

ENVIRONNEMENT & TECHNIQUE

● Incinération

Nouvelle hypothèse sur la reformation des dioxines et furannes lors des process de combustion à haute température

● Déchets

Détection, localisation et contrôle des fuites des géomembranes dans le stockage des déchets

● Recyclage

Guide des organismes de filières de recyclage

● Santé

La qualité de l'eau distribuée

● Législation

Projet de loi sur la maîtrise de l'urbanisation autour des sites à risques

● Management

Normalisation et développement durable

RECYCLAGE Guide des organismes de filières de recyclage

Le temps - une dizaine d'années - la patience des pionniers et la loi, sont venus à bout des obstacles qui se dressaient devant le concept de recyclage et de valorisation des déchets. Les uns après les autres les filières se multiplient en faveur de la reprise et de la valorisation des

résidus de process, des produits usés ou des équipements en fin de vie. Le mouvement n'est pas terminé. Nous avons rassemblé en quelques pages les informations qu'il faut avoir à portée de main sur leur existence et leur rôle afin de pouvoir faire appel à leurs services, simplement. (p. 26)



Valorplast

LE MANUEL PRATIQUE DE SYSTÈME DE MANAGEMENT Q.E.S.

Méthode pour un système de management intégré

Gabriel Ullmann

L'ouvrage est un véritable manuel intégré des référentiels ISO 9001, ISO 14001 et OHSAS 18001 dont il comprend toutes les exigences, sans en modifier le sens, mais en les restructurant pour les présenter selon une démarche logique, synthétique et accessible à tous, notamment au niveau des opérateurs : la logique FRÉA. C'est un référentiel interne destiné à l'organisme pour la mise en place d'un SMI, sa certification et son amélioration dans la durée : il procède de la performance durable. Sur la base des actions ou opérations qu'il décline, il est bâti comme une base de procédures (ou d'instructions) qui seront aisément complétées en regard par l'apport de commentaires (moyens, fréquence, mesure de contrôle, etc.). Ce procédé permet de s'affranchir de rédiger, et de gérer, de nombreux documents. Cet ouvrage à facettes multiples joue à la fois le rôle de référentiel interne intégré, de manuel Q.E.S. et de procédures organisationnelles et fonctionnelles, moyennant quelques compléments appropriés directement renseignés par l'utilisateur.

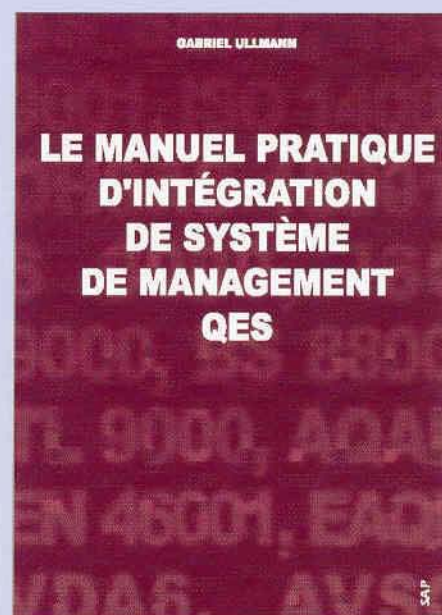
Sommaire :

1. Intérêt d'un SMI - 2. Finalité du SMI - 3. Conception du SMI - 4. Utilisation du SMI - 5. Conclusions et perspectives - 6. Manuel pratique de système de management QES - 7. Lexique

Format 15*24 - 224 pages - 2001 - 47,72 € TTC franco de port (45,23 € HT - TVA 5,5 % : 2,49 €)

SOCIÉTÉ ALPINE DE PUBLICATIONS

7 chemin de Gordes, 38100 Grenoble -
Tél. : 04 76 43 28 64 - Fax : 04 76 56 94 09
Mél: sap@pro-environnement.com



N° 223

Janvier-Février 2003

10 €

Dioxines et furannes émis lors de processus à hautes températures

Les auteurs présentent, pour 4 types d'activités industrielles utilisant des processus de combustion à hautes températures, les résultats des mesures de dioxines et furannes dans les rejets gazeux et font le point sur les moyens de traitement existants. L'examen de toutes ces données et de leurs caractéristiques aboutit finalement à l'élaboration d'une nouvelle hypothèse sur les mécanismes de reformation des dioxines et furannes dans les fumées de processus à hautes températures.

