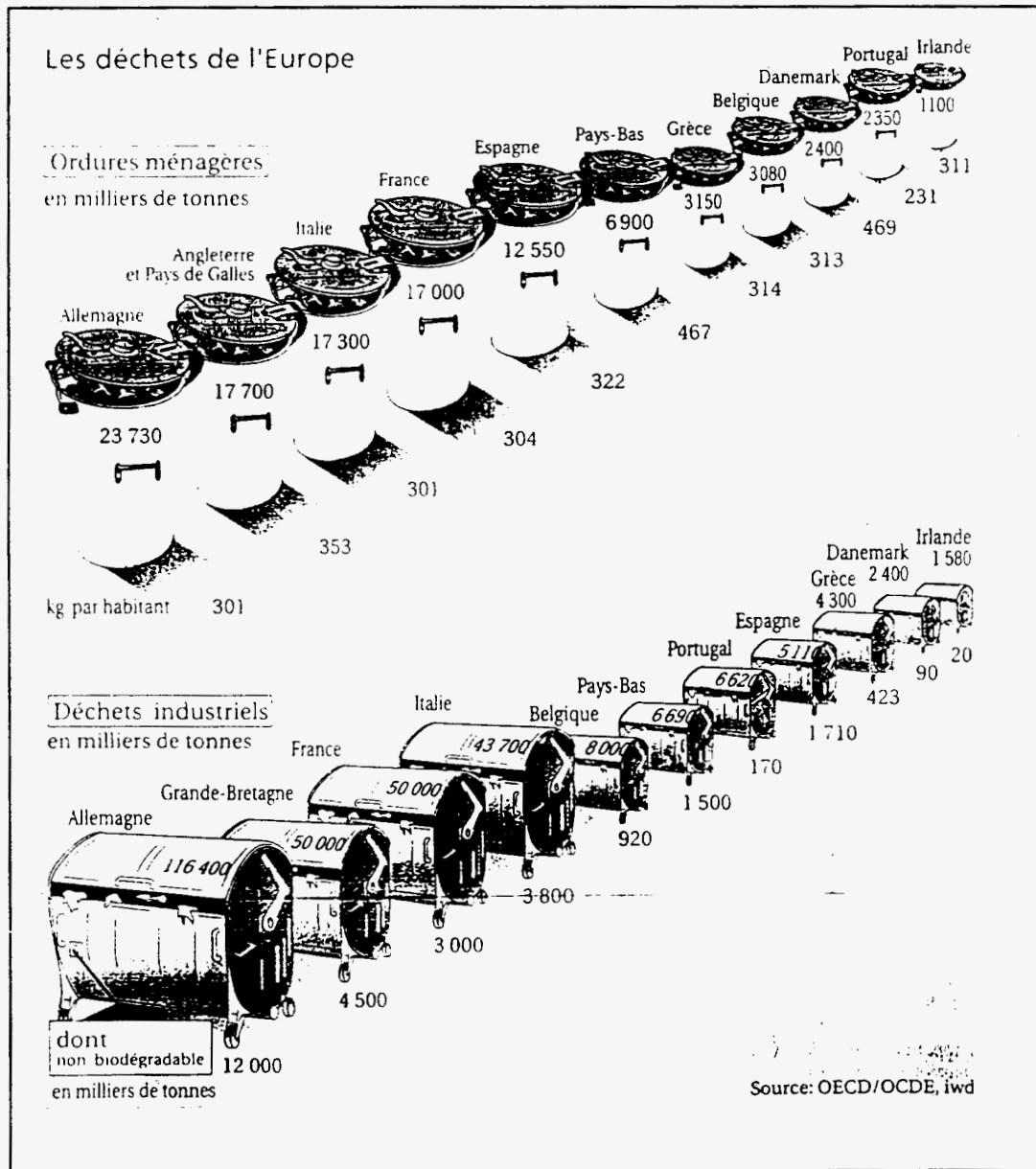


Figure 1 : Les déchets de l'Europe

I - INCINERATION DES DECHETS ET EPURATION DES FUMÉES

I - 1 - L'incinération des ordures ménagères

A raison d'environ 1 kg d'OM par habitant et par jour, la France produit chaque année 18 millions de tonnes d'OM collectées à 98 %. Et cela risque d'augmenter (elle serait de près de 3 kg/hab/jour aux USA).

Une composition moyenne est donnée dans le tableau I-1 /PERRIER-ROSSET A., 1989/.

Composition des OM	Pourcentage	Répartition des éléments	Pourcentage
Eléments fins et divers	15	Humidité %	29 - 34
Verre.....	12	Cl ⁻	3,6 - 4,2
Métaux.....	6	Cd	0,003 - 0,005
Matières plastiques ...	10	Cu	0,1 - 0,3
Textiles	2	Fe	3,2 - 4,9
Matières putrescibles	25	Mn	0,1 - 0,2
Papiers, cartons	30	Pb	0,1 - 0,7
		Zn	0,4 - 0,6
		Hg	0,0004 - 0,0010

Tableau I-1 : Composition moyenne d'ordures ménagères /PERRIER-ROSSET A., 1989/

Seuls 4 % des OM sont recyclés, et 46 % partent directement en décharge ; 1,4 millions de tonnes sont dirigées vers la filière compostage mais plus de 7 millions de tonnes sont incinérées dont près de 6 millions avec récupération d'énergie : outre l'intérêt de la réduction de volume (90 %), près de 1 million de Tep sont récupérées sous forme d'énergie.

La filière française d'incinération se distingue par le très grand nombre d'installations (309 au total) : la moitié des installations a une capacité comprise entre 1 et 4 t/h (tableau I-2) : par exemple, 500 kg/h pour Montluçon mais 3 x 26 t/h pour l'usine TIRU de Saint-Ouen.

A titre d'exemple, nous présentons en Annexe I l'usine d'incinération d'OM de Rochefort, représentative d'une usine efficace de capacité moyenne 2 x 2,5 t/h.

Les fours d'incinération de moyenne et grande capacité produisent environ 200 à 250 kg de mâchefers par tonne d'OM incinérées (3 millions de tonnes par an pour la France). Par rapport aux quantités initiales contenues dans les OM, on retrouve dans les mâchefers 99 % du fer, 90 % du cuivre, 50 % du zinc, 60 % du plomb, 10 % seulement du cadmium et pas

Capacité	Pourcentage
< 1 t/h	22
1 à 2 t/h	28
2 à 4 t/h	23
4 à 6 t/h	14,3
6 à 8 t/h	3,5
8 à 10 t/h	3,6
10 à 15 t/h	4
15 à 20 t/h	0,6
> 20 t/h	1,2

Tableau I-2 : Répartition des unités d'incinération selon leur capacité de traitement /MEUNIER M., 1992/

de mercure, mais aussi 35 % du soufre, 35 % du fluor, seulement 10 % du chlore et 1 % du carbone (tableau I-3). Il ne semble pas qu'il y ait aujourd'hui de réglementation contraignante particulière pour les mâchefers d'IOM.

En plus des mâchefers, l'incinération d'une tonne d'OM produit environ 700 kg de fumées soit 6000 Nm³ [N₂ : 68 %, O₂ : 8 %, CO₂ : 9 %, H₂O : 15 %, en % volume]. Les éléments polluants qui y sont contenus sont essentiellement de deux types (cf tableau I-3) :

- des polluants solides : des poussières (3 à 5 g/Nm³) contenant des métaux lourds (10 à 150 mg/Nm³ dont Hg (0 à 1 mg/Nm³) et Cd (0 à 1 mg/Nm³))
- des polluants gazeux : HCl (300 à 2000 mg/Nm³) ; SO_x (100 à 500 mg/Nm³) ; HF (5 à 20 mg/Nm³) ; NO_x (100 à 200 mg/Nm³) ; hydrocarbures (2 à 10 mg/Nm³).

Le chlore provient surtout de l'incinération des plastiques (PVC) et des papiers cartons.

MACHEFER			CENDRES AVANT TRAITEMENT	
Eléments	Composition (%)	Variation	Eléments	Cendres
Carbonates	1,85		Humidité (% sur humide)	0,5
Chlorures	0,01		Fraction soluble (%)	28,7
Sulfates	0,83		CT (%)	1,62
Anhydride phosphorique	0,75		COT 550 °C (%)	1,6
Chaux	11,23	9 - 12	Si (%)	10,3
Magnésie	1,97	1 - 2	Ca 5%	8,4
Oxyde de potassium	0,91	0,9 - 1,6	Na (%)	3,4
Oxyde de sodium	7,88	3 - 8	K (%)	2,55
Silice	53,61	30 - 54	S (%)	0,8
Alumine	6,14	6 - 18	Cl (%)	11,7
Oxyde ferrique	9,76	8 - 18	F (%)	0,3
Plomb	0,17		Al (%)	7,2
Zinc	0,21		Fe (%)	1,2
Chrome	0,02		Zn (g/kg)	40
Cuivre	0,20		Pb (g/kg)	10,7
Manganèse	0,17		Cd (g/kg)	0,512
Nickel	0,02		Hg(g/kg)	0,035
Etain	0,06			
Titane	0,12			

Tableau I-3 : Composition typique de mâchefers (hors métaux libres et imbrûlés déduits) /BLANCHARD J.M., 1989/ et de cendres avant traitement (en sortie de four ou de chaudière) /MEUNIER M., 1992/

I - 1 - 1 - La réglementation relative à l'incinération

Or, les normes d'émission des fours d'IOM sont de plus en plus contraignantes. Elles dépendent de la capacité du four (tableau I-4) et s'alignent peu à peu sur les directives européennes qui devront être respectées : en 1996 pour les fours de plus de 6 t/h et en l'an 2000 pour les autres. Il est donc nécessaire de traiter ces fumées mais comme tout traitement, celui-ci conduit à un résidu.

La réglementation précise donc les destinations adéquates des divers résidus provenant des usines d'incinération : les mâchefers correctement séparés des cendres et déferrailés peuvent être utilisés en remblais, en sous-couches de route, ou bien enfouis en décharge contrôlée de classe III ou II. Les cendres volantes et résidus de déchloruration devraient être stockés dans des décharges de classe I. Dans le cas où les cendres ne sont pas séparées des mâchefers, tout le mélange devrait être éliminé en décharge de classe I.

Rappelons que les décharges de classe III sont des fosses perméables où l'on ne peut enfouir que des gravats ou des déchets de démolition. Les décharges de classe II sont dites semi perméables : leur coefficient de perméabilité est compris entre 10^{-6} et 10^{-9} m/s. Par contre, les décharges de classe I sont imperméables : leur coefficient de perméabilité est inférieur à 10^{-9} m/s ; l'épaisseur de la couche d'argile doit être supérieure à 5 m.

Mais il n'y a plus que 11 décharges de classe I en activité, dont 8 au moins sont gérées par SITA FRANCE-DECHETS, filiale de la COMPAGNIE LYONNAISE DES EAUX-DUMEZ, et les prix grimpent, grimpent...

I - 1 - 2 - Les procédés d'épuration des fumées des usines d'incinérations d'ordures ménagères

Pour neutraliser les acides contenus dans les fumées, la soude serait plus efficace que la chaux, mais elle est plus chère et plus dangereuse à manipuler. NaOH en lessive coûte trois fois plus cher que Ca (OH)₂ pulvérulent qui revient à environ 500 F HT/t.

La déchloruration des fumées s'effectue par neutralisation avec de la chaux éteinte selon la réaction : $2 \text{HCl} + \text{Ca} (\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca} \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 109,6 \text{ kJ/mole}$.

Capacité de traitement	< 1 t/h	1 - 3 t/h	≥ 3 t/h
Vitesse des gaz	> 8 m/s	> 8 m/s	> 12 m/s
Poussières totales	200	100	30
Acide chlorhydrique HCl	250	100	50
Acide fluorhydrique HF	-	4	2
Anhydride sulfureux SO ₂	-	300	300
Composés organiques (carbone total)	20	20	20
Métaux lourds (Pb + Cr + Cu + Mn)	-	5	5
(Ni + As)	-	1	1
Cd	-	0,2	0,2
Hg	-	0,2	0,2
Autres prescriptions	Brûleurs d'appoint 850 °C / 2s O ₂ > 6 % CO < 100 mg/Nm ³		

Tableau I-4 : Normes d'émission des fumées issues de l'incinération des ordures ménagères (en mg/Nm³) [ramenés à 11% O₂ ou 9 % CO₂ sur gaz sec]

La défluoration s'effectue suivant la réaction : $2 HF + Ca (OH)_2 \longrightarrow Ca F_2 + H_2O$. La réaction de neutralisation est très rapide et donne du fluorure de calcium insoluble (1,7 mg/litre à 20 °C).

Les vitesses de réaction dépendent de plusieurs facteurs :

- présence de vapeur d'eau,
- composants des fumées et interactions,
- qualité du réactif introduit,
- temps de contact,
- température des fumées,
- qualité de l'ajout neutralisant (finesse, porosité, pureté, surface spécifique).

La captation de HCl et HF peut être obtenue par voies sèche, semi-sèche, semi-humide, humide et par condensation.

Ces procédés permettent de capter simultanément une partie des oxydes de soufre (SO_2) présents dans les fumées : $SO_2 + Ca (OH)_2 \longrightarrow CaSO_3 + H_2O$; $SO_3 + Ca (OH)_2 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O$.

1 - 1 - 2 - 1 - Procédé par voie sèche

Le réactif utilisé est principalement de la chaux hydratée pulvérulente introduite à contre-courant (figure I-1).

Elle est injectée directement dans les gaz de combustion après le récupérateur de chaleur ; la chaux est introduite dans un réacteur, placé avant l'équipement de

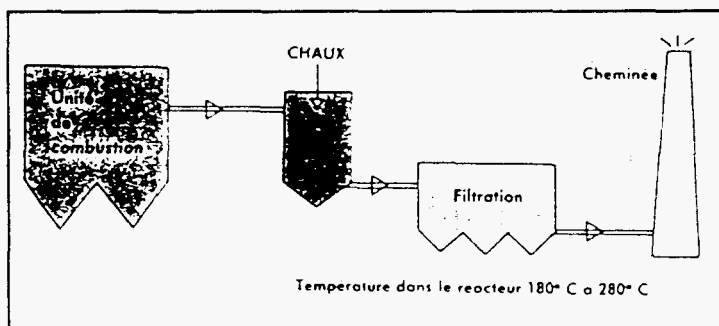


Figure I-1 : Schéma de principe d'un procédé de déchloration par voie sèche

filtration et qui a pour fonction de disperser au maximum cette chaux. A son contact, le chlore réagit en produisant un composé solide du type $[Ca Cl_2, Ca (OH)_2, 2H_2O]$. Cette formule indique que le rendement par rapport au calcium est d'au maximum 50 %, la température de traitement est située entre 130 et 220°C.

Le sous-produit de traitement est un produit sec composé de $CaCl_2$, CaF_2 , $CaSO_3$, $CaSO_4$, de chaux libre et de métaux lourds sous forme d'hydroxydes précipités. Ces poussières sont séparées des fumées dans un dépoussiéreur conventionnel, électrofiltre ou filtre à manche.

Le procédé sec ne nécessite qu'un investissement modéré et peu de place.

Le rendement de captation du chlore, qui peut atteindre 80 à 96 % avec le rapport Ca/Cl utilisé, dépend des conditions de captation recherchées. En fait, l'efficacité d'un tel procédé est excellente quand les taux de chlore sont limités à quelques pourcent ; au-dessus, il y a risque de neutralisation insuffisante et de consommation de chaux élevée.

Utiliser une chaux à grande surface spécifique (plus de 35 m²/g) permet d'améliorer le rendement de captation et de diminuer le volume des sous-produits obtenus.

De plus l'ajout de produits spécifiques permettrait de capter plus efficacement le mercure ainsi que les dioxines et furanes.

Citons les procédés de la SAIE (Syprim Air Industrie Environnement - SICTOM de Rouen, La Rochelle (?)...), de BABCOCK ENTREPRISE, de DCE FRANCE, de NEU (NEUTRAFILTRE de l'UIOM de Montauban).

1 - 1 - 2 - 2 - Procédé par voie semi-sèche

Le système semi-sec se distingue du procédé sec par l'addition d'eau dans les gaz avant injection de la chaux (figure I-2).

L'ajout d'eau a lieu après le récupérateur de chaleur, soit directement dans les gaz, soit via une tour de refroidissement. Cet ajout a pour

effet de provoquer une diminution de la température des gaz (par vaporisation de l'eau) et d'augmenter la teneur en vapeur d'eau des gaz, ce qui provoque une meilleure captation : les grains de chaux "éclatent" et la surface de contact solide-gaz augmente.

Le sous-produit de captation est aussi une poudre sèche et les autres caractéristiques du procédé sec se retrouvent dans ce procédé.

Citons le procédé AIE de l'usine de Gardanne, le procédé SAPS et le procédé CNIM (usine de Colmar).

1 - 1 - 2 - 3 - Procédé par voie semi-humide

Le réactif utilisé est un lait de chaux obtenu soit à partir de chaux hydratée, soit à partir de chaux vive (figure I-3).

Le lait de chaux est injecté dans un réacteur, soit par atomisation mécanique, soit par pulvérisation à l'air comprimé.

Le lait de chaux est ainsi réparti dans le réacteur sous forme de fines gouttelettes qui rencontrent les gaz à traiter à contre courant.

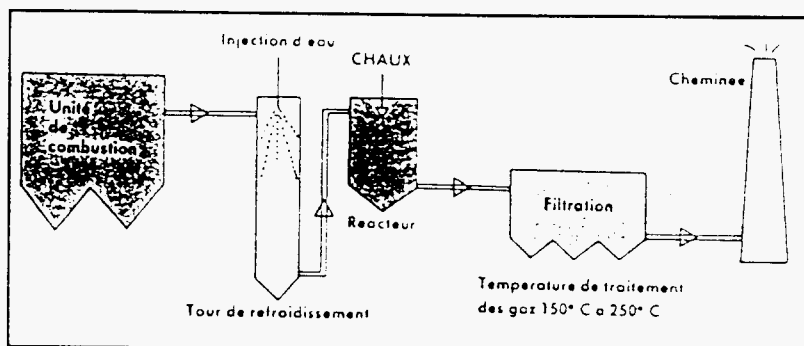


Figure I-2 : Schéma de principe d'un procédé de déchloration par voie semi-sèche

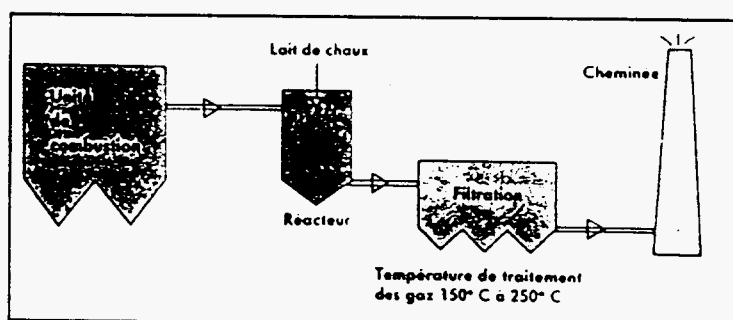


Figure I-3 : Schéma de principe d'un procédé de déchloration par voie semi-humide

La surface de contact ainsi obtenue crée les conditions optimales d'élimination des gaz toxiques. La température des gaz à traiter (150°C à 250°C) est telle qu'il y a vaporisation de l'eau contenue dans le lait de chaux donnant ainsi encore un sous-produit de traitement à l'état pulvérulent et sec.

Ce procédé est caractérisé par un haut rendement dû à la réaction liquide/gaz ; on obtient couramment des rendements de captation de 85 à 93 % du polluant combinés à un rendement de réactif de 92 à 95 %.

Citons le procédé NKK utilisé par ITISA VOLUND pour le SMETOM DE PONTARLIER, pour l'usine de Limoges.

Certes, c'est un type de procédé qui ne convient que pour des fumées dont le taux de chlore est limité bien que supérieur à ceux susceptibles d'être traités par voie sèche ; la technologie de la turbine de dispersion (quand il y en a...) est relativement sophistiquée ; le coût de construction est plus élevé que celui d'un procédé voie sèche.

Par contre, il présente plusieurs avantages : il n'y a pas de rejet liquide, il est efficace pour abattre chlorures, fluorures et SO₂ et le taux de piégeage des métaux lourds est supérieur à celui d'un procédé voie sèche.

I - 1 - 2 - 4 - Procédé par voie humide

Il existe plusieurs variantes mais en incinération d'OM, il y a d'abord en sortie de four (ou de chaudière éventuellement) dépoussiérage des particules solides dans un électrofiltre puis lavage des fumées (figure I-4).

Le réactif utilisé est du lait de chaux. Le lait de chaux est, soit ajouté dans l'eau de lavage des gaz, soit ajouté en neutralisation des effluents provenant de la tour de lavage. La solution, très acide, d'un pH voisin de 1, récupérée à raison de 0,5 à 2,5 m³/t d'OM incinérées, fortement chargée en HCl, HF et H₂SO₄, est recueillie dans une cuve, et est neutralisée.

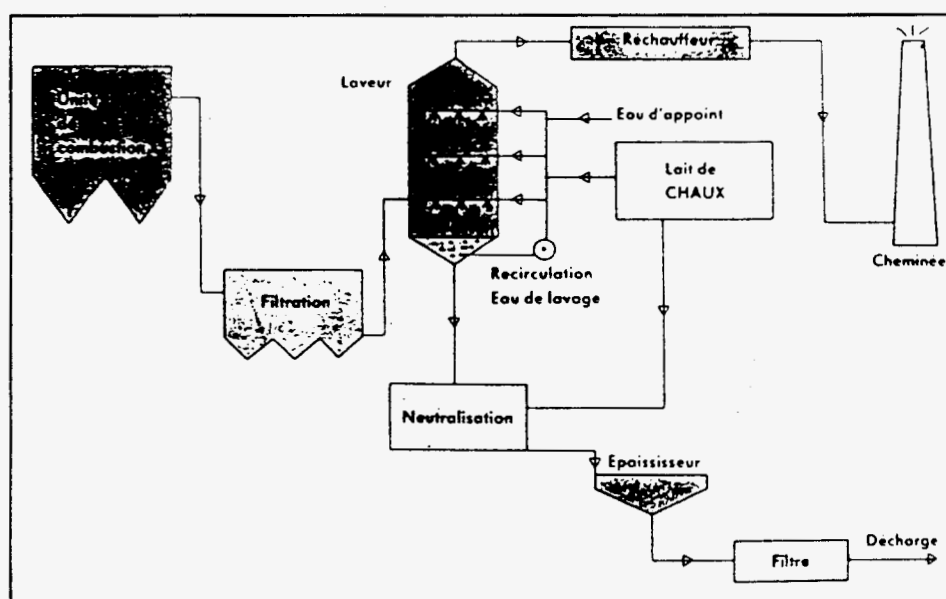


Figure I-4 : Schéma de principe d'un procédé de déchloration par voie humide

Les eaux neutralisées sont ajustées à pH 9 (pour la précipitation des métaux lourds) et envoyées dans un décanteur pour recueillir la phase solide (boues) ; les boues extraites du décanteur sont ensuite filtrées et mises en décharge.

Les eaux résiduelles ainsi traitées sont rejetées dans le milieu naturel.

Le procédé humide permet un rendement de captation proche de 99 % avec utilisation de 100 % de la chaux mise en oeuvre ; elle n'est que de 50 % pour un procédé semi-sec ou semi-humide. Ce type de procédé par voie humide est en général réservé aux grosses installations car il est d'un coût d'investissement et d'exploitation élevé.

Les fumées qui sortent de ce type de process sont saturées en vapeur. Pour éviter le "panache blanc" due à la condensation de la vapeur d'eau en sortie de la cheminée, on peut intercaler un réchauffeur (cf figure I-4) : le réchauffage est assuré par mélange des gaz avec de l'air extérieur réchauffé par effet Joule.

Citons le procédé EDV (Electro-Dynamic-Venturi) de LAB, adopté pour traiter les fumées de l'usine TIRU du SICTOM d'Issy-les-Moulineaux.

I - 1 - 2 - 5 - Procédé par condensation

Il est basé sur l'emploi d'un échangeur de chaleur à condensation. En sortie d'électrofiltre où sont captées les poussières, les fumées sont refroidies à une température inférieure à leur point de rosée au moyen d'un échangeur de chaleur indirect (figure I-5). Le condensat (eau chargée en acide) est neutralisé au lait de chaux. La solution neutralisée est envoyée vers une station de traitement des eaux et les fumées épurées vers la cheminée.

C'est le procédé SOGEA du SIVOM de Rochefort-sur-Mer (cf annexe I).

Ce type de procédé est peut-être un peu moins performant qu'un procédé voie humide ; mais il n'y a ni cuve de décantation ni filtre presse ; et en terme de coût, il est sans doute mieux adapté à une usine de taille moyenne (5 t/h d'OM).

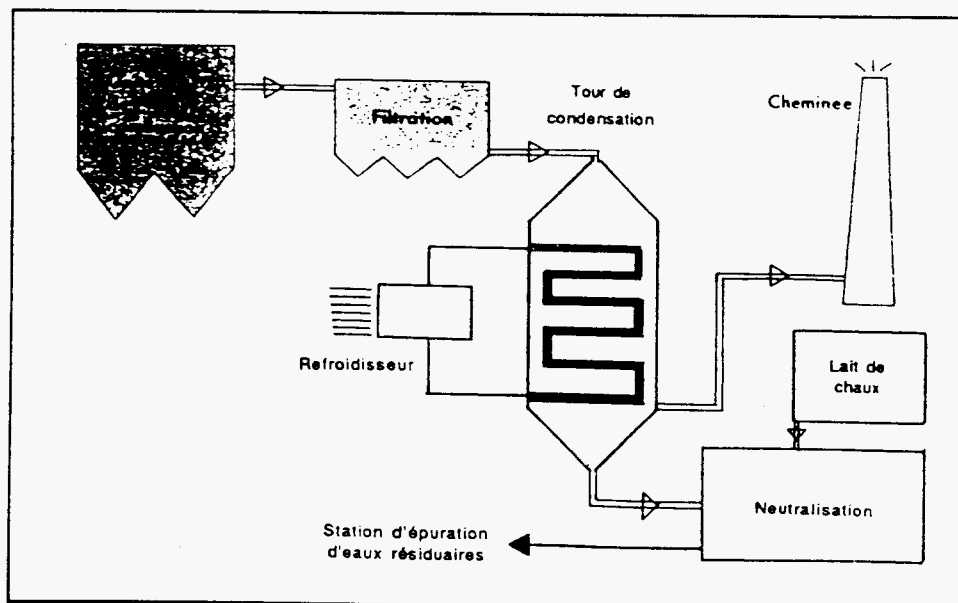


Figure I-5 : Schéma de principe d'un procédé de déchloration par condensation

I - 1 - 3 - Caractéristiques des REFIOM

Dans les procédés par voie humide et par condensation, les cendres volantes sont captées avant la neutralisation ; par conséquent, elles ne contiennent que le chlore qui se trouvait inclus dans les particules solides en sortie de four : leur teneur en chlore est nettement plus faible que celle des cendres volantes dites de déchloruration, issues des autres types de procédé.

Le tableau I-5 /MEUNIER M., 1992/, donne la composition élémentaire de cendres volantes issues d'un procédé voie humide : la teneur en Cl⁻ est de 68 ‰, celle en SO₄⁻ de 62 ‰.

		SiO ₂ 28,5 %			
Les majeurs : en g/kg	Ca	110	Les mineurs : en mg/kg	As	5
	Cl	68		Cd	430
	Al	65		Co	20
	SO ₄	62		Cr	160
	Na	25		Cu	750
	Mg	16		Mg	13
	Fe	13		Ni	70
	Zn	15,5		Sn	180
	K	3,5		Ba	50
	Pb	2,6		Ag	60

Tableau I-5 : Analyses élémentaire de cendres volantes issues d'un procédé voie humide /MEUNIER M., 1992/

Le tableau I-6 présente leur distribution granulométrique : plus de 50 % des particules ont une taille comprise entre 100 et 200 µm. Leur masse volumique apparente est, en vrac, de l'ordre de 400 kg/m³.

Par tonne d'OM incinérées, les procédés voie humide produisent ≈ 36 kg (peut-être un peu moins) de cendres volantes, 6 kg de gâteaux de filtre presse dont des compositions typiques sont données dans les tableaux I-7 et I-8 et 0,25 m³ d'eaux "clarifiées" contenant par exemple quelques traces de métaux (< 150 mg/l) et 9 kg de CaCl₂ dissous /MAES, M. 1990/, soit ≈ 5,7 kg de chlore (à rapprocher de 7,25 kg de chlore par tonne d'OM (cf tableau I-1), et de 0,7 kg de chlore capté dans les mâchefers).

GRANULOMETRIE MOYENNE		
0	- 0,040 mm	0,6 %
0,040	- 0,050 mm	2,2 %
0,050	- 0,063 mm	2,1 %
0,063	- 0,080 mm	9,9 %
0,080	- 0,100 mm	18,7 %
0,100	- 0,125 mm	21,0 %
0,125	- 0,160 mm	23,5 %
0,160	- 0,200 mm	10,7 %
0,200	- 0,250 mm	4,5 %
0,315	- 0,400 mm	2,1 %
0,400	- 0,500 mm	0,2 %
0,500	- 1 mm	1,1 %
>	1 mm	0,4 %

Tableau I-6 : Distribution granulométrique de cendres volantes issues d'un procédé voie humide /MEUNIER M., 1992/

Elément	Teneur en % masse	
Humidité	70,00	à 80,00
Chlorures	0,50	à 2,00
Fluorures	0,01	à 0,30
Sulfates	0,50	à 15,50
Calcium	2,20	à 9,30
Fer	0,50	à 1,90
Plomb	0,16	à 0,58
Zinc	0,42	à 0,90
Cadmium	0,005	à 0,026
Mercuré	0,048	à 0,071

Tableau I-7 : Analyse centésimale typique d'un gâteau de filtre presse dans un procédé voie humide /MAES M., 1990/

Elément	Gâteau
Humidité	67,5
Fraction soluble (%)	27,2
CT (%)	1,33
COT 550 °C (%)	1,15
Si (%)	4,22
Ca (%)	17,7
Na (%)	0,0325
K (%)	0,11
S (%)	8,7
Cl (%)	6,7
F (%)	4,8
Al (%)	5,3
Fe (%)	2
Zn (g/kg)	23,3
Pb (g/kg)	13,8
Cd (g/kg)	0,610
Hg (g/kg)	0,536

Tableau I-8 : Analyse typique d'un gâteau de filtre presse dans un procédé voie humide /MEUNIER M. 1992/

Les procédés voie semi-sèche et semi-humide, par tonne d'OM incinérées, produisent environ 56 kg de cendres volantes dites de déchloruration où outre la chaux n'ayant pas réagi, on devrait retrouver tout le chlore ($\approx 6,5$ kg), tout le soufre ($\approx 3,25$ kg) présents dans les OM et non captés dans les mâchefers. Les tableaux I-9 /MAES M., 1990/ et I-10 /PAOLOZZI M., 1992/ donnent les compositions typiques des REFIOM d'un procédé voie sèche et d'un procédé semi-humide.

Elément	Teneur en% masse	
Humidité	1,00	à 2,0
Chlorures	9,0	à 11,2
Sulfates	2,0	à 5,0
Calcium	18,0	à 40,0
Aluminium	1,0	à 5,0
Cuivre	0,008	à 0,066
Zinc	0,6	à 1,7
Fer	0,11	à 1,06
Plomb	0,18	à 0,7
Cadmium	0,005	à 0,047
Mercuré	0,0002	à 0,005
Chrome	0,006	à 0,034

Tableau I-9 : Analyse centésimale typique des REFIOM produites par un procédé voie sèche /MAES M., 1990/

Elément	Semi-humide
Humidité	2,2
Fraction soluble (%)	34,7
CT (%)	1,10
COT 550 °C (%)	0,33
Si (%)	5,99
Ca (%)	16,4
Na (%)	2,2
K (%)	2,6
S (%)	1,0
Cl (%)	15,1
F (%)	4,2
Al (%)	7,3
Fe (%)	0,753
Zn (g/kg)	15,9
Pb (g/kg)	6,96
Cd (g/kg)	0,388
Hg (g/kg)	0,035

Tableau I-10 : Analyse typique des REFIOM produites par un procédé voie semi-humide /PAOLOZZI M., 1992/

En fait, les procédés d'épuration des fumées par voie humide sont complexes et coûteux ; ils sont donc réservés aux usines

de grande capacité dont on a vu (cf tableau I-2) qu'elles sont très peu nombreuses. Il ne faut pas oublier les nombreuses usines de très faible capacité qui n'ont même pas de système d'épuration.

Signalons qu'il ne faut pas oublier les autres poussières que l'on retrouve sous les rouleaux, sous les grilles quand on nettoie la chaudière. La tentation est grande de les éliminer avec les mâchefers pour lesquels il n'y a pas de contrainte particulière.

On peut estimer la production nationale de cendres volantes, dont la majeure partie est constituée de cendres de déchloruration, à plus de 300 000 t/an. Leur traitement représente un marché bien supérieur à 300 millions de francs/an. Il suscite une âpre concurrence entre les grandes entreprises et génère beaucoup d'activités.

1 - 1 - 4 - Devenir des REFIOM, présent et futur

Le composant principal est la silice, un produit répandu dans la nature. La plupart des autres composés, tels que les oxydes de fer, les sulfates et oxydes de calcium ainsi que les sulfates et oxydes d'aluminium, ne présentent pas non plus de gros problèmes de toxicité.

Les éléments dangereux et indésirables sont surtout le zinc, le plomb et le cadmium qui sont concentrés sous forme de sels dans les cendres jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 2000 fois celles de la teneur de la croûte terrestre.

En fait, ce n'est pas tant la quantité absolue des métaux lourds qui donnent aux cendres leur caractère toxique, que la solubilité dans l'eau des nombreux sels métalliques présents, qui constitue un extrême danger pour les nappes phréatiques.

En principe depuis le 1er janvier 1992, les REFIOM, qui sont considérés comme des déchets industriels, devraient être stockés dans des décharges de classe I, ... ce qui n'est pas souvent le cas.

En effet, les coûts sont considérés comme prohibitifs par les élus qui ont d'énormes difficultés pour augmenter les taxes relatives à l'enlèvement des OM. En plus, les décharges de classe I sont mal réparties sur le territoire national (figure I-6) et les coûts de transport dans le centre et le sud-ouest seraient en valeur relative très importants. Les REFIOM sont donc ensachés dans des sacs en plastique "étanches et résistants", dont le volume est de l'ordre du m³. Ils sont ensuite transportés par camion et acceptés en décharges de classe II avec l'accord des autorités.

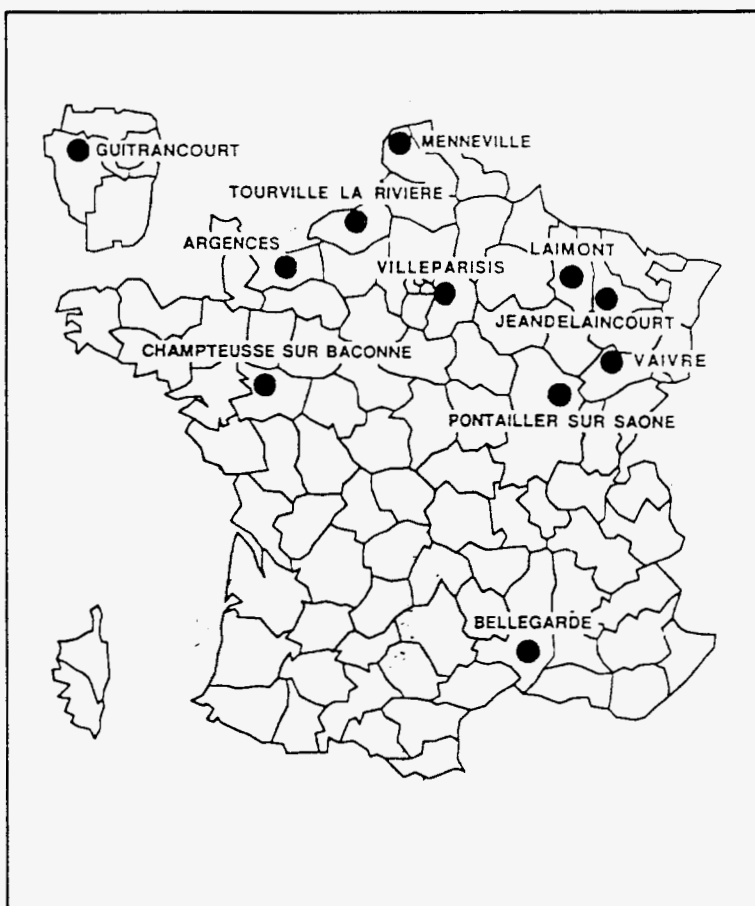


Figure I-6 : Situation géographique des décharges de classe I

Toutefois, cette situation devrait évoluer rapidement sous l'effet de récents textes réglementaires.

Aux Etats-Unis d'Amérique, la pression de l'opinion publique a incité le gouvernement fédéral, à travers l'EPA, à promouvoir une nouvelle politique en matière de stockage à long terme des déchets. On y a décidé, non pas de retraiter les déchets, mais de faire porter les efforts sur la qualité naturelle et technique de la décharge. Le site est choisi soigneusement, la fosse est revêtue d'une géomembrane en polyéthylène haute densité et sous la couche d'argile courent des galeries techniques avec des capteurs pour détecter d'éventuelles fuites... On ne voit guère cependant comment réparer les fonds en cas de défauts majeurs intervenant après la fermeture de la décharge.

A l'inverse, en France, il a été décidé d'adapter le déchet à la décharge, rebaptisée "Centre d'Enfouissement Technique" (CET), qui n'aurait plus qu'une seule "fenêtre d'entrée" : le déchet dit "ultime" doit être sec, essentiellement minéral, non évolutif. Aux termes de la loi du 13 juillet 1992, un déchet ultime est défini comme "un déchet résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux". Cette définition appelle, on le voit, une réglementation évolutive. Autrement dit, un déchet considéré aujourd'hui comme ultime peut ne plus l'être demain, si de nouvelles technologies permettent de le valoriser ou si un traitement, actuellement trop cher, devient un jour économiquement supportable. Et donc à termes, les REFIOM ne seront admis dans un CET de classe I que s'ils ont été traités pour rendre les métaux lourds peu mobilisables.

Les nouveaux CET de classe I seront toujours entourés d'une couche d'argile de 5 m d'épaisseur ($CP < 10^{-9}$ m/s) ; le fond sera recouvert d'une géomembrane au-dessus de laquelle on trouvera un réseau de galeries techniques de diamètre supérieur à 20 cm pour pouvoir y déplacer une caméra vidéo. En principe, le CET de classe I devrait être pourvu d'une "toiture" pour abriter les déchets des intempéries et des pluies.

Les actuelles décharges de Champeusse sur Baconne (FRANCE-DECHETS) et de Guitrancourt (SARP) devraient être mises aux normes dans un proche avenir.

Pour qu'un déchet soit admis dans un CET de classe I, sa fraction soluble devra être inférieure à 10 % ; elle devra atteindre moins de 5 % pour que le déchet soit admis en CET de classe II. Pour mémoire, la fraction soluble de REFIOM semi-humide qui est aujourd'hui acceptée – avec les autorisations des DRIRE – en décharge de classe II est de l'ordre de 34 % (cf tableau I-10).

Evidemment, les coûts d'entrée seront différents... Il faudra comparer le surcoût de traitement du déchet pour amener, entre autres, sa fraction soluble de 10 % à moins de 5 % au coût d'entrée en décharge de classe I.

Ce sujet suscite de nombreuses questions concernant notamment le devenir à long terme de ces déchets stabilisés. Pour les déchets nucléaires, l'éternité est évaluée à 300 ans. Qu'en est-il pour les déchets "non-nucléaires"...? En fait, il semble que les experts s'accordent sur la "notion de débit de fuite" : un déchet stabilisé qui relargue un toxique avec un débit de fuite constamment faible et compatible avec l'environnement naturel est préférable à un déchet qui serait totalement stable pendant quelques décennies mais qui pourrait brutalement libérer ce toxique avec un fort débit de fuite.

Ces "débits de fuite" sont quantifiés par des tests de lixiviation qui diffèrent suivant les pays. En France, le test, connu sous la référence norme X31-210, est pratiqué sur un échantillon de 100 g agité dans une solution d'eau déminéralisée pendant 16 heures ; l'opération est renouvelée trois fois sur le même résidu solide ; la fraction lixiviée est calculée en additionnant les teneurs présentes dans les trois lixiviats.

Les seuils proposés dans le projet de texte en date du 16 octobre 1991 /POMMELEC S.,

1991/ que doivent vérifier les déchets devant aller en CET de classe I, sont rassemblés dans le tableau I-11. Les seuils sont exprimés sur la fraction lixiviable par kg de déchet stabilisé ; ils sont évalués par les tests de la norme NF X31-210 pour les déchets non massifs et par le protocole SRETIE pour les déchets massifs.

En fait, la norme X31-210 exige le broyage du déchet à 4 mm. Or, ce critère est considéré par certains comme "pénalisant" les déchets solidifiés par exemple par des liants hydrauliques alors que leur intégrité physique de structure peut garantir leurs propriétés de rétention. Pour les déchets de structure massive, le SRETIE a donc proposé de les tester sous trois formes : un cylindre moulé, des éprouvettes de 4x4x8 cm³ ou 4x4x4 cm³ taillées dans des blocs de déchets, et des morceaux de taille comprise entre 10 et 20 cm (?).

Remarquons que ces tests (cf tableau I-11) incluent des mesures de résistance à la compression et l'évolution de ce paramètre aux cours de 6 cycles d'humidification/réessuyage.

Les dispositions ci-dessus seront applicables dans des délais de 2 et 5 ans après la parution de l'arrêté au Journal Officiel. Ces deux délais font référence à des catégories différentes de déchets. Pour les REFIOM, le délai est de 2 ans.

L'évolution de la réglementation en Europe et en France a réactivé le développement de procédés déjà connus et utilisés pour des déchets spéciaux industriels et a induit la recherche de nouvelles techniques notamment la vitrification par plasma thermique.

PARAMETRES	SEUILS
pH.....	4 à 13
Siccité	> 35 %
COT (Carbone Organique Total)	?
Fraction soluble	< 10 % sur déchet sec
DCO.....	< 2000 mg/kg
Phénols.....	< 100 mg/kg
Chrome VI.....	< 5 mg/kg
Chrome total.....	< 50 mg/kg
Plomb	< 50 mg/kg
Zinc.....	< 250 mg/kg
Cadmium.....	< 25 mg/kg
Cyanures.....	< 5 mg/kg
Nickel	< 50 mg/kg
Arsenic.....	< 5 mg/kg
Mercure.....	< 5 mg/kg
Résistance à la compression (Rc)	> 1,0 MPa (à 28 j de prise)
Résistance à six cycles d'humidification/réessuyage	perte de Rc < 30 %

Tableau I-11 : Seuils de lixiviation et critères que devront vérifier les déchets pour être admis en CET de classe I /POMMELEC S., 1991/

I - 2 - L'incinération des déchets industriels toxiques

Sur 50 Mt de déchets industriels, il y a 18 Mt de déchets spéciaux dont 2 Mt de déchets toxiques, fortement concentrés en éléments nocifs sont interdits de classe I. Un peu moins de la moitié (organo-halogénés, polychlorobiphénils, solvants halogénés...) sont incinérés soit en centres collectifs spécialisés (cf figure I-7) cimenteries, TREDI, SARP...) soit en interne (RHONE-POULENC, ATOCHEM...).

En 1989, sur 1 Mt de DI repris en centres d'élimination, 370 kt ont subi un traitement physico-chimique, 490 kt ont été incinérés et 90 kt ont subi une évapo-incinération.

Ces DI proviennent pour moitié des industries chimiques pharmaceutiques et cosmétiques, pour 20 % de l'industrie automobile et pour 20 % du traitement de surface.

La capacité des centres collectifs pratiquant l'incinération augmente rapidement et doit être de l'ordre de 1 Mt.

Les déchets de traitement de surface, les déchets minéraux liquides et boueux de traitements chimiques, les déchets de dépollution et de préparation des eaux ainsi que les boues d'apprêt et de travail des métaux subissent des traitements physico-chimiques qui aboutissent à des boues humides où sont concentrées par filtre-pressé les sels et hydroxydes métalliques insolubles. Le rendement de captation des métaux serait supérieur à 99,99 %, mais ce sont plus de 40 000 t/an de gâteaux de filtre-pressé qui sont produits chaque année par la seule société SARP qui traite environ 50 % des DI de l'hexagone. Ces gâteaux, dont le taux de matière sèche est de l'ordre de 45 %, sont aujourd'hui enfouis en décharge de classe I, notamment celle de Guitancourt (cf figure I-6) qui appartient à la SARP /E. L. 1991/.