PETER LUTHARDT ET JOCHEN SCHULTE,
EUROFINS/GFA
CAROLINE PERRIN ET LAURENT VASSE,
EUROFINS/AERIA

Introduction

Les composés organiques à l'état de traces tels par exemple les « dioxines et furannes » (poly-chloro dibenzo(p)dioxine-PCDD, et polychloro dibenzofuranne-PCDF, en abrégé PCDD/F), sont multiples et ubiquistes.

A elles seules, les familles des dioxines et furannes comptent 210 « congénères », substitués avec un nombre d'atomes de chlore compris entre 1 et 8 et qui occupent différentes positions. (Isomérisie; cf. tab. 1).

La présente publication se propose de présenter, pour 4 types d'activités industrielles utilisant des processus de combustion à hautes températures, les résultats de leur mesure dans les rejets gazeux et de faire le point sur les moyens de traitement existants.

Quant à l'examen de toutes ces données et de leurs caractéristiques, il aboutit finalement à l'élaboration d'une nouvelle hypothèse sur les mécanismes de reformation des dioxines et furannes dans les fumées de processus à hautes températures.

Généralités

Législation

Le Conseil de l'Union européenne a ratifié fin 1994 la directive 94/67/EG relative à l'incinération des déchets dangereux [1,2].

Les valeurs limites fixées par cette directive européenne sont du même ordre que celles établies en Allemagne en 1990 par la 17^e ordonnance pour la protection de l'environnement. (Ordonnance relative à l'incinération de déchets et d'autres substances inflammables - 17. BImSchV [3]a); La concentration maximale pour les émissions de dioxines et de furannes est de 0,1 ng I-TEQ/m³.

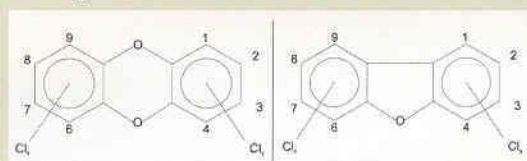
Les pays de la communauté européenne ont depuis transcrit progressivement cette directive européenne dans leur législation nationale. L'Allemagne par exemple au début de l'année 2000 a mis à jour le texte de la 17. BImSchV.

En France, l'arrêté du 10 octobre 1996 et la circulaire du 24 février 1997 fixent pour les installations d'incinération et de co-incinération de déchets industriels spéciaux (UIDS) et pour les UIOM de capacité supérieure à 6 tonnes/heure une valeur limite d'émission de 0,1 ng.I-TEQ/Nm³. D'autre part, les circulaires du 30.05.1997 et du 07.11.1997 prescrivent respectivement aux UIOM d'une capacité supérieure à 6 t/heure et à certaines installations classées du secteur de la métallurgie une mesure annuelle des dioxines et furannes.

La récente directive européenne du 04 décembre 2000 renforce cet impératif puisqu'elle concerne désormais toutes les installations d'incinération et requiert au minimum deux mesures par an. Elle est applicable à partir du 28 décembre 2002 à toute nouvelle installation et au plus tard le 28 décembre 2005 aux installations existantes. [3]b

Tableau 1: Structure des PCDD et PCDF et décompte des isomères existants

PCDD Polychloro dibenzo(p)dioxine		PCDF Polychloro dibenzofuranne	
Nombre d'atomes de chlore	Nombre d'isomères CDD	Nombre d'isomères CDF	
1	2	4	
2	10	16	
3	14	28	
4	22	38	
5	14	28	
6	10	16	
7	2	4	
8	1	1	
Somme	75	135	



Inventaire

Un programme de mesure des dioxines mené sur toute l'Allemagne (hors ancienne RDA) en 1988/89 révélait une concentration moyenne de 8 ng I-TEQ/m³ dans les effluents gazeux contrôlés, soit une émission globale de 400 g I-TEQ/an. Au milieu des années 1990, l'émission estimée du parc des usines d'incinération d'Allemagne se situait encore à environ 32 g I-TEQ/an^[4], alors qu'en France pour cette même période (étude basée sur des données assez restreintes), le niveau des émissions de dioxines et furannes était évalué à 400 g I-TEQ/an. A la même époque pour l'industrie sidérurgique, seules des estimations, variant de 220 g à 2,2 kg I-TEQ/an, étaient disponibles^[5] (tableau 2).

En 1990 en Allemagne, les émissions totales en dioxines et furannes étaient estimées à 1,2 kg I-TEQ/an (en France: 1,6 kg I-TEQ/an^[4]), elles atteignaient encore environ 0,3 kg I-TEQ/an au milieu des années 1990 et enregistraient ensuite une diminution conséquente puisque le niveau des émissions de dioxines et furannes attendu pour la fin 2000 était inférieur à 0,07 kg I-TEQ/an. Il faut toutefois remarquer qu'en fonction des sources utilisées et des données considérées des variations significatives existent sur l'inventaire des émissions de dioxines réalisé pour chaque pays.

Les valeurs présentées dans le prochain diagramme doivent donc être considérées à titre indicatif. Néanmoins, avec la prise de conscience dans chaque pays que l'écologie et l'économie ne peuvent plus être considérées comme deux logiques contradictoires, le concept d'« inventaire des dioxines » a pris de l'importance.^[1a,6-11]

L'inventaire « global » estimé des émissions de dioxines et furannes (données: mesures effectuées vers l'année 1995) fut présenté dans la revue « Organohalogen Compounds »^{[12]a} comme indiqué figure 1^{[12]a}.

Tableau 2 : Emissions annuelles de différentes installations de combustion en France et en Allemagne (1995)

Pays	Lit.	usine	Mesures	Emissions annuelles [g I-TEQ/an]
France	[5]	Centrale à charbon	oui	9
Allemagne	[5]	Centrale à charbon	oui	3
France	[4]	Usine d'incinération	oui	400
Allemagne	[4]	Usine d'incinération	oui	32
France	[5]	Acierie	non	220 - 2.200
Allemagne	[5]	Acierie	oui	150
France	[5]	Cimenterie	oui	0,5
Allemagne	[5]	Cimenterie	oui	0,5

Le sujet reste aujourd'hui toujours d'actualité. L'appel d'offre lancé durant l'été 2002 par la Commission européenne pour la réalisation d'une étude sur les émissions de dioxines et furannes dans les pays candidats à l'adhésion en atteste. La publication citée ci-après regroupe une partie des données aujourd'hui disponibles sur le sujet.^{[12]b}

Emissions de dioxines de différentes installations

L'examen de chacune des activités listées ci-dessous apporte une information plus détaillée sur les quantités de PCDD/F émises, en fonction notamment des processus de combustion et des systèmes de traitement des effluents gazeux utilisés.

- usine d'incinération
- usine métallurgique et sidérurgique
- usine électrique au charbon
- cimenterie

L'émission considérée est la contribution totale en polluant, c'est à dire le gaz épuré mais aussi les poussières filtrées, les cendres produites et les eaux de nettoyage rejetées.

A côté d'actions élémentaires (telles que le suivi des conditions d'incinération) et secondaires (nettoyage des fumées), des mesures plus récentes (dites de troisième catégorie) telles que l'adsorption sur charbon actif, l'emploi de catalyseur ou de réacteur de flux, ont permis une diminution notable des émissions de dioxines. C'est ce que propose de détailler ce paragraphe.

Usine d'incinération d'ordures ménagères

L'incinération est une des composantes essentielles de l'élimination des déchets et cela tant en Allemagne qu'en France où en 2002 (selon une étude menée dans les années 1990) 85 % des déchets produits devaient être traités par la filière thermique.

Selon une étude du ministère allemand pour l'environnement de 1989, 9,4 millions de tonnes de déchets ménagers étaient brûlés chaque année en Allemagne dans 49 usines^[13], tandis qu'en 1990 la quantité totale des déchets livrés auprès des centres publics de traitement se situait, avec 144 millions de tonnes (dont 55 millions de déchets ménagers), à un niveau nettement supérieur.

Ce procédé peut de plus être considéré comme réducteur de dioxines, si l'on exclut les résidus solides, puisque l'on considère en général que la concentration moyenne en dioxines des déchets ménagers se situe vers 50 ng Iteq/Kg^[14]. Rapporté à 55 millions de tonnes de déchets ménagers, cela correspond à une alimentation de près de 2,8 kg Iteq, tandis que l'estimation totale des émissions de dioxines en 1990 en Allemagne se situait en dessous de la moitié de cette valeur. (cf. § "inventaire" ci-avant).