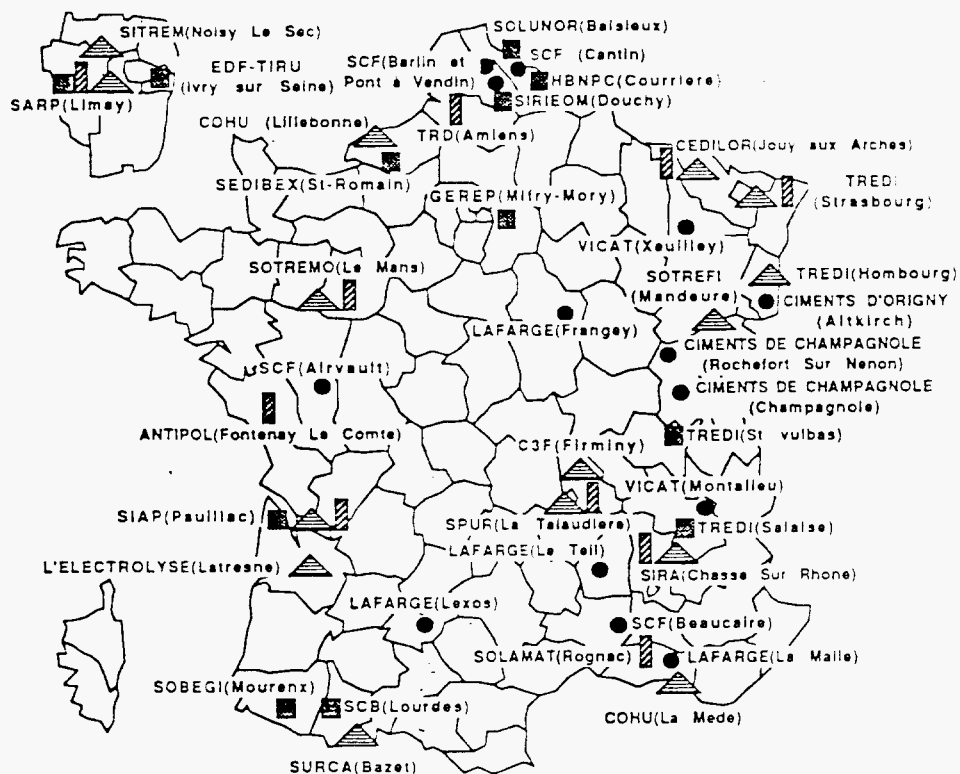
Nul doute que ces gâteaux de filtre-pressé sont loin de vérifier les critères d'entrée dans un futur centre d'enfouissement technique même de classe I. (cf tableau I-1) et que dorénavant ils devront être retraités.

Les fours d'incinération de DI diffèrent selon le type de déchets que l'on veut détruire (fours tournants, fours à lits fluidisés,...)

[Rappelons que nous ne traitons dans ce chapitre que des procédés d'incinération des déchets pas ou faiblement halogénés : moins de 15 %].

Quelque soit le type de four, on aboutit comme pour l'incinération des OM à des résidus d'épuration des fumées, à des mâchefers et éventuellement à un gâteau de filtre de presse si l'épuration des fumées passe par un procédé voie-humide. Concernant les fumées, la réglementation est la même que pour les usines d'incinération d'OM (cf tableau I-4). Il semble que les procédés d'épuration voie-humide soient réservés aux unités d'incinération de déchets halogénés mais que pour les déchets faiblement halogénés (< 7 %), on se contente d'une épuration par voie semi-sèche. La proportion de mâchefer dépend naturellement de la nature du déchet incinéré, mais à l'inverse des OM, la législation actuelle exigerait déjà

LES CENTRES COLLECTIFS DE TRAITEMENT DES DECHETS INDUSTRIELS



- CENTRE D'INCINERATION
- CIMENTERIE BRULANT DES DECHETS
- ▲ CENTRE DE TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE
- ▨ CENTRE SPECIALISE DANS L'EVAP-INCINERATION

Figure I-7 : Situation géographique des centres collectifs de traitement de déchets industriels

l'enfouissement des mâchefers de DI en décharge de classe I. Sur la base de 500 000 t/an de DI incinérés, de 250 kg/t de mâchefer par tonne de DI incinérés, ce sont plus de 125 000 t/an de mâchefers qui devraient être retraitées. Pour le seul site de Limay, de la société SARP, 60 000 t/an de résidus étaient dirigées en 1989 vers la décharge de Guitrancourt. Or, ce site connaît actuellement une extension impressionnante. On remarquera d'ailleurs que ces centres collectifs d'incinération sont installés à proximité des décharges de classe I (cf figure I-6 et 7) à l'exception toutefois des centres du sud-ouest dont on peut se demander où sont entreposés les résidus du traitement.

I - 3 - L'incinération des déchets hospitaliers

Les 4000 établissements hospitaliers français génèrent chaque année 750000 t de déchets hospitaliers (DH) dont on peut distinguer les déchets contaminés des déchets non contaminés : les premiers porteurs d'un risque sanitaire ou potentiel doivent être éliminés par incinération (100 millions de seringues/an par exemple) ; les seconds assimilables aux déchets banals peuvent suivre la filière ordinaire d'élimination des ordures ménagères (400 millions de repas/an par exemple).

En fait, on distingue /MAES M., 1992/ :

- les déchets domestiques, soit 50 % des DH, qui n'ont jamais été en contact avec les malades septiques (hôtellerie, restauration, jardin, etc...),
- les déchets spécifiques, soit 35 à 45 % des DH ; ils sont propres aux activités hospitaliers mais ne présentent pas de risques particuliers : leur élimination ne pose pas plus de contraintes que celle des autres déchets domestiques, par contre, leur conditionnement et leur transport doivent être conduits avec soin : plâtres, couches, objets à usage unique, relief des repas... Ces déchets proviennent de tous les services d'hospitalisation ;
- les déchets à risque, soit 5 à 15 % des DH qui proviennent de services spécialisés : ils véhiculent un risque sanitaire potentiel car ils sont porteurs de germes pathogènes. Ils doivent être obligatoirement identifiés, conditionnés sous double enveloppe et incinérés. On y trouve les déchets anatomiques issus des blocs opératoires, les placentas, le sang... les matériels de soins des patients atteints de maladies infectieuses, etc...

Le PCI de déchets à base de cellulose ou de papier/carton est de l'ordre de 4000 kcal/kg alors qu'il est de 10 000 kcal/kg pour les plastiques ; celui des matières organiques est de l'ordre de 3000 kcal/kg.

En conséquence, le PCI moyen des DH est de l'ordre de 3500 kcal/kg : ils sont auto-combustibles.

Par ailleurs, la production de DH dépend du type d'établissement : évaluée en litres/jour/lit actif, elle va de 45 pour un hôpital d'aigus à 25 pour un centre de long séjour en passant par 35 pour un centre hospitalier ; la masse volumique moyenne est respectivement de 0,1 kg/litre et 0,25 kg/litre avant et après compactage.

Classes	Hôpital général	Maternités	Hôpitaux gériatriques	
			Min	Max
1. Cellulose tissée	2,0	3,0	0,5	
2. Cellulose non tissée et ass.	8,0	27,0	17,0	65,0
3. Papiers-cartons et ass.	30,0	24,0	30,0	10,0
4. Plastiques	11,0	11,0	24,0	4,0
5. Verres	21,0	13,0	9,5	1,5
6. Métaux	2,0	2,0	1,8	
7. Matières organiques	23,0	17,0	16,0	
8. Divers	3,0	3,0	1,2	

Tableau I-13 : Composition moyenne (% en poids humide) des déchets hospitaliers /MAES M., 1992/

Les déchets à risque peuvent être incinérés dans une usine d'incinération d'ordures ménagère (UIOM) dans le respect de l'arrêté ministériel du 23 août 1989. Les déchets contaminés ne peuvent être acceptés que s'ils sont conditionnés dans des récipients étanches, résistants, avec un marquage apparent indiquant leur nature et leur provenance (bordereau de suivi). Ils sont introduits directement dans la trémie, sans manipulation humaine, sans passage par la fosse tampon afin d'éviter que le grappin ne devienne source de contamination. L'incinérateur doit avoir un fonctionnement continu ou une capacité supérieure à 3 t/h, sa température minimale de combustion est fixée à 850 °C et la teneur en imbrûlés dans les mâchefers doit être inférieure à 3 %. L'incinération doit avoir lieu dans les 48 heures qui suivent l'arrivée à l'usine. Enfin, le quota de déchets contaminés ne peut dépasser 10 % de l'ensemble des déchets traités.

Si en France une vingtaine d'UIOM de grosses capacités traitent des déchets contaminés, y compris d'ailleurs en provenance d'autres pays européens, 23 % des hôpitaux possèdent un incinérateur de moins de 10 ans.

Mais il faut bien reconnaître que ces incinérateurs fonctionnent bien souvent dans de fort mauvaises conditions. Même si très souvent, on envoie à l'incinérateur in situ aussi bien les déchets spécifiques que les déchets contaminés, ce sont des incinérateurs de faible capacité. Par exemple, un important CHR de 1500 lits génère environ 4 à 5 t/j de DH spécifiques et à risques. Si le four, maintenu en température pendant la nuit, n'incinère que pendant 8 h/j, sa capacité est de l'ordre de 5 à 600 kg/h.

Or, un incinérateur est d'autant plus sensible que sa capacité est faible. Par ailleurs, le traitement des fumées, quand il existe..., est dimensionné pour le débit moyen – 600 kg/h par exemple, alors que la marche du four est loin d'être stationnaire.

En effet, si le PCI moyen est de 3500 kcal/kg, il est proche de zéro lorsque le conteneur arrive du service de traumatologie et qu'il est rempli de plâtre. Par contre le PCI peut dépasser

7000 kcal/kg lorsque le conteneur provient de la collecte des laboratoires d'analyses de la ville et qu'il est rempli de sac en PVC. D'un conteneur à l'autre – on enfourne toutes les 10 minutes environ – le PCI peut passer de 0 à 7000 kcal/kg et réciproquement.

Le conducteur du four, s'il incinère "au fil de l'eau", ne peut que s'adapter à cette situation. Il lui est interdit en principe d'ouvrir les conteneurs pour en mélanger les contenus et "homogénéiser" le PCI.

En conséquence, si par exemple le conteneur contient un déchet à très fort PCI, pour éviter une surchauffe du four, il doit couper l'air secondaire : d'une part la proportion d'imbrûlés est rédhibitoire, d'autre part le traitement des fumées est sous-dimensionné pour une telle pointe... Et l'épaisse fumée noire qui sort de la cheminée de l'incinérateur nuit à l'image de l'établissement.

De plus, le laitier qui est éteint et extrait à travers un bac à eau témoigne de la combustion incomplète ou du temps de séjour insuffisant à haute température. Par exemple, des boîtes de conserves, des pots de fleurs, des jambes de plâtre peuvent conserver leur forme initiale. On se prend à chercher les seringues...

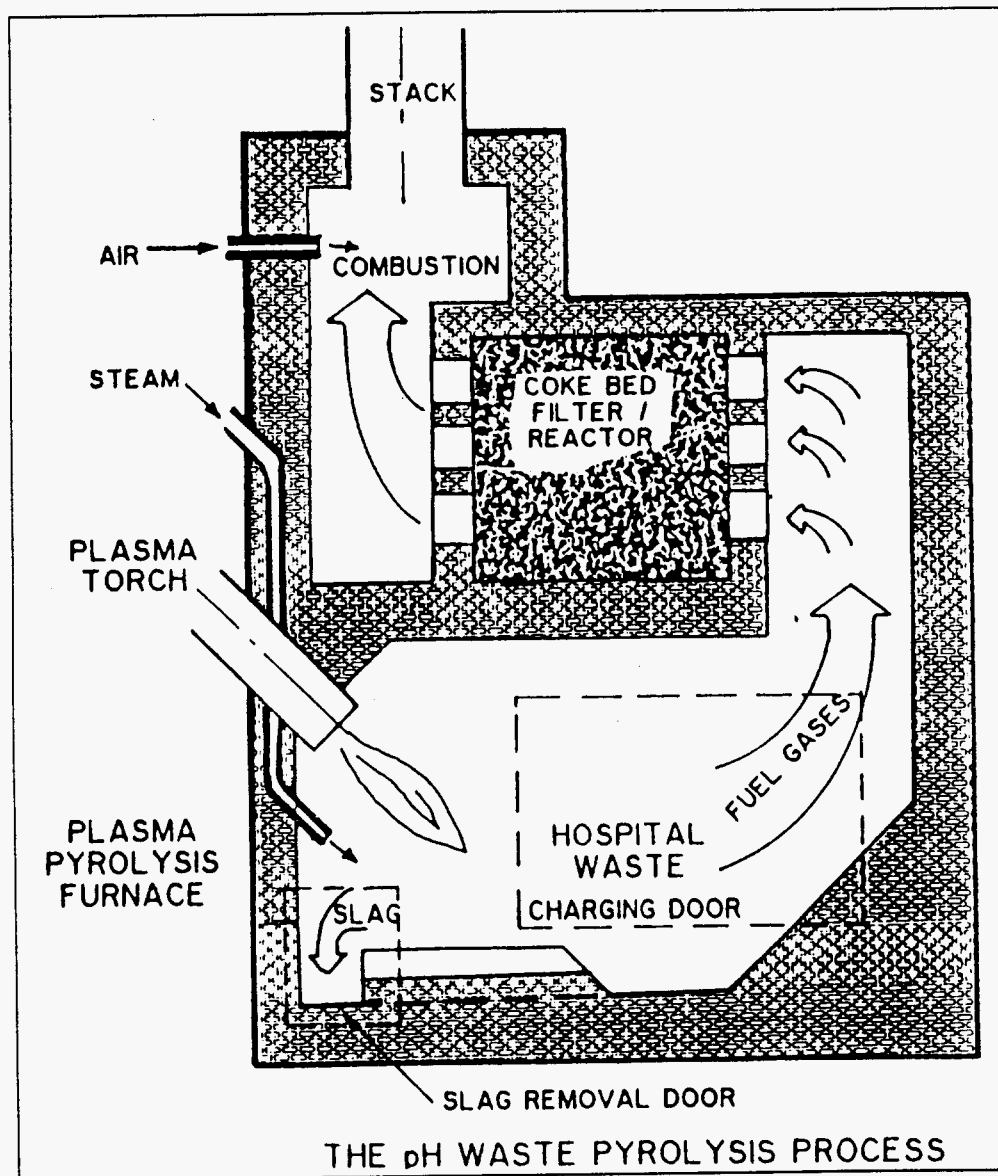
Bref, beaucoup de progrès sont à faire.

La réglementation qui, à juste titre, impose le double emballage et interdit toute manipulation lors de l'enfournement de conteneurs conditionne la conception du four : il doit pouvoir s'adapter à une variation brutale et fréquente de la nature de la charge et de son PCI.

La voie vers des solutions à la fois plus efficaces et économiques passe sans doute par la mise en place de schémas territoriaux d'élimination des déchets hospitaliers à l'échelle d'une communauté urbaine de grande métropole, d'un département, voire d'une région. On s'oriente vers des fours de capacité plus importante, et surtout mieux adaptés : en fait vers des fours étagés constitués d'une première chambre – four rotatif par exemple – où se déroulent la pyrolyse, puis la combustion. De ce module, d'une part s'échappent les gaz vers une chambre de post-combustion, d'autre part sortent les mâchefers qui tombent dans une poche portée à très haute température par un brûleur conventionnel. Ce concept est développé par les procédés STEIN INDUSTRIE, un pilote est en fonctionnement à Lys-Les-Noy, CORMIN de KHD-HUMBOLDT WEDAG [muni d'un brûleur cyclones, un pilote de 1 t/h serait opérationnel près de Cologne]. Dans le procédé NOVERGIE, cette poche est chauffée par un oxybrûleur et, on le verra par la suite, par une torche à plasma dans le procédé PLASMAPOLE. Dans cette poche, la température est suffisante pour fondre complètement le laitier qui est ensuite coulé sous forme d'un "verre céramisé" totalement inerte. En séparant les trois phases, pyrolyse-combustion / post-combustion / vitrification, on contrôle plus aisément chacune d'elle.

N'utiliser le plasma thermique qu'en appoint, uniquement pour surchauffer et "vitrifier" le laitier, est une solution à la fois efficace et économique. D'autres constructeurs proposent

néanmoins de l'utiliser simultanément pour la gazéification des DH et la "vitrification" du résidu minéral. Le procédé PEC pour l'hôpital KAISER de San Diego, en Californie, aux USA, est schématisé sur la figure ci-dessous.



On peut donner un ordre de grandeur du coût d'incinération "classique" pour une unité de 10 000 t/an, il est de l'ordre de 1500 F/t (collecte non comprise). Cela ne rapporte au budget de l'hôpital que 0,5 % environ mais en fait, le responsable de la gestion de l'hôpital ne maîtrise guère que 10 % du budget. C'est donc, en valeur relative, un poste important.

II - PROCÉDES DE STABILISATION-SOLIDIFICATION DES REFIOM

L'évolution de la réglementation en Europe et en France a réactivé le développement de procédés déjà connus et utilisés pour des déchets spéciaux industriels et a induit la recherche de nouvelles techniques notamment la vitrification par plasma thermique.

On peut schématiquement classer les différents procédés développés, au moins jusqu'au pilote, en deux grandes familles :

- la solidification qui consiste à mélanger aux cendres un liant hydraulique (ou autre),
- la vitrification qui consiste à porter les cendres à une température de l'ordre de 1300 °C de façon à produire un verre inerte.

Avant d'aller plus avant, il est indispensable de préciser quelques définitions données par /POMMELEC S., 1991/.

La stabilisation se réfère à des techniques visant à modifier la nature physique et chimique d'un déchet en vue de prévenir et limiter le rejet dans l'environnement des polluants qui le composent. Plus spécifiquement, les objectifs de stabilisation consistent à :

- améliorer les propriétés physiques du déchet en vue de faciliter sa manipulation et son stockage,
- améliorer la rétention physico-chimique des polluants afin de limiter leur mobilité,
- limiter les contacts à l'interface "Déchet-Environnement", notamment l'entraînement à l'eau,
- détoxifier le produit traité par transformation de certains composés polluants,
- obtenir un état relativement pérenne.

La solidification : deux principes se rattachent à ce concept :

- à l'origine, cela était appliqué aux boues ; il s'agissait de faire réagir toute l'eau libre du déchet avec un liant hydraulique,
- donner une certaine structure physique au déchet.

Mais la solidification ne garantit absolument pas une fixation chimique des polluants.

La fixation chimique :

Lors de la stabilisation, les polluants sont immobilisés dans la matrice du fait de liaisons chimiques (adsorption, chimisorption, complexation, précipitation...) intervenant entre le liant (réactif) et les éléments contenus dans le déchet.

La fixation physique ou l'enrobage (ou encapsulation) :

Il s'agit d'inclure dans une gangue "étanche" les composants du déchet (dans le cas de la micro-encapsulation), ou la totalité du déchet (dans le cas de la "macro-encapsulation"...). Dans ce cas, il n'y a pas de réactions physico-chimiques entre le déchet et le liant.

La vitrification :

Ce principe concerne la rétention physico-chimique des polluants d'un déchet dans une matrice vitreuse obtenue par traitement thermique, et issue des composants propres du déchet et d'éventuels ajouts complémentaires.

II - 1 - Les procédés basse température utilisant un liant

II - 1 - 1 - La stabilisation-solidification par liants hydrauliques

Ces procédés consistent à mélanger les REFIOM qui, contenant de la silice divisée, présentent un certain caractère pouzzolanique, avec des liants hydrauliques tels que de la chaux, des ciments, des bétons... pour former des silicates et des aluminates hydratés. Leurs formations absorbent de l'eau, et l'assemblage du mélange s'épaissit. Les silicates formés possèdent une structure cristalline avec un motif de base tétraédrique ; si les tétraèdres sont accolés deux par deux, on obtient une structure octaédrique dont le volume intérieur est suffisamment grand pour que de nombreux cations métalliques soient piégés à l'intérieur /McPHEE D.E., 1993/, /HILLS C.D., 1993/, R. H., 1993/.

Les procédés de cette famille se distinguent selon qu'il y a ou non un pré-lavage des cendres pour éliminer préalablement les sels tels que les chlorures. Il faut en effet prendre garde aux interactions liant-déchet : de nombreux éléments interfèrent lors des réactions d'hydratation des liants. Par exemple, le calcium et les chlorures sont des accélérateurs de prise contrairement aux phosphates et aux sulfates qui, eux, la retardent /MARAVALL S., 1992/.

Par exemple, les sulfates par formation d'ettringite secondaire ($\text{CaAl}_2(\text{SO}_4)_3, 5(\text{OH}), 12 \text{H}_2\text{O}$) provoquent des expansions de la matrice, voire à sa rupture /POELLMANN H., 1993/.

II - 1 - 1 - 1 - Les procédés avec pré-lavage des REFIOM

Le procédé SULZER-CHEMTECH :

Un pilote de 200 kg/h a été développé en Suisse et financé par l'Office Fédéral de la Protection de l'Environnement. Il est schématisé sur la figure II-1 /MADIGOU N., 1992/.

Les cendres sont lavées à pH basique contrôlé dans des bacs, ce qui entraîne la mise en solution des chlorures et de

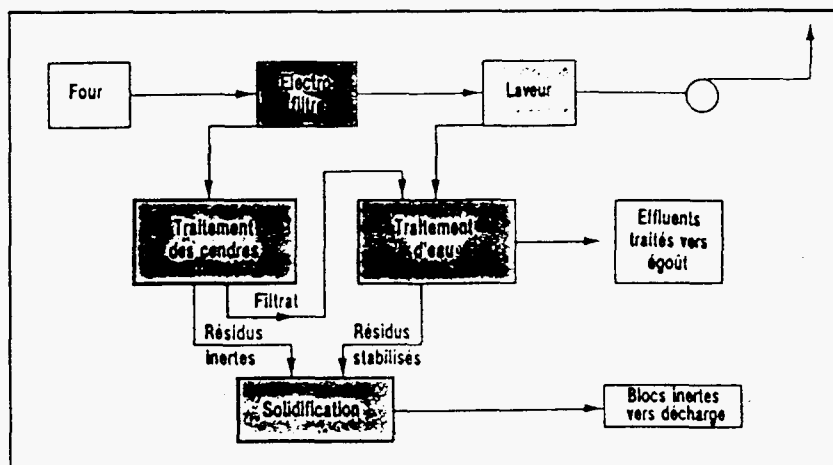


Figure II-1 : Procédé SULZER-CHEMTECH de solidification de REFIOM par liants hydrauliques

la fraction soluble des métaux lourds. La suspension formée est dirigée sur un filtre à bande pressée ; les rejets liquides sont envoyés vers une station de traitement où les métaux lourds sont précipités.

Après floculation, les métaux lourds sont extraits et déshydratés par un filtre-presse. La fraction liquide subit une dernière neutralisation avant son rejet à l'égout.

Les rejets solides provenant du filtre-presse et du filtre à bande sont solidifiés par ajout de liant hydraulique (ciment et chaux) : pour les coulis, le rapport REF/OM/ciment est de 2,4/1 ; pour les blocs et briques, il est de 3/1. Le solide obtenu présente des qualités aptes à le mettre en décharge de résidus urbains (?).

Le coût de traitement serait de 800 à 1 200 F par tonne traitée ; le coût d'investissement serait de l'ordre de 7 MF (pour quel débit ?).

II - 1 - 1 - 2 - Les procédés sur REF/OM bruts

II - 1 - 1 - 2 - 1 - Le procédé PETRIFIX de PEC/TREDI

Il découle de la technique des liants hydrauliques valorisant les laitiers sidérurgiques constitués d'un silicate double d'aluminium et de calcium. Il consiste à lier les déchets à des laitiers en présence d'agents (? chaux) qui catalysent leur activation. En fait, ce procédé a été initialement développé, pour des déchets et des boues liquides. Le coût de traitement serait de l'ordre de 800 F/t.

II - 1 - 1 - 2 - 2 - Les procédés CHEMFIX, ECOFIX, ASHROCK, de SARP INDUSTRIES

Le procédé CHEMFIX est utilisé aux USA depuis 1965 et en France depuis 1975. Il a été en fait initialement développé pour solidifier des boues liquides contenant des hydroxydes métalliques : le déchet une fois "chemfixé", était suffisamment "solide" pour être extractible par tractopelle et mis en décharge. Les boues liquides étaient pompées (50 m³/h) d'une lagune vers un malaxeur où on ajoute un réactif solide puis un réactif liquide au cours d'un bref séjour de 5 à 6 secondes. Les boues sont ensuite refoulées dans une autre lagune où la "pétrification" se poursuit entre 3 et 15 jours ; le produit acquiert une résistance de 0,2 à 0,3 MPa, ce qui est mécaniquement suffisant pour le manipuler avec un engin.

Mais ce procédé connaît des limites, notamment en présence de sels d'arsenic, des cyanures, de chrome VI, ... mais aussi s'il s'agit de déchets trop acides ou trop basiques.

Les procédés ECOFIX sont des variantes du procédé CHEMFIX pour repousser ses limites :

- ECOFIX A pour déchets acides : neutralisation à pH 7 et ajout de liant calcique.
- ECOFIX AB pour déchets acides ou basiques : ajouts d'argile et de liant hydraulique et/ou calcique.

Le procédé ASHROCK, similaire aux précédents est spécifique des REFIOM.

Il utilise des silicates de chaux dans une proportion de 50 %. Son schéma de principe est présenté sur la figure II-2. Un pilote, exploité par la société SOLICENDRE, filiale de la Compagnie Générale de Chauffage, de CGEA et de SARP, fonctionnerait à Argences (Calvados) depuis Juillet 1992 et traiterai 3 à 5 t/h. Le coût de traitement se situerait entre 600 et 650

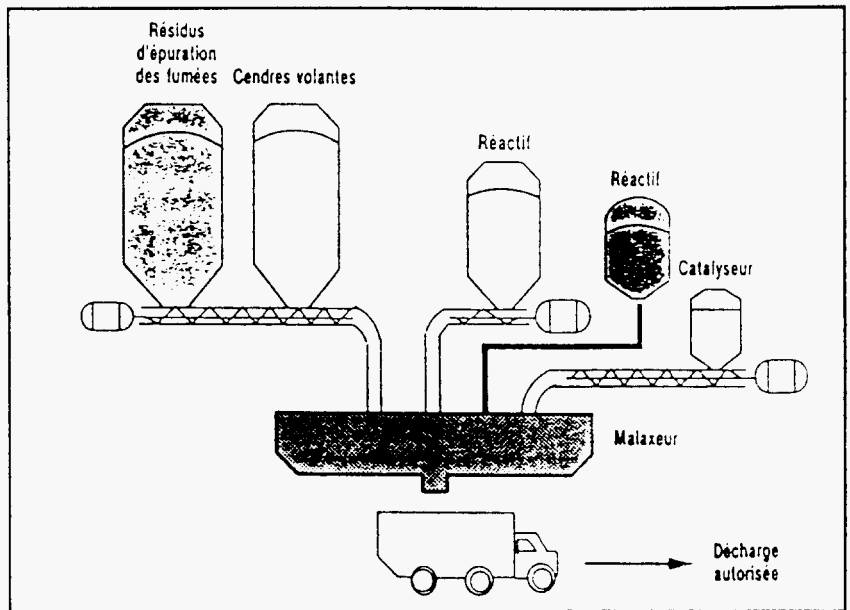


Figure II-2 : Procédé ASHROCK SARP INDUSTRIES de solidification de REFIOM par liants hydrauliques

F/t (?), y compris le coût d'amortissement de l'installation qui serait de l'ordre de 3 MF (pour quel débit ?) /MADIGOU N., 1992/.

Une étude financée par le SRETIE en 1990 a permis de tester les efficacités respectives des procédés ASHROCK, PETRIFIX et SULZER pour la stabilisation des REFIOM. /POMMELEC S., 1991/ indique que (sic) :

- "les résidus traités sont peu perméables (10^{-8} à 10^{-12} ms⁻¹),
- les tests de résistance mécanique après 28 jours de prise sont satisfaisants,
- les comportements face à des cycles d'humidification/réessuyage sont variables : amélioration, diminution ou constance de la résistance à la compression,
- les résultats des lixiviations, bien que révélateurs d'une amélioration par rapport aux déchets bruts, sont dans l'ensemble plutôt décevants : on note :
 - une forte fraction soluble liée à la présence de chlorures en grande quantité,
 - un relargage du plomb pour certaines configurations du fait de l'élévation du pH dans certaines formulations stabilisantes,
 - le relargage du mercure pour un nombre important de configurations.

Si l'on peut se montrer optimiste quant à l'amélioration de la rétention des métaux par ces procédés à base de liants hydrauliques, par contre, la rétention des chlorures et autres éléments très solubles risque de présenter de nombreuses difficultés compte tenu des porosités des stabilisés obtenus. Pour améliorer cela, il faudrait probablement faire appel à des liants organiques.

De plus, un suivi de la qualité de la stabilisation en fonction du temps de prise à 3, 6, 9 ou 12 mois de prise) mériterait d'être étudié".

Dans ces conditions, les REFIOM, même après avoir subi un tel traitement de stabilisation dont le coût annoncé est de l'ordre de 6 à 800 F/t, mais qui risque d'être plus élevé, devront être pris en CET de classe I et en supporter le coût qui pourrait être très supérieur à 1000 F/t.

N'est-il pas déjà de plus de 2000 F/t en Suisse et en ex-Allemagne de l'Ouest. Il faut aussi remarquer que pour stabiliser trois tonnes de REFIOM, il faut au moins une tonne de ciment : même s'il y a réduction de volume, il y a augmentation très sensible de la masse de déchet ; d'une part, puisque le coût de mise en décharge est calculé sur la masse, c'est une solution discutable sur le plan économique, d'autre part, sur le plan du principe, il est peu satisfaisant de devoir augmenter la masse de déchet.

II - 1 - 2 - La stabilisation-solidification par encapsulation par des réactifs organiques

II - 1 - 2 - 1 - Réactifs thermodurcissables ou polymérisables

La technique est simple /MARAVAL S., 1992/. Ces REFIOM sont mélangés au monomère avant chauffage ou ajout du catalyseur. La polymérisation du monomère permet d'emprisonner le déchet dans une matrice le protégeant du milieu extérieur. Mais la seule résine étudiée serait l'urée formaldéhyde dont le catalyseur est un acide fort.

Le produit final possède de bonnes qualités en terme de résistance mécanique et à la lixiviation.

Par contre, cette méthode connaît de nombreuses limites : le catalyseur, acide fort, entraîne d'importantes solubilisations (notamment des métaux) et une attaque des contenants ; de l'eau résiduelle acide, contenant donc beaucoup de métaux, reste en fin de polymérisation. Lors du vieillissement, le solide se rétracte. Enfin, la masse du déchet est considérablement augmentée et le coût de cette technique, non précisé mais prohibitif, la réserve à des déchets très particuliers, comme certains déchets du nucléaire.

II - 1 - 2 - 2 - Réactifs thermoplastiques

Il s'agit du bitume, du polyéthylène, ... Certains même, pour ajouter un peu de chlore... proposent le PVC !

La mise en oeuvre est simple : on chauffe (de 130 à 250°C) pour faire fondre la matière plastique et assurer une bonne homogénéisation avec le déchet et on coule.

Si les débits de fuite des toxiques sont moins rapides que dans le cas des liants hydrauliques, il faut indiquer que la présence de sels anhydres dans les déchets provoque lors de leur réhydratation un gonflement cassant le solide. Ce sont des produits sensibles aux ultra-violets. La masse du déchet est encore très sensiblement augmentée. Le coût de la technique semble élevé.

La raffinerie SHELL, de Petit-Couronne, a néanmoins stabilisé au bitume en quelques mois 2000 tonnes de catalyseurs usés à l'aide d'une installation mobile. Le mastic obtenu est coulé dans des fûts, à raison de 60 fûts par jour, qui sont entreposés dans la décharge de Fosse-Maritaine au voisinage de Rouen /RH., 1993/.

Ces deux techniques utilisant des liants organiques devront être encore intensivement étudiées avant d'émerger.

II - 2 - La vitrification

Tout d'abord, il convient de bien distinguer les procédés de vitrification des procédés type "slagging furnace" qui sont souvent des fours d'incinération à haute température ; bien que la température y atteigne la température de ramollissement des cendres, elle reste inférieure à leur température de fusion. Alors que dans les fours de vitrification, les cendres sont fondues à plus haute température - de 1100 à plus de 1450°C - : il y a formation d'un bain liquide qui est coulé, et qui, après refroidissement, donne une structure solide de type verre.

II - 2 - 1 - Qu'est-ce qu'un verre ?

On empruntera la définition à l'auteur de l'ouvrage de base en la matière /SCHOLZE H., 1980/ : cette définition consiste à suivre le procédé technologique de la fabrication du verre et à observer l'évolution du volume massique v en fonction de la température. On porte la matière première à haute température pour obtenir une phase liquide : la fonte. La variation de v en fonction de T est représentée schématiquement sur la figure II-3.

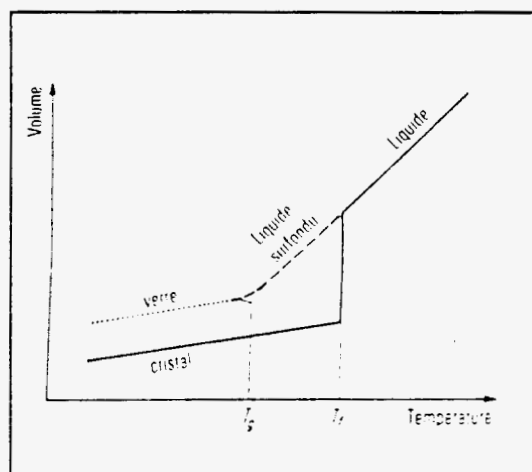


Figure II-3 : Schéma montrant la variation du volume en fonction de la température

Lorsqu'on refroidit une fonte, son volume diminue. Dans le cas "normal", il se produit, à la température T_g , une cristallisation avec diminution du volume. Si la température baisse encore, le volume diminue mais avec un coefficient de température plus faible – le coefficient de dilatation du cristal est plus faible que celui du liquide. La courbe en trait plein de la figure II-3 correspond à des états d'équilibre thermodynamique.

Par contre si à T_g il ne se produit aucune cristallisation, le volume continue de décroître en suivant la courbe d'équilibre en traits interrompus. Ce domaine du liquide surfondu se trouve donc encore en équilibre thermodynamique, mais métastable. La courbe d'équilibre métastable ne s'étend pas très loin lorsque la température diminue, mais on observe que, pour une température donnée, la courbe présente un coude et suit ensuite un tracé sensiblement parallèle à celui du cristal. A partir de ce point, il n'y a plus d'état d'équilibre. Ce coude est dû

à l'augmentation de la viscosité des liquides au cours du refroidissement. Ainsi, l'établissement de la structure d'équilibre du liquide propre à chaque température se fait de plus en plus lentement jusqu'à ce que la viscosité devienne si élevée qu'il n'est plus possible d'atteindre l'équilibre en continuant de refroidir. Le liquide est alors devenu solide. Ce phénomène, qui est donc indépendant de la composition, se produit pour une même valeur de la viscosité ($\approx 10^{13}$ Poises). On désigne par température de transformation T_g la température correspondant à cette viscosité. Mais en fait, cette transformation se fait d'une manière continue et il est préférable de parler de domaine de transformation. Ce phénomène est appelé le processus de figeage et l'on peut définir le verre comme un liquide surfondu figé.

La quasi totalité des verres contient une forte proportion de silice où chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium (oxygènes pontants). Ni les atomes de silicium, ni ceux de l'oxygène ne sont liés entre eux directement. Les distances entre deux atomes liés sont bien définies : 0,162 nm pour Si-O. Par contre, les angles formés par ces liaisons ont une constance moins rigoureuse : en gros, les deux atomes de silicium liés à un même atome d'oxygène sont symétriquement placés de part et d'autre, et les quatre liaisons Si-O émanant d'un même Si forment entre elles des angles égaux, voisins de 110° . En respectant ces règles simples, on peut imaginer que les atomes se disposent suivant une structure régulière et périodique, telle celle du quartz (figure II-4).

Mais la déformabilité des angles de liaison permet des structures plus désordonnées avec des lacunes plus ou moins importantes (figure II-4). Si le désordre est suffisant pour que la matière soit macroscopiquement isotrope, on a un verre : le verre de silice. On peut étendre cette définition à d'autres types de verres d'oxydes en posant quatre conditions (dites du réseau désordonné de Zachariasen) :

- la coordinence du cation doit être petite,
- un ion oxygène ne doit pas être lié à plus de deux cations (Si^{4+} , Al^{6+} , ...),
- les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non

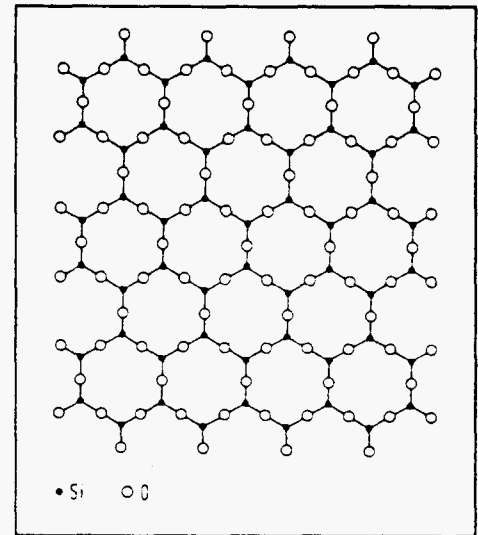


Figure II-4 : Représentation plane d'un réseau ordonné de SiO_2 (la quatrième valence du silicium est à imaginer au-dessus ou au-dessous du plan de la figure)

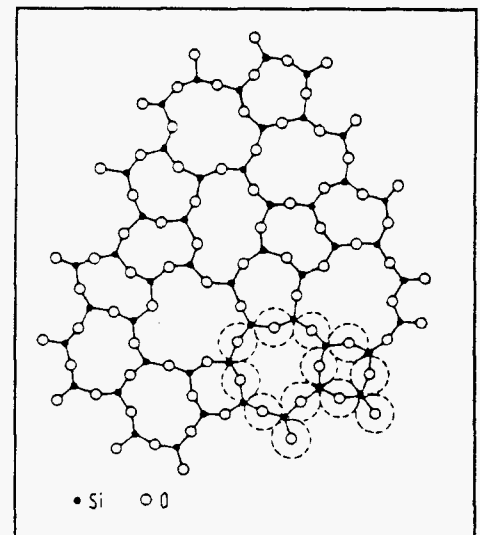


Figure II-4 : Représentation plane d'un réseau désordonné de SiO_2 (la quatrième valence du silicium est à imaginer au-dessus ou au-dessous du plan de la figure ; en pointillé dans le coin inférieur droit l'espace réel occupé par les oxygènes)

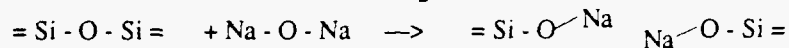
leurs arêtes ou leurs faces,

- trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent appartenir en même temps à d'autres polyèdres.

Ces conditions sont remplies par des oxydes de types M_2O_3 (Al_2O_3 , As_2O_3 , B_2O_3), MO_2 (SiO_2 , CeO_2) et M_2O_5 (P_2O_5 ,...). Ces oxydes sont dits formateurs de réseaux ou vitrifiants.

Par contre, ces conditions ne sont pas remplies par des oxydes de type M_2O ou MO tels N_2O ou CaO .

Il est ainsi possible de fondre du quartz et de le refroidir, sans permettre aux atomes de se disposer en une architecture ordonnée. Cette fusion exige la rupture d'un grand nombre de liaisons chimiques et n'a lieu qu'au-dessus de $1750\text{ }^\circ\text{C}$. L'art du verrier consiste en outre à abaisser le point de fusion de la silice en rompant des enchaînements $Si-O-Si$ grâce à la réaction d'oxydes alcalins, par exemple Na_2O .



Ainsi, les deux ions Si^{4+} , qui étaient contigus, n'ont plus de liaison directe entre eux. Du fait des discontinuités qui en résultent, on peut appeler ces ions O^{2-} qui n'échangent plus qu'une liaison avec Si^{4+} des oxygènes non pontants. Les nouvelles liaisons $O-Na^+$ ainsi créées sont presque purement électrostatiques et l'édifice devient plus fusible : $1050\text{ }^\circ\text{C}$ seulement pour le silicate résultant d'une molécule de SiO_2 et de Na_2O . Ces oxydes, tel Na_2O sont dits modificateurs de réseaux ou fondants. Mais cet abaissement du point de fusion s'accompagne d'une diminution de la résistance chimique du verre obtenu et de l'apparition d'une certaine "solubilité" dans l'eau..., ce qui n'est guère l'objectif recherché. On pallie à cet inconvénient en reconstituant des liaisons nouvelles de caractère ionique comme celui de $Si-O-Na^+$, mais en utilisant des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} divalents. Cela augmente un peu le point de fusion, ce qui impose un choix de compromis, mais risque de provoquer la cristallisation de silicates de calcium ou de magnésium, d'où l'emploi d'un mélange de ces deux ions pour limiter les chances d'apparition d'un ordre cristallin et l'addition d'alumine qui s'incorpore au réseau de la silice en accentuant son désordre. Ces oxydes intermédiaires, qui confèrent au verre ses propriétés d'inaltérabilité et d'insolubilité (CaO , MgO ,...) sont appelés stabilisateurs de réseaux.

II - 2 - 2 - La formulation des verres et les éléments d'addition

L'introduction des ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} se réalise souvent à l'aide des carbonates correspondants (Tf $Na_2CO_3 = 851\text{ }^\circ\text{C}$). La réaction de formation du verre lors de la fusion s'accompagne alors d'un dégagement de bulles de gaz carbonique dans un milieu visqueux.

L'aluminium a une coordinence qui varie dans le verre selon sa teneur et son environnement chimique ; l'alumine peut donc jouer indifféremment le rôle de formateur ou de modification du réseau, comme la zircone d'ailleurs ; généralement présents en faible quantité

alumine et zircone durcissent le verre en le rendant moins fusible.

La composition massique moyenne des verres industriels est donnée dans le tableau II-1.

On ajoute aussi des ingrédients divers tels que des colorants : les verres colorés contiennent des cations de transition Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , U^{6+} (tableau II-2). [Les "verres" obtenus à partir de cendres issues de l'incinération sont bruns foncé, noirs mat]. On ajoute aussi des décolorants, des opalisants, des agents d'affinage destinés à favoriser l'élimination des inclusions gazeuses, par exemple As_2O_3 , Sb_2O_3 , Se. Le mélange vitrifiable de ces produits est la "composition" à laquelle on peut ajouter des déchets de verre de recyclage et de récupération. Formuler un verre est un art réservé à quelques sociétés et centres de recherche, notamment aux centres ayant développé la vitrification des produits de fission issus du retraitement des déchets du nucléaire. Les matières premières utilisées sont très variables selon la nature du verre à fabriquer.

L'addition de B_2O_3 au verre silicosodique classique (cf tableau II-1) a conduit à des verres transparents à l'UV, à des verres d'optique de faible indice mais très dispersifs et à des verres résistants au choc thermique – par exemple le Pyrex. Ces propriétés remarquables s'expliquent par l'anomalie du bore (due à une modification de son indice de coordination), responsable de l'apparition dans le diagramme ternaire silice - oxyde de bore - oxyde de sodium, d'un domaine à dilatation thermique minimale. Ces borosilicates sont "en quelque sorte un peu plus souples" et cette propriété est utilisée en vitrification de déchets : cette "souplesse" améliore l'aptitude du verre à digérer certains oxydes métalliques.

Les éléments comme le nickel, et surtout le fer, sont généralement bien digérés par les liquides silicatés : le chrome par contre donne souvent lieu après refroidissement à des précipitations d'oxydes mixtes cristallisés.

Le molybdène s'intègre mal dans le réseau siliceux et il présente à la fusion des phénomènes de séparations de phase sous forme de molybdates complexes ; comme le chrome, il augmente le pouvoir de cristallisation du verre. Dans ces conditions, pour digérer l'oxyde de molybdène ou l'oxyde d'étain, on peut avoir recours à des verres phosphatés.

% masse	
SiO_2	68 à 74
Al_2O_3	0,3 à 3
Na_2O	12 à 16
K_2O	0 à 1
CaO	7 à 14
MgO	0 à 4,5

Tableau II-1 : Composition massique moyenne des verres industriels

Oxyde de cobalt :	bleu foncé
Oxyde de cuivre :	bleu intense
Oxyde de chrome :	verre
Oxyde de manganèse :	pourpre
Sulfure de fer :	ambre
Oxyde ferreux :	vert
Sulfure de cadmium :	jaune
Sulfure de cadmium et de sélénium :	rouge
Oxyde d'argent :	jaune clair
Uranium :	jaune vert fluorescent

Tableau II-2 : Oxydes et verres colorés

Les platinoïdes, quand ils sont présents sous forme métalliques, sont peu ou mal dissous et peuvent alors constituer des centres de nucléation.

Le sulfure de nickel a la fâcheuse propriété de faire exploser le verre lors du refroidissement : le bloc se casse et augmente la surface d'échange avec le milieu extérieur, favorisant ainsi d'éventuels relargage. Remarquons à ce propos que les spécifications que devront vérifier les déchets ultimes pour entrer en CET de classe I comporte des tests de résistance à la compression (cf tableau I-11).

Les terres rares et les actinides, qui sont pourtant assez proches par leur structure électronique, ont un comportement parfois différent quant à leur solubilité dans le verre ; l'oxyde de cérium est, par exemple, toujours difficile à digérer.

La propriété du verre d'absorber les métaux lourds dans son réseau est connue depuis des siècles : le verre de cristal contient au moins 24 % de plomb sous forme PbO qui agit comme agent modificateur du réseau vitreux. Le verre nucléaire pour les hublots des cellules actives contient jusqu'à 85 % de plomb !

Signalons toutefois certaines incompatibilités ayant des incidences sur les technologies des procédés : par exemple, les verres contenant du plomb réagissent avec le molybdène, ce qui oblige les "cristalliers" à utiliser des électrodes en oxyde d'étain mais dont la densité maximum du courant autorisée est beaucoup plus faible. Il en est de même des composés à base d'arsenic.

Les oxydes d'arsenic que l'on veut introduire dans les matrices de verre soit avec l'objectif d'affiner la fonte, soit parce que le déchet que l'on veut vitrifier en contient, sont volatils [Il en est de même de l'oxyde de sélénium]). Par contre, l'arséniate de calcium est plus stable. Si la voûte du four de fusion est froide, l'oxyde d'arsenic s'y condense, retourne dans le bain où il se transforme en arséniate de calcium plus stable ; toutefois si la fonte contient du carbone ou des sels ferreux, ceux-ci peuvent réduire les arsénates et les séléniates en composés de plus faible valence qui sont plus volatils. Ces conditions font qu'aujourd'hui, l'Agence pour la Protection de l'Environnement des USA (EPA), déconseillerait l'inertage par vitrification de déchets contenant de l'arsenic. Néanmoins, des solutions existent : les "verriers du nucléaire" aiment à rappeler l'exemple du ruthénium qui manifeste un comportement original : il peut prendre par exemple toutes les valences entre -6 et +8. Or RuO_4 est volatil : mais on sait le réduire ... avec du sirop de sucre en RuO_2 , qui certes, n'est pas soluble dans le verre, mais précipite : ce précipité sous forme colloïdale, ou microcristalline est ainsi parfaitement piégé dans la matrice de verre. Ce phénomène est utilisé depuis des siècles : par exemple, le fabuleux rouge des vitraux des cathédrales obtenu par précipitation d'or colloïdal.