Les concentrations normales des effluents gazeux d'usines d'incinération modernes, équipées d'un dispositif de traitement des fumées du type électrofiltre et laveur (voir schéma de la figure 2) sont comprises entre 1 et 5 ng I-teq/m³.

Lors d'une étude complète réalisée en 1990 sur une usine de combustion de déchets de la société RWE Energie AG à Essen Karnap, des dispositifs de traitement des effluents de troisième catégorie ont été testés^[16] (cf a.^[17]).

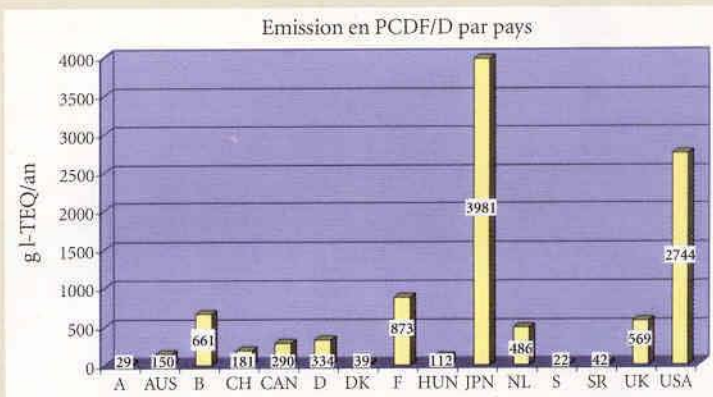
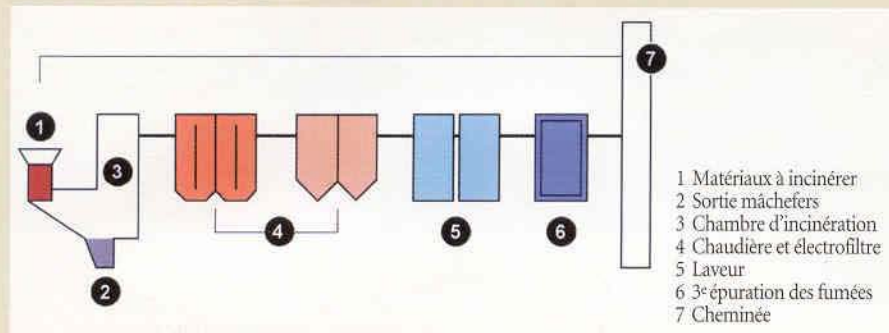


Figure 1^{[12]a}: Emissions de PCDF/D par pays (A : Autriche, AUS : Australie, B : Belgique, CH : Suisse, CAN : Canada, D : Allemagne, DK : Danemark, F : France, HUN : Hongrie, JPN : Japon, NL : Pays-Bas, S : Suède, SR : Slovaquie, UK : Grande Bretagne, USA : Etats-Unis d'Amérique)

Traitements thermiques

Figure 2 : Schéma du process d'une usine d'incinération [15]



Les procédés d'adsorption sur lit fixe à l'aide de cendres de lignite HOK (« Herdofenkoks »), d'adsorption sur un flux de charbon actif injecté et de techniques catalytiques ont ainsi pu être comparés.

Avec un effluent en entrée contenant entre 1 et 2 ng I-TEQ/m³, les taux de piégeage des dioxines sont avec l'adsorbant HOK supérieurs à 99,9 %, avec la technique d'injection d'un flux de charbon actif supérieur à 99,5 % et compris entre 97 et 99 % pour la technique catalytique.

Les conclusions techniques formulées par les auteurs [16] expriment que « les efficacités des trois procédés de piégeage en ce qui concerne les dioxines et les furannes ne se différencient pratiquement pas les unes des autres. Pour d'autres polluants tel le mercure et les oxydes de soufre, les techniques d'adsorption sur lit fixe à l'aide de cendre de lignite et d'adsorption par soufflage de charbon actif offrent de bons résultats qui assurent le respect des valeurs limites d'émission.