En fait, on peut se représenter la matrice de verre comme une éponge souple : présentant un "volume de libre" d'environ 15 %. En présence d'oxydes de métaux lourds qui ne participent pas au réseau, à l'état de fonte la matrice de verre s'adapte à l'élément ajouté à l'échelle de l'atome qui en devient partie intégrante. C'est là un des avantages du verre sur les

céramiques : les céramiques sont cristallisées et ont de ce fait un réseau très ordonné donc rigide : si dans des conditions bien précises, elles peuvent constituer des réseaux ordonnés à trois ou quatre éléments distincts bien déterminés, elles n'ont pas la souplesse du verre dont l'adaptabilité peut répondre à l'extrême diversité des éléments que l'on trouve simultanément dans un même déchet.

Les sulfates sont généralement responsables de la formation de mousse : le sulfate de sodium est par exemple utilisé comme agent d'affinage des verres sodocalciques : le sulfate de sodium se dissout dans la fonte mais se décompose, au-dessus de 1350 °C à la pression atmosphérique en O₂ et SO₂ formant des bulles qui s'élèvent dans la fonte et explosent à la surface. Le temps qui s'écoule entre l'instant où elles émergent et l'instant où elles éclatent détermine l'épaisseur de la mousse formée /KIM D.S., 1991/.

On peut ajouter un réducteur tel que le charbon de bois qui convertit le sulfate de sodium en oxyde de sodium, qui se dissout dans la fonte, et de gaz SO₂ qui s'échappe.

Quant aux chlorures, insolubles dans le verre en concentration supérieure à 1 %, ils flottent sur la surface de la fonte sous forme d'une mousse de sels fondus.

Ces mousses agissent comme une barrière thermique ; elles réduisent les transferts thermiques entre la fonte et la voûte et dans le cas d'un four à brûleur sur la voûte, limitent l'efficacité thermique tout en augmentant la consommation de combustible et l'érosion du réfractaire.

Outre les contraintes de la chimie, les procédés de vitrification doivent tenir compte de données physiques. La volatilité élevée de certains oxydes et métaux peut limiter la température d'élaboration envisageable.

Des essais effectués en statique dans un four de laboratoire indiqueraient par exemple /MEUNIER M., 1992/ qu'un échantillon de REFIOM maintenu pendant 10 mn à 1300 °C perd respectivement 60 % et 95 % du plomb et du mercure qu'il contient, et que la "perte" totale en masse est de l'ordre de 15 à 17 % (figure II-5).

II - 2 - 3 - La viscosité du verre

La viscosité de la fonte est aussi très contraignante (figure II-6).

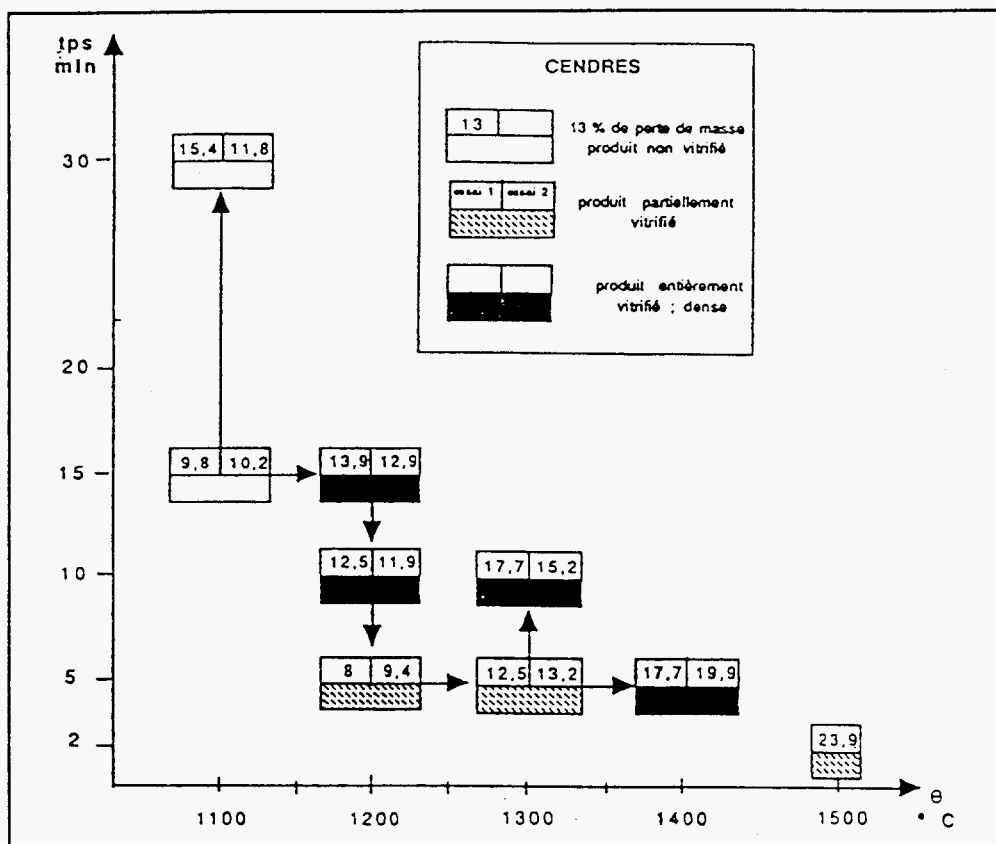


Figure II-5 : Perte masse en statique en fonction du temps et de la température lors de la vitrification de REFIOM / MEUNIER M., 1992/

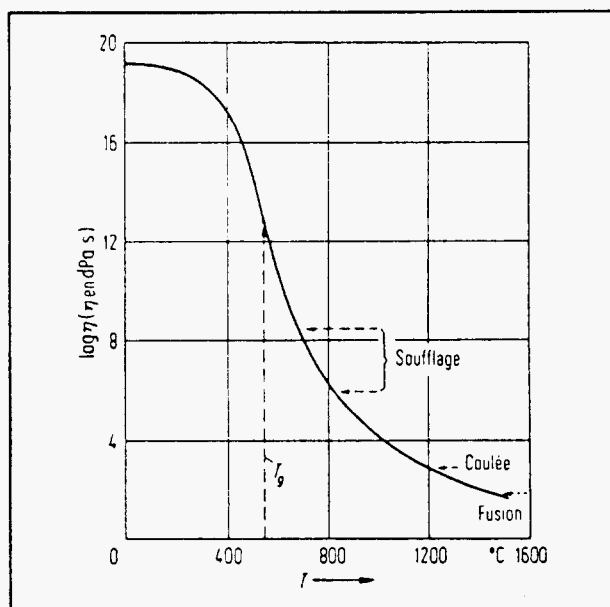


Figure II-6 : Courbe viscosité-température d'un verre sodocalcique de composition en masse % : 71,7 SiO₂; 0,1 TiO₂; 1,2 Al₂O₃; 0,2 Fe₂O₃; 6,8 CaO; 4,2 MgO; 15 Na₂O; 0,4 K₂O; 0,4 SO₃

La viscosité de la silice fondue particulièrement élevée (figure II-7) est due à un réseau pratiquement complet à basse température avec des liaisons Si-O fortes. Ce n'est qu'à des températures relativement élevées que quelques unes de ces liaisons se rompent, ce qui produit une diminution lente de la viscosité.

A l'inverse, une fonte de B_2O_3 pur présente à même température une viscosité beaucoup plus faible : la structure du réseau est plus lâche et ce verre peut se ramollir aux températures basses.

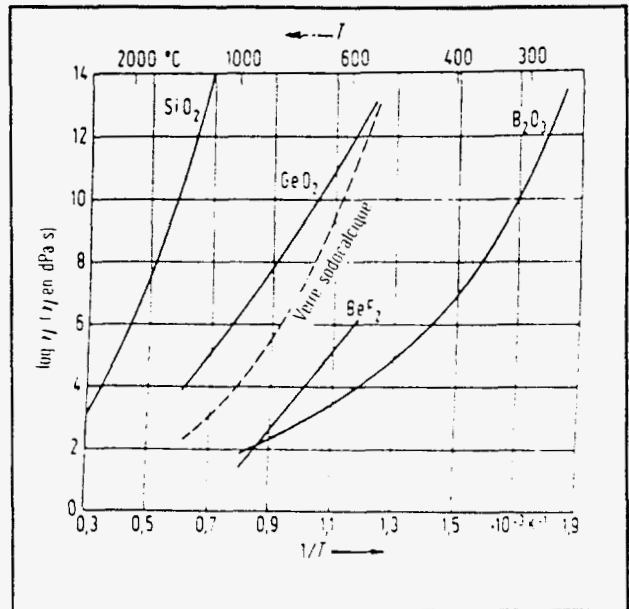


Figure II-7 :

Dans les systèmes binaires de silicates alcalins, tel $Na_2O - SiO_2$, lorsque la teneur en Na_2O croît, le nombre des coupures du réseau augmente et la viscosité diminue (figure II-8). Il en est de même pour les oxydes alcalino-terreux.

Par contre, le comportement de CaO dans des fontes $Na_2O - SiO_2$ est tout autre : l'introduction de CaO augmente la viscosité aux basses températures et la diminue aux températures élevées. Par conséquent, l'introduction de CaO restreint la plage de température où le verre peut être travaillé : CaO rend le verre "plus court".

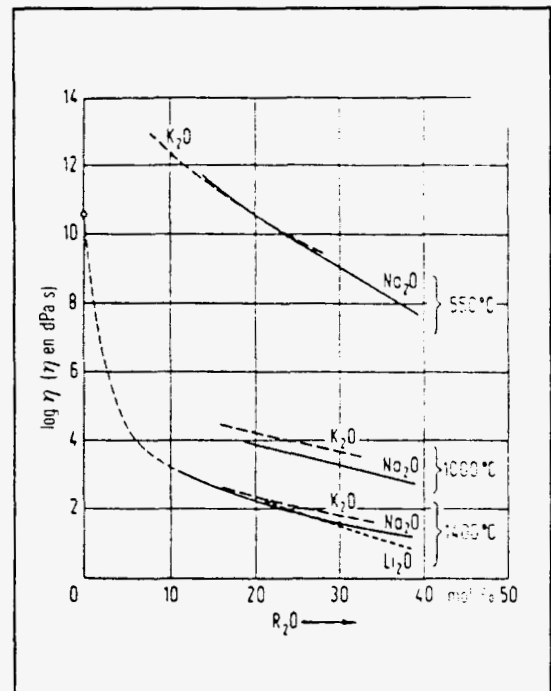


Figure II-8 : Viscosité η des silicates alcalins binaires fondus, d'après les mesures de différents auteurs.

L'allure singulière de la courbe MgO de la figure II-9a à haute température est frappante. Très généralement, il apparaît une tendance à des coordinences plus faibles lorsque la température croît, ainsi pour l'ion Mg^{2+} , la coordinnence tend vers 4. Mais MgO tend aussi à devenir un formateur de réseau, si bien que cet oxyde n'a pas une influence aussi forte sur la viscosité. De toute façon, l'influence de MgO dépend très fortement de la composition et l'on peut seulement dire que, par remplacement graduel de CaO par MgO dans des verres sodocalciques, il apparaît des minima prononcés de la viscosité.

Si on introduit dans un verre sodocalcique l'oxyde d'un élément présentant une forte polarisabilité, celle-ci peut alors agir sur la viscosité du verre. Plus cette dernière est forte, plus

le déplacement est facilité, c'est-à-dire plus la viscosité deviendra faible. C'est pourquoi, comme on peut le voir sur la figure II-9a, PbO a pour effet, dans tout le domaine de températures, d'abaisser très fortement la viscosité. Il en est de même pour ZnO aux températures élevées, tandis qu'aux basses températures cet oxyde, avec une intensité de champ relativement élevée, augmente la viscosité de la même façon que CaO, donc rend également le verre court.

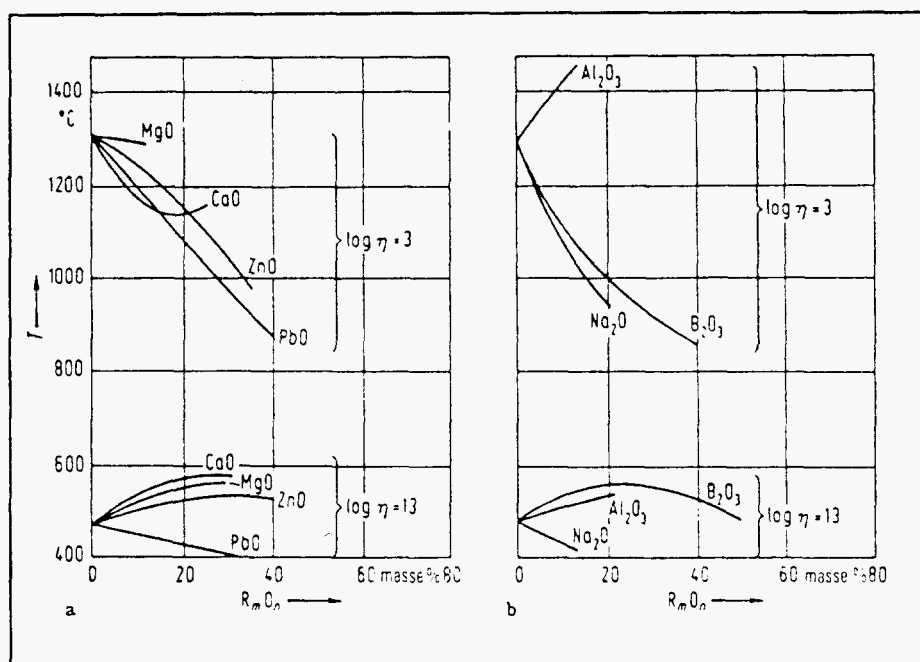


Figure II-9 : Modification des températures correspondant à des viscosités déterminées pour une fonte SiO₂-Na₂O (82 : 18 % en masse) par remplacement à masse égale de SiO₂ par un autre oxyde

L'introduction de Al₂O₃ a pour conséquence une fermeture des coupures du réseau, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité à toutes les températures (figure II-9b). Il a été dit, en parlant de la structure du verre, qu'en présence d'alumine, il existe des ions alcalins au voisinage desquels il ne se trouve aucune coupure de réseau. L'introduction d'alumine agit par conséquent dans le même sens qu'une diminution de la teneur en oxydes alcalins, ce qui correspond à une élévation de la viscosité.

Mais cet effet n'est possible que dans la mesure où il y a suffisamment d'ions alcalins pour satisfaire les valences de l'ion Al³⁺ dans les groupements [AlO₄]. Si ce n'est plus le cas, c'est-à-dire si la teneur en Al₂O₃ s'élève, les ions Al³⁺ supplémentaires passent à l'état de coordination 6 et ont par conséquent un comportement différent puisque la viscosité diminue alors.

Et s'il s'agit initialement d'un verre de silice uniquement, sans alcalins, il suffit d'ajouter 10 % (en moles) d'Al₂O₃ pour que la viscosité baisse de presque trois puissances de dix ; l'énergie d'activation de la viscosité baisse également de 20 %.

Signalons pour terminer ce sujet que des anions – surtout OH^- et F^- – abaissent, même à l'état de traces, la viscosité de la fonte. Les quantités d'eau dissoutes dans les verres normaux sont très faibles – environ 0,03 % en masse – ; mais, selon l'atmosphère du four, la teneur en vapeur d'eau peut influencer la viscosité.

II - 2 - 4 - La conductivité électrique

La conductivité électrique est une propriété fondamentale pour les procédés de fusion électrique, que ce soit par effet Joule, par induction ou par plasma. Les verres sont formés d'un réseau dans lequel s'insèrent les cations modificateurs ; puisque ceux-ci, avant tout les ions alcalins, sont liés dans le réseau surtout de façon ionique, ils ont une certaine mobilité, si bien que même à basse température, les verres possèdent une faible conductibilité électrique.

L'influence de la température est mise en évidence si on exprime l'évolution de la conductivité électrique σ sous la forme $\ln \sigma = A - E_{\sigma} / RT$ où E_{σ} représente l'énergie d'activation de la conductivité électrique ; E_{σ} est de l'ordre de 80 kJ/mole pour les verres habituels. La figure II-10 montre à 1400 °C l'influence de la teneur en alcalins sur la résistivité ρ ($\rho = 1/\sigma$) d'une fonte de silicate alcalin binaire.

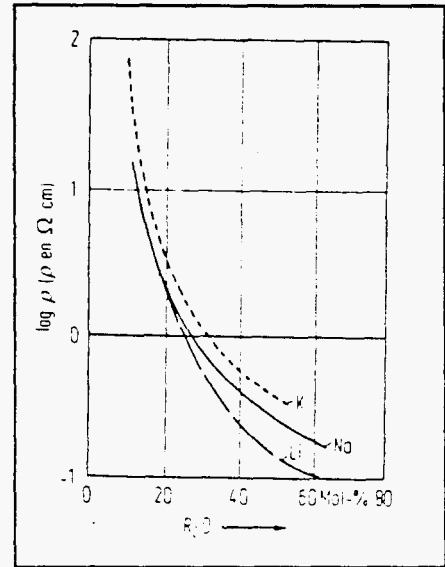


Figure II-10 : Résistivité électrique ρ de fontes binaires $\text{R}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ à 1400 °C

II - 2 - 5 - La résistance à la lixiviation

L'eau et le principal vecteur potentiel de dispersion des métaux confinés dans la matrice de verre.

Le processus du passage dans l'eau généralement appelé lixiviation recouvre en fait un ensemble de réactions se produisant à la surface du verre et dues à des mécanismes très différents /BONNIAUD R., , 1986/. L'expression quantitative traduisant le bilan global de ce passage dans l'eau est appelé taux de lixiviation. Le résultat est toujours exprimé en unité de masse par unité de temps et par unité de surface : $\text{kg.m}^{-2}.\text{S}^{-1}$ ou plus usuellement en $\text{g.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

Pratiquement, on distingue deux grandeurs :

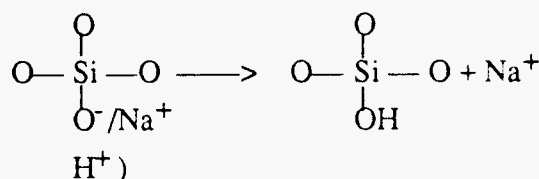
- *Le pouvoir de confinement d'un élément i* : il est caractérisé par le taux de lixiviation de cet élément, et il traduit la fraction de masse $\Delta m_i/m_i$ de l'élément perdue par unité de temps et de surface.

Le pouvoir de confinement, qui est spécifique d'un constituant donné, est donc la grandeur la plus intéressante pour évaluer le relargage du matériau. Dans le cas où le taux de lixiviation est le même pour tous les constituants du verre, l'attaque est dite congruente.

- *L'altérabilité* : elle est globale et caractérisée par le taux de lixiviation massique par unité de temps de surface.

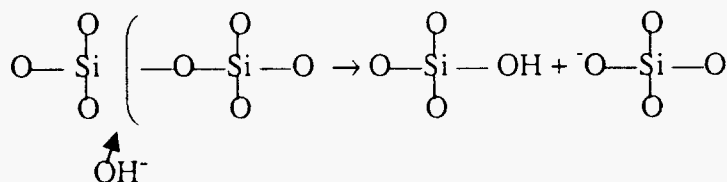
Δm et M sont la perte de masse et la masse de l'échantillon de surface S . Le taux de lixiviation massique est inadapté pour traduire le comportement non congruent d'une attaque par l'eau, car il est très affecté par lixiviation des éléments mobiles du matériau.

Le mécanisme d'attaque des verres est différent suivant que le milieu est acide ou basique. En milieu acide se développe une attaque électrophile par H^+ d'un oxygène non pontant lié à un alcalin, ce dernier passant en solution. L'appauvrissement en alcalin qui en résulte entraîne la diffusion de ce type d'élément :



Ces phénomènes d'échange-diffusion, ont donc une cinétique en \sqrt{t} régie par des lois de diffusion. Ces mécanismes pourraient s'accompagner d'une interdiffusion de molécule d'eau de l'extérieur vers l'intérieur du verre à moins que la présence d'eau ne soit que le résultat d'une polycondensation des groupes silanol formés.

En milieu basique, l'attaque nucléophile des ions (OH^-) entraîne la rupture des liaisons $\text{Si}-\text{O}$ avec formation d'anion silicatés solubles :



L'attaque par l'eau met en jeu ces deux mécanismes, elle débute toujours par l'échange ionique laissant s'établir un pH alcalin, mais la vitesse du processus diminue au fur et à mesure que la couche desalcalinisée devient plus épaisse et que la dissolution de la silice, sous l'action du pH basique, commence à contrôler la vitesse de l'attaque. La valeur du pH d'équilibre suit une loi d'Arrhenius du moins à température inférieure à 100 °C et pour les verres silico-sodocalciques elle peut atteindre des valeurs de 10,5 à 12,5 selon la composition.

Les borosilictes, utilisés en France pour confiner les produits de fission issus du retraitement des déchets nucléaires, présentent deux particularités :

- Ils donnent lieu à la formation d'un système à pH tamponné. La valeur d'équilibre est d'autant plus élevée que la teneur en silice est faible. Avec certaines proportions de SiO_2 , B_2O_3 , et d'oxyde d'alcalins [$\approx 45, 14, 10$ % masse respectivement], on obtient des pH de l'ordre de 8 à 10. Ces valeurs sont suffisamment basses pour limiter la solubilité de la silice à sa

valeur minimale (cette solubilité dépend de la température et passe pour la silice vitreuse de quelques dizaines de mg.l^{-1} à 25 °C à quelques centaines de mg.l^{-1} à 100 °C). En outre, le pH d'équilibre n'augmente pas quand le volume d'eau en contact avec le verre diminue.

- Certains ions polyvalents et certains éléments de transition jouent un rôle déterminant. En effet, la plupart de ces éléments participent à la formation de la couche d'interface hydrolysée car leurs oxydes ou leurs produits d'hydrolyse sont réputés insolubles dans les milieux légèrement basiques.

Cette aptitude à rester dans la couche d'interface serait également liée au potentiel ionique élevé des ions (potentiel ionique = charge/rayon ionique). Cette présence d'éléments lourds densifie le gel d'interface et peut lui faire jouer un rôle efficace de barrière à la diffusion de l'eau y pénétrant. Les phosphates, peuvent également contribuer à la formation, à la surface du verre, de composés fortement insolubles comme les hydroxyapatites. On conçoit cependant que l'existence de cette couche dépendra du pH résultant de l'action du milieu extérieur sur le verre et de la présence d'ions hexogènes pouvant entraîner la formation de complexes solubles.

La cinétique de passage dans l'eau des divers constituants du verre est donc dictée, suivant les éléments, par des considérations d'échange ionique, d'attaque du réseau, de solubilité des espèces. On n'observe pas d'attaque congruente. A titre d'exemple, une lixiviation statique à 100 °C d'un bloc de verre de 100 kg a donné sur 100 jours un taux de lixiviation 3 fois plus faible pour Si que pour Na, 40 fois plus faible pour Al, 70 fois pour Fe.

Compte tenu de l'interdépendance des différents facteurs physico-chimiques gouvernant l'attaque des verres, il est toujours difficile d'isoler et de quantifier l'effet de tel ou tel paramètre. La composition des verres, la température, le pH et le débit du lixiviant sont les facteurs les plus importants.

La composition, et en premier lieu, la concentration en formateurs de réseau, intervient directement sur l'altérabilité du verre. L'alumine, même en faible proportion, renforce considérablement la résistance à la lixiviation, la zircone joue un rôle analogue dans les milieux basiques.

Pour un verre de confinement soigneusement préparé, suivant le mode de lixiviation (dynamique plus sévère ou statique) les valeurs d'altérabilité à 100 °C se situent en moyenne de part et d'autre de la valeur de $10^{-4} \text{ g.cm}^{-2} \text{ jour}^{-1}$.

La température de lixiviation est un paramètre fondamental. L'évolution en fonction de la température des taux de lixiviation (altérabilité et pouvoir de confinement) suivent une loi d'Arrhénius dont l'énergie apparente d'activation varie de 40 à 80 k.joule mole^{-1} selon les éléments, la composition du verre, le débit et la nature de l'eau. Entre la température ambiante et 100 °C, les taux de lixiviation augmentent d'un facteur 30 à 70 ; cependant, certains éléments tels que Fe, Zr, restent peu sensibles à l'augmentation de la température car les produits d'hydrolyse restent peu solubles dans les conditions de lixiviation.

La pression, facteur d'importance si l'on envisage un stockage en profondeur, ne semble

pas, du moins jusqu'à 200 bars, modifier les taux de lixiviation. Les premières estimations sur les systèmes verre-eau placés dans des conditions hydrothermales (température : 200 °, pression : 150 bars) montrent que les taux de lixiviation augmentent moins que prévu à partir de l'énergie d'activation. Ceci peut être dû au développement de phénomènes secondaires tels que re-précipitation sous forme combinée d'espèces dissoutes, cristallisation de la couche d'interface, etc...

L'influence du pH est importante. Les borosilicates, en général, présentent une sensibilité plus grande aux pH acides qu'aux pH basiques. Cette sensibilité est différente suivant les éléments. On note en moyenne des augmentations d'un facteur 10 entre pH 7 et pH 12-13, et de 100 à 1000 entre pH 7 et pH 1. Par contre, l'évolution jusqu'à pH 9 à 10, pH d'équilibre des borosilicates étudiés en lixiviation statique, reste peu significative.

Les résultats acquis à ce jour montrent que plus le débit de lixiviant est faible, plus les taux de lixiviation diminuent ; une lixiviation avec renouvellement accéléré de l'eau au contact du verre est plus sévère qu'une lixiviation statique pour laquelle on observe, en outre, un équilibrage du pH dû à l'effet tampon des ions acides et à l'augmentation du gradient de concentration des espèces mobiles.

De nombreux autres paramètres physico-chimiques peuvent modifier les conditions d'équilibre à long terme, par exemple : le potentiel d'oxydoréduction qui joue sur la solubilité de la forme chimique lixiviée, ou l'effet des anions des acides organiques qui peuvent créer des complexes solubles. Leur rôle sur les mécanismes de lixiviation n'est cependant pas démontré.

Pour des durées très longues de lixiviation, plusieurs décennies, voire quelques siècles, le facteur temps ne peut s'apprécier qu'en accélérant l'attaque par élévation de température, accroissement de la surface d'échange, etc... Mais cette méthode peut présenter l'inconvénient d'introduire des effets parasites. La constitution, la croissance et l'évolution de la couche d'interface constituent dans ces conditions une indication précieuse. L'étude de profils de concentration dans cette couche permet de vérifier le caractère non congruent de la lixiviation, et de recouper les mesures directes de lixiviation.

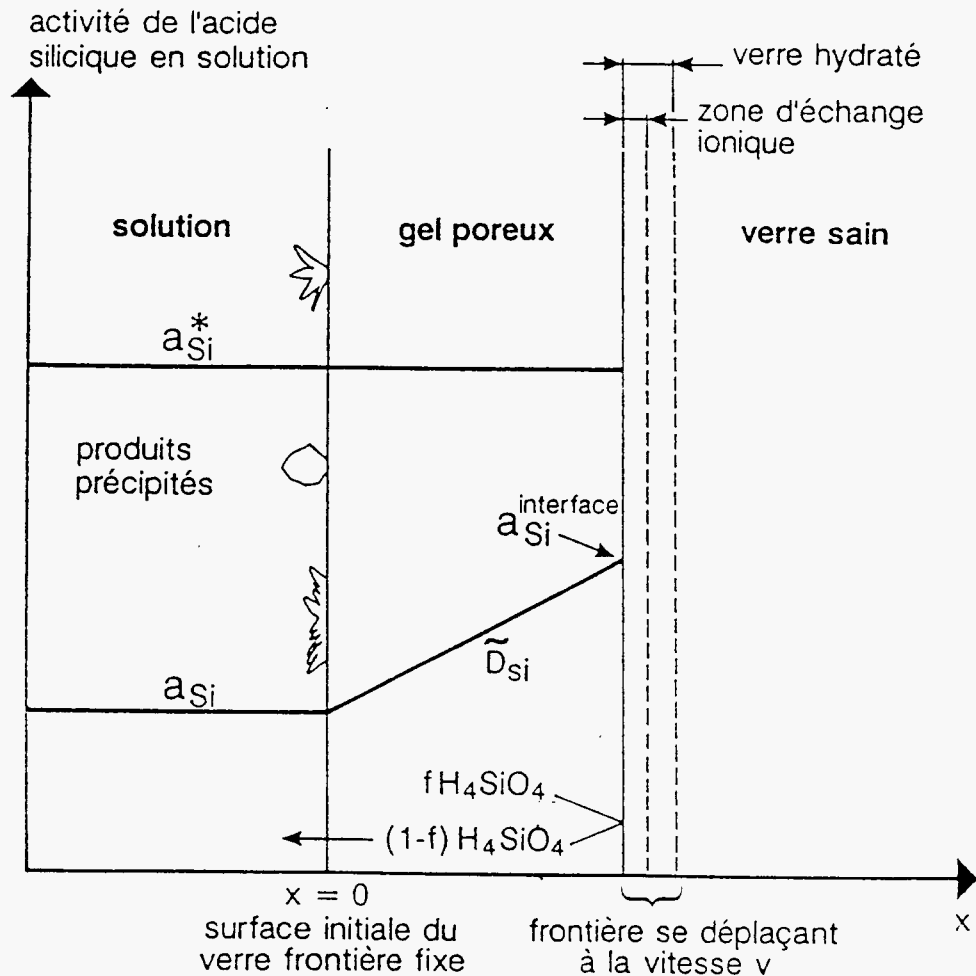
L'équipe de /VERNIAZ E., 1993/ à Marcoule, étudie depuis de nombreuses années la cinétique de l'altération du verre à long terme : il convient de simuler dans les conditions du stockage géologique, non seulement les conditions physiques – par exemple la profondeur du lieu de stockage par la pression et la température, mais aussi les conditions chimiques, par le pH de l'eau de lixiviation – de l'eau granitique par exemple – ainsi que l'environnement du stockage – du granit par exemple, ou bien de l'argile. Au contact du verre sain, on observe le front d'attaque qui se déplace progressivement vers l'intérieur. Le verre s'altère à volume constant : l'épaisseur de gel est égale à l'épaisseur de verre altéré.

Mais dans cette couche, une partie de la silice extraite du verre reste piégée : ce gel a un rôle protecteur car il agit comme une barrière de diffusion. Si l'on peut contrôler la teneur silicium de ce gel, on peut ralentir, voire stopper l'altération du verre sain.

L'argile, qui est une barrière naturelle pour l'enfouissement des déchets, agit dans des conditions comme une pompe à silice : elle abaisse la teneur en silice dans le gel superficiel et

accélère la cinétique de dissolution du verre. Mais, on sait aussi "équilibrer" l'argile pour la rendre inerte vis-à-vis du verre. Néanmoins, un milieu granitique est mieux adapté au stockage à long terme.

Signalons à ce propos que dans le cas des verres borosilicatés, le bore, issu de l'altération du verre a un effet tampon sur le pH du gel superficiel et contribue à ralentir la cinétique d'altérabilité.



Mentionnons le modèle PREDIVER que développe le CEA/DCC/DPR/SCD sur le comportement à long terme (300 ans) des verres de confinement.

H. VAN DER SLOOT de l'ECN, au Pays-Bas d'une part, J. MEHU et P. MOSCOWITCH de POLDEN à Lyon d'autre part, développent eux des modèles paramétriques qui permettent de prédire le comportement à long terme d'une matrice de confinement à partir de mesures effectuées sur un mois.

II - 2 - 6 - Les vitrocéramiques et les céramiques

Dans un cristal, l'ensemble des motifs structuraux est rigoureusement ordonné. Lorsque la température s'élève, l'ordre se détériore car quelques motifs migrent, c'est-à-dire qu'ils se placent dans les interstices du réseau ou qu'ils se déforment jusqu'à ce que finalement le réseau s'effondre pour une température déterminée : la température de fusion. Cette température dépend des forces de liaison dans le cristal. Si celles-ci sont fortes, la substance fond à haute température et inversement.

Contrairement au cristal, le verre présente une structure désordonnée : il peut présenter des liaisons fortes et des liaisons faibles qui cèdent les premières. Un verre ne fond pas à une température déterminée mais ce ramollit lentement.

Le processus inverse de la fusion est la cristallisation, qui apparaît normalement par refroidissement d'un liquide à la même température que celle où la fusion est observée (figure II-1). Puisque les verres n'ont pas de température de fusion mais se ramollissent lentement, ils ne cristallisent pas en général lors du refroidissement. Dans certaines conditions cependant, cette cristallisation peut se produire : cette transformation, qui a reçu le nom ambigu de dévitrification, est conditionnée par deux phénomènes essentiels : la nucléation et la vitesse de cristallisation.

La formulation des verres classiques a été commandée par le souci d'éviter leur dévitrification au cours de leur élaboration. Inversement, pour des objectifs particuliers, on peut essayer de provoquer une dévitrification contrôlée. On fait apparaître des germes de cristallisation puis on assure par un traitement thermique convenable la croissance de ces germes afin de favoriser le déroulement d'une ou plusieurs phases cristallines qui sont susceptibles d'incorporer dans leur réseau des éléments chimiques déterminés. Toutefois, la présence de plusieurs espèces cristallines dans le même matériau est nécessaire pour bloquer efficacement les nombreux éléments rencontrés simultanément dans un déchet, et la phase vitreuse est réduite à un faible pourcentage.

En fait, les cristallites qui se développent sur les germes sont souvent d'une nature entièrement différents de celle du germe : la nucléation est dite hétérogène. Pour obtenir une cristallisation bien dispersée, on introduit des agents de nucléation tels que TiO_2 , ZrO_2 ou encore des phosphates, des sulfures... qui précipitent spontanément.

On procède ensuite au traitement thermique dans une première phase (maintien à 100 °C environ au-dessous de la température de recuit), on obtient la nucléation homogène du catalyseur de nucléation ; la seconde phase entre 750 °C et 1150 °C, assure la céramisation par nucléation hétérogène.

Cette technique connaît une très grande diversité d'application : par exemple, on sait obtenir des coefficients de dilatation thermique nuls pour des vitrocéramiques transparentes et ces produits connaissent un succès considérable pour les appareils domestiques de cuisson.

En confinement de déchets, cette technique a été étudiée pour bloquer les produits de fission du nucléaire : essentiellement en Allemagne Fédérale, avec des verres dont les constituants de base étaient $[\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{BaO}, \text{MgO}]$. Toutefois, il semble que le développement des phases et que le rendement d'incorporation soient difficiles à contrôler.

En adaptant la composition des verres, on peut obtenir d'autres produits vitreux à tendance élevée à la cristallisation qui se développe naturellement lors du refroidissement du verre : il faut toutefois bien le contrôler pour permettre une cristallisation homogène : c'est le cas des verres "basaltiques" à fortes teneurs en Al_2O_3 , CaO , MgO et FeO pouvant donner des cristallisations de wollastonite ou de cordiérite. Certaines compositions phosphatées ou silico-phosphatées peuvent entrer dans cette catégorie.

L'état cristallin étant plus stable que l'état vitreux, les matériaux cristallins ont été envisagés depuis longtemps pour le confinement des éléments toxiques, particulièrement les produits de fission du nucléaire. Mais les études ont immédiatement mis en évidence la difficulté d'incorporation dans le réseau cristallin de tous les éléments présents dans le déchet à confiner. Par ailleurs, la technologie de fabrication de ces matériaux est d'une approche plus difficile que celle relative aux verres et aux vitrocéramiques. Ces procédés tel Synroc..., sont très spécifiques et exigent un nombre élevé de manipulations (mélange humide du déchet calciné avec des oxydes tel TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 ..., séchage à 300°C , calcination à 900°C , densification à 1200°C ...).

Conclusion :

Quoiqu'il en soit,

- le peu de différence des compositions en éléments essentiels, d'une part des résidus d'épuration des fumées, d'autre part des verres plus ou moins classiques (tableau II-3) :
- la relative rusticité des procédés à mettre en oeuvre,
- le coût prévisible et acceptable (en F/tonne),
- les performances des résultats attendus et obtenus,
- les exigences des réglementations présentes et prévisibles,

ont suscité le développement de nombreux procédés de vitrification "plus ou moins classiques".

II - 3 - Les procédés de vitrification non plasma

Nous ne considérerons pas les procédés type "slagging furnace" où la température atteinte par les cendres dépasse la température de ramollissement mais n'atteint pas la température de fusion ($\approx 1200^\circ\text{C}$ sans ajout particulier).

	Verres nucléaires		Basalte	Natuels	Verres de cendres industrielles	
	R7T7	SAN 55 20 20	+ 40 % cendres	Basalte ou salagou	REFIOMS Porcheville	REFIOMS et cendres charbons
SiO ₂	45,45	39	38	45	30,8	42
B ₂ O ₃	14,02	17,3	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	4,91	13,8	15,8	15	15,5	22
Fe ₂ O ₃	2,91	0	8,2	13,7	10,7	9,5
Na ₂ O	9,66	17,3	2,6	3,7	2,4	2,4
CaO	4,04	0	14,5	9,9	29,8	15,7
MgO	0	5	6,7	5,9	3	0
Li ₂ O	1,98	0	0	0	0	0
NiO	0,74	0	0	0	0	0
Cr ₂ O ₃	0,51	0	0	0	0	0
ZnO	2,5	0	0	0	0,05	0
TiO ₂	0	0	2,6	3,1	2	0
P ₂ O ₅	0,28	0	2,6	3,1	2	0
ZrO ₂	2,65	0	0	0	1,9	0
MoO ₃	1,7	0	0	0	0	0
MnO ₂	0,72	0	0	0	0,12	0
CoO	0,12	0	0	0	0	0
C ₆₀	1,42	0	0	0	0	0
BaO	0,6	0	0	0	0,15	0
UO ₂	0,52	0	0,7	0	0	0
ThO ₂	0,33	0	0,7	0	0	0
K ₂ O	0	0	2,1	2,6	0	0
Ag ₂ O	0,03	0	0	0	0	0
CdO	0,03	0	0	0	0	0
SnO ₂	0,02	0	0	0	0,22	0
Sb ₂ O ₃	0,01	0	0	0	0,09	0
TOTAL	95,38	92,4	91,9	98,9	99,23	91

Tableau II-3 : Exemples de compositions de verres de confinement nucléaires et industriels

Il semble que pour les procédés développés et en développement, on ait préféré la fusion électrique à la fusion par brûleurs au fioul ou à gaz : on minimise ainsi la quantité de gaz et de vapeurs issues du four. Aux températures nécessaires (≈ 1300 °C), le bain de verre se comporte comme un corps noir et absorbe tout le rayonnement qu'il reçoit. La viscosité est assez élevée et dépend étroitement de la température : le bain est "court".

II - 3 - 1 - Le procédé "Pyro-Convertor" de PENBERTHY-ELECTROMELT

/PENBERTHY L., 1992/, dirige une société d'environ 150 personnes spécialisée dans l'ingénierie des fours de fusion de verre à électrodes de molybdène immergées dans le bain. Dès 1981, il a développé et protégé /PENBERTHY L., 1981/ un procédé susceptible de vitrifier des déchets minéraux mais aussi d'incinérer et de vitrifier des déchets combustibles.

Ce four dérivé d'un "four à verre" conventionnel type four à bassin à électrodes est avant tout un four de calcination sur bain de verre (figure II-11).

La figure II-12 représente une variante qui présente une tentative de solution au problème des chlorures et des sulfates qui flottent à la surface du bain : ils sont – tout au moins ceux qui restent en phase condensée – soutirés séparément.

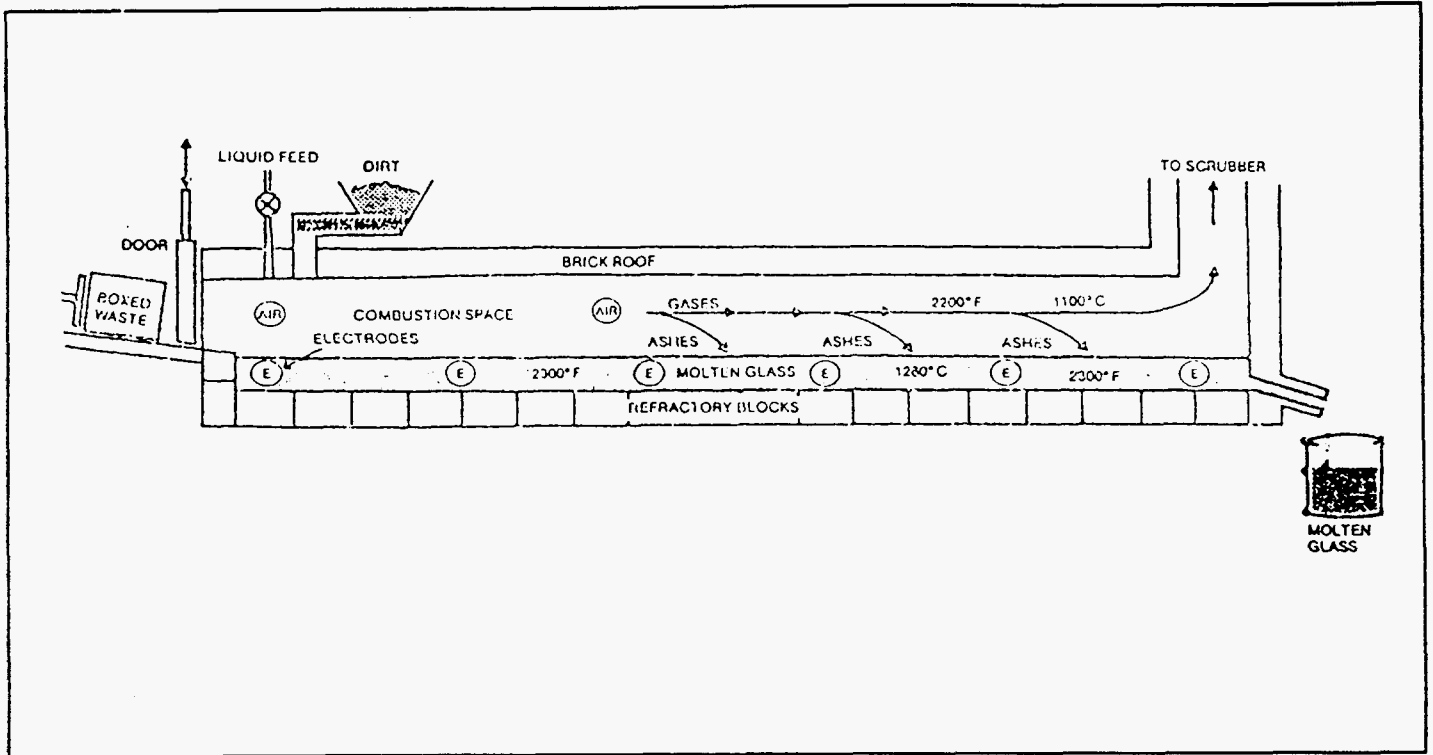


Figure II-11 : Schéma du four de vitrification "Pyro-Converter" de PENBERTHY-ELECTROMELT

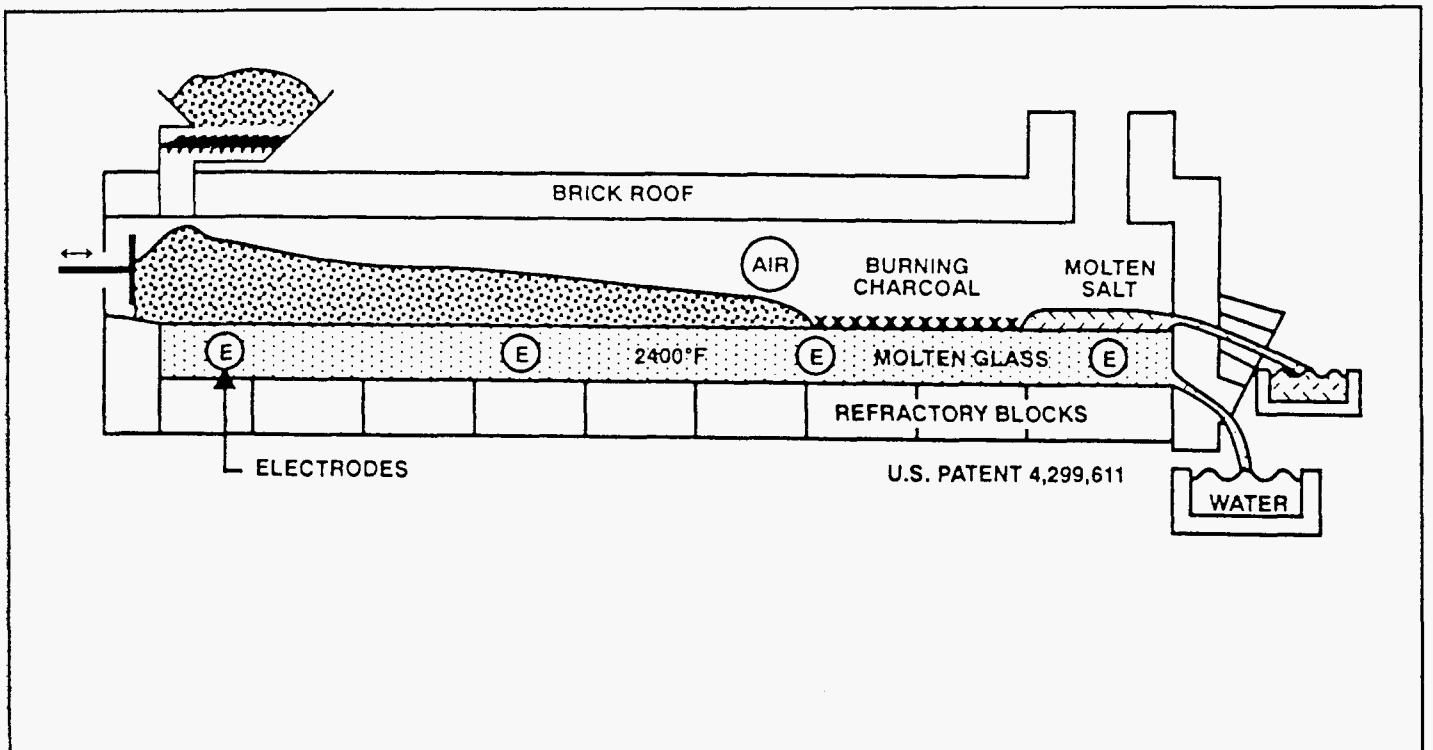


Figure II-12 : Schéma du four de vitrification "Pyro-Converter" de PENBERTHY-ELECTROME LT avec soutirage des sels condensés

Le four de démonstration installé à Seattle, dans l'état de Washington, a une capacité de 5 tonnes de fonte et peut traiter 18 fûts de 200 l par jour mais PENBERTHY estime pouvoir construire des installations permettant d'inerté 450 fûts (≈ 100 t) par jour !

Les taux de destruction mesurés sur du trichloéthylène et du trichlorobenzène affichent 6 neufs. Le taux de CO dans les off-gaz est contrôlé en permanence ; on maintient un excès de 6 % d'oxygène.

Le dispositif de traitement des off-gaz proposé par PENBERTHY pour piéger les éléments volatils comprend des filtres en fibre de verre placés immédiatement à la sortie du four ; la filtration est ainsi effectuée à haute température. Quant un élément de filtre est colmaté, il est poussé à l'intérieur du four où il tombe dans le bain de verre. Comment est-il digéré par le bain de verre alors qu'on se trouve quasiment à la sortie du four ? Puisque les éléments volatils sont réintroduits dans le four, la teneur doit augmenter progressivement : comment purge-t-on le four ?

Des coûts d'investissement et d'exploitation sont donnés mais pour une usine d'incinération d'OM de 2000 t/j qui produirait 3,3 t/h de REFIOM. Ces REFIOM pourraient être inertés dans deux fours de 2 t/h chacun qui pourraient être conduits par une équipe de deux hommes. Le coût d'investissement serait de 35 M\$ pour chacun des fours de 50 t/j, soit 7 M\$. La puissance électrique nécessaire est de 2000 kVA pour chacun des fours :

- main-d'oeuvre :	1 150 \$
sur la base de 6 hommes pendant 8 h à 24 \$/h	
- énergie électrique :	4 320 \$
sur la base de 90 kWh/t de REFIOM,	
de 80 t/j soit 72 000 kWh à 6¢/kWh	
- amortissement du capital :	1 360 \$
sur 7 ans, à raison de 17 \$/t de REFIOM et de 80 t/j	
- maintenance, réfractaires et électrodes :	240 \$
3 \$/t à 80 t/j	
	Soit pour 80 t/j
	6 800 \$

ce qui donne un peu plus de 500 F /t.

Inutile d'écrire que ces prévisions commerciales semblent très optimistes, qu'il s'agisse de la consommation énergétique ou qu'il s'agisse de la maintenance.

Les tenants de cette technologie mentionnent l'intérêt du chargement sur le dessus du bain ("cold crown furnace"), le produit à vitrifier former une couche tampon à la surface du bain de verre qui aurait pour effet de diminuer les pertes en métaux volatils. Ils soulignent cependant les problèmes que pose la forte teneur en chlorures des REFIOM et l'altération rapide des réfractaires. Les fours à verre sont des fours "très pointus", optimisés pour une formule précise. La durée de vie des électrodes, généralement en molybdène, est fortement dépendante

de la composition du verre. On peut devoir ajouter des poudres, du carbone par exemple, pour éviter la corrosion du molybdène. Ce ne sont pas des fours très flexibles.

II - 3 - 2 - Le procédé CORNING

En fait, on ne peut guère parler de procédé : l'art de CORNING réside plutôt dans la formulation du verre.

/NETTER P., 1991/ a cependant publié des résultats peu exploitables acquis avec l'Université RUTGERS et le support de l'EPA. Le tableau II-4a donne la composition élémentaire (en % masse) des REFION traités qui contiennent entre autres 16 % de chlore.

La première phase du procédé consiste en une déchloruration : les REFION sont mis en solution dans de l'eau distillée à raison de 5 l d'eau par kg de REFION, puis filtrés sur papier. L'opération est renouvelée une seconde fois. Après séchage du résidu solide à 500 °C pendant 16 h, on récupère 19,1 kg sur les 28,5 kg de REFION initiaux : la fraction soluble était de 33 %. Le tableau II-4b fournit l'analyse chimique du résidu sec déchloré. Sur les 4,56 kg de chlore initialement présents dans les REFION, il n'en reste que 0,43 kg dans le résidu. 25 à 30 % du plomb est passé dans l'effluent liquide. Plomb et cadmium sont extraits de cet effluent par précipitation dans de l'acide nitrique à pH 9,8.

Après précipitation, les teneurs en plomb et cadmium de l'effluent sont inférieures à 0,1 et 0,5 ppm respectivement. Le précipité obtenu est remélangé avec le résidu sec. Lors de la phase de déchloruration, en plus du plomb et du cadmium, 30 % du calcium, 60 % du potassium, 17 % du sodium et 19 % de soufre initialement présent passent dans l'effluent liquide. Et lors du séchage à 500 °C, on perd encore du carbone, des chlorures, du mercure... et de l'eau ; mais par contre, ni autre métal lourd, ni arsenic.

18 kg de résidu déchloré sont ensuite mélangés à 16,7 kg d'additifs – (c'est beaucoup !) silice, carbonate de sodium, nitrate de sodium – pour obtenir 34,7 kg d'une charge dont l'analyse chimique est donnée dans le tableau II-4c : la teneur en silice qui n'était que de 17 % est portée à 50 %, la teneur en Na_2O de 1,39 à 7,67 % alors que la teneur en CaO passe de 37,4 à 17,2 %.

La charge est introduite de telle façon que dans un creuset en silice dans un four électrique (?) l'on puisse en continu rajouter de la charge sur la surface libre du bain pour opérer en mode "cold crown" ; le fond du creuset est muni d'un orifice obstrué par un bouchon en acier refroidi qui permet d'ouvrir et de fermer le creuset. Environ 15,4 kg de verre ont été coulés.

Les gaz quittent le four en travers trois pièges successifs (le premier et le deuxième contiennent de l'eau distillée refroidie dans un bain de glace, le troisième de la soude de normalité 1,2) connectés à un filtre en charbon actif. Une pompe à vide en aval du filtre à charbon actif maintient le four en légère dépression.

Les propriétés physiques du verre obtenu sont indiquées dans le tableau II-4d alors que le tableau II-4e en donne l'analyse chimique en % masse. On constate que 75 % des chlorures et

a		b		c	
APC residue elemental analysis (wt%)		Chemical analysis (wt%) of dechlorinated APC residue (dried 16 hr at 500°C)		Chemical analysis (wt %) of batch for APC residue vitrification	
Si	7.4	K ₂ O	2.83	K ₂ O	0.67
Al	3.17	Na ₂ O	1.39	Na ₂ O	7.67
Ca	25.66	Al ₂ O ₃	9.85	Al ₂ O ₃	5.33
Na	2.13	As ₂ O ₃	0.012	As ₂ O ₃	0.0065
K	2.45	BaO	0.048	BaO	0.039
Zn	1.50	CaO	37.4	CaO	17.2
Fe	0.79	CdO	0.040	CdO	0.016
Ti	0.71	Cr ₂ O ₃	0.046	Cr ₂ O ₃	0.021
Ba	0.047	CuO	0.084	CuO	0.039
Pb	0.41	Fe ₂ O ₃	1.74	Fe ₂ O ₃	0.92
Cd	0.024	MoO ₂	0.014	MoO ₂	0.008
Cu	0.0445	NiO	0.0090	NiO	0.0043
Cr	0.023	PbO	0.42	PbO	0.20
As	0.00674	SiO ₂	17.2	SiO ₂	50.2
Ni	0.0038	TiO ₂	1.82	TiO ₂	0.94
Mo	0.0067	ZnO	2.78	ZnO	1.32
C	1.49	C	2.22	C	2.07
S	2.89	SO ₃	13.4	SO ₃	6.41
Cl	16.1	Cl	2.28	Cl	1.18

d Physical properties of glass

Softening point: 804°C Annealing point: 632°C
 Strain point: 595°C Expansion: 80 x 10⁻⁷ /K
 Density: 2.72

e Analyzed glass composition (wt %)		f TCLP extraction (mg/l) on vitrified APC residue.	
Al ₂ O ₃	6.32	As	<0.06 [5]
As ₂ O ₃	0.0080	Ba	0.23 [100]
BaO	0.030	Cd	<0.01 [1]
CaO	22.40	Cr	<0.001 [5]
CdO	0.030	Cu	0.03 [-]
Cr ₂ O ₃	0.30	Fe	0.17 [-]
CuO	0.050	Mo	<0.02 [-]
Fe ₂ O ₃	1.069	Ni	<0.005 [-]
K ₂ O	0.956	Pb	<0.01 [5]
MoO ₃	0.0080	Ti	0.03 [-]
Na ₂ O	5.72	Zn	0.73 [-]
NiO	0.0061		
PbO	0.26		
SiO ₂	57.82		In []: TCLP maximum allowable limit
TiO ₂	1.18		[-]: Standard not available
ZnO	1.90		
Cl	0.55		
SO ₃	1.63		
C	0.008		

Tableau II-4 : Analyses des REFIOM et des verres obtenus par CORNING /NETTER P., 1992/

des sulfures et la totalité du carbone se sont échappés dans les off-gaz. Le mode "cold crown" a donc permis de confiner 25 % des chlorures et des sulfures dans le verre. Le verre obtenu est clair, de couleur "vert émeraude" et dépourvu d'inclusions cristallisées.

Le test de lixiviation préconisé par l'EPA (TCLP : toxic characteristic leaching procedure) a été pratiqué selon le protocole suivant : le verre est broyé en granulés dont la taille est inférieure à 9,5 mm, puis immergé dans une solution d'acide acétique dilué à raison de 20 l de liquide pour 1 l de verre. La solution extraite est soit tamponnée, soit non tamponnée selon l'alcalinité du matériau analysé.

Pour l'analyse élémentaire, les échantillons solides ont été mélangés avec du borate de soude, puis fondus à 1000 °C. Les échantillons fondus ont ensuite été dissous dans l'eau distillée et analysés par ICP (Inductive Coupled Plasma). Les alcalino-terreux ont été dosés par spectroscopie d'émission à la flamme. L'analyse élémentaire a été doublée par une méthode d'activation neutronique. L'analyse des anions a été effectuée par chromatographie ionique tandis que celle des métaux a été confirmée par spectroscopie d'absorption atomique. Les concentrations des métaux présents à l'état de trace dans le lixiviat ont été mesurées par ICP couplée à la spectrométrie de masse.

Le tableau II-4f présente les résultats du test TCLP de résistance à la lixiviation : le verre obtenu est particulièrement "réfractaire" : par exemple, pour le plomb et le cadmium < 0,01 mg/l alors que la législation autorise jusqu'à 5 et 1 mg/l respectivement.

Plus de 99 % des éléments volatils et toxiques sont emprisonnés dans la matrice vitreuse.

Un pilote de 20 kg/h serait en service aux USA alors qu'un pilote de 100 kg/h était prévu en Europe en 1994. On sait par ailleurs qu'un programme EUREKA baptisé "INCIPRO", dont l'objectif est l'incinération propre de demain, vient d'être labélisé. Outre RHONE-POULENC et SITA, filiale de LA LYONNAISE DES EAUX-DUMEZ, on trouve parmi les partenaires CORNING-FRANCE, ainsi que la Société CELES, spécialisée dans les fours à induction, qui proposerait un four d'induction original dont le principe trouverait son origine au CEA/DCC/DPR/SCD de Marcoule.

II - 3 - 3 - Le procédé DEGLOR de ABB (ASEA BROWN BOWERI)

Il est schématisé sur la figure II-13 /SCHMIDL E., 1992/.

Ce procédé a été développé en Suisse à partir de 1986, dans le centre de recherche d'ABB à Dättwill, pour la vitrification des REFIOM avec le double objectif d'obtenir un verre résistant et de concentrer les métaux volatils pour les recycler. DEGLOR signifie "DEcontamination and Glassification Of Residues".

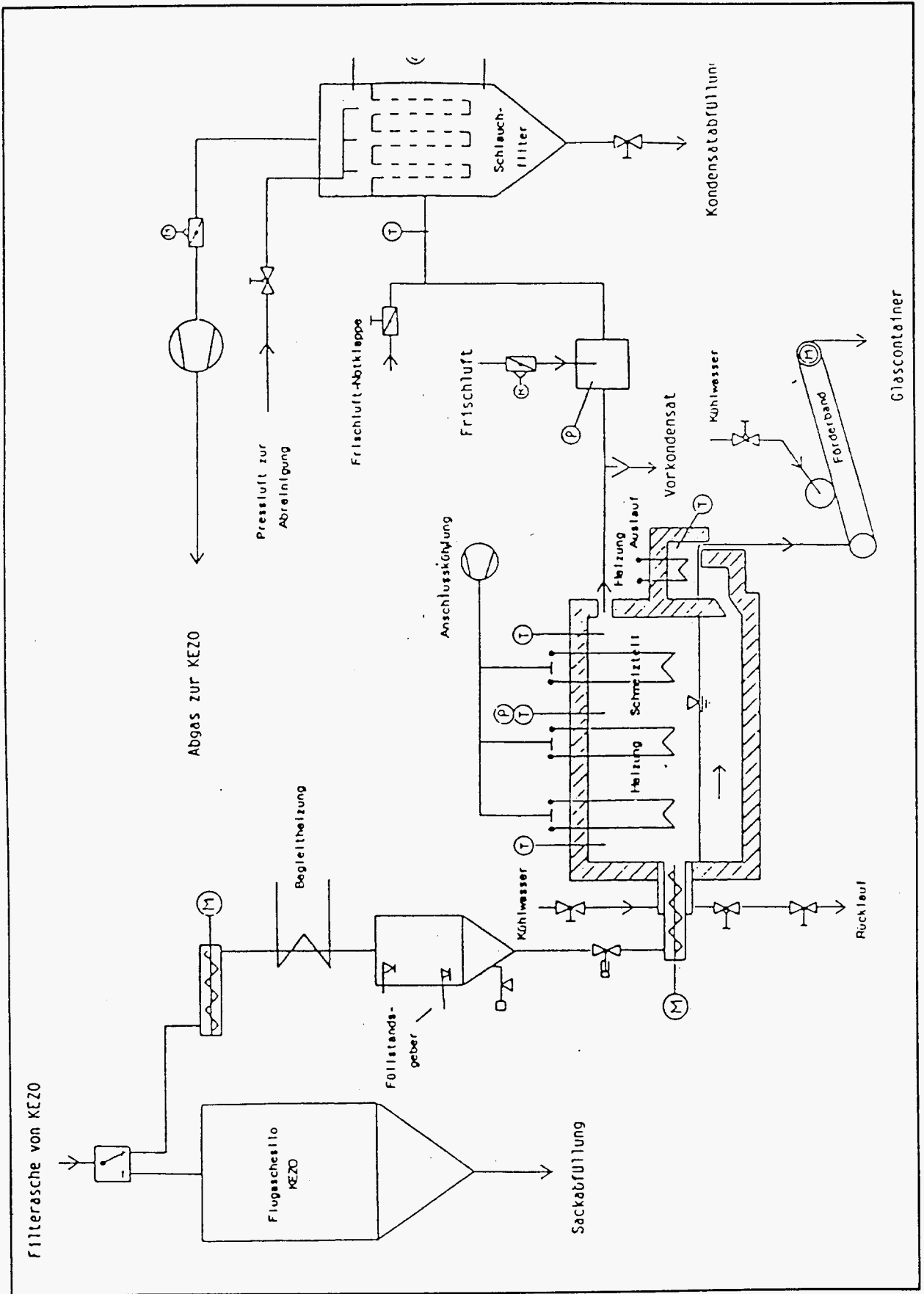


Figure II-13 : Schéma du procédé DEGLOR de ABB de vitrification en four à résistance /SCHMIDL E. 1992/

Les REFIOM sont introduits dans le four sans aucun ajout, à l'aide d'une vis d'Archimède refroidie à l'eau. Le four est chauffé par rayonnement à l'aide de résistances électriques placées sous la voûte. Cette technique a l'avantage de ne pas utiliser de gaz : seuls les gaz et vapeur libérés par la fusion des REFIOM traversent le four. Le verre liquide est à la température de 1300°C. Il est coulé au travers d'un siphon, étanche au gaz et chauffé par résistance, puis refroidi et évacué dans un conteneur.

Au cours de la fusion, dont la durée n'est pas précisée, la plupart des métaux lourds sont évaporés : par contre on retrouve dans le verre des composés oxydes tels ZnO.

A la sortie du four, les gaz sont brutalement trempés avec l'air froid jusqu'à 150/200°C pour prévenir la formation de dioxines : le temps de séjour dans la zone critique de 300 à 400°C n'est que de quelques millisecondes ; les vapeurs métalliques sont condensées et les composés métalliques sont séparés des gaz dans un filtre à manche.

Les gaz constitués de CO₂, SO₂, HCl ... mélangés à l'air de trempage sont renvoyés soit dans le four d'incinération de l'usine, soit vers un dispositif de traitement des fumées. Si la teneur en mercure est significative, les auteurs suggèrent d'installer un piège à mercure (constitué de charbon actif ou de sélénium).

La consommation énergétique est de 1 à 1,2 kWh/kg de REFIOM. A partir de 100 kg de REFIOM, on obtient 75 à 80 kg de verre, 5 à 7 kg d'un concentré en métaux lourds et 15 à 20 kg de gaz non condensés. Le tableau II-5 présente les évolutions des teneurs en dioxines et furanes dans les REFIOM, dans le verre et dans le concentré en métaux lourds récupérés dans le filtre à manche. Bien que les unités ne soient pas précisées, ces résultats témoignent de l'efficacité du procédé pour détruire les dioxines et furanes tout en évitant leur éventuelle reformation.

	REFIOM	"VERRE"	CONCENTRE EN METAUX LOURDS
Tetra CCD	1,3	< 0,04	< 0,06
Penta CCD	2,5	< 0,02	< 0,009
Hexa CCD	11,0	< 0,08	< 0,02
Tetra CDF	7,9	< 0,05	< 0,04
Penta CDF	13,0	< 0,03	< 0,02
Hexa	13,0	< 0,12	< 0,0037

Tableau II-5 : Teneurs en dioxines et furanes dans les REFIOM traités, dans le verre et le concentré en métaux lourds pour le procédé DEGLOR de ABB / SCHMIDL E., 1992/

Le tableau II-6 présente les résultats du test de lixiviation suisse dit "test au CO₂" effectué sur le verre. Quel que soit l'élément considéré, ils sont inférieurs aux seuils correspondants de la réglementation suisse. Rien ne s'oppose donc au recyclage de ce produit en génie routier, en matériau de construction ou comme produit de sablage.

La composition du concentré en métaux lourds est indiquée dans le tableau II-7.

	CO ₂	lixiviation (mg/l)	Seuil (mg/l)
Aluminium	Al	1,0	1,0
Arsenic	As	< 0,005	0,01
Barium	Ba	< 0,1	0,5
Lead	Pb	< 0,05	0,01
Chrome III	Cr	< 0,005	0,05
Chrome VI	Cr	< 0,005	0,01
Cobalt	Co	< 0,01	0,05
Copper	Cu	< 0,01	0,2
Nickel	Ni	< 0,01	0,2
Mercury	Hg	< 0,001	0,005
Silver	Ag	< 0,005	0,01
Zinc	Zn	< 0,21	0,5
Tin	Sn	< 0,1	0,2
Ammonium	NH ₄	< 0,05	0,5

Tableau II-6 : Résultats du test de lixiviation suisse au CO₂ du verre produit par le procédé DEGLOR /SCHMIDL E., 1992/

Arsenic	As	0,01	to	0,2
Antimony	Sb	0,1	to	0,7
Bismuth	Bi	0,01	to	0,03
Chlorine	Cl	30,0	to	40,0
Cadmium	Cd	0,2	to	0,6
Copper	Cu	0,5	to	1,5
Fluorine	F	0,1	to	0,5
Lead	Pb	7,0	to	11,0
Mercury	Hg	0,001	to	0,01
Molybdenum	Mo	0,2	to	0,5
Nickel	Ni	0,005	to	0,02
Potassium	K	18,0	to	22,0
Sodium	Na	6,0	to	8,0
Sulfur _{tot.}	S	0,5	to	5,0
Silver	Ag	0,01	to	0,05
Tin	Sn	0,2	to	1,2
Zinc	Zn	6,0	to	9,0

Tableau II-7 : Composition en % masse du concentré en métaux lourds produit par le procédé DEGLOR /SCHMIDL E., 1992/

Compte tenu de la concentration en sels tels que NaCl et KCl - 30 à 40 % de chlore en masse - , ce concentré doit être retraité par extraction à la soude par exemple, si on veut pouvoir le recycler en métallurgie des non-ferreux.

Un pilote de 300 kg/h fonctionne depuis 1991, et une installation de 400 kg/h serait en construction.

Il faut toutefois noter que ce procédé, qui utilise des résistances électriques rayonnantes dont la puissance thermique rapportée au volume du four est limitée, est réservé à des installations de faibles capacités. Pour des unités de capacités importantes, ABB envisagerait d'utiliser des électrodes immergées.

II - 3 - 4 - Le procédé SOLUR de LURGI

Il est schématisé sur la figure II-14 /MADIGOU N., 1992/.

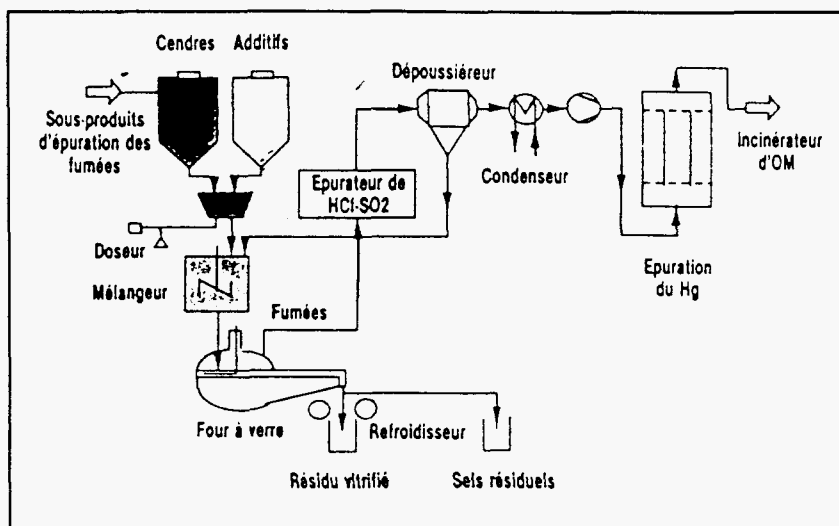


Figure II-14 : Schéma du procédé SOLUR de LURGI de vitrification dans un four à électrodes immergées.

Les REFOM sont mélangés à des additifs tels que du sable ou de la phonolithe, avant d'être introduits dans le four de vitrification. Celui-ci est un four étanche à électrodes immergées, dont l'une est en rotation permanente ; la charge est portée à une température comprise entre 1300 et 1400°C, ce qui entraîne une consommation électrique de 1 MWh par tonne de résidus ; une forte pression (?) est appliquée, entraînant la "dissolution" des cations métalliques sous forme d'oxydes dans le bain, ainsi qu'une partie des anions (Cl^- , SO_4^{2-} , F^-).

Le traitement d'une charge contenant des sels génère une phase dans laquelle se trouvent concentrés les métaux, et qui, du fait de sa densité plus faible, flotte sur le bain d'oxydes minéraux.

Le dispositif d'écoulement du verre est équipé d'électrodes, afin d'éviter une solidification prématurée du verre ; un dispositif d'écoulement de la phase sels est prévu.

Les gaz sont refroidis à 150°C, puis filtrés ; les résidus de filtration sont recyclés dans le mélangeur.

Ce traitement engendre une réduction de volume de l'ordre de 50 % (?).

Le verre produit est totalement inerte ; il satisfait tout à fait aux normes allemandes de lixiviation ; il est réutilisable dans la formulation de l'asphalte et du béton. Les teneurs en dioxines et furanes sont réduites de plus de 99 %. La valorisation dans l'industrie chimique des sels chargés en métaux lourds est étudiée.

Le coût de traitement s'élèverait à 350 DM/tonne traitée ($\approx 1\ 225\ F$), y compris l'amortissement de l'investissement, pour une unité de capacité égale à 22 000 tonnes par an, et pour un coût de l'électricité de 0,5 F/kWh.

Les essais sont menés sur une installation pilote d'une capacité d'environ 100 kg/h. Le procédé ne semble pas avoir atteint la maturité nécessaire pour envisager l'installation d'une unité industrielle dans un proche avenir.

II - 3 - 5 - Le procédé de fusion de verre par induction

Cette technique a été développée par le Commissariat à l'Energie Atomique français, notamment par le service "Déchets Haute Activité" de l'Usine de Marcoule depuis une vingtaine d'années pour confiner les produits de fission issus du retraitement du combustible usé.

Le domaine des déchets nucléaires est un tout autre domaine. Si un français produit 1 kg d'OM par jour, "il ne produit" heureusement que l'équivalent d'un cachet d'aspirine par an de déchets à très haute activité. C'est dire que dans le nucléaire, les débits des procédés sont très faibles : sommairement, 100 fois plus faible. Par contre les exigences de sûreté impliquent des installations complexes et donc très coûteuses. Pour donner un ordre de grandeur, le prix d'un incinérateur de 12 kg/h est de l'ordre de 50 MF ! Les solutions développées pour les déchets nucléaires seront à transposer avec discernement vers le non nucléaire.

Néanmoins l'équipe du CEA/DCC/DPR/SCD a acquis un savoir-faire impressionnant pour développer cette technique.

A l'issue du retraitement du combustible nucléaire après extraction de l'uranium et du plutonium, on se retrouve avec quelques kilogrammes de produits de fission (PF) : 29 kg de PF par tonne de combustible "eau légère". Outre les isotopes stables, on trouve une minorité d'isotopes hautement radioactifs β et γ . On y trouve sous forme de nitrates des éléments alcalins ou alcalinoterreux (Cs^* , Sr^*), des éléments de transition (Zr, Mo), de terres rares ; on y trouve aussi sous forme d'anions des métalloïdes (Se, Te) et des métaux nobles (Ru, Pd, Rh).

Dans le procédé AVM (Atelier de Vitrifaction de Marcoule), schématisé sur la figure II-15 /BONNIAUD R., 1986/, on réalise successivement dans le même appareil l'évaporation de la solution avec les adjuvants, la calcination du résidu sec (les éléments sont transformés en oxydes vers 500 °C), la fusion et la coulée du verre. Le four de fusion, chauffé par induction, est

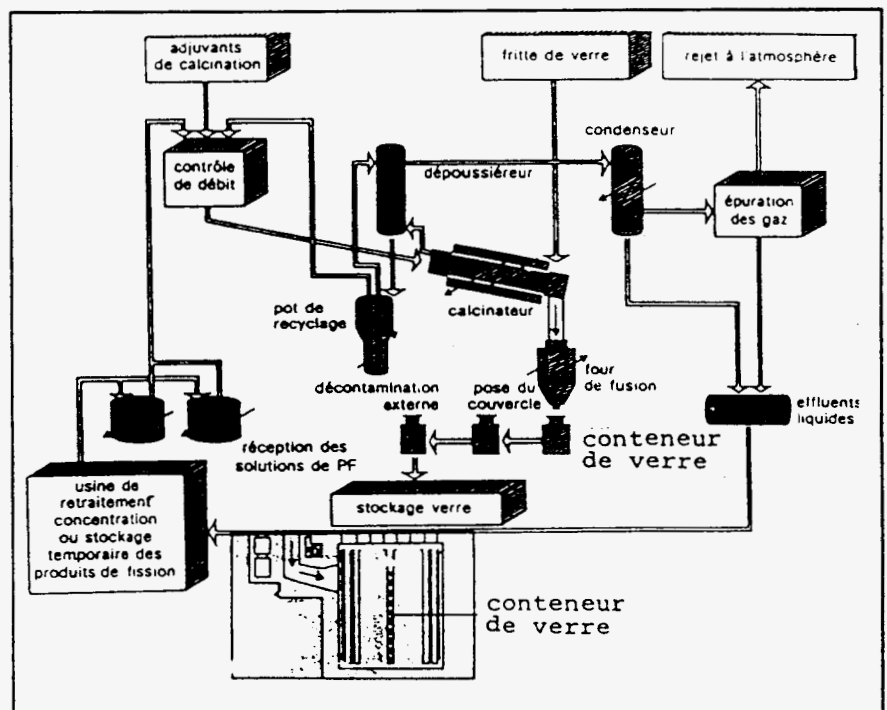


Figure II-15 : Procédé de fusion de verre AVM par induction /BONNIAUD R., 1986/

constitué d'une virole en Inconel de 1 m de haut, de section elliptique (35 x 100 cm²) La fusion a lieu aux environs de 1150 °C. Le mélange fondu est coulé dans des conteneurs en acier inoxydable réfractaire de capacité 150 l, qui sont ensuite entreposés dans des puits refroidis par circulation d'air.

Deux chaînes de ce type, construites par la SGN, sont en activité à La Hague depuis plusieurs années.

Actuellement, le SCD de Marcoule développe la vitrification toujours avec chauffage par induction directe mais en creuset métallique froid : il se forme une couche de verre figé au contact de la paroi froide (figure II-16) /BOEN R., 1993/.

La fusion en creuset métallique froid, offre pour le confinement des produits de fission divers avantages :

- il n'y a pas de limitation à la température de fusion qui soit due à la nature de l'enceinte du four : par exemple, on sait fondre UO₂ à 2500 °C. ;

- la température peut être rapidement adaptée aux variations de composition du déchet ;

- il n'y a pas de corrosion du creuset par le verre fondu : on peut aussi élaborer des verres de confinement très agressifs ;

- il n'y a pas de pollution du verre par le creuset mais les pertes thermiques vers la paroi froide sont importantes : un four optimisé pour 200 kg/h devrait exiger 2 kWh/kg de verre fondu alors qu'il suffit de 1 kWh et même moins dans un four à bassin à électrodes immergées.

Le verre est en fait chauffé par effet joule dû à la circulation de courants haute fréquence induits dans la masse du verre par un inducteur placé à l'extérieur du creuset froid (figure II-16). A haute température, la résistivité du verre est inférieure à 1 Ωm (et > 1 Ωcm). Le creuset froid est sectorisé pour être transparent au champ électromagnétique créé par l'inducteur. On transmet ainsi, sans contact et sans pièce d'usure, (≠ électrodes de molybdène) une forte densité de puissance au cœur du verre, quelle que soit sa température. La capacité de fusion est élevée. Les seuls gaz à traiter sont ceux issus du produit à vitrifier.

Le verre n'étant pas conducteur à basse température, il faut un dispositif de préchauffage annexe du verre pour le porter à une température suffisante : les possibilités sont nombreuses : brûleur à gaz, suscepteur rayonnant chauffé par induction, suscepteur métallique ou non, consommable ou non, placé dans le verre à fondre, ou encore un chauffage microondes.

Lorsque le four fonctionne en continu, il y a en permanence une couche de produit froid en cours de fusion au-dessus de la surface du verre fondu : le départ des éléments volatils est freiné.

Aujourd'hui, les débits de ce type de four sont de quelques dizaines de kg/h mais on peut envisager des fours de 200 kg/h.

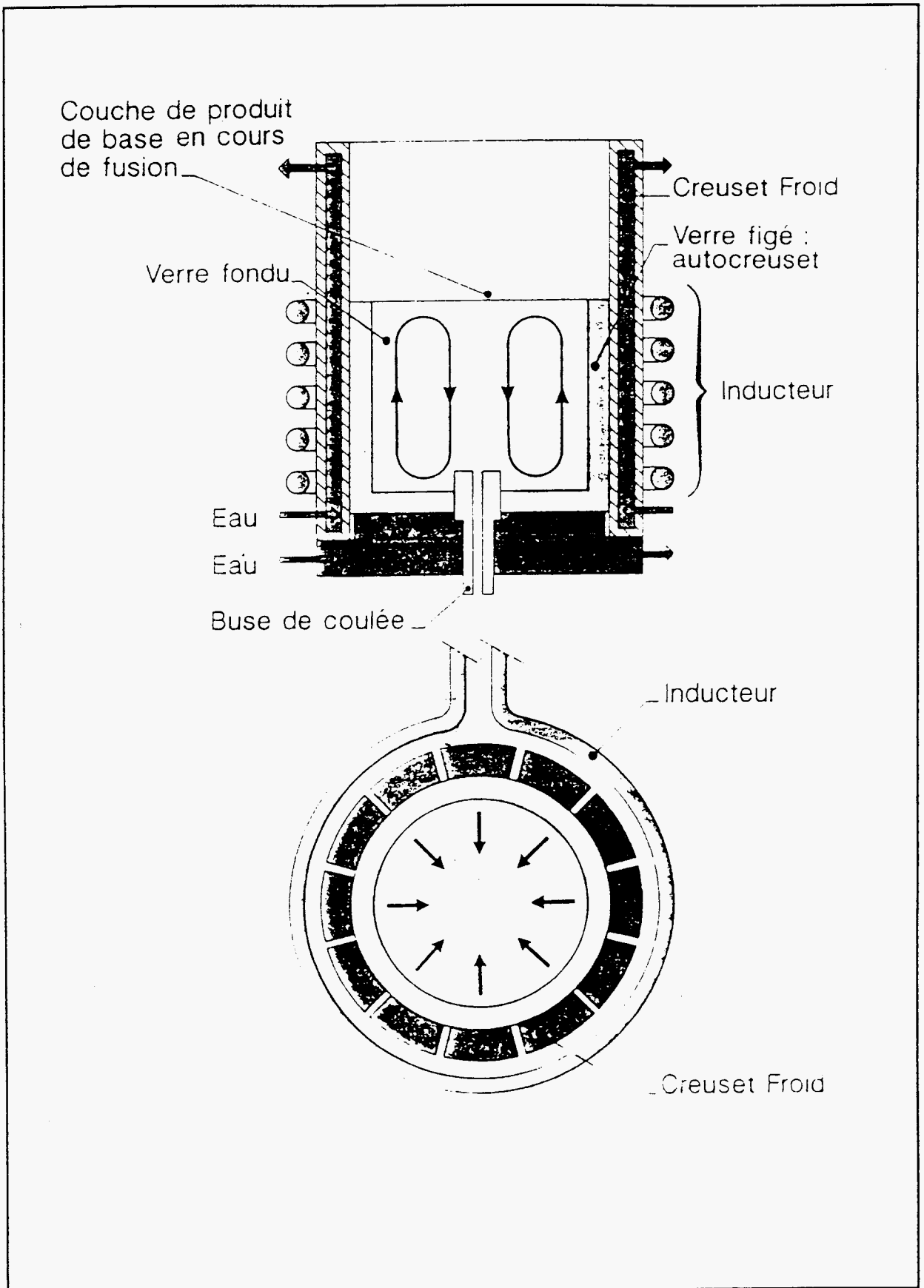


Figure II-16 : Principe de la fusion en creuset froid avec chauffage par induction directe /BOEN R., 1993/

II - 4 - Les procédés plasmas de vitrification des REFIOM

Nous ne présentons dans ce paragraphe que les procédés ou les opérations de démonstration relatives aux REFIOM ; les procédés d'inertage des mâchefers avec ou sans REFIOM sont renvoyés dans le chapitre suivant.

II - 4 - 1 - Les fours à plasma développés pour la fusion de verre ou de céramiques

II - 4 - 1 - 1 - Four centrifuge à arc transféré

Le concept de ce type de four trouve son origine à l'Université Temple de Philadelphie au début des années 60 /GROSSE A.V., 1965/. Il a été développé par la suite en France, au Laboratoire des Ultraréfractaires d'Odeillo et au CEA /YEROUCHALMI D., 1971/ et en Angleterre au National Physical Laboratory /SAYCE I.G., 1973/. EDF a reconstruit un four de démonstration sur la plateforme plasma des Renardières (figure II-17) /KASSABJI F., 1988/.

Dans sa configuration la plus récente, une torche à plasma d'une vingtaine de kilowatts génère un jet de plasma qui sert d'"électrode gazeuse" à l'arc principal établi entre cette électrode et une contre-électrode au travers de laquelle on amène les poudres de verre que l'on doit fondre. Le bain de silice, d'alumine liquide, est centrifugé sur les parois du four par rotation du bol :

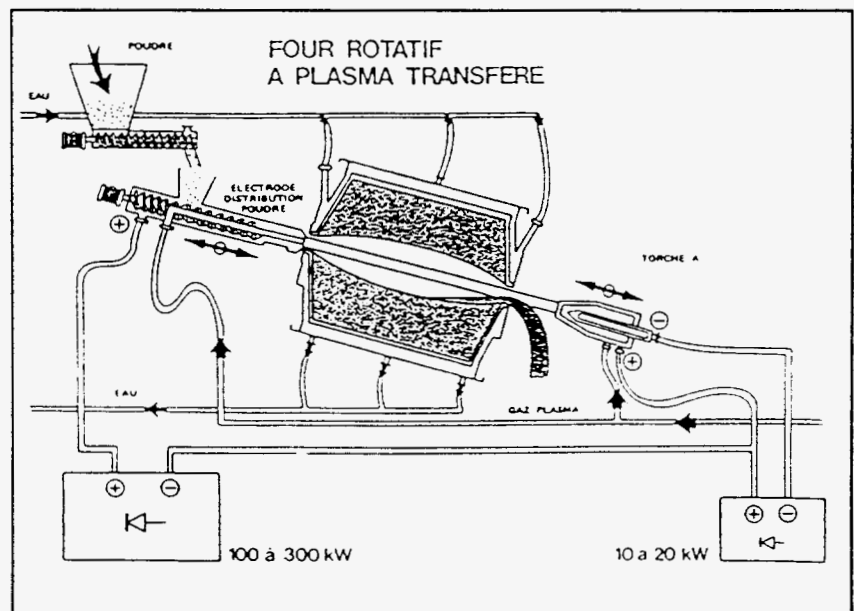


Figure II-17 : Four centrifuge à arc transféré /KASSABJI F., 1988/

le four fonctionne en auto-creuset. L'énergie rayonnée par la colonne d'arc est absorbée par le matériau que l'on veut fondre. Ce four de démonstration a connu quelques difficultés de mise au point. Deux exemplaires devraient être mis en service, prochainement : l'un au CRITT Matériaux de Strasbourg, l'autre dans le hall d'essais de la Société ENTHALPIE à Limoges. Un four similaire serait en développement à Illmenau en ex Allemagne de l'Est.

II - 4 - 1 - 2 - Le four de fusion de verre de PPG INDUSTRIES

Il est schématisé sur la figure II-18. On retrouve un bol tournant : le bain de verre est centrifugé par la rotation du bol ; il est chauffé à l'aide d'une torche à plasma à arc soufflé, décentrée par rapport à l'axe. Le verre s'écoule au travers d'un orifice ménagé dans l'axe à la base du four /MATESA J.M., 1985/.

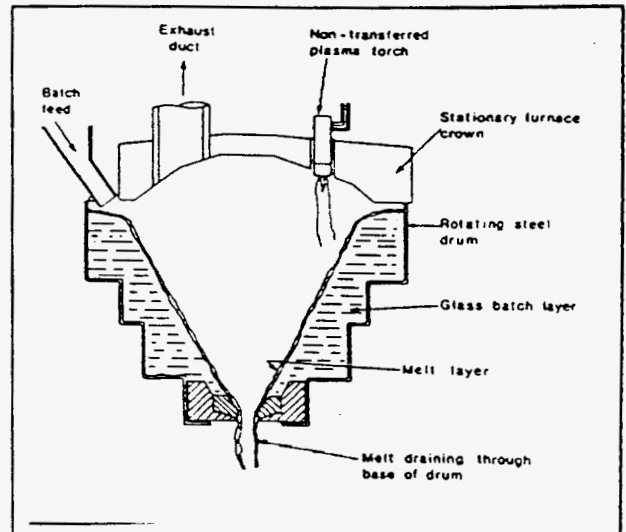


Figure II-18 : Four de fusion de verre de PPG INDUSTRIES

II - 4 - 1 - 3 - Le four de fusion de verre de MANVILLE & TETRONICS

Il est schématisé sur la figure II-19 /CUSIK M., 1992/.

Il diffère du précédent par la génération du plasma. Il s'agit d'un arc transféré entre une cathode et une anode, qui fonctionne donc avec un faible débit de gaz. Au démarrage du four, lorsque le verre est froid et donc non conducteur de l'électricité, l'arc est amorcé directement entre les deux électrodes. Lorsque la température est suffisante pour que le verre soit conducteur, l'arc est établi d'une part, entre la cathode et le bain, d'autre part, le bain et l'anode.

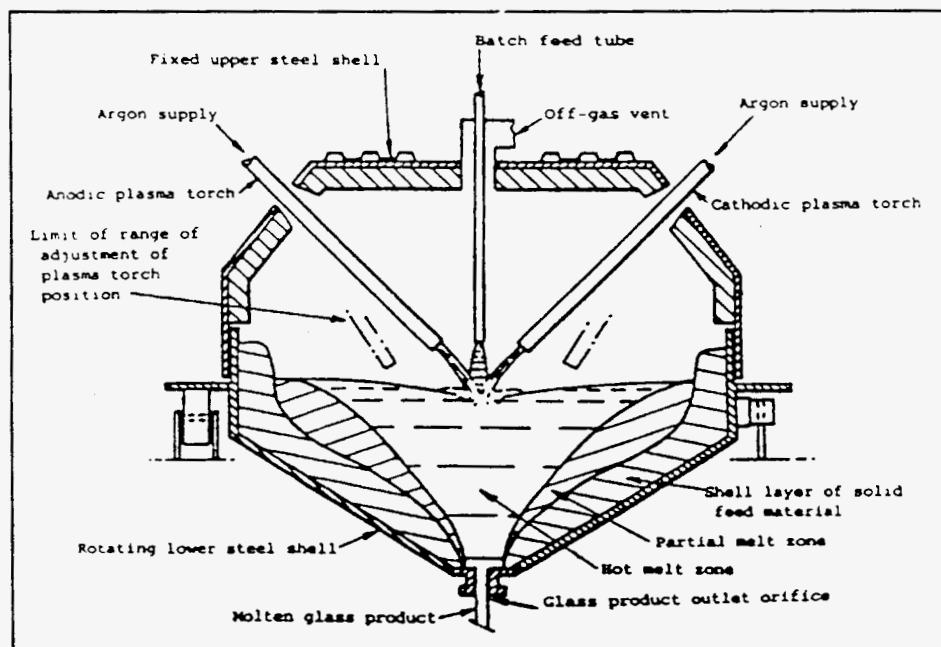


Figure II-19 : Four de fusion de verre de MANVILLE-TETRONICS

On ne connaît qu'un prototype de ce four sur le site de MANVILLE à Denver, Colorado, encore au stade de développement.

II - 4 - 2 - Les fours à plasma développés spécifiquement pour la vitrification des REFOM

II - 4 - 2 - 1 - Le procédé EDF/DER/ADE/ Les Renardières

Une plateforme expérimentale a été installée en 1992 au Laboratoire Plasma E26 des Renardières ; elle est managée par M. MEUNIER. Le four de fusion permet de fonctionner à 1800 °C et a une capacité de traitement de 300 kg/h. Il est associé à une torche à plasma PEC (Plasma Energy Corp) d'une puissance nominale de 300 kW fonctionnant en arc transféré en polarité inversée. Toutefois, dans cette torche, le déplacement du pied d'arc dans l'électrode amont est assuré par l'injection du gaz en vortex et le débit de gaz nécessaire.

Le schéma de principe de l'installation, très soignée, très complète et largement instrumentée, est présenté sur la figure II-20.

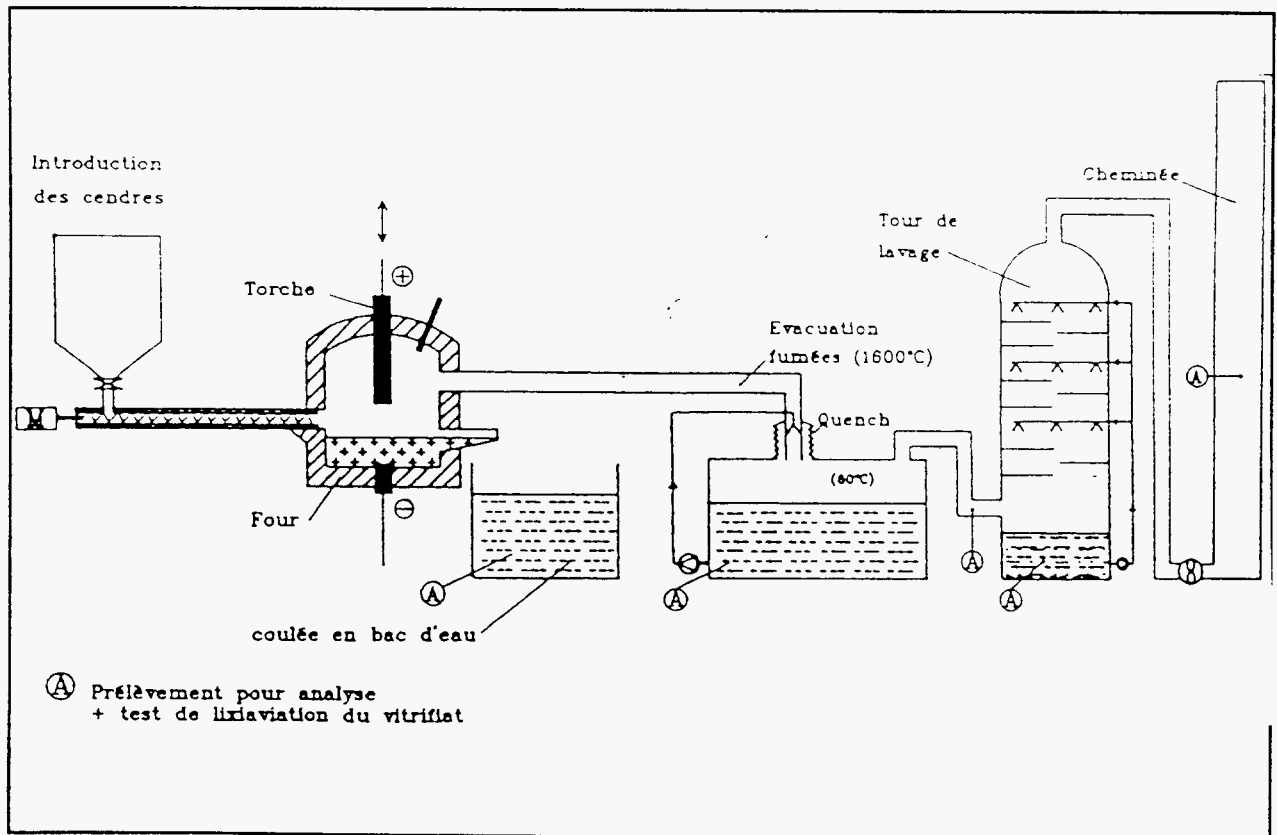


Figure II-20 : Schéma de principe du procédé EDF/DER/E26 installé sur la plateforme des Renardières /MEUNIER M., 1992/

Le gaz plasma est de l'air.

La longueur de l'arc doit être inférieure à 60 cm et l'intensité maximum du courant d'arc est de 500 A.

Le four est préchauffé progressivement jusqu'à 1200 °C à l'aide d'un brûleur à gaz de 300 kW et non pas avec le plasma que l'on utilise en fait que pour surchauffer le four et fondre les REFION.

Le diamètre extérieur du four et sa hauteur sont de l'ordre de 2 m. Le diamètre intérieur du réfractaire est de 80 cm environ. L'épaisseur du réfractaire multicouche est donc d'environ 50 cm. Le bec de coulée d'environ 10 cm de diamètre est préchauffé et chauffé par 4 brûleurs à gaz. La sole laisse passer une contre-électrode (cathode) de graphite en deux parties : l'extrémité supérieure "consommable" peut être changée facilement ; la base est placée sur un support refroidi. Seule la voûte est refroidie. La hauteur du bain de verre est d'environ 20 cm, ce qui correspond à une capacité de 300 kg de fonte (≈ 100 l) qui sont coulés périodiquement par basculement du four dans un bac à eau.

Les REFION sont introduits latéralement à l'aide d'une vis d'Archimède.

La température du four est repérée par un capteur placé à la surface du réfractaire de la voûte.

La température du bain est mesurée à l'aide d'une canne de mesure, munie d'un thermocouple à usage unique, que l'on introduit par le trou de coulée. Effectuer la mesure suppose que l'arc électrique soit éteint.

Il semble qu'à l'issue de la fusion, température du four (température de la voûte) et température du bain soient très voisines : de 1400 à 1650 °C selon les objectifs de l'essai.

En sortie immédiate du four, les gaz sont énergiquement trempés à l'eau, dans une manchette étanche souple (pour s'accommoder du basculement du four), de la température du four (≈ 1500 °C) à moins de 100 °C.

Ce quench est complété par une tour de lavage à l'eau ou la soude à contre courant à trois plateaux ($\varnothing \approx 50$ cm, $h \approx 4$ m) pour achever l'absorption et la condensation des chlorures.

L'installation se termine par une cheminée (≈ 15 m de hauteur) munie d'un extracteur qui maintient le four en légère dépression.

L'installation est pilotée par un micro-ordinateur à travers un automate programmable Texas Instrument.

La responsabilité des prélèvements et des analyses a été confiée à un laboratoire privé agréé qui détache un spécialiste sur la plateforme.

L'installation fonctionne maintenant depuis 1992 : après la mise en route et le rodage du système avec des frites de verre synthétiques, les essais sur REFION ont commencé en début d'année 1993. Le fonctionnement global semble donner toute satisfaction.

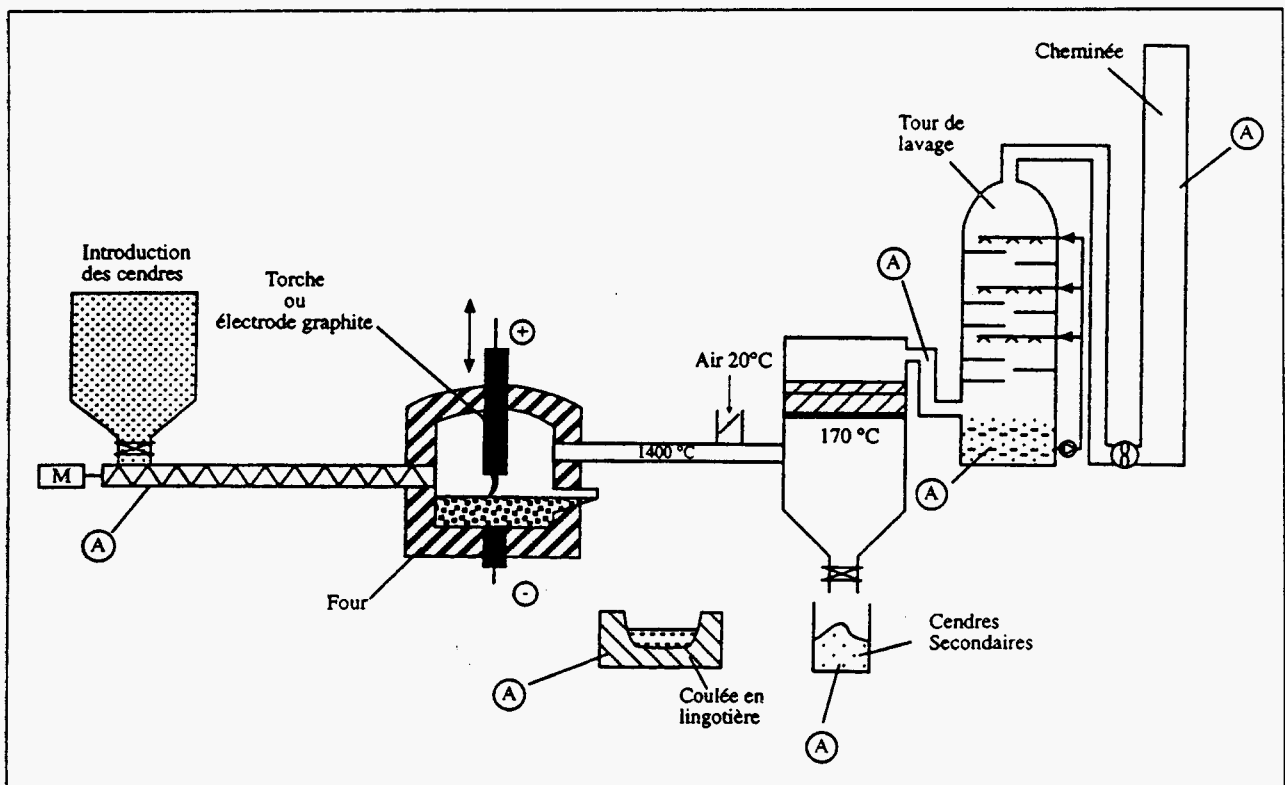
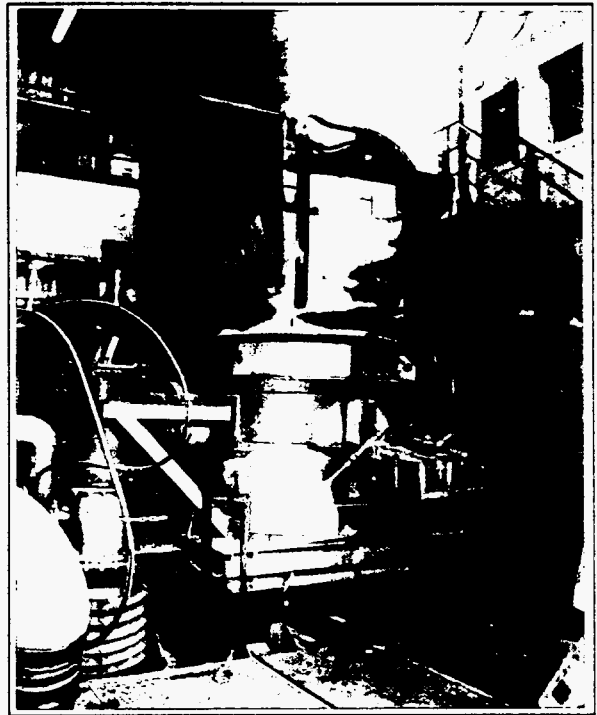
Signalons enfin que :

- un essai de fusion à 1650°C, c'est-à-dire à température extrême, a été effectué pour évaluer ce que serait le maximum de pertes en composés volatils ;
- au cours d'un essai, le quench à l'eau - une solution peut être un peu sophistiquée pour un tel procédé - a été by-passé et le lavage des gaz confié à la seule tour de lavage ;
- EDF s'est adjoint la compétence du CEA/DCC/DPR/SCD de Marcoule pour définir les éléments d'addition éventuels et caractériser les verres obtenus.

La photo ci-contre présente le four de 300 kg/h avec à gauche la manchette où a lieu la trempe à l'eau.

Depuis fin 93, la torche à plasma a été remplacée par une cathode graphite d'environ 12 cm de diamètre et l'alimentation en courant continu portée à 2000 A.

Le dispositif de trempe à l'eau est en cours de remplacement par le dispositif de trempe sèche présenté sur la figure ci-dessous.



II - 4 - 2 - 2 - Le procédé KRUPP-MAK

Il est sans doute le plus avancé parmi les procédés plasmas développés pour la vitrification des REFIOM. Il est issu des développements technologiques de la Société KRUPP dans les années 70 et début 80, qui ont abouti à la mise au point d'une électrode non consommable (ou peu), originale et performante : bien qu'étant du type électrode chaude, en tungstène, elle est en permanence "chauffée" par un arc pilote; elle peut ainsi fonctionner en alternatif, et non plus en courant continu, à des intensités importantes : jusqu'à 8 kA et plus... Le procédé, dont le schéma de principe est présenté sur la figure II-21 /KLEIN H., 1991/, utilise donc un four à arc triphasé (figures II-22 et II-23) à électrodes non consommables.

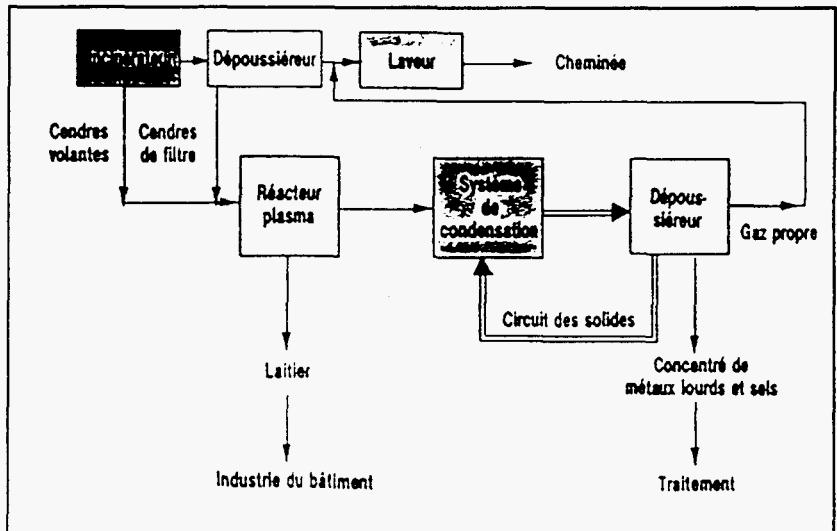


Figure II-21 : Schéma de principe du procédé KRUPP-MAK

Les REFIOM sont introduits dans le four entre les trois électrodes : la température de l'arc, supérieure à 2000 °C, entraîne le début de la fusion des poussières, avant qu'elles atteignent le bain liquide d'une température de l'ordre de 1300 °C.

Une large part des composés demeure dans le bain liquide, principalement constitué de silice, chaux et alumine ; les sels de métaux lourds et des chlorures alcalins et alcalino-terreux passent en phase gazeuse, et sont récupérés par le système d'épuration des fumées.

La consommation en gaz plasma n'est que de 27 Nm³/h d'argon et de 70 Nm³/h d'azote pour une puissance de 1,5 MW !

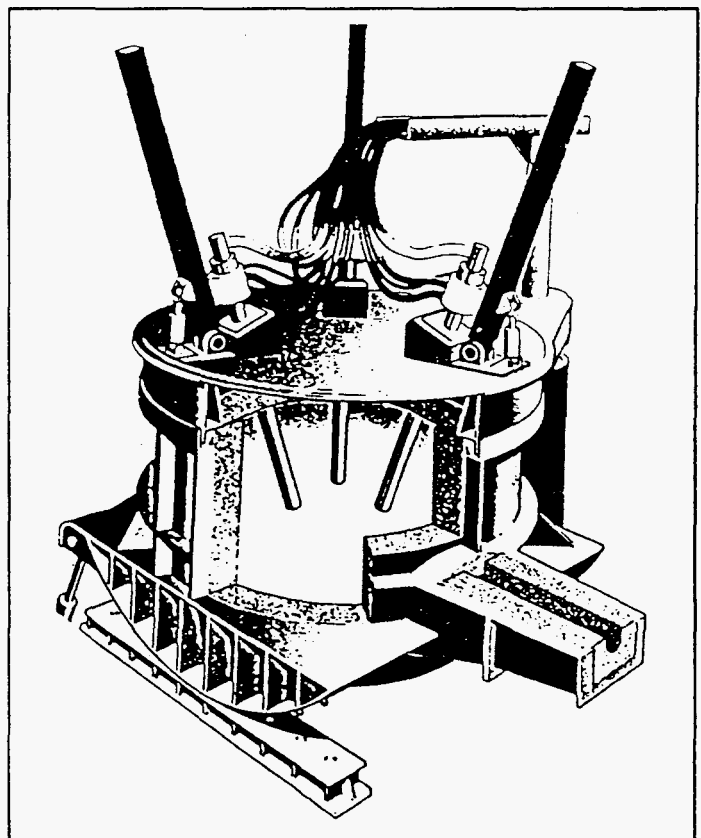


Figure II-22 : Schéma du four à arc triphasé utilisé par KRUPP-MAK

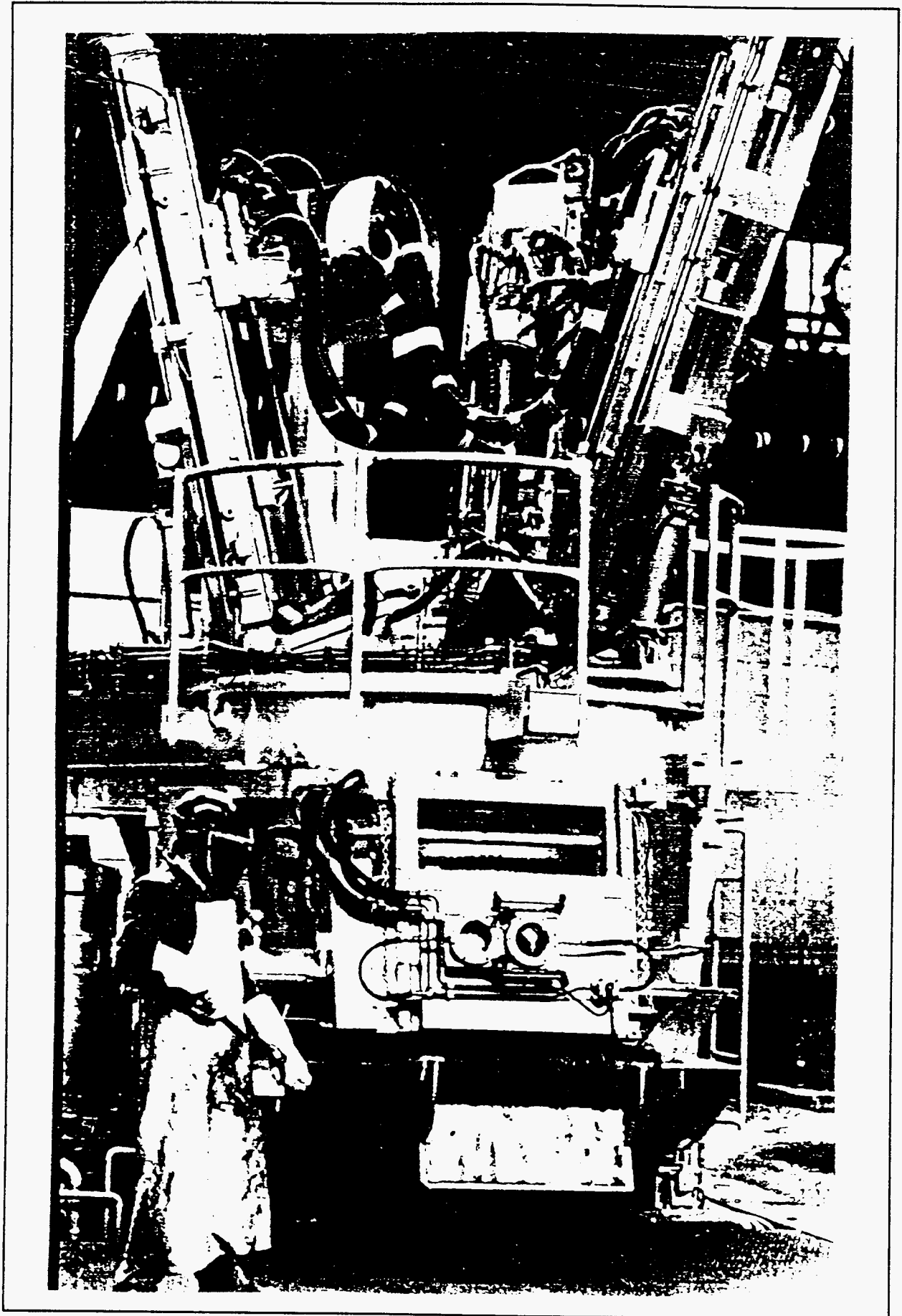


Figure II-23 : Photographie du pilote KRUPP-MAK

Le volume de gaz produit n'est que de 200 à 400 Nm³/t de REFIOM traitée.

La consommation électrique est de l'ordre de 1 MWh par tonne traitée.

KRUPP a développé un système original de récupération des composés volatils, représenté sur la figure II-24.

De très fines particules de charbon sont introduites pneumatiquement dans les fumées chaudes, et servent de noyau de condensation pour les sels gazeux et surtout les vapeurs métalliques.

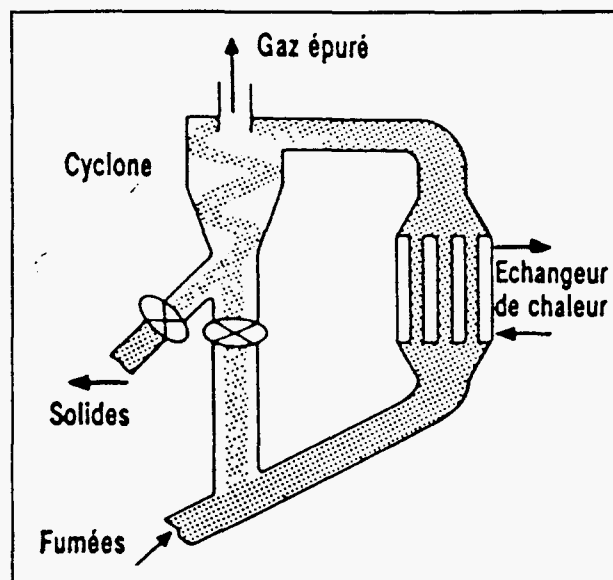


Figure II-24 : Schéma de principe du procédé de récupération des composés volatils

Après cette étape de condensation, le gaz et le produit solide sont dirigés vers un échangeur de chaleur où ils sont refroidis. Le gaz et le produit solide sont ensuite séparés dans un réacteur cyclone. A la sortie du cyclone, une partie des particules solides est recyclée dans les fumées chaudes. Les gaz, issus du cyclone contenant les particules très fines, sont refroidis afin d'opérer un ultime dépoussiérage dans un filtre à charbon actif.

Les particules fines sont aussi utilisées comme noyau de condensation dans les fumées. Un tel recyclage permet d'accroître progressivement leur taille jusqu'à ce qu'elles soient séparées dans le cyclone.

Le bilan matière, effectué sur un pilote de 1 t/h, dès la fin de l'année 1987 à 1988, montre que, suivant la composition de la charge initiale, 65 à 68 % en masse de la charge se retrouve dans le résidu vitrifié, 15 à 25 % dans les condensables, et 5 à 10 % sous forme gazeuse.

Les tests de lixiviation effectués sur le résidu vitrifié ont montré que celui-ci était inerte. De plus, la teneur résiduelle en dioxines et furanes est inférieure aux limites de détection (0,01 mg/kg) dans le vitrifiat. Ce résidu est valorisable en technique routière, ou dans les matériaux de construction.

Les poussières secondaires produites, enrichies en métaux, peuvent être traitées par des procédés adéquats pour la récupération de ces métaux.

Dans le cas d'une unité d'une capacité de 9000 tonnes par an fonctionnant 7000 heures par an (1,3 t/h), le coût opératoire est évalué à 500 DM/t (1 750 F/t) y compris l'amortissement de l'investissement ; le coût d'investissement étant évalué à 20 MDM.

L'unité industrielle de 1,3 t/h, en construction dans le Schleswig-Holstein, à Stepelfeld dans la banlieue de Hambourg (Allemagne), a été rachetée par la société WASTE MANAGEMENT.

Il est prévu de détruire périodiquement les filtres ultimes "en charbon actif" qui s'enrichissent en métaux lourds en les introduisant, mélangés au REFION, dans le four de vitrification. Ce matériau réducteur a cependant l'inconvénient de réduire certains oxydes de métaux lourds et d'augmenter leur taux d'évaporation ; mais ces vapeurs sont captées dans les filtres ... et on augmenterait la quantité de vapeurs métalliques "tournant" dans le système.

III - LES PROCÉDES DE VITRIFICATION DE MACHEFERS ET DE REFIOM

En fait, la distinction avec les précédents est délicate car, en modifiant quelque peu le dispositif d'injection, ils sont tout à fait à même de traiter des mâchefers.

III - 1 - Le procédé EDF/DDSC/Porcheville

Il s'agit d'une unité de démonstration pilotée par le SGI de la DDSC ; elle devait cesser son activité en Juin 1993. Ce pilote, conçu autour d'une poche de sidérurgie chauffée par une torche à plasma AEROSPATIALE, se devait d'être extrêmement "polyvalent", il n'a donc pas été optimisé pour un procédé déterminé.

Le schéma simplifié du procédé est présenté sur la figure III-1. La figure III-2 permet de voir à gauche la torche à plasma, au centre le four poche avec le dispositif d'introduction des fûts et à droite le dispositif de traitement des fumées /GUENARD J., 1993/. Le schéma de la figure III-3 précise les composants et les paramètres.

Pour vitrifier les REFIOM, un dispositif original breveté par AEROSPATIALE permet d'introduire les cendres dans l'écoulement plasma : par transport pneumatique, les cendres sont injectées dans une structure profilée, refroidie par circulation d'eau, placée immédiatement à la sortie de la torche (figure III-4).

Des paramètres de marche typiques sont : puissance torche : 600 kW ; débit d'air plasma : 240 Nm³/h ; rendement torche : 75 % ; pertes thermiques dans le dispositif d'injection des cendres : 25 % ; débit de cendres 100 kg/h.

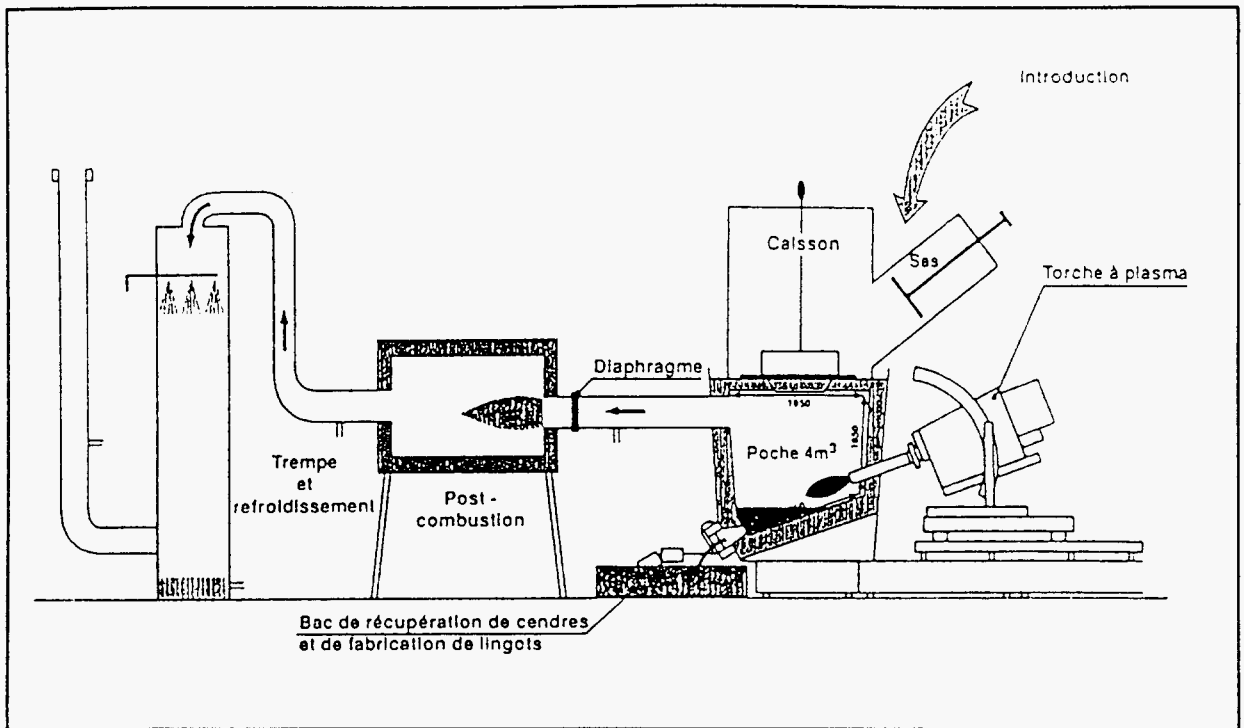


Figure III-1: Schéma de principe du procédé EDF/Porcheville

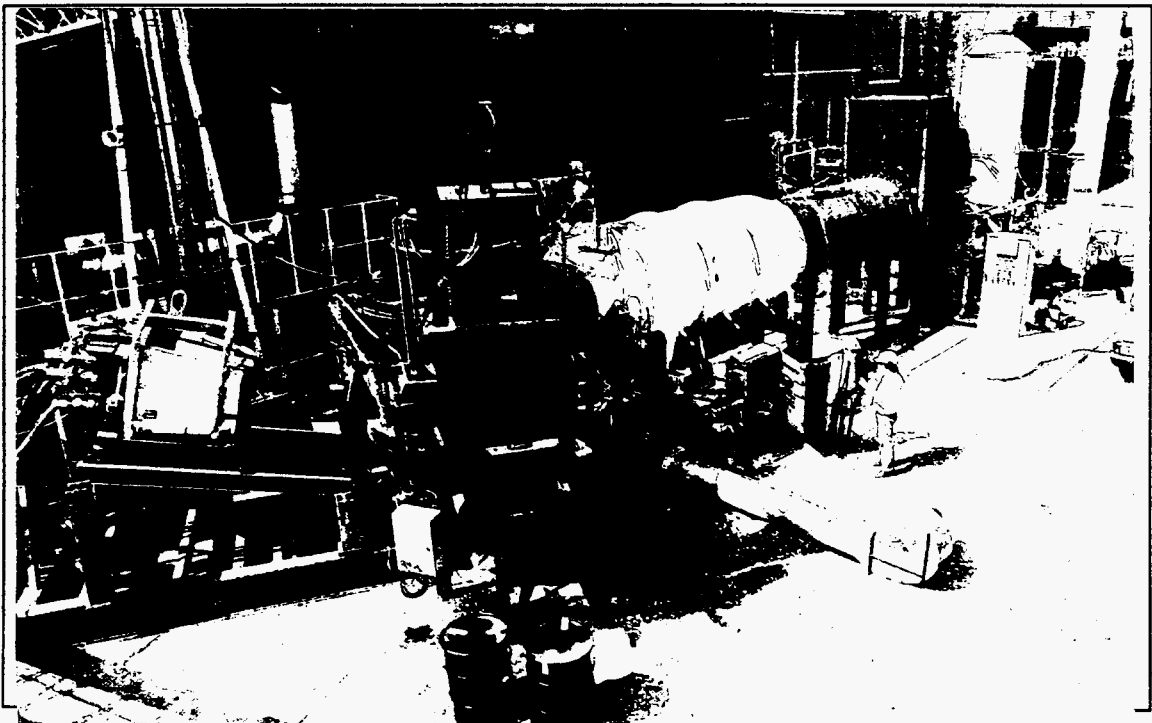


Figure III-2 : Plateforme de démonstration d'EDF/Porcheville

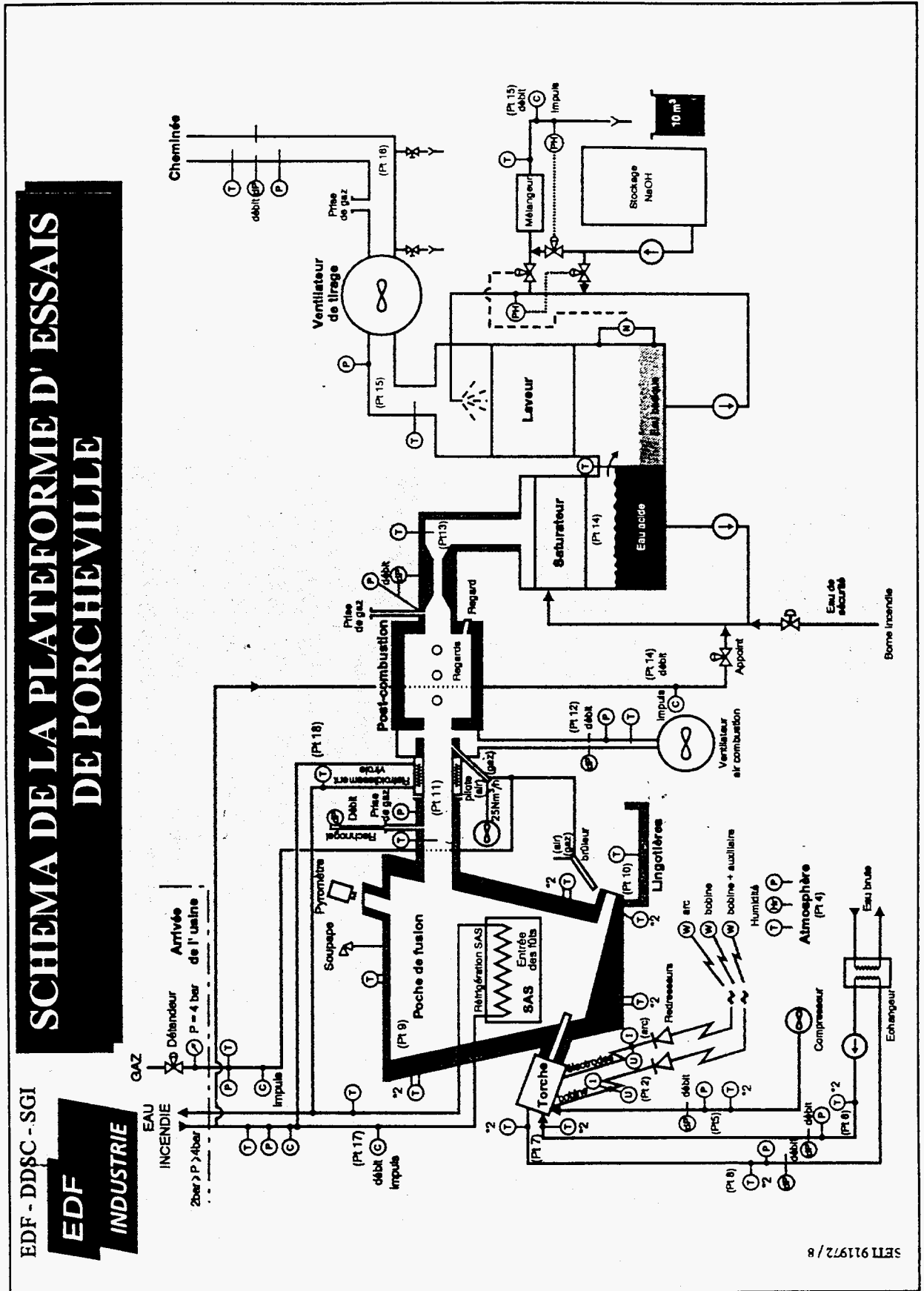


Figure III-3 : Détail des prises de mesure sur la plateforme de démonstration d'EDF/Porcheville /PAOLOZZI M., 1992/

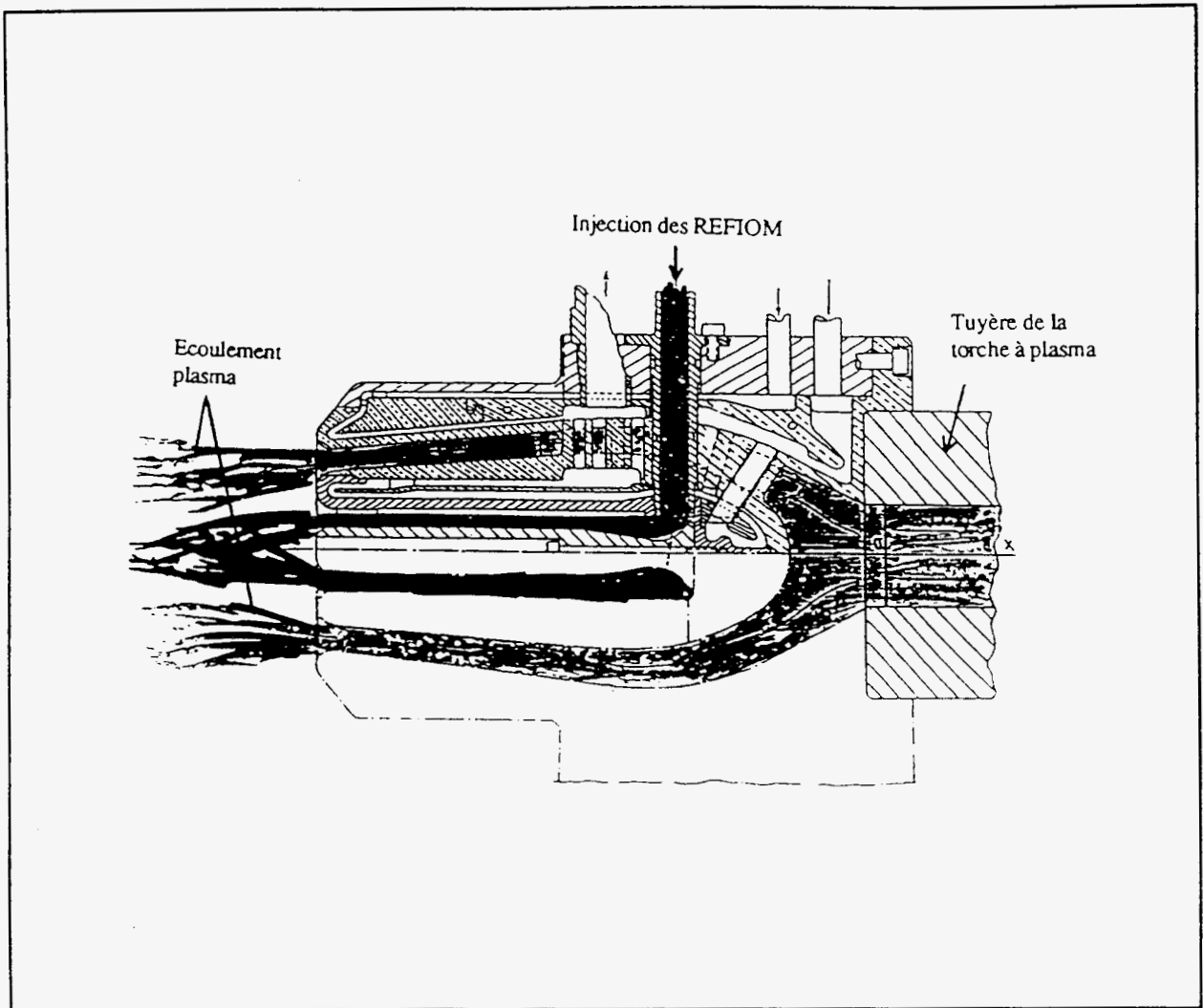


Figure III-4 : Dispositif d'introduction des REFIOm dans l'écoulement plasma du procédé EDF/Porcheville

La consommation énergétique que l'on pourrait en déduire ne doit pas être retenue : l'objectif de cette opération n'était nullement d'optimiser un procédé mais de prouver la faisabilité et surtout les caractéristiques des matériaux vitrifiés par plasma : REFIOm, déchets d'amiante, etc... /SULLE C., 1992/.

Il faut toutefois noter que c'est un des très rares procédés qui utilisent une torche à plasma soufflé pour fondre des solides divisés : le transfert de chaleur est peu efficace et la consommation de gaz ($\approx 2400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ d'air par tonne de REFIOm) considérable.

En fait, cette même plateforme devait aussi pouvoir tester l'incinération sous plasma de déchets nucléaires technologiques simulés, de déchets hospitaliers, etc... Même si les procédés plasmas sont étonnamment flexibles, il ne faut peut-être pas trop leur demander.

III - 2 - Le procédé ASME/US Bureau of Mines

L'"American Society of Mechanical Engineers" (ASME) plus précisément, le "Research Committee on Industrial and Municipal Waste", a initié dès 1986 une phase de réflexion puis de démonstration sur la vitrification des résidus d'incinération dans le four à arc de démonstration du "Bureau of Mines" situé au Centre de Recherche d'Albany (Oregon), près de Portland au nord de la côte ouest) (BUMALRC).

Il s'agit d'une opération à frais partagés qui associe une quarantaine de partenaires, publics pour la moitié (ASME, EPRI, DOE, EPA, etc...), où l'on trouve de grandes sociétés du domaine (telles que ABB, DAVY, ELKEM, FOSTER WHEELER...) mais aussi l'AIR LIQUIDE.

Le four existant a été modifié pour accepter un débit de 0,5 à 1 t/h, pour être étanche, alimenté en continu, coulé en continu et testé pendant au moins 100 h sur 5 résidus déterminés (REFIOM, mâchefers et boues de curage). On devrait pouvoir maintenir une épaisseur de 15 à 30 cm de charge non fondue au-dessus du bain. On opèrerait ainsi comme en mode "cold crown" des fours verriers pour contenir les éléments volatils. Les arcs seraient ainsi immergés dans la masse de résidus à fondre pour améliorer l'efficacité thermique du procédé en utilisant au mieux l'énergie rayonnée par les colonnes d'arc.

Les schémas du four et de l'ensemble de l'installation sont présentés sur les figures III-5 et III-6 alors que la figure III-7 indique les paramètres mesurés.

Les mâchefers, REFIOM... préalablement déferrillés par champ magnétique, séchés pour contenir moins de 5 % d'humidité, approvisionnés en big-bags de 500 kg, sont introduits dans le four aux travers de quatre cannes de 15 cm de diamètre.

Le four à arc alimenté en triphasé, est équipé de 3 électrodes de graphite de 10 cm de diamètre. La puissance disponible est de 800 kW. La voûte est refroidie par circulation d'eau ; les parois latérales le sont par ruissellement d'eau le long des parois. Un soin particulier a été apporté à l'étanchéité du passage des électrodes. L'atmosphère du four est inertée à l'azote afin que la teneur en oxygène soit inférieure à 5 %. Le four est muni de deux trous de coulée : le trou de coulée supérieur (à droite sur la figure III-5), permet de couler le laitier (le verre) en continu ; le trou de coulée inférieur est là pour couler éventuellement (et périodiquement), les métaux liquides provenant éventuellement des mâchefers et qui auraient "décanté".

Une ventilation permet de capter les fumées qui pourraient s'échapper du four par le trou de coulée par exemple.

En sortie du four, les fumées sont acheminées à travers un échangeur de chaleur, qui ramène leur température de 800° à 170 °C, vers un filtre à manche (membrane de téflon GORETEX) décolmaté à l'azote. Un dispositif permet éventuellement de neutraliser les acides résiduels par pulvérisation d'eau de chaux. Un extracteur achemine les fumées vers la cheminée muni d'un brûleur pour effectuer la post-combustion des éventuels COV (carbone organique total).

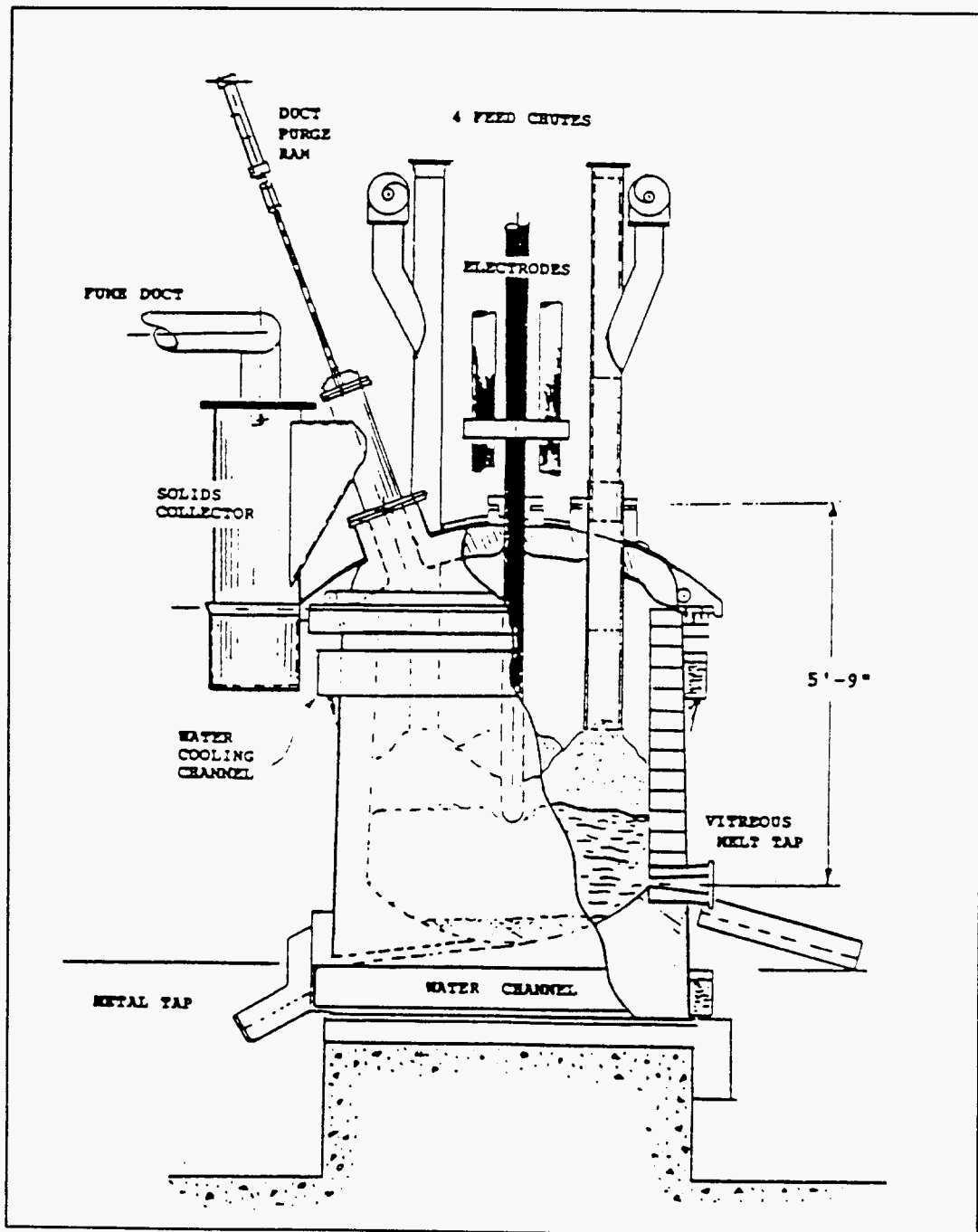


Figure III-5 : Four d'inertage du US Bureau of Mines d'Albany, OR /HOLLANDER H.I., 1993/

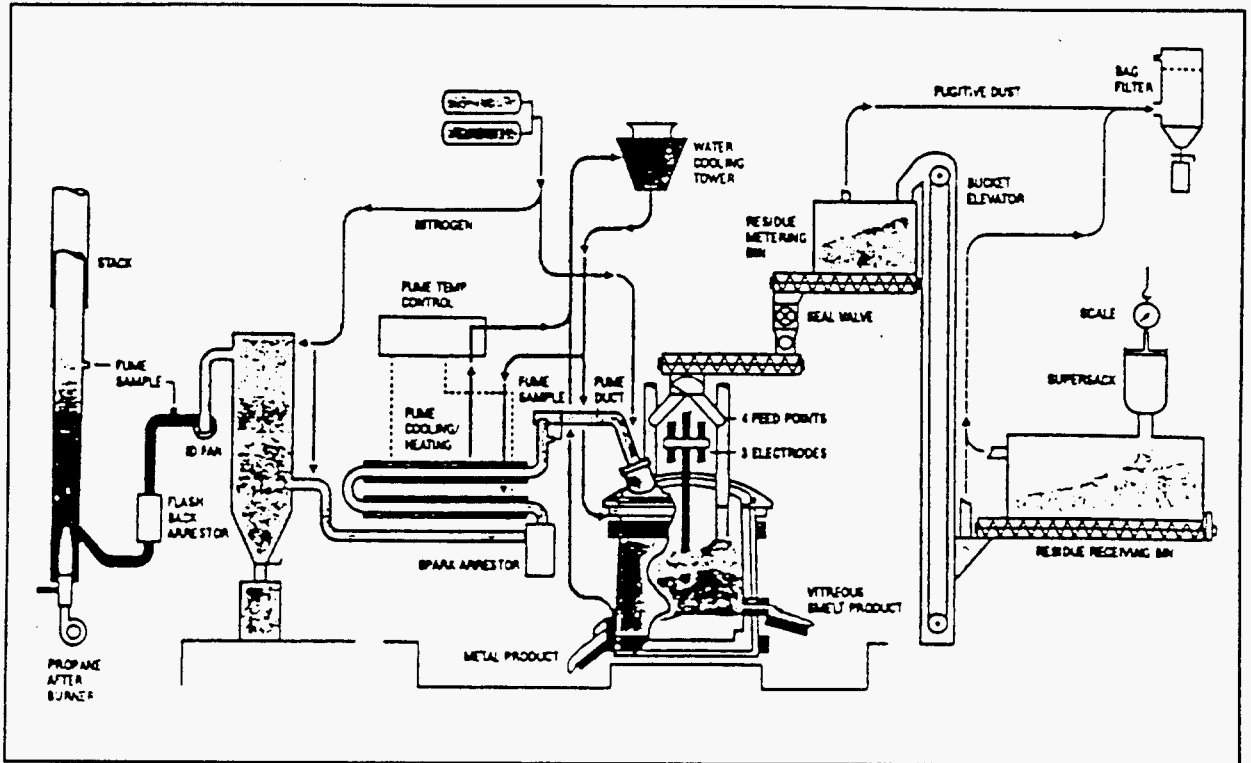


Figure III-6 : Schéma du procédé d'inertage du US Bureau of Mines d'Albany, OR /HOLLANDER H.I., 1993/

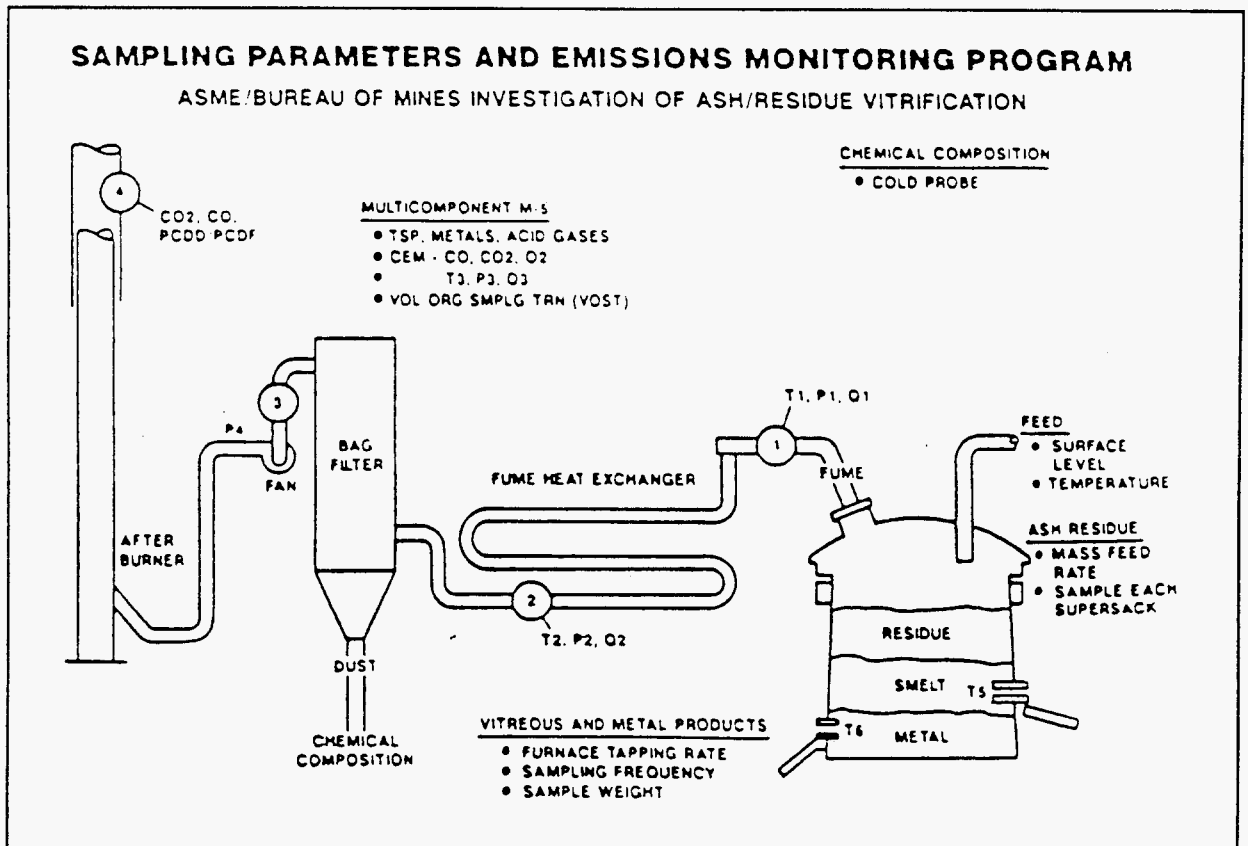


Figure III-7 : Prises de mesure sur le procédé du US Bureau of Mines d'Albany, OR /HOLLANDER H.I., 1993/

Les fumées prélevées en divers points stratégiques par des sondes refroidies par circulation d'eau sont analysées en temps réel (figure III-7). Les paramètres essentiels sont enregistrés en permanence.

Cette installation, que nous avons visitée, paraît robuste, voire rustique, bien adaptée à l'objectif ; elle est installée dans un environnement approprié à ce genre d'opération.

III - 3 - Le procédé ELKEM

Cette société norvégienne, dont le siège est à Oslo, est un des grands mondiaux du ferrosilicium, ce qui lui confère une grande expérience dans le domaine des fours à arc immergé de puissance de l'ordre de 20 MW et plus... ELKEM a donc étudié un prototype plus petit (5 t/h quand même !) destiné à l'inertage de divers résidus dont ceux de l'incinération figure III-8).

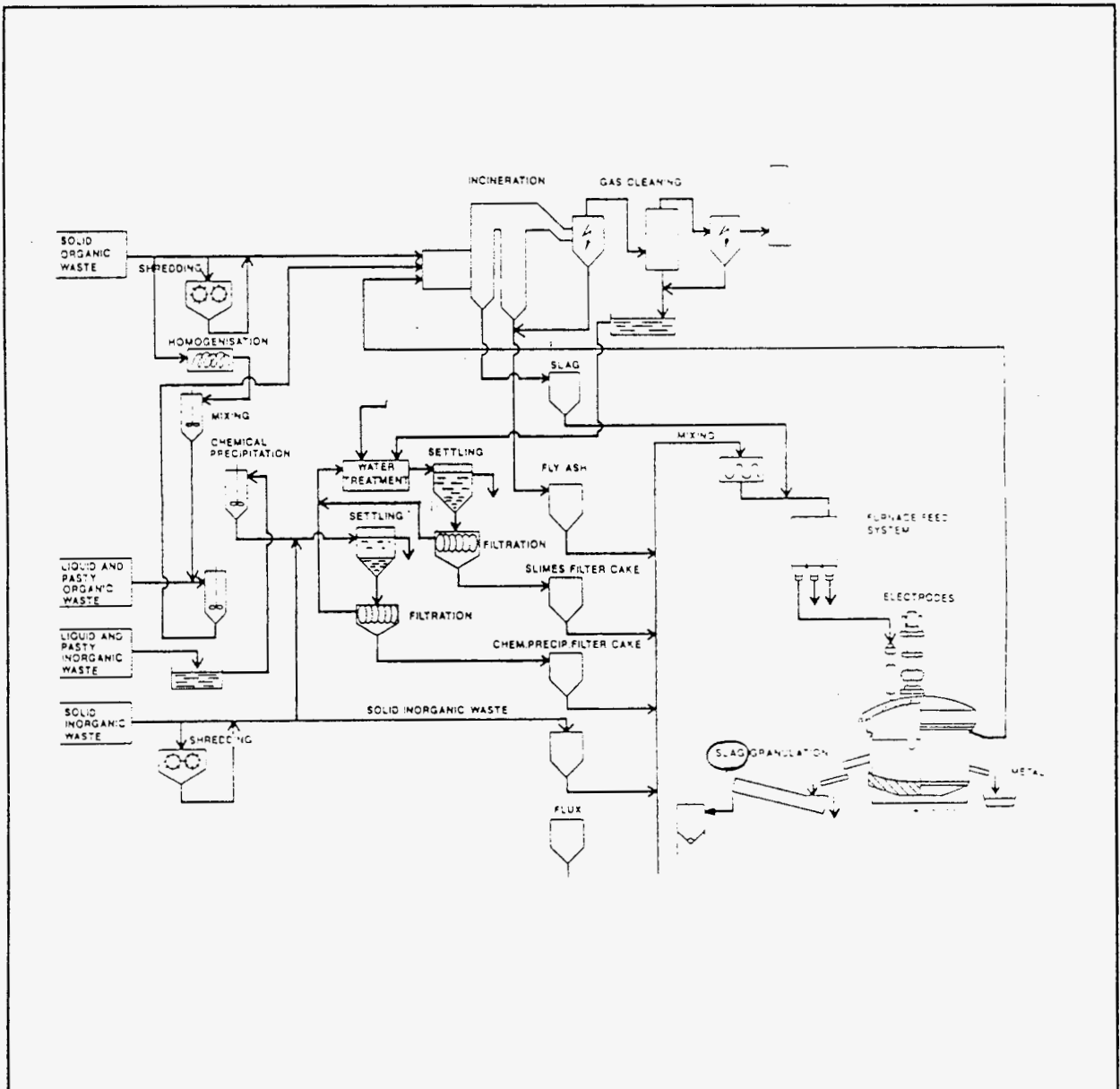


Figure III-8 : Schéma du principe du procédé ELKEM

On retrouve alors un procédé tout à fait similaire à celui du US Bureau of Mines d'Albany : avec les mêmes caractéristiques : four à arc immergé fonctionnant donc en auto-creuset ; le réfractaire souffre moins, il n'y a pas de point chaud et le rendement énergétique est très bon. Par contre, on sait que les fours de ferrosilicium à arcs immergés que nous avons visité, malgré leur aspect rustique et leur schéma très simple, exigent en fait un fonctionnement très pointu ; avec une charge rigoureusement constante, ils sont déjà difficiles à conduire : avec des déchets dont la composition et la morphologie sont assez aléatoires, ils risquent de manquer de souplesse.

Une première installation industrielle de 40 000 t/an serait en cours d'essai depuis peu sur le site de Laclede Steel à Alton (Illinois), sur différents types de poussières.

III - 4 - Le procédé TEPCO / KAWASAKI STEEL Co

Les Japonais produisent chaque année 50 Mt d'ordures ménagères dont 70 % seraient incinérés, générant 5 millions de tonnes de résidus (soit 7 % de la masse incinérée). C'est une proportion élevée pour les REFIOM et faible pour les mâchefers : en fait, dans certaines usines, REFIOM et mâchefers ne sont pas séparés. Or, le Japon est une montagne volcanique où la surface habitable est limitée et déjà surpeuplée. Il est donc plus que nécessaire de réduire le volume et de solidifier ces résidus. Plusieurs programmes de R & D sont en cours dont certains ont donné lieu à des réalisations industrielles. Dans la plupart de ces opérations, on retrouve une compagnie d'électricité.

TEPCO (Tokyo Electrical Power Company) est KAWASAKI STEEL se sont alliées au CRIEPI (Central Research Institute of Electric Power Industry) il y a environ 5 ans pour développer un procédé plasma d'inertage de résidus d'incinération. Le tableau III-1 précise les compositions de 3 charges utilisées, assez différentes les unes des autres /SHIBUGA M., 1992/.

		灰 A	灰 B	灰 C
成 分	含水率 (%)	3.0	2 3.5	1 5.9
	C (%)	1.9 8	4.1 1	2.5 4
	H (%)	0.0 8	0.3 5	0.1 7
	N (%)	0.0 4	0.1 5	0.0 8
	S (%)	0.1 7 3	0.5 6 0	0.3 0 4
	CaO (%)	1.9 3	1 6.6 3	7.5 8
	SiO ₂ (%)	4 6.3 5	2 2.7 5	3 1.5 7
	Al ₂ O ₃ (%)	5.5 4	1 3.4 7	7.9 8
	Fe ₂ O ₃ (%)	6.3 6	1 3.6 0	8.3 2
	MgO (%)	0.3 4	1.9 9	0.9 6
	Pb (%)	0.1 8 9	0.1 2 9	0.1 3 3
	Zn (%)	0.3 8 8	0.5 4 1	0.3 9 7
	Cd (%)	0.0 0 1 3	0.0 0 2 5	0.0 0 1 6
	Cr (%)	0.0 6 3	0.0 6 1	0.0 5 4
	性 状	Hg (μg/g)	0.1 1	1.3 3
As (μg/g)		3.3	5.1	3.5
塩基度 (CaO/SiO ₂)		0.0 4	0.7 3	0.2 4
軟化点 (°C)		1 0 2 0	1 1 0 5	1 0 6 0
融点 (°C)		1 1 1 5	1 1 9 5	1 1 5 5
熔融電力原単位 (*kW/t)		7 1 6	6 4 8	6 4 9

Tableau III-1 : Composition des cendres inertées par le procédé TEPCO/KAWASAKI TEEL / SHIBUYA M., 1992/

Le schéma de principe est présenté sur la figure III-9 et l'on peut deviner sur la figure III-10 le four de 300 kW.

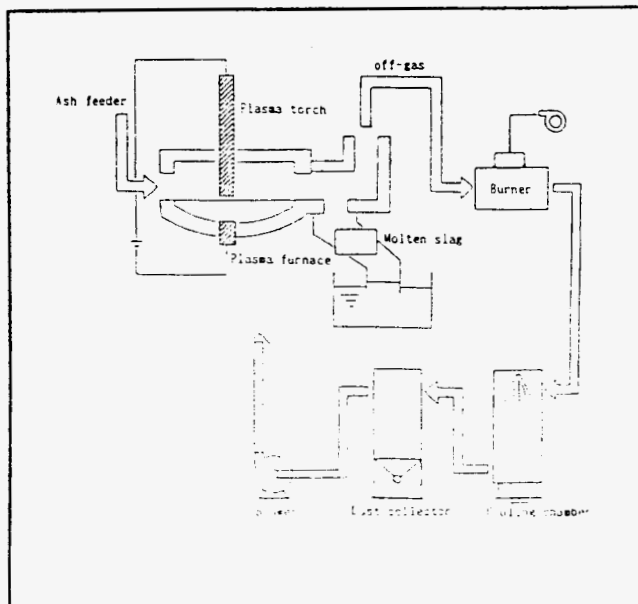


Figure III-9 : Schéma de principe du procédé
TEPCO/KAWASAKI STEEL Co
/ADACHI K., 1993/

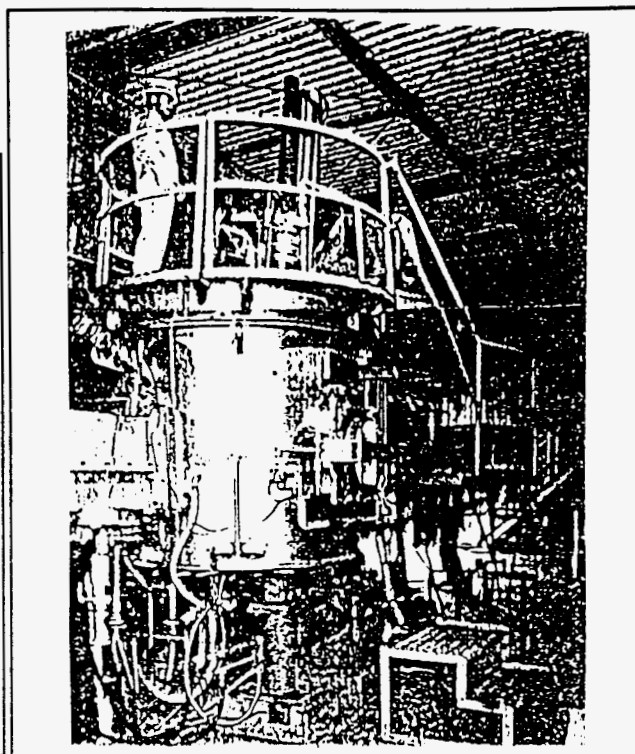


Figure III-10 : Le four TEPCO /KAWASAKI STEEL
Co /SHIBUYA M., 1992/

Ce four fonctionne en mode arc transféré, soit avec une torche PEC de 300 kW similaire à celle utilisée par EDF/DER/ADE/Les Renardières (cf II-4-2-1), soit avec une cathode chaude en tungstène thorié qui permet de réduire le débit de gaz plasma à 2 Nm³/h et donc de simplifier l'installation de traitement des fumées.

Dans le but de minimiser la teneur en NO_x de ces fumées, l'azote, et non l'air, est utilisé comme gaz plasma. Par ailleurs, en mélangeant du coke avec les cendres traitées, on aurait ramené la teneur en NO_x de 10000 ppm à moins de 200 ppm.

Afin de réduire la consommation énergétique et de prolonger la vie du réfractaire, on abaisse la température de fusion des cendres en y ajoutant de la chaux à raison de 20 % de la masse enfournée . A 200 kg/h et plus, la consommation énergétique serait de 1 kWh/kg de cendres /INABA T., 1993/.

Le taux de réduction de volume global serait de 1/3.

Une installation industrielle de 1 MW serait en cours d'étude.

III - 5 - Le procédé EBARA INFILCO

La Société EBARA INFILCO associée à l'Université TOHOKU ont développé le procédé schématisé sur la figure III-11 qui utilise une torche PEC d'une puissance nominale de 240 kW.

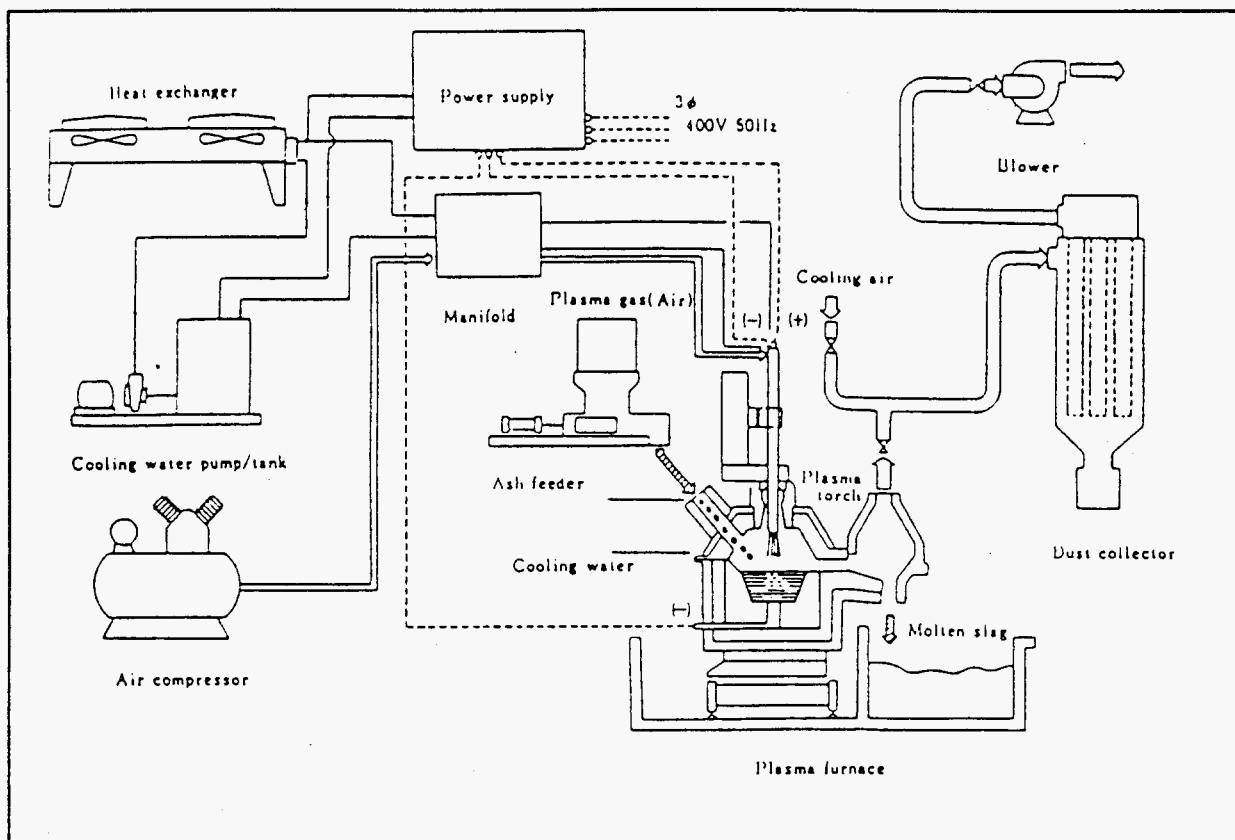


Figure III-11 : Schéma de principe du procédé EBARA INFILCO / YASUI S., 1993/

A un débit de charge de 180 kg/h avec une puissance plasma de 160 kW (530 V, 300 A), la consommation énergétique serait de 0,9 kWh/kg de cendres. Il semble que l'on récupère d'une part un alliage métallique en fond de creuset d'autre part le laitier ; les résultats des tests de lixiviation sur le laitier indique que les débits de relâchement sont de 1 à 2 ordres de grandeurs plus faibles que ceux imposés par la réglementation. Ce laitier granulé aurait été officiellement accepté pour être utilisé dans des bétons et en génie civil routier. On espère réduire sur une installation industrielle la consommation énergétique à 0,7 kWh/kg. Par ailleurs, l'énergie électrique nécessaire au four d'inertage serait fournie par le surplus d'énergie produit par l'usine d'incinération. Une municipalité (?) aurait déjà commandé une unité de 1 MW qui devrait entrer en service en Mars 1994 /ADACHI K., 1993/.

III - 6 - Le procédé MITSUBISHI HEAVY INDUSTRY

Ce procédé schématisé sur la figure III-12 comprend un four à plasma muni soit d'une cathode tungstène, soit d'une cathode graphite ; une anode en fer dont la base est refroidie à l'air amène le courant au bain. On note une anode auxiliaire probablement en graphite qui peut être introduite dans le four pour amorcer (ou réamorcer l'arc) lorsque le bain n'est pas suffisamment conducteur. Un pilote de puissance normale 380 kW (200 V, 1900 A) a démarré à Yokohama en Décembre 1991 : il permet de traiter 250 kg/h de résidus avec une

consommation énergétique de 0,82 kWh/kg. Les promoteurs de ce procédé estiment que cette consommation pouvait être réduite à 0,65 Wh/kg pour une usine de 40 t/jour (1,7 t/h). Les tests de lixiviation sur le laitier obtenu sont tout à fait satisfaisants.

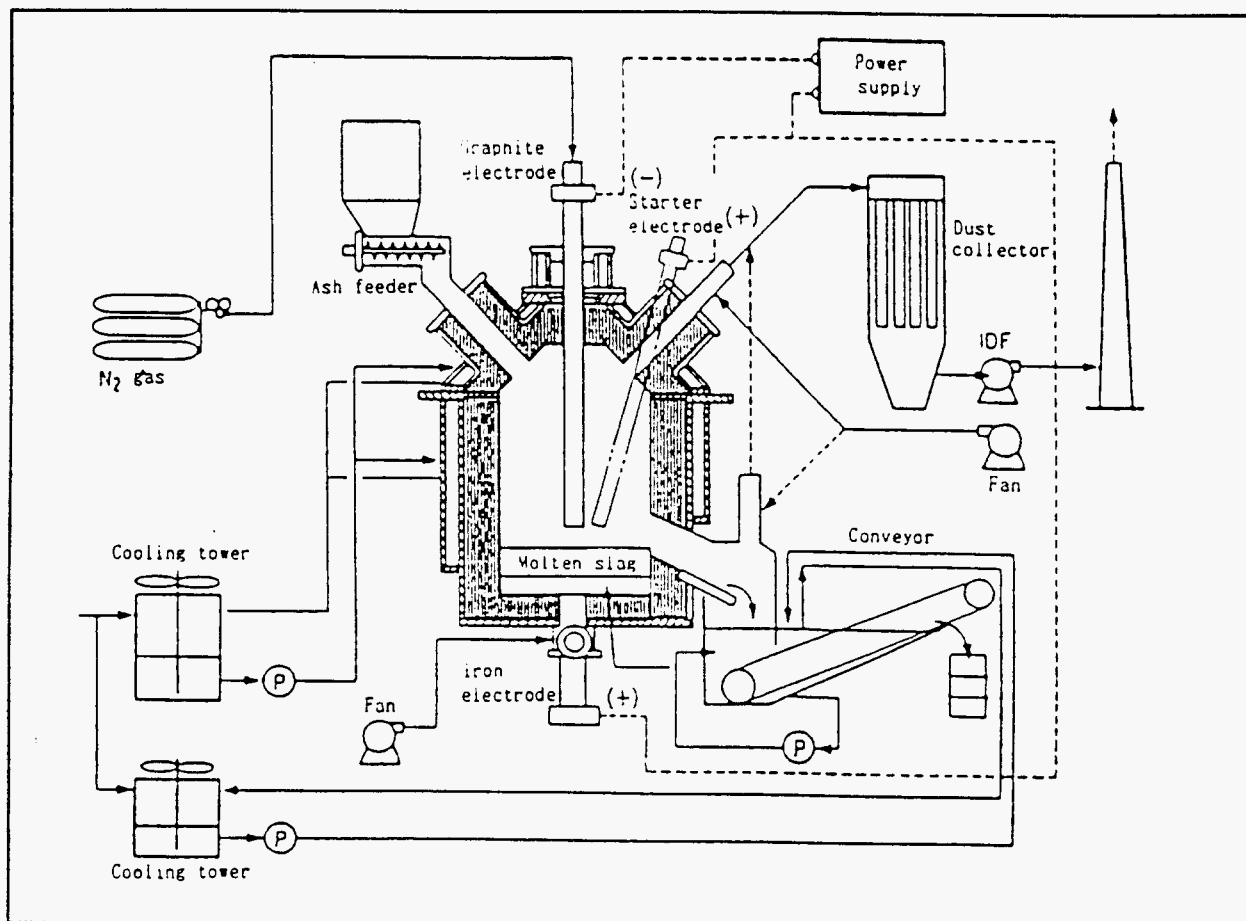


Figure III-12 : Schéma de principe du procédé MITSUBISHI HEAVY INDUSTRY /YASUI S., 1993/

III - 7 - Le procédé KOBELCO & KANSAI ELECTRIC POWER Co

La Société KOBE STEEL, associée à KANSAI ELECTRIC POWER ont construit un pilote, schématisé sur la figure III-13, qui a été mis en service en Janvier 1993. Il utilise une torche à plasma (à arc soufflé) de 300 kW (500 V, 600 A) fournie par la société Japonaise FLUIDYNE Co. Il est prévu d'essayer dans ce four l'incinération de déchets de plastic.

III - 8 - Le procédé DAIDO STEEL Co

Ce procédé a été développé pour inerte l'ensemble des résidus des incinérateurs d'OM, c'est-à-dire pour l'essentiel des mâchefers.

Le four schématisé sur la figure III-14 est du type four à arc submergé /FURUKAWA T., 1988/. Le four étanche, sensiblement rectangulaire, a pour dimension 4,8x2,2 mxm : sa hauteur est de 2 m. Il est dimensionné pour une capacité de 1 t/h de résidu. Il est équipé de 6 électrodes en graphite de diamètre $\varnothing = 10$ cm. Le courant par électrode est de 1500 A. Le four est alimenté en alternatif. La réduction de volume varie de 1,1 à 2,5.

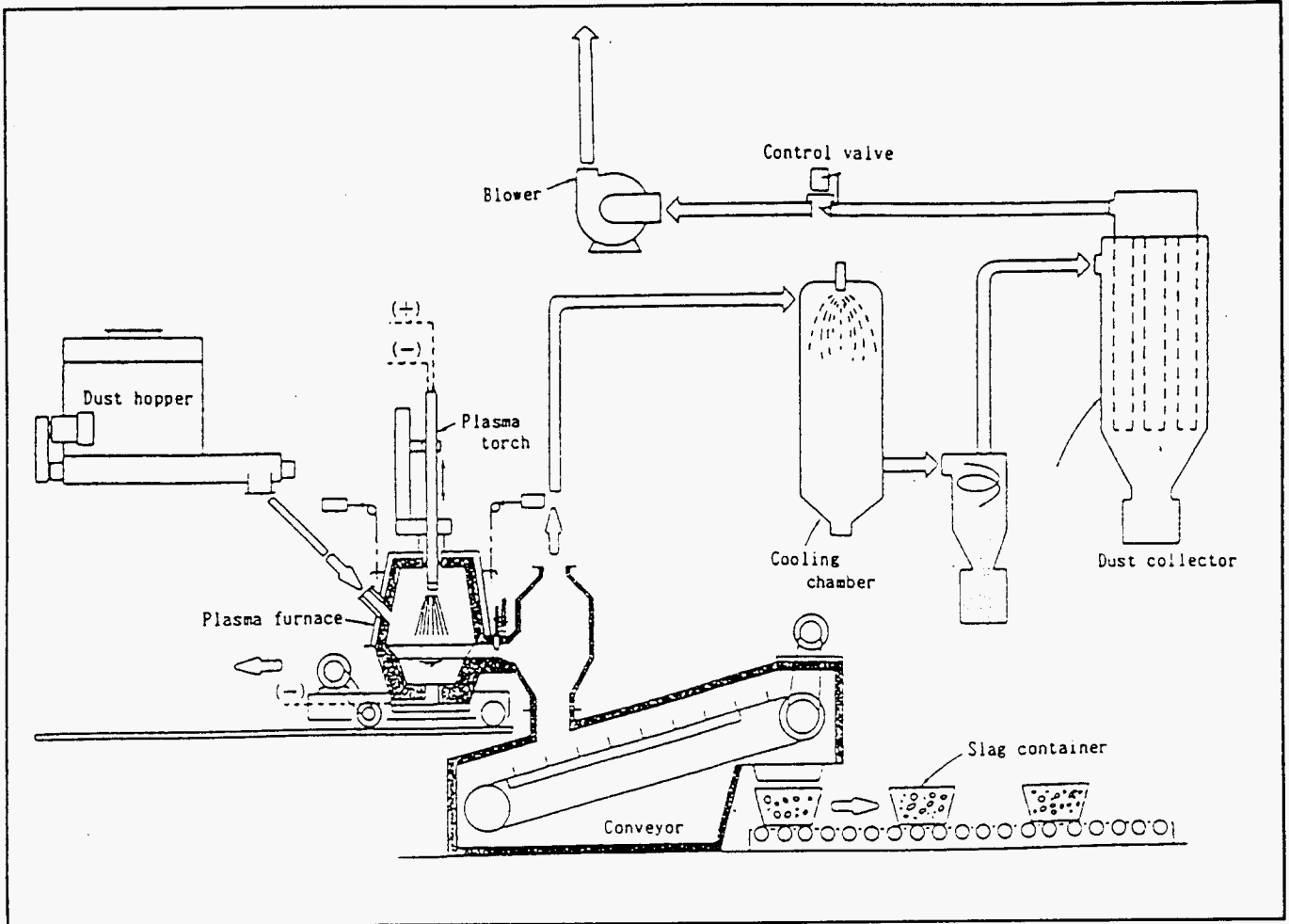


Figure III-13 : Schéma de principe du procédé KOBELCO/KANSAI ELECTRIC
POWER Co / YASUI S., 1993/

La perte de masse sur résidu sec peut varier de 10 à 40 %. La consommation énergétique pour la fusion varie de 673 à 735 kWh/t selon la composition du résidu. Par rapport à la consommation théorique, le rendement thermique serait meilleur que 95 %. Il fonctionne depuis plus de 5 ans.

Le $\cos \phi$ dépend de la proportion de métaux dans le résidu : de 0,95 à 0,88.

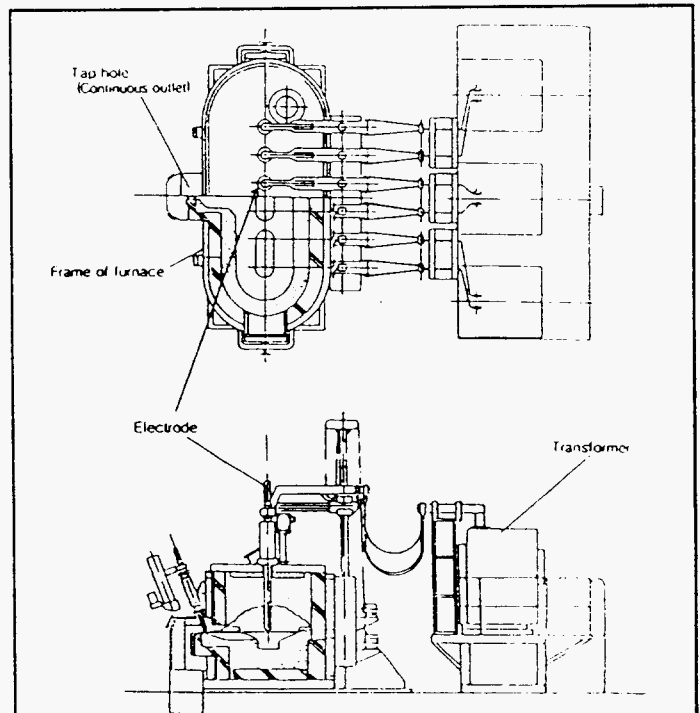


Figure III-14 : Schéma de principe du procédé DAIDO
STEEL Co / FURUKAWA T., 1988/

CHAPITRE 6

Recyclage des poussières issues des fours à arc électrique

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX	II
LISTE DES FIGURES	III
INTRODUCTION	
La production des poussières au four à arc	1
Caractéristiques des poussières de la sidérurgie : composition, taille, morphologie...	4
La toxicité des poussières	10
La réglementation	10
Le gisement	12
I : LES PROCEDES THERMIQUES HORS PROCEDES PLASMAS	
I - 1 - Le procédé HORSEHEAD WAEZ KILN	16
I - 2 - Le procédé FLAME REACTOR	17
I - 3 - Le procédé ZIA TECHNOLOGY	19
II : SCANDUST : CUBILOT A PLASMA	20
III : LE PROCEDE TETRONICS/IMS : Four à plasma à arc transféré	26
BIBLIOGRAPHIE	34
ADRESSES	36

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1 : Composition des poussières d'aciers au carbone /KONG N., 1993/
- Tableau 2 : Composition des poussières d'aciers inox et alliés /KONG N., 1993/
- Tableau 3 : Composition des poussières en fonction du point de captation
/Mc DONNEL C.E., 1989/
- Tableau 4 : Evolution de la composition des poussières d'aciers au carbone aux USA
/GOODWILL J., 1993/
- Tableau 5 : Teneurs en métaux dans le sang des personnels des aciéries
/TRIGGER D.R., 1989/
- Tableau 6 : Compositions des poussières respirées dans les ateliers des aciéries
/Mc DONNEL C.E., 1989/
- Tableau 7 : Critères d'acceptabilité des déchets dans les futures décharges françaises
/KONG N., 1993/
- Tableau 8 : Evolution du devenir des poussières aux USA /GOODWILL J., 1993/
-
- Tableau II-1 : Composition (% masse) des poussières traitées par SCANDUST
/JOHANSSON B., 1990/
- Tableau II-2 : Composition d'une fonte typique obtenue à SCANDUST
/JOHANSSON B., 1990/
- Tableau II-3 : Composition d'un laitier typique obtenu à SCANDUST
/JOHANSSON B., 1990/
- Tableau II-4 : Résultats des tests de lixiviation d'un laitier de SCANDUST
/JOHANSSON B., 1990/
- Tableau II-5 : Emissions d'air et teneurs en poussières de SCANDUST
/JOHANSSON B., 1990/
- Tableau II-6 : Analyse typique des eaux rejetées par l'usine SCANDUST
/JOHANSSON B., 1990/
- Tableau II-7 : Bilan matière et consommations énergétiques du procédé SCANDUST
/JOHANSSON B., 1990/
-
- Tableau III-1 : Composition des poussières de l'aciérie BSC de Sheffield et de la fonte
récupérée /MONTGOMERY R.W., 1993/
- Tableau III-2 : Consommations énergétiques du procédé de TETRONICS /BSC
/MONTGOMERY R.W., 1993/

LISTE DES FIGURES

- Figure 1 : Synoptique des différentes filières de la métallurgie primaire
- Figure 2 : Circuits primaire et secondaire de captation des fumées /ANTOINE J., 1993/
- Figure 3 : Distribution granulométrique des poussières /ORFEUIL M., 1992/
- Figure 4 : Détail d'une particule sphérique de poussière : $\varnothing \sim 60 \mu\text{m}$
/Mc DONNEL C.E., 1989/
- Figure 5 : Détail d'une particule sphérique creuse de poussière : $\varnothing \sim 110 \mu\text{m}$
/Mc DONNEL C.E., 1989/
- Figure 6 : Agglomérat de particules très fines : $\varnothing \sim 2.5 \mu\text{m}$
/Mc DONNEL C.E., 1989/
- Figure 7 : Détail de l'intérieur d'une particule ($\varnothing \sim 120 \mu\text{m}$)
/Mc DONNEL C.E., 1989/
- Figure 8 : Filière BUS de traitement des poussières d'aciers au carbone en Europe
/KONG N., 1994/
-
- Figure I-1 : Schéma du procédé HORSEHEAD WAELEZ KILN /BOSLEY J.J., 1992/
- Figure I-2 : Schéma du procédé FLAME REACTOR /BOSLEY J.J., 1992/
- Figure I-3 : Schéma du procédé ZIA /BOSLEY J.J., 1992/
-
- Figure II-1 : Schéma du procédé SCANDUST /JOHANSSON B., 1990/
- Figure II-2 : Schéma du condenseur de zinc de SCANDUST /ORFEUIL M., 1992/
-
- Figure III-1 : Photographie de la coulée du four TETRONICS à Faringdon
- Figure III-2 : Four à plasma TETRONICS
- Figure III-3 : Schéma de principe du procédé TETRONICS/IMS
- Figure III-4 : Photographie du four TETRONICS/IMS /ORFEUIL M., 1992/
- Figure III-5 : Comparaison entre un plasma d'arc transféré sous argon et un arc avec électrode graphite /MONTGOMERY R.W., 1993/

INTRODUCTION

La production d'acier au four à arc électrique (EAF) à partir de ferrailles, par opposition à la filière conventionnelle - haut fourneau suivi d'AOF et BOF (four où l'acier est décarburé par injection d'oxygène éventuellement avec de l'argon) (cf figure 1), représente en pourcent de la production totale, 35 % aux USA, 30 % au Japon et en Europe mais 10 % en Belgique pour 50 % en Italie et en Espagne.

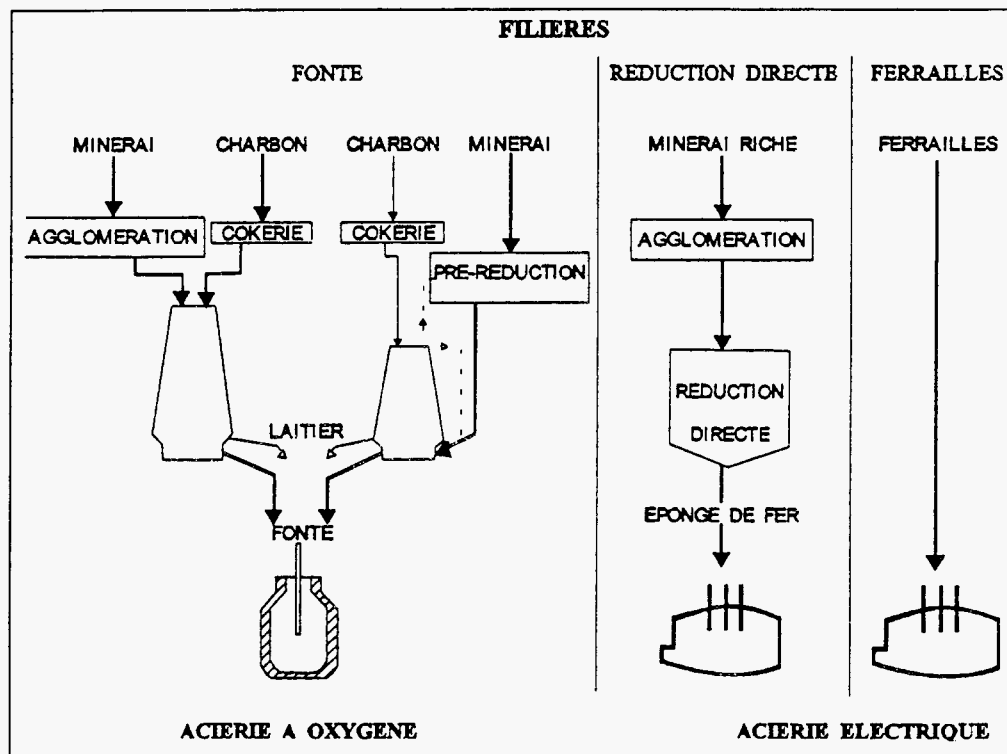
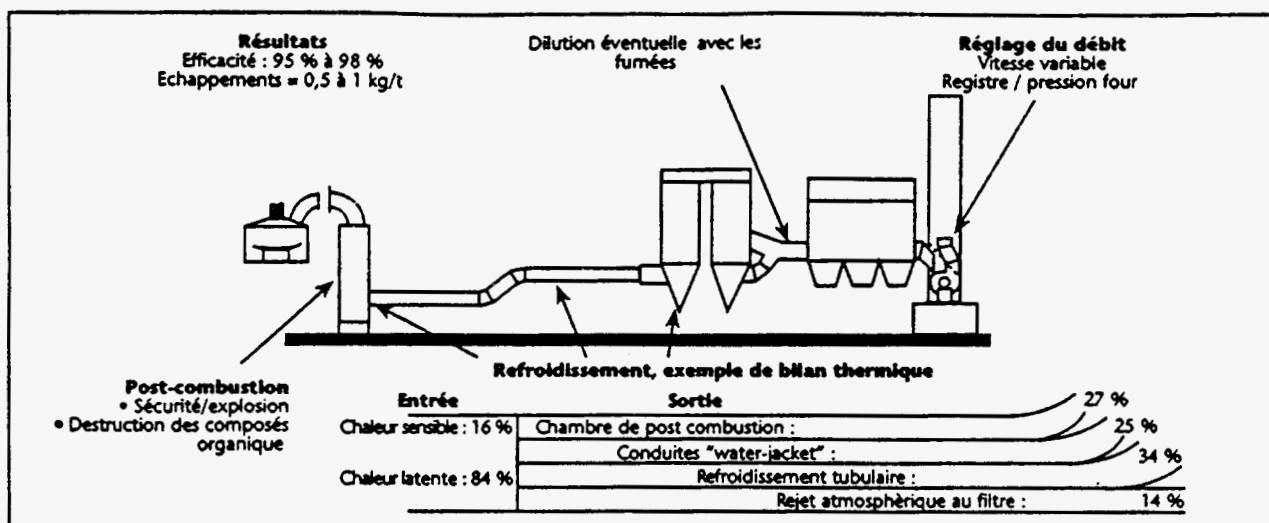


Figure 1 : Synoptique des différentes filières de la métallurgie primaire

La production des poussières au four à arc

Elle dépend de la proportion de ferrailles, du débit d'oxygène, de la puissance électrique, de la conception du four, de l'efficacité de la captation des fumées : on peut l'estimer être de 15 à 22 kg par tonne d'acier brut, soit 80 000 t/an pour la France.

En fait ce taux de production de poussières dépend directement du mode de captation des fumées dans l'aciérie. /ANTOINE J., 1993/ de l'IRSID précise la situation en distinguant les émissions primaires liées au procédé (fusion, affinage soit 15 à 22 kg/t d'acier) des émissions secondaires plus diffuses, liées aux opérations annexes (chargement de ferrailles, coulées de laitier et d'acier, soit 0,5 à 1 kg/t d'acier) ou non captées au niveau du procédé (cf figure 2).



Conception des circuits secondaires

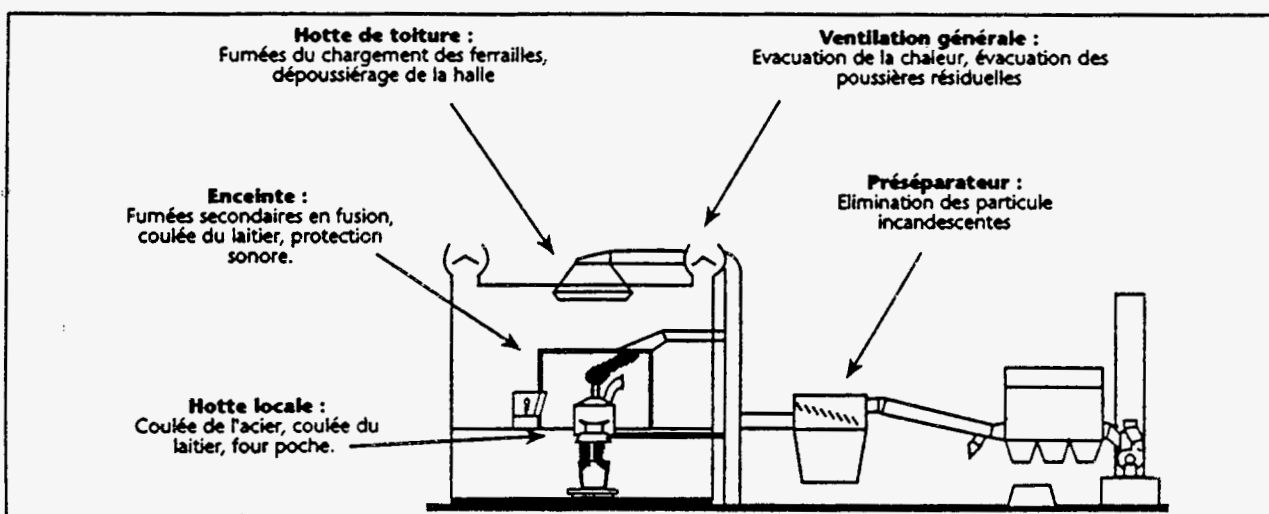


Figure 2 : Circuits primaire et secondaire de captation des fumées /ANTOINE J., 1993/

Le dimensionnement du circuit primaire est fonction du débit de gaz issu du four et de la composition de l'atmosphère dans le four. Les principaux paramètres à prendre en compte sont la puissance électrique dissipée dans le four, le débit instantané d'oxygène injecté dans le four, la qualité des ferrailles. A noter l'importance des impuretés hydrocarbonées ou oxydées (10 à 20, voire 30 kg/t de ferrailles) qui peuvent nécessiter un surdimensionnement de 15 à 40 % de l'installation de traitement des fumées primaires.

Ainsi par exemple, un four électrique de 80 t, 65 MVA, utilisant 5 000 Nm³/h d'oxygène émet en pointe 20 000 à 25 000 Nm³/h de gaz, qui exigeront, après combustion complète, un système de traitement des fumées capable de traiter 125 000 Nm³/h avec une puissance thermique de 65 MW, pour éviter tout risque de surchauffe.

Pour les unités les plus performantes, le débit d'aspiration (vitesse des ventilateurs) est asservi aux variations instantanées de l'émission gazeuse, dont l'indicateur le plus représentatif est la pression des gaz dans le four.

Le circuit secondaire concerne deux types d'émissions.

* Les émissions de fumées lors du chargement des paniers de ferrailles varient en fonction :

- de la qualité des ferrailles, la teneur en poussières variant de 100 à 400 g/t pour les charges composées de chutes d'acier inoxydable exemptes de revêtements organiques ou minéraux, de 250 à 1000 g/t pour les charges d'aciers au carbone ou faiblement alliés :

- de l'existence ou non d'un pied de bain, le pied de bain accroissant considérablement le débit des fumées et leur température au moment du contact de la charge avec le métal liquide.

Le débit de ces fumées peut varier de 500 000 à 1 500 000 Nm³/h selon les aciéries, avec des températures de pointe de 400 à 600 °C (donc des flux thermiques de 70 à 140 MW). L'importance de ces flux thermiques remet en cause la conception des dispositifs traditionnels et peut conduire au chargement du four, enceinte ouverte, avec un captage en toiture capable de créer dans certains cas un volume tampon de mélange et de stockage de courte durée.

* L'origine des autres fumées secondaires est plus diffuse :

- Les émissions lors de la fusion résultent de défauts d'étanchéité au niveau des trous de passage des électrodes, de l'appui de la voûte sur la cuve, de la porte de décrassage.

- Les émissions de poussières à la coulée, qui dépendent de la forme du jet de métal et de la nature des additions minérales dans la poche, peuvent être minimisées avec un trou de coulée excentré par rapport à une coulée en chenal.

- Les émissions de poussières par le laitier, au moment de la reprise au chargeur pour le laitier coulé au sol, pendant la solidification et les manipulations pour certains laitiers moussants, sont réduites si la coulée s'effectue en cuvier.

Les dispositifs de captage les plus efficaces sont l'enceinte autour du four, et la hotte locale d'aspiration sous le four pour la coulée.

* Ces dispositifs doivent être complétés par une ventilation générale de l'atelier, vers l'extérieur du bâtiment, pour évacuer les poussières résiduelles et la chaleur excédentaire.

L'inventaire complet des sources de chaleur et de poussières permet, par simulation sur maquette ou sur modèle numérique, de définir le schéma de ventilation et de captage adapté.

L'épuration des fumées : les températures des fumées et des poussières étant bien contrôlées, la technologie à retenir pour obtenir la concentration moyenne requise de 10 mg/Nm^3 est le filtre à manche, avec éventuellement un préséparateur, en tissu de verres par exemple pour se prémunir contre les dégradations causées par d'éventuelles particules incandescentes.

Un traitement des fumées efficace est nécessaire pour atteindre les objectifs réglementaires. La réglementation nationale, largement influencée par des textes communautaires ou par des conventions internationales, précise, en particulier dans l'arrêté du 1^{er} mars 1993, les conditions suivantes :

* dans l'environnement de l'usine,

- dépoussiérage des fumées jusqu'à des concentrations inférieures à 20 mg/m^3 , avec des limitations plus strictes pour certains éléments toxiques,

- captage et dépoussiérage de toutes les sources d'émission, de façon à limiter le flux de poussières à 150 g/t pour une installation neuve,

- nécessité de mettre en oeuvre les meilleures technologies disponibles :

* à l'intérieur des ateliers,

- concentration en poussière respirables inférieure à 5 mg/m^3 ,

- concentration ramenée à 1 à 2 mg/m^3 s'il y a présence de nickel ou de chrome,

- concentration en plomb inférieure à $150 \text{ } \mu\text{g/m}^3$.

Caractéristiques des poussières de la sidérurgie : composition, taille, morphologie...

La composition élémentaire des poussières est très variable d'un atelier à l'autre pour une même famille de produit. On peut néanmoins considérer trois familles :

- aciers au carbone
- aciers inoxydables
- aciers fortement alliés.

/KONG N., 1993/ rapporte dans le tableau 1 les analyses de poussières provenant de trois aciéries électriques d'UNIMETAL produisant des aciers au carbone.

Aciérie	Zn (%)	Pb (%)	Cd ppm	Cl (%)	F (%)	Na (%)	K (%)	Fe (%)	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)
1	29.2	5.1	800	4.85	0.95	1.6	1.82	21.1	1.6	3	0.65	2.65
2	19.9	4.67	760	2.95	0.23	1.25	0.98	22.5	10.5	6.05	1.08	2.65
3	17.4	3.95	790	3.3	0.5	1.4	1	23	14.4	3.12	0.55	1

Tableau 1 : Composition des poussières d'aciers au carbone /KONG N., 1993/

Le tableau 1 montre que d'une aciérie à l'autre, la teneur en zinc des poussières n'est pas constante, les matières premières utilisées pour chaque aciérie n'étant pas identiques. Pour l'aciérie n°3, elles étaient composées en grande partie de ferrailles neuves, non zinguées. A contrario, l'aciérie n°1 devait employer plus de ferrailles zinguées dans sa charge.

L'enfournement du fer neuf au four électrique s'avère souvent nécessaire pour diluer les éléments résiduels contenus dans les ferrailles (Cu, Cr, Ni, Sn, As,...). Ce fer neuf peut venir de fontes liquides ou solides, de pré-réduit ou même de chutes de tôles ou de demi produits recyclés. Cette dilution conduit également à une diminution des éléments Zn, Pb et Cd, pour autant que le fer neuf apporté ne provienne pas de chutes déjà zinguées, ce qui conduirait alors à des effets tout à fait inverses.

Le zinc est en réalité présent sous deux formes : l'oxyde de zinc (ZnO) et les ferrites de zinc (ZnFe₂O₄) /HAGNI A.M., 1991/. Les phases majeures restantes sont constituées d'oxyde de plomb (PbO), de chaux (CaO) et de silice (SiO₂). Remarquons que contrairement à l'oxyde de zinc, les ferrites de zinc sont difficiles à dissoudre lors des traitements hydrométallurgiques pour libérer le zinc, ce qui est un handicap pour cette famille de procédés, /LI C.L., 1993/.

La figure 3 donne une distribution granulométrique typique /ORFEUIL M., 1992/.

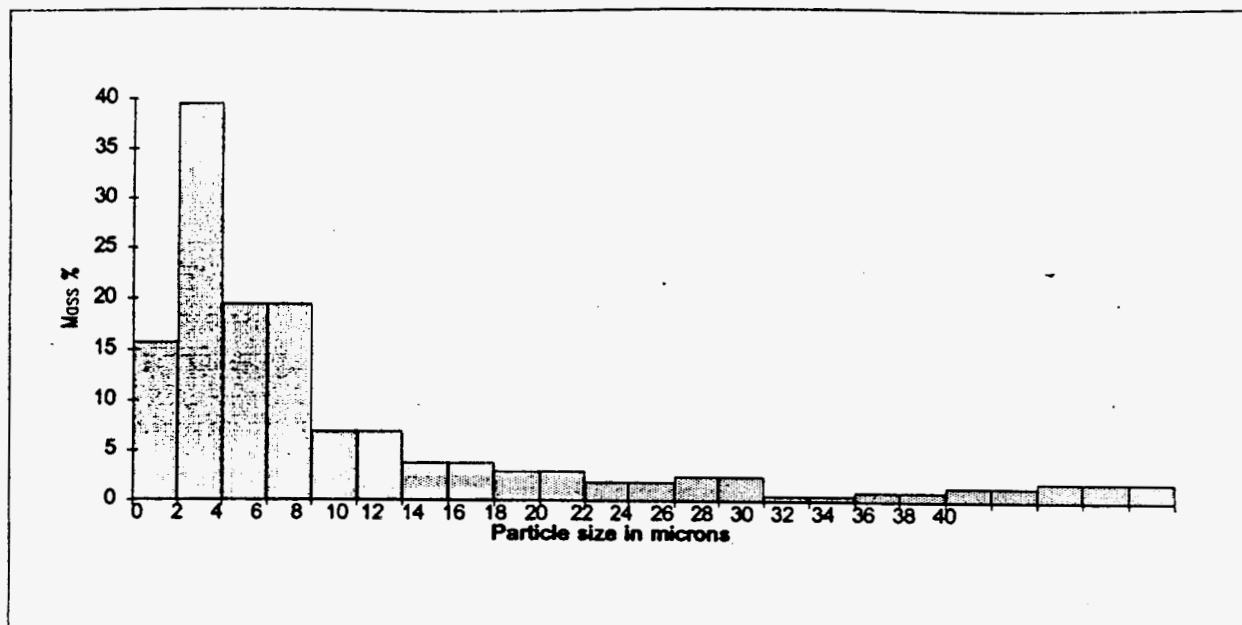


Figure 3 : Distribution granulométrique des poussières / ORFEUIL M. 1992/

L'examen au microscope montre dans la classe 10 - 200 μm des particules angulaires qui n'ont pas été fondues ; l'analyse EDXRF indique que Ca, Si, et Al sont les principaux cations. Entre 1 et 100 μm on remarque des particules arrondies, voire sphériques, recouvertes éventuellement de dendrites comme sur la figure 4, où le spectre EDXRF indique que Fe et Ca sont les principaux constituants avec des traces de Mn et de Zn. Beaucoup sont des sphères creuses qui témoignent de réactions de formation de gaz tel CO à l'intérieur de la particule (cf figure 5).

On trouve aussi des particules beaucoup plus fines qui peuvent provenir de l'explosion de grosses gouttellettes issues du bain d'acier. On observe sur la figure 6 des sphères et des agglomérats de particules plus fines formées par évaporation puis condensation : les teneurs en Zn et Pb de ces agglomérats sont plus élevées que celles des sphères /Mc DONNEL C.E., 1989/.

Le tableau 2 indique la composition en oxyde des poussières des aciéries d'UGINE. On remarquera que les poussières d'aciers fortement alliés ne contiennent que très peu de zinc.

% en masse	Fe ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	NiO	ZnO	PbO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	C
Aciers inox.	40.3	2.4	12.2	1.5	23.8	0.9	5.8	0.8	0.1	6.8	0.2
Aciers alliés	47.0	4.2	17.7	8.0	1.7	0.5	6.2	3.6	0.4	4.2	0.7

Tableau 2 : Composition des poussières d'aciers inox et alliés /KONG N., 1993/

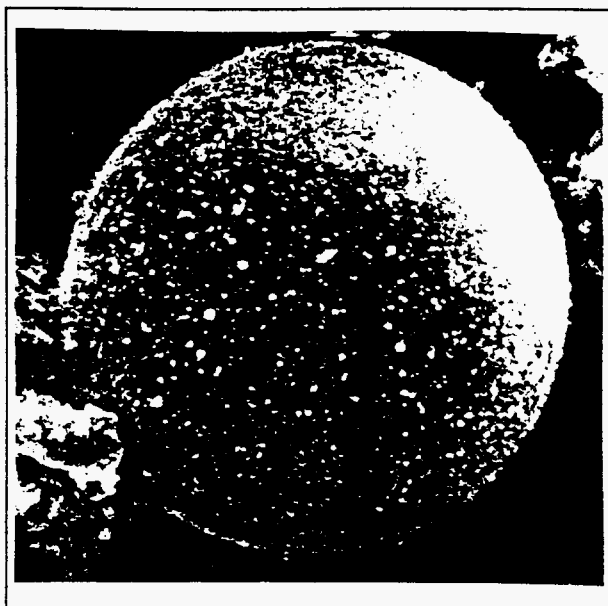


Figure 4 : Détail d'une particule sphérique de poussière : $\varnothing \sim 60 \mu\text{m}$ /Mc DONNEL C.E., 1989/

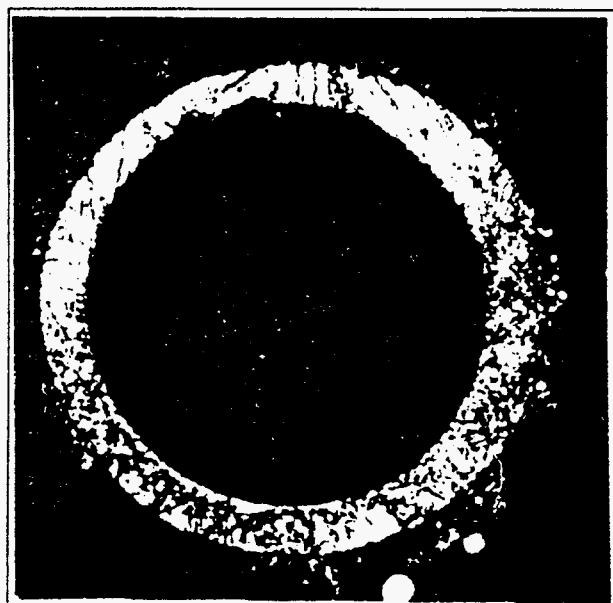


Figure 5 : Détail d'une particule sphérique creuse de poussière : $\varnothing \sim 110 \mu\text{m}$ /Mc DONNEL C.E., 1989/

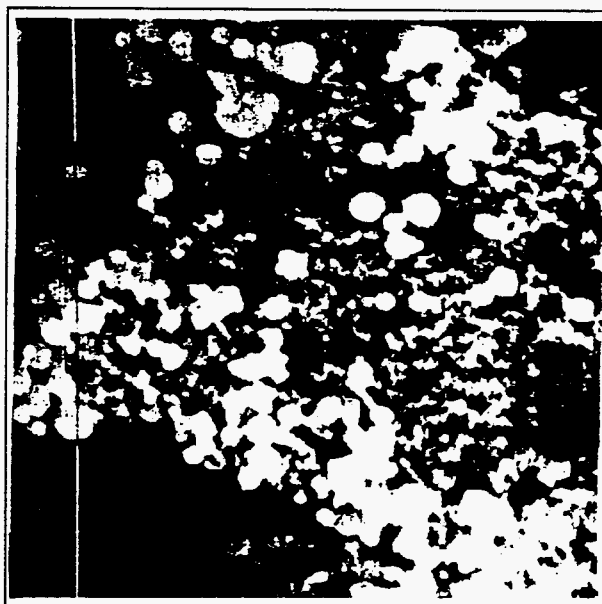


Figure 6 : Agglomérat de particules très fines : $\varnothing \sim 2,5 \mu\text{m}$ /Mc DONNEL C.E., 1989/

Le tableau 3 donne pour l'aciérie inox de Sheffield en Angleterre, les teneurs pour des échantillons prélevés en différents endroits de l'atelier /Mc DONNEL C.E., 1989/.

Sample identity and origin	Total oxides	Loss on ignition	Sum	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
1 Roof extractor duct above AOD	81.2	2.2	83.4	12.73	3.85	0.39	1.63
2 Roof extractor duct above (repeat)	78.6	4.3	83.0	12.22	3.76	0.39	1.54
3 AOD vessel direct fume take-off duct	69.1	10.9	80.0	33.51	6.65	2.83	2.62
4 Roof extractor duct above EAF	89.3	8.3	97.6	13.28	8.19	1.36	3.90
5 EAF direct fume take-off duct	97.4	2.4	99.8	6.59	7.20	1.31	2.02

Sample identity and origin	Na ₂ O	K ₂ O	LiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Fe ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃
1 Roof extractor duct above AOD	0.85	0.36	0.05	0.18	1.25	34.47	13.38
2 Roof extractor duct above (repeat)	0.94	0.35	0.04	0.18	1.26	33.12	13.02
3 AOD vessel direct fume take-off duct	0.51	0.25	0.23	0.14	0.43	12.54	3.77
4 Roof extractor duct above EAF	0.95	0.33	0.22	0.08	4.98	31.88	13.35
5 EAF direct fume take-off duct	1.03	0.23	0.43	0.06	0.89	45.65	16.94

Sample identity and origin	NiO	MnO	V ₂ O ₅	ZnO	PbO	CuO
1 Roof extractor duct above AOD	3.12	6.76	0.04	1.41	0.49	0.30
2 Roof extractor duct above (repeat)	3.05	6.59	0.03	1.36	0.50	0.29
3 AOD vessel direct fume take-off duct	1.14	3.20	0.02	0.98	0.20	0.11
4 Roof extractor duct above EAF	3.10	4.01	0.05	3.35	0.01	0.28
5 EAF direct fume take-off duct	5.80	4.60	0.08	4.17	0.01	0.46

Tableau 3: Composition de poussières en fonction du point de captation/Mc DONNEL C.E., 1989/

L'analyse par microscopie électronique donne des résultats similaires si ce n'est qu'apparaissent à l'analyse EDXRF les éléments d'alliages. La figure 7 présente l'intérieur d'une particule (diamètre ~ 120 μm) constituée de dentrite à forte teneur en chrome.



Figure 7 : Détail de l'intérieur d'une particule ($\varnothing \sim 120 \mu\text{m}$) /Mc DONNEL M.C., 1989/

Les mécanismes de formation des poussières dans les convertisseurs d'acier inox austénitique à injection d'oxygène et d'argon (AOD) ont été décrits par /DELHAES C., 1993/.

La composition des poussières d'EAF a évolué avec le temps notamment avec l'utilisation accrue de tôle d'acier zingué. Le tableau 4 indique l'évolution entre 1982 et 1992, de la composition des poussières d'aciers au carbone, moyennée sur plus de 25 installations /GOODWILL J., 1993/.

Element	1982	1992	
Fe	35.1	28.5	↓
Zn	15.4	19	↑
Cd	0.028	< 0.01	↓
Pb	1.5	2.1	↑
Cr	0.38	0.39	→
CaO	4.8	10.7	↑
		(CaO+MgO)	

Tableau 4 : Evolution de la composition des poussières d'aciers au carbone aux USA /GOODWILL J., 1993/

La toxicité des poussières

/TRIGER D.R., 1989/, a comparé les teneurs en métaux dans le sang de populations représentatives (> 50 échantillons) travaillant dans différents ateliers (aciers faiblement alliés, aciers inox ainsi que dans des ateliers travaillant des métaux non ferreux), avec les teneurs dans le sang d'une population standard non exposée. En fait, il semble que ce soit surtout dans les ateliers travaillant des non ferreux que l'on trouve des taux anormalement élevés en plomb et en cadmium (cf tableau 5).

Le tableau 6 /Mc DONNEL C.E., 1989/ indique les teneurs élémentaires (entre parenthèses) des poussières susceptibles d'être respirées.

La réglementation

Aux Etats-Unis, dès 1984, l'EPA (Environmental Protection Agency) a inscrit ce type de déchets sous la référence K061 en raison de ses teneurs élevées en chrome hexavalent, en plomb, en cadmium aisément mobilisables. En 1988 des critères d'acceptation de mise en décharge, compte tenu des meilleures technologies disponibles et démontrées (BDAT) furent arrêtés :

- mise en oeuvre de procédés de stabilisation si la teneur en zinc est inférieure à 15 % :
- mise en oeuvre de procédés de récupération dans le cas contraire ; les résidus de ces procédés, (tels les laitiers ...) peuvent être utilisés en génie civil pour autant que leurs teneurs en éléments toxiques vérifient les normes.

La réglementation a été modifiée en 1992 :

- Les poussières de EAF peuvent être utilisées dans la formulation d'engrais si elles sont exemptes d'éléments dangereux (compte tenu de leur nature et de leur teneur).
- Toute technologie de traitement peut être utilisée si le produit satisfait aux normes concernant Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Th, Va et Zn.

En fait, il semble qu'il y ait des "failles" dans la réglementation fédérale qui est opposée à celles des états et que de très nombreux procès soient en cours.

En France ne seront autorisés à entrer en Centre d'Enfouissement Technique que les déchets ultimes : dès 1995, ces poussières devront au moins subir un traitement qui leur permettent de satisfaire les critères rapportés dans le tableau 7.

Element	Control subjects (Group C)		Low alloy steel- workers (Group S1)		Stainless steel workers (Group S2)		Non-ferrous (Group NF1)		Non-ferrous (Group NF2)		Non-ferrous (Group NF3)	
	Mean \pm SD	Range	n	Mean \pm SD	n	Mean \pm SD	n	Mean \pm SD	n	Mean \pm SD	n	Mean \pm SD
										Workers		
Aluminium*	21.0 \pm 10.3	7.0-51.0	22	17.5	3			24.55	2			16.9 \pm 7.8
Cadmium*	1.14 \pm 1.05	0.18-3.96	22	0.51	3			3.27	2			10.5 \pm 7.1
Lead*	54.0 \pm 18.2	13.8-80.9	42	97.2 \pm 39.9	19	74.9 \pm 25.1	20	534 \pm 152	9	503 \pm 45	9	119.5 \pm 42.6
Chromium*	23.5 \pm 5.8	13.6-34.0	42	19.3 \pm 5.1	19	20.5 \pm 2.7	20					23.6 \pm 7.2
Manganese*	12.1 \pm 7.1	4.1-35.1	42	8.5 \pm 1.9	19	7.72 \pm 1.7	20					7.9 \pm 3.4
Molybdenum*	9.4 \pm 4.2	3.1-21.1	22									12.2 \pm 5.7
Copper	0.76 \pm 0.14	0.45-1.00	51	0.85 \pm 0.11	19	0.77 \pm 0.06	20	0.92 \pm 0.17	9	1.0 \pm 0.1	9	0.76 \pm 0.13
Zinc	5.81 \pm 0.09	4.6-7.5	52	5.82 \pm 0.58	19	5.41 \pm 0.66	20	5.23 \pm 0.41	9	5.5 \pm 0.7	9	6.00 \pm 0.63
Rubidium	2.11 \pm 0.40	1.07-2.79	22	1.36	3			1.68	2			1.94 \pm 0.31
Calcium	52.1 \pm 9.6	40.6-87.1	32					51.4 \pm 3.4	9	53.2 \pm 3.9	9	48.9 \pm 8.9
Magnesium	35.4 \pm 4.5	25.5-44.8	32					35.9 \pm 3.8	9	38.3 \pm 4.4	9	35.8 \pm 6.9
Iron	476 \pm 44.8	314-575	49	484 \pm 32	19	460 \pm 41	20	443 \pm 42	9	488 \pm 31	9	464 \pm 57
Sodium	1762 \pm 266	1090-2416	32					1561 \pm 107	9	1673 \pm 68	9	1761 \pm 168
Potassium	1849 \pm 215	1291-2357	32					1793 \pm 177	9	1891 \pm 112	9	1835 \pm 142
										Supervisory Staff (NF4)		
										Cd* 2.9 \pm 1.5	10	
										Pb*125 \pm 34	10	

*ppb, other elements ppm

(NF1) : non-ferrous waste preparation.

(NF2) : non-ferrous refining shop with exposure to 40-60 % lead alloys

(NF3) : non-ferrous, cadmium-containing alloy melting shop

(NF4) : supervisory staff of NF2.

Tableau 5 : Teneurs en métaux dans le sang des personnels des aciéries /TRIGER D.R , 1989/

Works	Location	Total dust*, $\mu\text{g m}^{-3}$	Element†, wt-%													
			Ca	Si	Al	Mg	Fe	Mn	Cr	Ni	Mo	Zn	Cu	Pb	Na	K
Low alloy	EAF	11900	28.57	5.80	3.28	2.52	10.92	0.97	0.19	0.11	0.07	0.99	0.06	0.20	1.66	0.71
		(2250)	(3.28)	(0.23)	(0.18)	(0.18)	(2.44)	(0.20)	(0.02)	(0.04)	(0.01)	(0.57)	(0.03)	(0.12)	(1.27)	(0.43)
Stainless	EAF	7700	33.12	8.83	2.47	2.25	3.49	0.43	1.49	0.28	0.23	0.20	0.02	0.04
		(890)	(2.08)	(0.38)	(0.17)	(0.16)	(0.49)	(0.08)	(0.14)	(0.04)	(0.02)	(0.14)	(0.01)	(0.01)
	AOD	1900	18.95	4.32	2.21	2.53	6.89	1.13	2.26	0.84	0.23	1.25	0.06	0.37
	Conveyor	(720)	(5.05)	(0.95)	(0.53)	(0.58)	(2.11)	(0.53)	(0.53)	(0.24)	(0.07)	(1.09)	(0.03)	(0.29)
		4500	22.22	4.00	0.82	0.78	11.56	1.32	8.78	0.44	0.12	0.19	0.06	0.28
		(720)	(2.00)	(0.13)	(0.07)	(0.11)	(2.11)	(0.26)	(0.69)	(0.05)	(0.01)	(0.01)	(0.02)	(0.26)

* Total dust is that determined gravimetrically and includes the backup filter contribution whereas the element concentrations do not.

† The upper figure is the total concentration of each element determined using the Andersen sampler. The lower figure (in parentheses) is a measure of the respirable dust concentrations and includes only particles less than 5.8 μm aerodynamic diameter.

Tableau 6 : Composition des poussières respirées dans les ateliers des aciéries /MC DONNEL C.E., 1989/

		unité	O	A2
sur déchets bruts	siccité	%	>35	>30
	COT	%	<1	<1
	hydr carb tot	%		
	fract. sol.	%	<10	<10
	PCB	mg/kg		
	solvants tot.	mg/kg		
	HAP tot	mg/kg		
sur lixiviats	pH	-	4-13	4-13
	DCO	mg/kg	<2000	<10000
	phénols	mg/kg	<100	
	Cr6	mg/kg	<5	
	Cr	mg/kg	<50	<100
	Pb	mg/kg	<50	<500
	Zn	mg/kg	<250	<500
	Cd	mg/kg	<25	<100
	CN	mg/kg	<5	
	Ni	mg/kg	<50	<100
	As	mg/kg	<5	<10
	Hg	mg/kg	<5	<10
	Sn	mg/kg		
	fluorures	mg/kg		
	Co	mg/kg		
	Cu	mg/kg		
	Mo	mg/kg		
sulfures	mg/kg			

O : critères généraux d'admission après stabilisation.
A : déchets qui doivent être stabilisés dans un délai de 2 ans.
A2 : poussières de fabrication d'aciers alliés,
poussières issues de procédés de fabrication de métaux ; boues d'usinage sans
hydrocarbures.

Tableau 7 : Critères d'acceptabilité des déchets dans les futures décharges françaises

(Extrait de l'arrêté du 18 décembre 1992) /KONG N., 1993/

Le gisement

On peut l'évaluer à 600 000 t/an aux USA, à 500 000 t/an en Europe occidentale, dont 80 000 t/an pour la France et à peu près la même quantité pour l'Allemagne, l'Angleterre et l'Espagne mais le double pour l'Italie.

En outre, il n'est pas rare de trouver des fours U.H.P. de plus de 100 Mw qui génèrent environ 10 000 t/an de poussières mais où plus de 50 000 t de poussières sont "en attente" stockées sur le site.

Le coût de mise en décharge externe serait de 500 F/t pour 100 F/t en interne.

Le tableau 8 illustre bien l'évolution aux USA, du devenir de ces poussières sous la pression de la réglementation mais aussi de l'augmentation des coûts de mise en décharge /GOODWILL J., 1993/.

	1985 (%)	1992 (%)
Mises en décharge	73	11.2
Utilisées comme fertilisant	8.9	2.3
Traitées pour récupérer le zinc	14.5	86.5
Autre	3.6	0.1

Tableau 8 : Evolution du devenir des poussières aux USA /GOODWILL J., 1993/

Il faut noter que les évolutions de la technologie des fours à arc retentissent sur les poussières émises que ce soit du point de vue de leur composition ou de leur quantité : Par exemple, la coulée par trou de coulée excentré sous le niveau du bain diminue le taux de poussière ; il en est de même de l'alimentation en continu ; par contre, le préchauffage des ferrailles ou le recours de plus en plus fréquent aux brûleurs oxyfuel a tendance à augmenter le taux de poussières.

En Europe aujourd'hui, le groupe BUS (Berzelius Umwelt - Service AG) offre une capacité de traitement susceptible de traiter 50 % de la totalité des poussières d'acier au carbone, donc riches en zinc, générées annuellement /KONG N., 1994/. Cette filière combine le procédé Waelz et le procédé ISP (Imperial Smelting Process) (cf figure 8). Le premier sert à augmenter la teneur en oxydes de zinc et de plomb (et accessoirement de cadmium) des poussières ; le second convertit ces oxydes en zinc et en plomb métalliques.

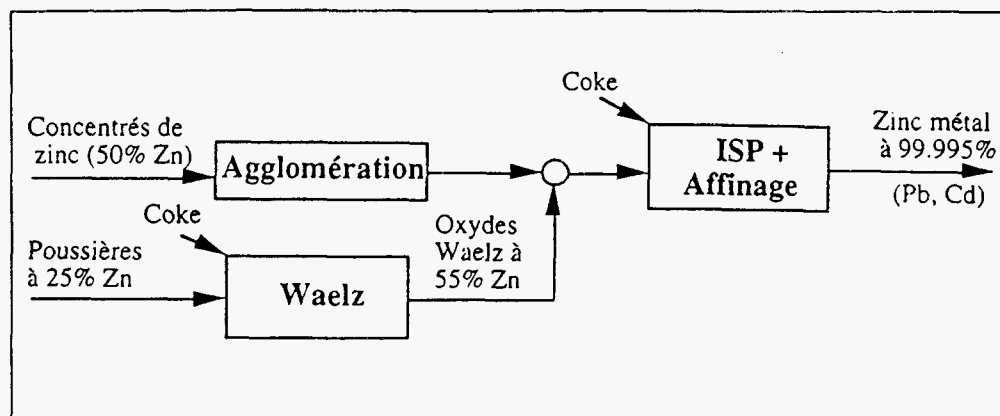


Figure 8 : Filière BUS de traitement des poussières d'acières au carbone en Europe /KONG N., 1994/

Après une opération de raffinage thermique, le produit obtenu est de qualité commerciale libellé Z9 ou SHG (Special High Grade : 99.995 % de Zn, 0.003 % de Pb, 0.003 % de Cd, ...). Cette filière présente actuellement deux handicaps principaux :

- C'est une filière longue et coûteuse, notamment en investissement,
- elle ne peut accepter tout au plus que 35 % de zinc issu des poussières d'aciéries électriques, à cause du chlore contenu

Avec une grande capacité de traitement (45 000 t/an), les installations Waelz sont destinées à traiter les poussières de plusieurs aciéries électriques. Leur implantation géographique doit être bien optimisée afin de réduire les coûts de transport. Ainsi, en association avec METALEUROP, BUS a implanté en 1993 son nouveau four Waelz à Fouquières-lès-Lens, dans le nord de la France. La société RECYTECH (50 % BUS, 50 % METALEUROP) compte traiter non seulement les poussières d'UNIMETAL (Montereau, Thionville,...) mais aussi les poussières provenant de la Belgique (Cockerill Sambre et Fabrique de Fer de Charleroi). Les oxydes Waelz produits seront traités par le procédé Imperial Smelting à 50 % par METALEUROP, à Noyelles-Godault, et à 50 % par BUS, à Duisbourg

Les aciéries participent financièrement au traitement des poussières, à raison de 600 à 800 Frs la tonne (hors transport et conditionnement) lorsque la teneur en zinc est >20 %. Le prix de traitement dépend principalement du cours du zinc et de la teneur en zinc des poussières (6 à 11 DM par pour cent de zinc). Le zinc métal obtenu est valorisé par BUS.

En 1989 où le cours du zinc était à 12 000 Frs/t, la récupération du zinc à partir des poussières constituait une activité très rentable. Le projet RECYTECH a d'ailleurs été initié à cette époque pour un montant d'investissement de 140 MF. Aujourd'hui, le marché du zinc est

à 6 000 Frs/t. La récupération ne semble plus assez attractive pour justifier un nouvel investissement comme celui de RECYTECH.

Il faut faire une mention toute particulière aux aciers inoxydables et aux aciers fortement alliés (~ 500 000 t/an en France). En Europe comme aux Etats-Unis, les aciéries produisent environ 50 000 t/an de poussières. En France, les aciers inox sont le monopôle de la société UGINE, filiale d'USINOR, qui génère environ 10 000 t/an de poussières dans ses usines de l'Ardoise, d'Ugine-Savoie et d'Isbergues ; sa filiale IMPHY est spécialisée dans le domaine des aciers fortement alliés dont les poussières ont une composition nettement différente (cf tableau 2). Dans les usines d'acier inox, la stratégie a consisté à recycler les poussières dans le four après les avoir bouletées avec un mélange de calamine, de meulures, de coke et de mélasse de betterave /SCHOCHET R.A., 1988/. Ces boulets sont réintroduits dans le four à raison de 10 % de la charge. Progressivement la teneur en ZnO des poussières issues du four augmente : on procède à une purge (non recyclage des poussières) lorsque cette teneur atteint ~ 25 %. Il suffirait de procéder à quelques (?) purges par an. La société MULTISERV - FRANCE qui était une filiale de IMS (International Mills Service) et a récemment été achetée par le holding HARSCO, a réalisé l'installation de bouletage de l'usine UGINE-Savoie pour un montant d'environ 5 MF.

Les poussières d'acier fortement allié d'IMPHY (~ 1 500 t/an) sont très riches en nickel ; elles sont envoyées à l'usine plasma SCANDUST en Suède où la fonte récupérée, concentrée en nickel, permet de compenser le coût du traitement plasma (entre 2 000 et 3 000 Frs /tonne) et du transport. UGINE ne semble pas croire à l'avenir du transport de ces poussières sur une très longue distance et est dans l'attente d'un procédé viable pour des quantités annuelles limitées. Pour cette raison, UGINE, à travers sa filiale G.N.L., fait faire aux USA des essais sur le procédé FLAME REACTOR de HORSEHEAD RESOURCE DEVELOPMENT (HRD) (cf II-2).

Il semble que le procédé soit bien adapté au traitement des poussières d'aciers alliés et inoxydables. La technologie mise en oeuvre semble être simple et demanderait un faible investissement : 3M\$US pour une unité de 18 000 t/an.

Il n'est cependant ni simple ni rapide d'expédier des poussières outre Atlantique.

Quelque soit la technique, le retour du zinc dans le circuit commercial est la clef du procédé.

UGINE n'envisage pas d'être opérateur d'un tel procédé.

I - 1 - LE PROCÉDE HORSEHEAD WAEZ KILN

Il s'agit d'une variante du procédé conventionnel utilisé en Europe de l'Ouest par BUS. Il est développé aux USA par HORSEHEAD RESOURCE DEVELOPMENT CO (HRD).

Il est schématisé sur la figure I - 1.

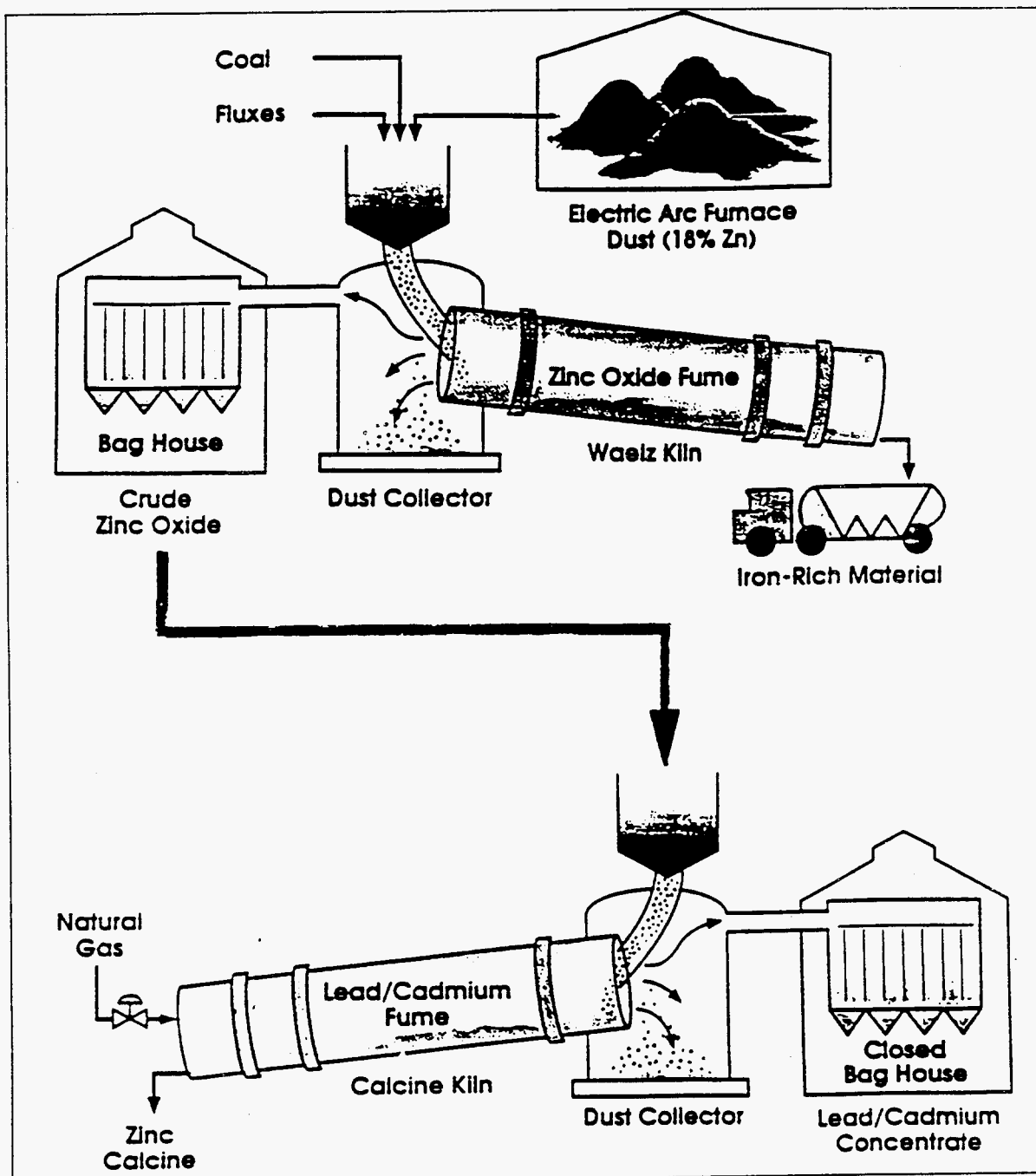


Figure I-1 : Schéma du procédé HORSEHEAD WAEZ KILN /BOSLEY J.J., 1992/

Les poussières mélangées avec du charbon et des fondants sont introduites dans un four tournant de 3.5 m de diamètre et de plus de 50 m de long, garni de réfractaires. Les oxydes des métaux volatils, le zinc pour l'essentiel, sont réduits vers 1 200 °C : les vapeurs s'échappent du four et sont réoxydées puis captées dans un filtre à manche. Les solides riches en fer sont soutirés à la base du four, refroidis, broyés et recyclés en génie civil et en cimenterie. Le concentré d'oxyde de zinc est ensuite réintroduit dans un second four tournant dit de calcination chauffé au gaz naturel où l'on réduit et sépare plomb et cadmium du zinc.

La capacité d'un tel four est de plus de 70 000 t/an.

HRD dispose d'une capacité de 250 000 t/an à Palmerton, PA, de 75 000 t/an à Calumet City, IL et d'une autre unité à Enid, OK. HRD facturait en 1987 un coût de traitement de 45 \$/t si les poussières contenaient plus de 20 % de zinc ; ce prix augmentait de 3\$/t par point de zinc au-dessous de 20 %.

II - 2 - LE PROCÉDE FLAME REACTOR

Il a été développé sur le site de Monaca, PA par la société ST JOE filiale de HORSEHEAD RESOURCE DEVELOPMENT (HRD) pour satisfaire des besoins plus limités.

Il est schématisé sur la figure I-2. Il est fondé sur un four vertical statique de fusion-réduction flash chauffé par un brûleur gaz naturel/air enrichi en oxygène. Le brûleur est refroidi par circulation d'eau, la température de flamme dépasse 2 500°C.

Les poussières pré-séchées sont injectées par transport pneumatique dans la flamme au sommet du réacteur (diamètre ~ 0.7 m, hauteur ~ 3.5 m) dont les parois sont refroidies par circulation d'eau. Les oxydes des métaux volatils (Zn, Pb, Cd) sont réduits et évaporés : un laitier liquide s'écoule le long des parois du réacteur ; le temps de séjour des gaz dans le réacteur est de moins de 0.5 s ; fumées et laitier sont séparés dans un cyclone horizontal. Les fumées et vapeurs métalliques en sortent à environ 1 600°C et sont réoxydées dans une chambre de post-combustion puis refroidies avant de traverser un filtre à manche où sont captées les poussières concentrées en oxyde de zinc.

Le concentré est ensuite acheminé vers un four conventionnel de l'industrie du zinc, comme dans le procédé précédent (cf figure I-1). Le clinker de zinc est vendu à un producteur de zinc tel ZINC CORPORATION OF AMERICA. La fumée d'oxyde de plomb et de cadmium est attaquée à l'acide sulfurique sur le site de Bartlesville : le zinc résiduel et le

cadmium passent en solution tandis que le sulfate de plomb précipite. Le cadmium en solution est précipité sous forme d'éponge puis le zinc est récupéré sous forme de carbonate avant d'être calciné. Il reste une solution de fluorures et de chlorures.

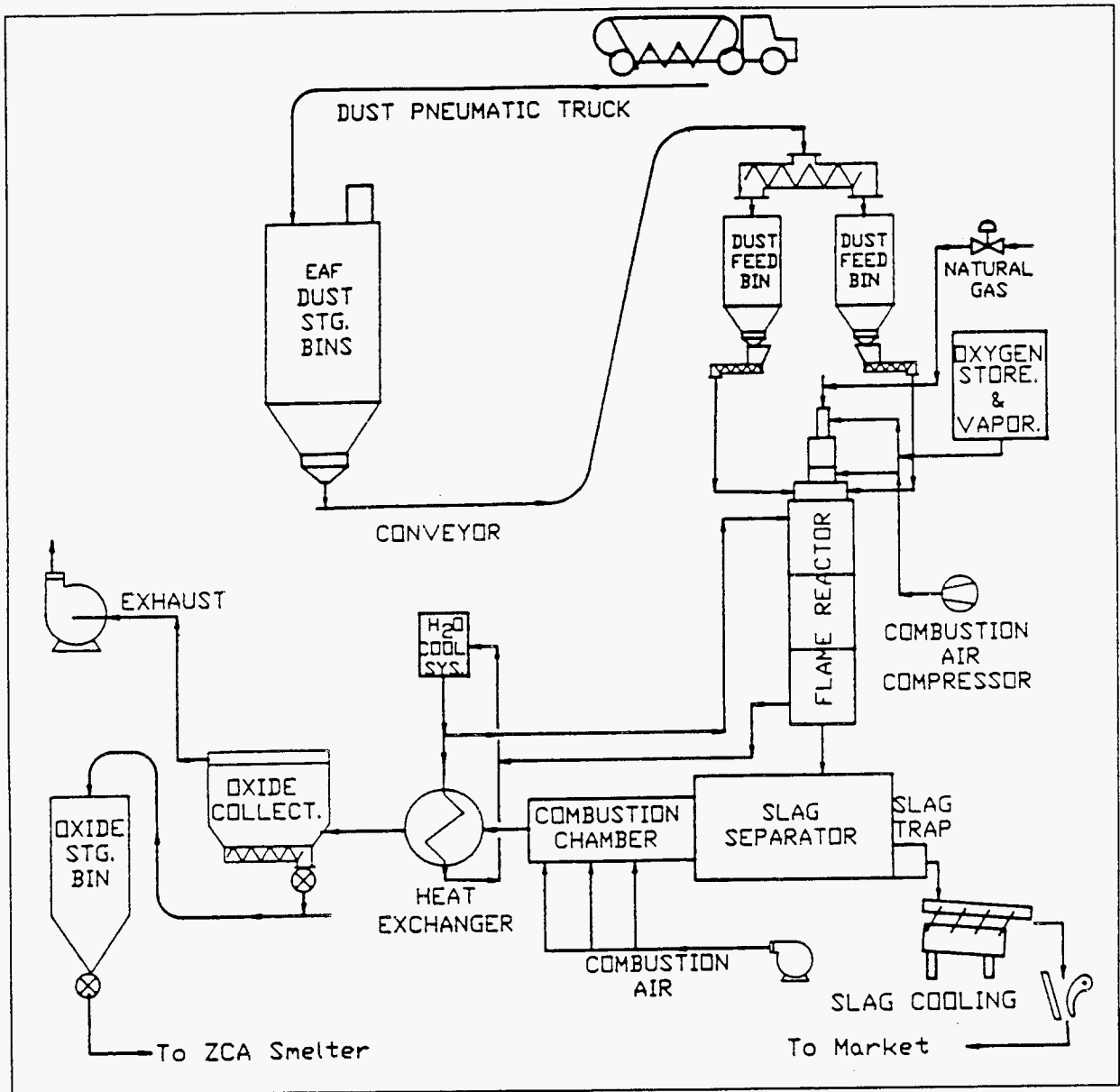


Figure I-2 : Schéma du procédé FLAME REACTOR /BOSLEY J.J., 1992/

Une unité de 30 000 t/an aurait été construite pour NORTH STAR STEEL au Texas.

Le procédé fonctionne même avec des poussières ne contenant que 4 % de zinc. Toutefois il ne peut accepter plus de 4 à 5 % d'halogènes (chlore et fluor) car les chlorures, de zinc par exemple, se condensent sur les parois du réacteur et risquent de bloquer le système. Une forte teneur en alcalins limite les taux de récupération du zinc et du plomb.

HRD présente des tests de lixiviation du laitier où les teneurs en métaux tels que Cd, Cr, Pb,... sont plus faibles que les teneurs autorisées pour une eau potable.

Ce procédé a été testé avec succès pour d'autres déchets que les poussières d'aciéries par exemple des laitiers issus de fours de refusion du plomb /RICHARDS M.K., 1991.

I-3 - LE PROCÉDE ZIA TECHNOLOGY

Ce procédé, développé par ZIA TECHNOLOGY INC. de Dallas, Tx est fondé sur un four tournant incliné chauffé par un brûleur à gaz naturel/air enrichi en oxygène (cf figure I-3).

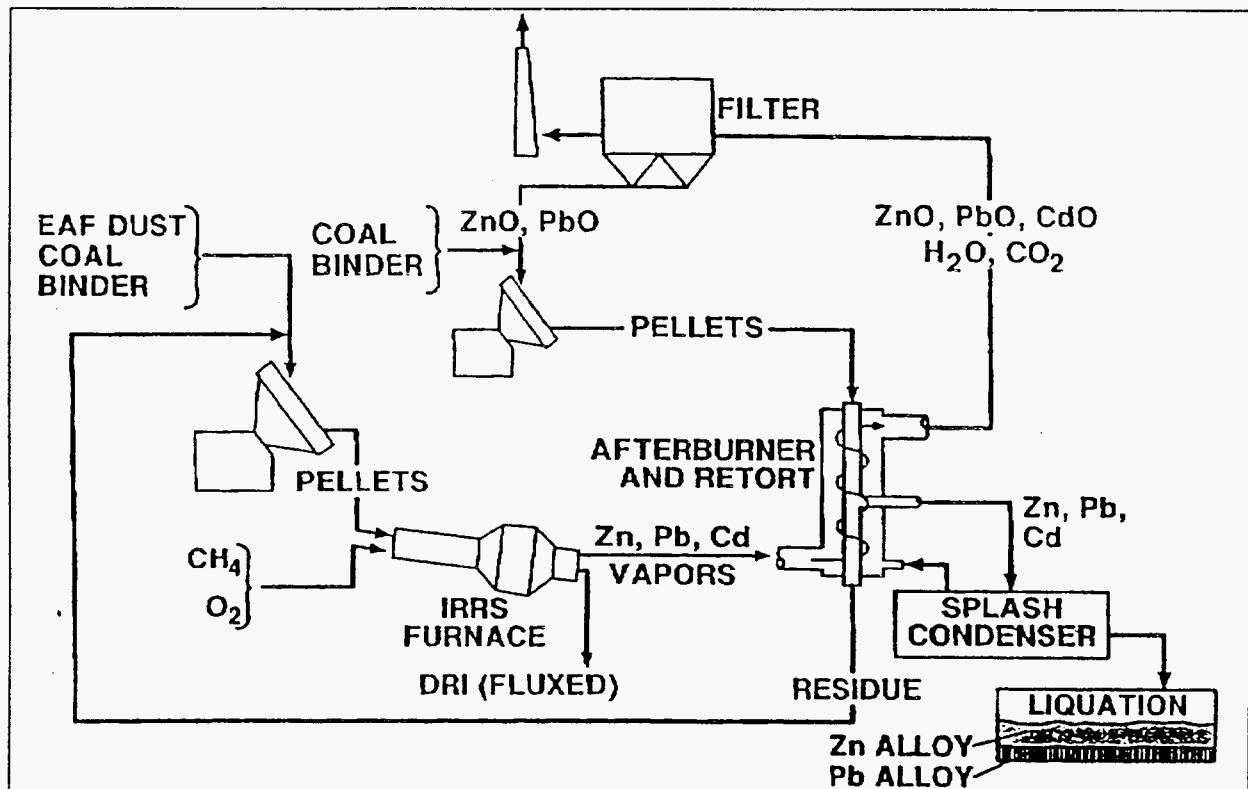


Figure I-3 : Schéma du procédé ZIA /BOSLEY J.J., 1992/

Les poussières sont pelletisées avec un liant et du charbon avant d'être introduites dans le four où a lieu la première phase de réduction. Les métaux volatils s'évaporent (~ 1 050°C) mais sont réoxydés dans une tour de post combustion qu'ils quittent sous forme de ZnO, PbO avec les produits de la combustion H₂O, CO₂. Ces fumées sont refroidies puis dépoussiérées dans un filtre à manche. Les poussières, un concentré de ZnO et PbO, sont pelletisées avec un liant et du charbon puis introduites dans une tour intérieure à la tour de post combustion (~ 800°C) où a lieu une réduction en phase solide. Les métaux volatils sont évaporés, extraits et envoyés dans un splash condensateur (cf III-1-1) où ils sont condensés puis séparés par

gravité. Les pellets "pré-réduits" sont réintroduits dans le four tournant avec les pellets primaires.

Il faut deux lignes de fours en parallèles pour traiter 30 000 t/an. Après des essais de démonstration sur un pilote de 6 000t/an, une usine de 60 000 t/an a été construite à Caldwell, Tx, pour CHAPPARAL STEEL mais il semble que son fonctionnement industriel ait posé quelques problèmes.

II - SCANDUST : CUBILOT A PLASMA

SKF Steel a mis en route dès 1984 au sud de la Suède, près de Malmö, à 2 km de Landskrona l'usine SCANDUST fondée sur le concept SKF du cubilot chauffé par torche à plasma.

Le schéma du procédé est présenté sur la figure II-1.

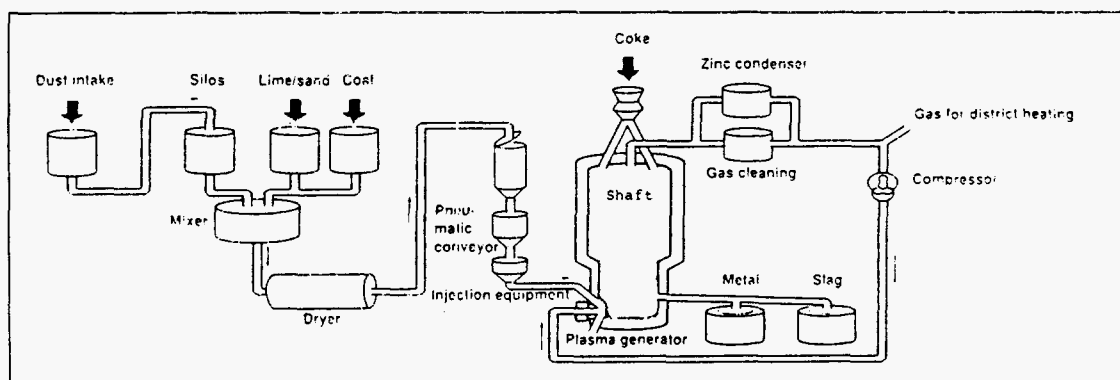


Figure II-1 : Schéma du procédé SCANDUST /JOHANSSON B., 1990/

Les poussières stockées dans un silo sont mélangées avec du charbon, du sable, de la chaux puis préséchées dans un sécheur tournant et introduits par injection pneumatiques aux nez de 3 torches à plasma disposées à 1/3 de la base d'un cubilot. Sa hauteur est de 12 m pour un diamètre intérieur de 2 m. Il est garni de réfractaire et les parois sont refroidies par circulation d'eau. La cuve est entièrement remplie de coke. Le plasma est injecté dans une poche du lit de coke ; cette poche représente la zone de réaction chimique dont les produits sont le fer, le chrome, le nickel liquides, le laitier liquide, les métaux volatils (Zn, Pb, Cd) à l'état de vapeur et les gaz essentiellement CO. La colonne de coke agit à la fois comme un filtre pour les gaz qui quittent le réacteur et comme un échangeur de chaleur à contre courant : les vapeurs métalliques sortent de la cuve avec les off-gaz à environ 1150 °C. A la base du cubilot, on coule, d'une part une fonte riche en chrome et nickel, d'autre part un laitier. Les gaz sortis du cubilot passent dans un laveur venturi puis dans un filtre probablement au sélénium pour

piéger le mercure : une petite partie est recyclée pour alimenter les torches à plasma, le reste sert à chauffer le sécheur et à produire de la vapeur dans une chaudière pour le réseau urbain. L'eau du laveur venturi passe dans un filtre à sable, est refroidie à 40 °C puis recyclée. Les poussières riches en oxyde de zinc sont extraites du filtre à sable, concentrées puis transférées comme matière première de la filière zinc.

Sous cette forme, le zinc n'est nullement valorisé et cette usine est donc réservée en ce moment aux poussières d'aciers inox.

Avec des poussières dont une composition typique est donnée dans le tableau II -1, la fonte obtenue, concentrée en chrome, a une composition telle que celle donnée dans le tableau II-2.

Elements	% masse	Elements	% masse	Elements	% masse
Fe	23	CaO	8	Zn	4
Cr	7.4	SiO ₂	9	Pb	0.8
Ni	1.7	Al ₂ O ₃	2	Cd	0.04
Mo	0.4	MgO	3	Hg	0.0005
Cu	0.2	V ₂ O	0.2	Cl	0.7
Mn	3	Ba	< 0.02	F	0.5

Tableau II-1 : Composition (% masse) des poussières traitées par SCANDUST /JOHANSSON B., 1990/

Elements	% poids
C	5
Cr	17-21
Ni	5-7
Mo	0.7-1.4
Mn	3
P	0.06
S	0.02
Cu	0.3
Si	0.5

Tableau II-2 : Composition d'une fonte typique obtenue à SCANDUST /JOHANSSON B., 1990/

Chaque tonne de poussière traitée conduit à la production de plus de 250 kg de laitier dont une composition typique est donnée dans le tableau II-3.

Elements	% poids	Elements	% poids
CaO	29	Zn	0.01
SiO ₂	30	Pb	0.0005
Al ₂ O ₃	7	Cd	0.0002
MgO	10	Ag	0.0002
Fe	3	Cl	< 0.01
Cr	5	F	0.6
Ni	0.15	Hg	< 0.00001
Mn	7		

Tableau II-3 : Composition d'un laitier typique obtenu
à SCANDUST /JOHANSSON B., 1990/

Le tableau II-4 présente les résultats du test de lixiviation standard de l'USEPA (TCLP) effectuée sur le laitier de SCANDUST et les compare aux normes de l'eau potable.

Eléments	Test de lixiviation mg/l	6 x norme eau potable mg/l
Hg	< 0.0002	0.012
Ni	< 0.51	2.1
Pb	< 0.10	0.3
Se	< 0.05	0.06
V	< 0.10	-
Ag	< 0.05	0.3
As	< 0.01	0.3
Ba	0.91	6.0
Cd	< 0.05	0.06
Cr	< 0.2	0.3

Tableau II-4 : Résultats du test de lixiviation standard
de l'USEPA d'un laitier de SCANDUST

Le tableau II-5 précise les débits et les teneurs en poussière des émissions des installations de l'usine (bâtiments du four, des utilités, etc...). La teneur en mercure est inférieure à $5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$; l'usine est autorisée à rejeter 0.7 kg de mercure par mois.

	Gas Flow m^3 (STP)/h	Dust Content mg/m^3 (STP)	Dust Emission $\text{kg}/\text{ton dust}$
Fuel Gas	3 100	50	0.0225
ITK filter (furnace area canopies)	85 000	0.2	0.0024
DCE (raw material preparation area canopies)	24 000	9.6	0.0329
Lantern (furnace building)	32 000	2.9	0.0129
Roof fans (furnace building)	90 000	2.4	0.0300

Tableau II-5 : Emissions d'air et teneurs en poussières de SCANDUST /JOHANSSON B.. 1990/

Enfin, le tableau II-6 présente une analyse typique des eaux rejetées par l'usine à raison d' $1 \text{ m}^3/\text{t}$ de poussière traitée.

Les cyanures formées dans le laveur Venturi sont détruits par traitement à l'acide, suivi d'une aération jusqu'à 5 ppm. L'eau est ensuite traitée à l'hypochlorite de sodium pour atteindre moins de 0.5 ppm. L'air du stripper est utilisé comme air comburant dans la chaudière.

Les aciéries inox utilisent souvent CaF_2 comme fondant : le fluor se retrouve dans les poussières (typiquement 0.2 % en masse) ; après traitement au cubilot plasma, on retrouve 90 % du fluor dans le laitier sous forme de CaF_2 et 10 % dans les boues de traitement des eaux (2 kg/t de poussières traitées).

Enfin le tableau II-7 présente le bilan matière du procédé ainsi que les consommations énergétiques. Outre le charbon et le coke (190 kg), le procédé exige 2 000 kW/h de poussière traitée pour alimenter les torches à plasma.

	Actual		Limits			
CN ⁻ free	0.1	mg/l	0.5	mg/l	35	kg/year
Cr, tot	0.1	"	0.3	"	25	"
Cr, hexav.	<0.01	"	0.1	"	-	"
Ni	0.02	"	0.1	"	20	"
Cu	0.12	"	0.2	"	40	"
Zn	0.08	"	0.5	"	100	"
Pb	<0.01	"	1.0	"	10	"
F	20	"	35	"	400	"
Cd	0.003	"	-	"	1.0	"
Hg	0.0005	"	-	"	1.0	"
As	0.02	"		"	1.0	"
Cl	0.7 %					
Na	0.7 %					
K	0.6 %					

Tableau II-6 : Analyse typique des eaux rejetées par l'usine SCANDUST /JOHANSSON B., 1990/

Dust	1000 kg
Sand	20-40 kg
Coal	40 kg
TOTAL MIX INJECTED	1060-1080 kg
Coke	190 kg
↓	
PROCESS	
↓	
Iron alloy	400-530 kg
Slag	290-400 kg
Venturi sludge	100-140 kg
Fuel Gas	390-460 m ³ (STP)
Water	1 m ³
CaF ₂ sludge	2-5 kg
Electricity for plasma generators	2 020 kW/t
Electricity, auxiliary	250 kW/t
Coal	40 kg/t
Coke	190 kg/t

Tableau II-7 : Bilan matière du procédé

Les premières années de fonctionnement de cette usine ont connu des difficultés dues notamment au condenseur de zinc. L'usine était initialement conçue pour traiter aussi bien des poussières d'acier inox que des poussières d'acier au carbone, riches en zinc. Dans ce cas là, seule la valorisation du zinc pouvait compenser le coût de traitement de plasma. Les gaz en sortie de cubilot, à $\sim 1100^{\circ}\text{C}$, avec une teneur en zinc comprise entre 6 et 10 % traversaient un condenseur développé par SKF (cf figure II-2) constitué par un jet de plomb liquide pulvérisé : les gaz étaient ainsi refroidis de 1100 à 500°C , puis envoyés au laveur Venturi ; le zinc condensé était dissout à raison de 2.5 % dans le plomb liquide ; le métal liquide était refroidi, le zinc séparé et le plomb recyclé dans le condenseur. En fait, il semble que ce condenseur n'ait jamais bien fonctionné et ceci en raison des halogènes chlore et fluor et aussi du soufre présents dans les poussières. En outre, vers les années 87, le cours du zinc était au plus bas : il fût donc décidé de "court-circuiter" le condenseur et de ne plus traiter que des poussières d'acier inox.

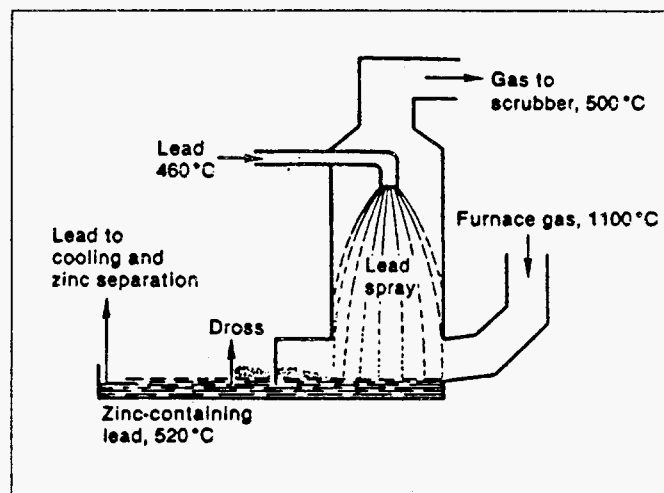


Figure II-2 : Schéma du condenseur de zinc de SCANDUST /ORFEUIL M., 1990/

Par ailleurs, SKF perdait de l'argent avec ses usines plasma ; et de plus, ce métier du traitement de déchets, fussent-ils métallurgiques, n'était pas le sien. SCANDUST a été en partie (environ 50 %) cédé à BUS, filiale de METALLGESELLSCHAFT. Il semble que depuis 1990, l'usine donne satisfaction tant du point de vue technique que du point de vue économique. Compte-tenu de son nouveau co-propiétaire, l'usine peut plus facilement se débarrasser des boues de traitement des eaux où se retrouvent oxydes de zinc et de plomb. C'est un procédé très performant, surtout pour les aciers fortement alliés.

THYSSEN par exemple, y envoie toutes ses poussières. Le principe est le suivant : l'aciériste envoie ses poussières à SCANDUST, paie le traitement plasma (2500 FRF/t doit être un ordre de grandeur) mais récupère la fonte au chrome et nickel dont la valeur compense une grande partie du traitement plasma (cf tableaux II-2 et II-7).

En fait aujourd'hui, la capacité de l'usine est limitée à 35 000 t/an de poussières par le dimensionnement du traitement humide des gaz. La capacité du cubilot et la puissance plasma disponible ont été dimensionnées pour au moins 70 000 t/an. En 1991, le coût d'investissement d'une telle usine était évalué à 30-40 M\$ US.

Le concept de SCANDUST est celui d'une grande usine susceptible de traiter les poussières d'aciéries de plusieurs pays, voire d'un continent : on se souvient que la production des poussières d'aciers inox de toute l'Europe est de 50 000 t/an, alors que SCANDUST, au sud du pays le plus septentrional, a une capacité utilisée de 35 000 t/an et qu'elle pourrait être portée à nettement plus de 50 000 t/an. Cette stratégie suppose que les poussières voyagent en big-bags sur de très longues distances (plusieurs milliers de km), ce qui est coûteux et qui, à terme, risque de ne plus être autorisé : les déchets vont avoir de plus en plus de difficultés à traverser les frontières, peut-être même à l'intérieur de la grande Europe...

Le concept opposé est celui d'un "petit" four intégré à l'aciérie et qui utilise les infrastructures existantes. Le déchet ne voyage plus, le four de traitement des poussières est partie intégrante du flow-chart de l'usine. La fonte est directement réutilisée dans l'usine. Un four UHP (100 MW et plus) génère environ 10 000 t/an de poussières, soit environ 1.5 t/h, ce qui exige une puissance de 2 à 2.5 MW, ce qui correspond tout à fait à un four à plasma à arc transféré.

III - LE PROCEDE TETRONICS : Four à plasma à arc transféré

Au début des années 80, l'EPRI (Electrical Power Research Institute) ayant identifié le problème des poussières d'aciéries confie la recherche de solutions au CMP (Centre for Material Processing). Parmi les technologies envisagées, figure le four à plasma à arc transféré développé par TETRONICS notamment pour les poussières fines des usines de ferro-chrome d'Afrique du Sud. Le CMP "associe" BETHLEHEM STEEL à TETRONICS dans un projet de plusieurs dizaines de millions de \$ US. Les études et essais en Angleterre (cf figure III-1) sont financées en partie par 22 entreprises qui bénéficieront en priorité des résultats de l'étude.

IMS (International Mill Service) a acquis une licence exclusive pour les Etats-Unis et a construit deux usines dont la construction s'est terminée vers 1989 : l'une de 9 000 t/an pour FLORIDA STEEL à Jackson, Tennessee, l'autre de 12 000 t/an pour NUCCOR YAMOTO STEEL à Blytheville, Arkansas.

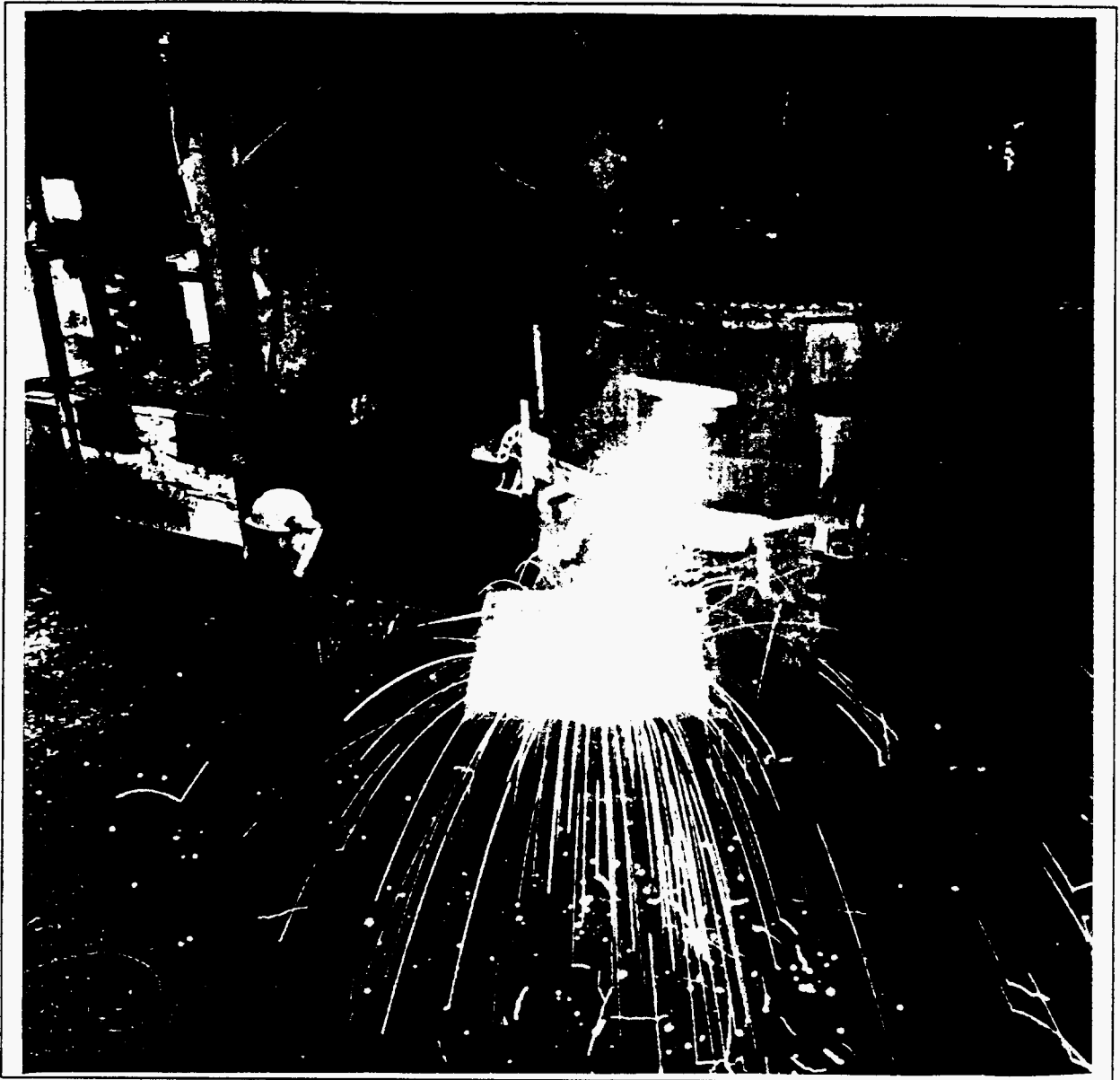


Figure III-1 : Photographie de la coulée du four TETRONICS à Faringdon

IMS (International Mill Service) a acquis une licence exclusive pour les Etats-Unis et a construit deux usines dont la construction s'est terminée vers 1989 : l'une de 9 000 t/an pour FLORIDA STEEL à Jackson, Tennessee, l'autre de 12 000 t/an pour NUCCOR YAMOTO STEEL à Blytheville, Arkansas.

Le schéma du procédé fondé sur le four TETRONICS (cf figure III-2) est présenté sur la figure III-3. La cathode décrit un cône d'environ 15° pour homogénéiser le bain et éviter que ne s'accumule la charge par endroits ; les poussières mélangées à du charbon et des fondants, convoyées par vis d'archimède, tombent de la voûte par gravité. Avec une cathode tungstène, la longueur d'arc est d'environ 50 cm pour une tension inférieure à 400 V sous argon et il faut donc passer 5 000 A, ce qui est beaucoup, pour dissiper 2 MW.

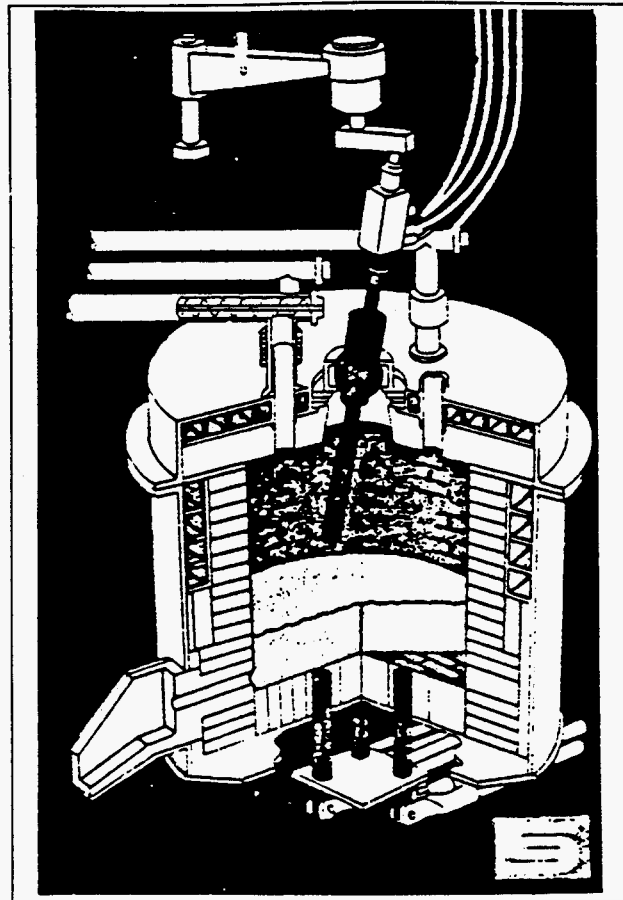


Figure III-2 : Four à plasma TETRONICS R&D

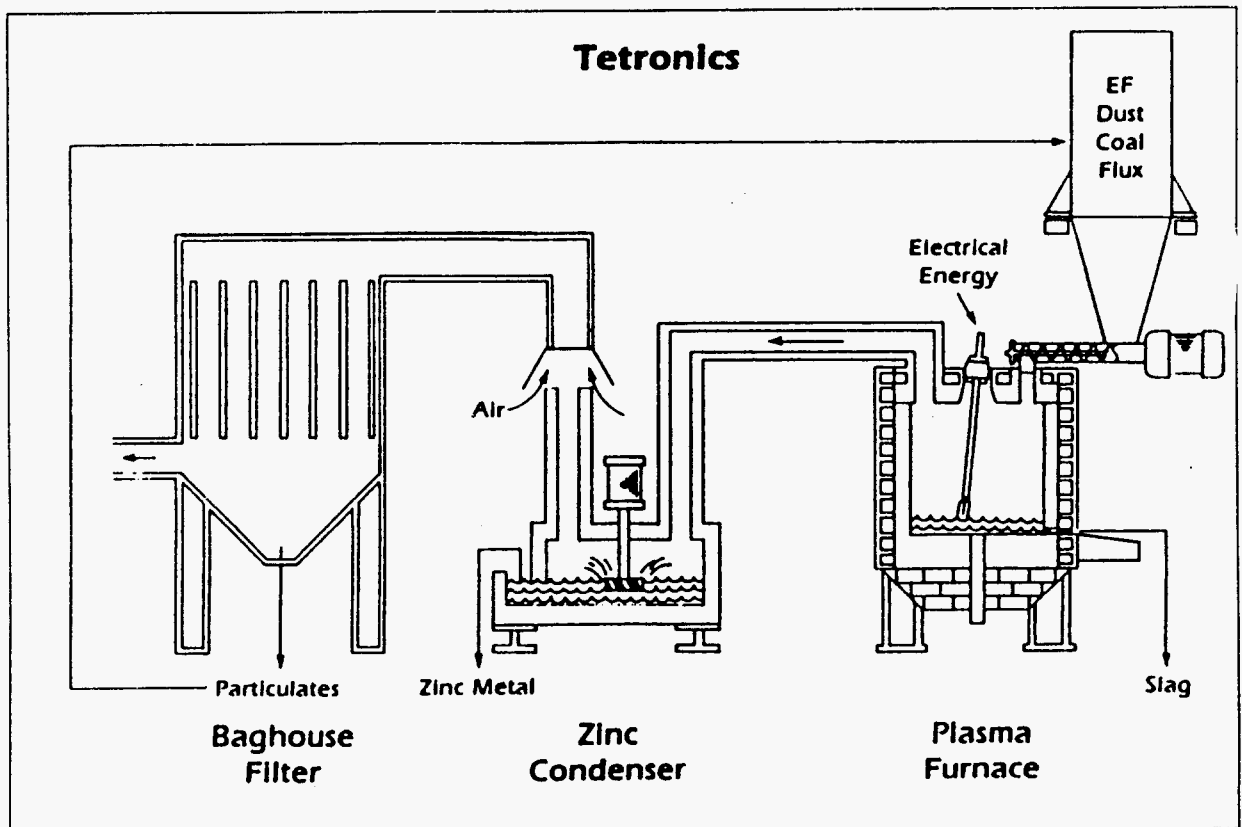


Figure III-3 : Schéma de principe du procédé TETRONICS/IMS

La température du bain est maintenue entre 1 400 et 1 500°C. La composition du fondant est calculée pour que la basicité du laitier $[CaO]/[SiO_2]$, soit élevée, supérieure à 2. On provoque ainsi une réduction sélective avec une activité élevée de l'oxyde de zinc conjointement avec un bas point de fusion et une fluidité élevée. Le fer est partiellement réduit et reste sous forme d'oxyde dans le bain alors que Zn, Pb et Cd quittent le bain sous forme de vapeurs métalliques avec le gaz produit par la réduction, CO et CO₂, et un peu d'argon utilisé pour stabiliser le plasma à la cathode. Ce mélange de vapeurs entre dans un "splash condenser" conçu par IMPERIAL SMELTING PROCESSES et dont TETRONICS a acquis la licence. C'est une chambre rectangulaire (cf figures III-1 et III-3), garnie de réfractaires, partiellement remplie de zinc liquide maintenu à environ 530°C. Un rotor à pâle tournant à grande vitesse est immergé dans le bain de zinc liquide, il génère ainsi une pluie de fines gouttelettes de zinc que traversent les vapeurs sortant du four : la surface de contact est ainsi "démultipliée" : les vapeurs sont brutalement refroidies et les vapeurs de zinc se condensent dans le bain de zinc. En sortie du condenseur, on laisse entrer l'air dans la conduite pour brûler le CO puis pour refroidir les fumées qui passent dans un filtre à manche : les poussières captées sont de nouveau recyclées dans le four à plasma ; on procède toutefois à des purges régulières.

Pour que ce procédé fonctionne dans de bonnes conditions, il faut éviter au maximum les entrées d'air dans le four, minimiser la formation de CO₂ : le rapport CO/CO₂ dans le condenseur doit être supérieur à 10. La charge introduite (poussière, charbon, fondant) doit être la plus sèche possible : le taux d'humidité doit être inférieur à 2 % pour éviter la formation de CO₂. Une teneur élevée en CO₂ a en effet pour fâcheuses conséquences de favoriser la réoxydation du zinc métal. Pour les mêmes raisons, dans le condenseur, il est nécessaire de refroidir à 550°C les vapeurs le plus rapidement possible qui y entrent à 1100°C. Si ces conditions ne sont pas vérifiées, il y a formation d'oxyde de zinc à l'état solide, qui se dépose sur les parois de la conduite (\varnothing int ~ 60 cm) et du condenseur et qui, progressivement, bloque le système. Dans le bain du condenseur, la teneur en plomb, plus dense que le zinc, augmente progressivement. Le métal est coulé hors du condenseur, refroidi à 455°C pour optimiser la séparation zinc/plomb. Les couches supérieures, du zinc quasi pur, sont coulées dans des moules. Les couches inférieures, du plomb riche en zinc, sont coulées dans d'autres moules.

Lors du démarrage des usines, l'exploitation de la cathode tungstène s'est révélée difficile : la durée de vie, à 5000 A et plus, était jugée trop courte, et surtout, le manchon de la cathode s'est percé plusieurs fois, provoquant des entrées d'eau dans le four, ce qui avait pour effet de bloquer le condenseur de zinc. IMS a donc décidé de remplacer la cathode tungstène par une cathode graphite d'environ 25 cm de diamètre, ce qui a notablement amélioré le fonctionnement du procédé ainsi que sa rentabilité. La cathode comporte un alésage axial où l'on introduit 20 Nl/mn d'argon pour stabiliser l'arc. La consommation de graphite de la

cathode est de l'ordre de 0.27 kg/t de charge. La voute a été surélevée de 50 cm et l'épaisseur du revêtement céramique, isolant thermique, augmenté pour limiter les pertes par rayonnement issu de la cathode de graphite à très haute température.

La sortie des gaz a été déplacée vers la voute du four pour prévenir des difficultés en présence de laitier moussant.

Initialement l'anode était constituée de 3 barres de fer de section carrée de 10 cm de côté, refroidies à l'extérieur par circulation d'eau, qui traversaient le réfractaire (cf figure III-2) réalisant ainsi la connexion électrique avec le bain. Au dessus de 2.5 MW (environ 7000 A pour les trois barres), l'équilibre des courants pouvait être rompu et tout le courant passer préférentiellement dans l'une d'elle, entraînant la fusion de cette barre. Désormais, ces barres sont remplacées par des anneaux segmentés en réfractaire conducteur de l'électricité mais faisant partie intégrante du réfractaire.

Des améliorations non dévoilées du splash condenseur permettent d'atteindre désormais un taux de récupération du zinc de 85 %.

La puissance du four a été portée à 3.2 MW, à Blytheville et à 2.6 MW à Jackson, pour une tension d'arc de 350 V et une longueur d'arc de 33 cm environ ; il faut environ 400 kW pour maintenir le four en température quand on arrête l'alimentation.

La consommation énergétique a été abaissée à 1 kWh/kg de charge.

On devine le four IMS sur la figure III-4. On ne dispose pas d'autres données sur les performances actuelles.



Figure III-4 : Photographie du four TETRONICS/IMS /ORFEUIL M., 1992/

En 1989, BRITISH STEEL STAINLESS, maintenant AVESTA, à Sheffield, avec le support financier (35 %) de la CECA (Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier-Contrat 7215.BA/801 (PP 108)) a construit un atelier pour recycler 6000 à 8000 t/an de poussières d'aciers inox produites par le four UHP de 120 tonnes et le four AOD. La production annuelle d'acier est de 350 000 t/an. Après des essais chez TETRONICS entre 1982 et 1984, l'ingénierie de l'atelier démarra en juillet 87 et la première coulée intervint en juillet 89.

L'investissement prévu en 85 était de 2.2 M£ dont un peu moins de la moitié pour le système plasma et ses servitudes. Le tableau III-1 présente la composition des poussières de l'aciérie de Sheffield, ainsi que la composition de la fonte obtenue, riche en chrome (20 %) et nickel (5 %) dont la valorisation justifie le traitement plasma. On ne cherche pas à récupérer le zinc : par une entrée d'air dans la conduite en sortie de four, on brûle le CO et on réoxyde les vapeurs métalliques de Zn, Pb et Cd. On rajoute de l'air de dilution pour refroidir les off-gas qui sont filtrés dans un filtre à manche. Les poussières seraient reprises dans l'industrie des non-ferreux.

Dust Feedstock	Cr ₂ O ₃	NiO	MoO ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	Pb ₃ O ₄
Composition (%)	16.3	3.3	5.9	40.7	9	1

Metallic Product	Cr	Ni	Mo	Fe
Composition (%)	20	4.8	1	62
Recovery (%)	91	98	96	89

Tableau III-1 : Composition des poussières de l'aciérie BSC de Sheffield
et de la fonte récupérée /MONTGOMERY R.W., 1993/

Le four a trois mètres de haut pour un diamètre de 3.5 mètres, il est intérieurement garni de réfractaire. La sole permet de contenir jusqu'à 5 tonnes de métal liquide. La voute et les parois latérales, au-dessus du niveau du laitier, sont refroidies par circulation d'eau et au-dessous, par ruissellement d'eau.

La charge est alimentée à raison de 1800 kg/h.

Le retour de courant à travers le réfractaire de la sole est réalisé au moyen de six barres d'acier, de section carrée, de 75 mm de côté, réparties sur un cercle de 1.3 mètres de diamètre. Pour les mêmes raisons que ci-dessus (durée de vie de la cathode trop faible, intensité du courant limitée, fuites d'eau, etc...), la cathode tungstène a été remplacée par une électrode graphite non alésée qui donne toute satisfaction, même à 6000 A.

La figure III-5 compare l'efficacité du transfert de chaleur entre un plasma d'arc transféré sous argon et un arc avec électrode de graphite.

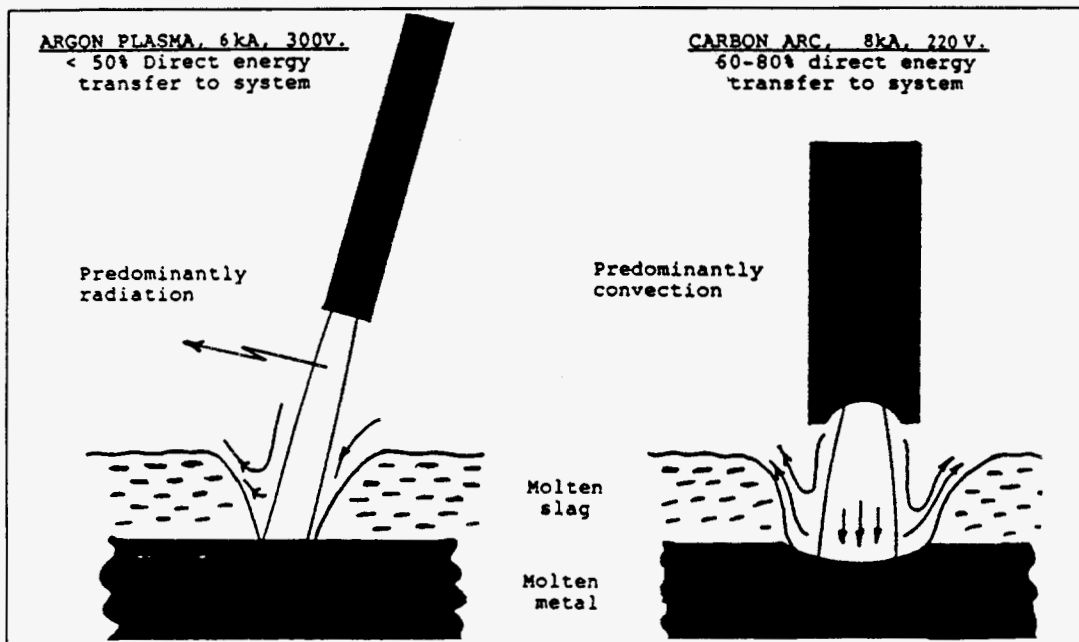


Figure III-5 : Comparaison entre un plasma d'arc transféré sous argon et un arc avec électrode graphite /MONTGOMERY R.W., 1993/

Le coût de la consommation de graphite est du même ordre que le coût de la consommation d'argon pour le plasma d'arc transféré.

Le tableau III-2 compare les consommations énergétiques du procédé avec les deux types d'électrodes.

	kWh/t of dust	Operating Efficiency (%)
Theoretical	1 606	-
Plasma torch	2 676	60
Carbon arc	2 160	74

Tableau III-2 : Consommations énergétiques du procédé de TETRONICS/BSC /MONTGOMERY R.W., 1993/

La fiabilité de l'électrode graphite se retrouve au niveau du coût d'exploitation nettement plus faible qu'avec la cathode tungstène dont la maintenance paraissait prohibitive.

MULTISERV, sous-licenciée de IMS pour l'Europe, associée au groupe sidérurgique italien ILVA SPA, a créé la compagnie ILSERV à Terni, au nord-est de Rome pour construire et exploiter un four de 7 MW susceptible de traiter 20 000 t/an de poussières d'aciers inox. Ce four aurait été mis en route l'an dernier, mais la compagnie ILVA connaîtrait de grosses difficultés financières.

BIBLIOGRAPHIE

ANTOINE J., (1993), Séminaire Métallurgie et Ecologie, Commission Economique des Nations Unies pour l'Europe, Nancy (10-14 mai 1993).

BOSLEY J.J., (1992), Proceedings of the 1992 CMP Electric Arc Furnace Dust Treatment Symposium.

COPSEY M.J., (1993), World Progress in Plasma Applications, Palo Alto, CA, February 9-11, paper n°6.

DELHAER C. et al, (1993), Steel Research, 1, 22.

DROUET M.G., (1993), World Progress in Plasma Applications, Palo Alto, CA, February 9-11, paper n°5.

GOODWILL J. et al, (1993), C.F.E. "Environnement", Paris-la Défense, Décembre 93, 33.

HAGNI A.M. et al, (1991), JOM, April, 28.

JOHANSSON B. et al, (1990), Plasma for Industry and Environment, Technical Conference BNCE, Septembre, 2-5.

KONG N. et al, (1993), World Progress in Plasma Applications, Palo Alto, CA, February 9-11, paper n°15.

KONG N. et al, (1993), "Congrès International : Environnement et Electricité", CFE, Paris, Décembre, 21.

KONG N., DRUET J.P., (1994), CFE Industrie, Avril 94, 32.

LI C.L. et al, (1993), ISIJ International, 33, n°2, 284.

Mc DONNEL C.E. et al, (1989), Iron Making and Steel Making, 16, n°6, 435.

MONTGOMERY R.W., (1993), "11th International" Symposium on Plasma Chemistry, Loughborough, UK, Vol 2, 526.

ADDRESSES**BRITISH STEEL**

Mr R.W. MONTGOMERY
Swinden Laboratories, Moorgate
Rotherham, S60 3AR
UK

BRITISH STEEL STAINLESS

Mr D.S. FORSTER
PO BOX 161
Shepcote Lane
Sheffield, S9 1TR
UK
Tél : 19 - 44 742 443 311
Fax : 19 - 44 742 448 280

HORSEHEAD RESOURCE DEVELOPMENT Co.

Mr John PUSATERI
300 Frankfort Road
Monaca, PA 15061-2205
USA
Tél : 19 - 1 412 773 2279

ILSERV SRL

Pizza Solferino, 8
05100 Terni
ITALIE

INTERNATIONAL MILL SERVICE

Mr John PARGETER
Horsham Business Center
1155 Business Center Drive, Suite 200
Horsham, PA 19 044 - 3454
USA
Tél : 19 - 1 215 956 5647
Fax : 19 - 1 215 956 5593

MULTISERV INTERNATIONAL LIMITED

Mr P.W. SMITH
Piccadilly House
33 Regent Street
London, SW 1Y 4NB
UK
Fax : 19 - 071 734 30 21

SCANARC

Dr Jan THÖRNBLOM
Plasma Technologies AB.
PO BOX 41
81300 Hofors
SUEDE
Tél : 19 - 46 290 230 50
Fax : 19 - 46 290 200 75

SCANDUST

Mr Hulf HELGESSON
Manager Director
Landskrona
SUEDE
Tél : 19 - 46 418 16 450
Fax : 19 - 46 418 15 290

TETRONIS R&D

Mr John WILLIAMS
5 b Lechlade Road
Faringdon
OXON SN7 9AJ
U.K.
Tél : 19 - 44 367 24 02 24
Fax : 19 - 44 367 24 14 45

UGINE

Mr LACOUDE
Immeuble Ile-de-France
4 place de la Pyramide
92070 PARIS LA DEFENSE Cédex 33
Tél : 16 - 1 49 00 60 20
Fax : 16 - 1 49 00 55 34

ZIA METALLURGICAL PROCESSES

Mr Andrew FYFE
4712 Rayfield Court
Mississauga
Ontario, LAZ 1E7
CANADA
Tél : 19 - 1 416 270 8897