Elles nécessitent néanmoins la présence d'un dispositif de réduction catalytique pour le traitement des oxydes d'azote.

La voie catalytique possède un bon potentiel de réduction vis à vis des dioxines, furannes, oxydes d'azote et monoxyde de carbone. Par contre pour respecter les limites d'émissions du mercure et des oxydes de soufre, elle exige l'usage simultané d'un traitement complémentaire.

Ces résultats indiquent que les exigences réglementaires sont satisfaites quelle que soit la solution retenue, c'est à dire l'emploi de l'une de ces 3 techniques ou chacune de leur combinaison.

Les concentrations en dioxines et furannes des résidus solides de l'incinération sont estimées pour les mâchefers en moyenne à 0,25 µg I-TEQ/Kg et comprises entre 0,1 et 0,5 µg I-TEQ/Kg tandis que pour les refiomes elles peuvent aller jusqu'à 13 µg I-TEQ/Kg. [18],[19]

Le bilan sur les résidus solides pour 1990

se traduit donc en plus des 400 g I-TEQ issus des effluents gazeux traités d'usines d'incinération (cf. § "inventaire" ci -avant) par une émission annuelle supplémentaire de 3,5 kg I-TEQ/an du fait des refiomes et de 220 g I-TEQ/an pour les mâchefers. [20]

L'état des émissions gazeuses des UIOMs des dernières années est parfaitement illustré dans le tableau 3. [21]

Ce tableau montre une réelle diminution des concentrations de PCDD/F par l'emploi de dispositifs d'épuration des fumées de troisième catégorie qui assurent le respect du seuil limite d'émission de 0,1 ng I-TEQ/m³.

L'emploi de dispositifs dits secondaires adaptés permettant l'injection de charbon actif dans le laveur, assure également une absorption des dioxines avec un taux pouvant aller jusqu'à 98 %. [22],[23]

Cependant, il est parfois signalé un enrichissement et/ou un effet mémoire lors de l'utilisation de matières synthétiques. [24]

Usines métallurgiques et sidérurgiques

La contribution des usines françaises de cette catégorie à l'inventaire des dioxines et des furannes était, il y a quelques années encore, du domaine de l'estimation (cf. § "inventaire" ci-avant). En Allemagne, un programme de recherche a été engagé à l'initiative du ministère de l'environnement et développé en collaboration avec le VDHE (Syndicat des industries métallurgiques) sur différentes installations de production d'acier, mais aussi celles concernées par le grillage du minerai de fer. [25]

Les concentrations mesurées varient énormément entre 0,7 et 67,5 ng I-TEQ/m³ (chiffres obtenus pour 11 sites en 7 emplacements différents complétés par les résultats d'un programme de mesures de l'État de Rhénanie du Nord [26]).

Là aussi, des efforts ont été fournis pour réduire les émissions de dioxines. Les moyens dits secondaires ont permis avec l'installation d'électrofiltres type MEEP (Moving Electrode Electrostatic Precipitator) ou l'introduction de filtre à manches (derrière l'électrofiltre) de ramener les rejets atmosphériques à des concentrations voisines et

Tableau 3 : Récapitulatif des valeurs mesurées dans différentes usines d'incinération de déchets (Mesures réalisées de 1990 à 1999)

Usines ^a	Epuration des fumées ^b		Concentrations en PCDD/F Moyenne des 3 mesures		Température moyenne des gaz d'émission [°C]				Teneur moyenne en poussières dans les gaz d'émission ^d [mg/m ³]
	Oui	Non	[ng/m ³] ^c		50-100	100-150	150-200	200-250	
			OctaCDD/F	I-Teq					
UIOM 1		X	104	1,68				X	4
UIOM 2	v		0,46	0,005		X			<1
UIOM 3		X	20,1	0,284	X				<1
UIOM 4	X		0,29	0,005		X			<1
UIOM 5		X	2,98	0,026	X				<1
UIOM 6		X	769	18	X				e
UIOM 7	X		0,52	0,01		X			<1
UIOM 8		X	31,9	0,64			X		<1

a. UIOM = Usine d'incinération d'ordures ménagères

b. Au moyen de charbon actif ou de lignite

c. Conditions : 0 °C, 1013 hPa, sec et si besoin normé en O²

d. Détermination de la teneur en poussières selon les directives allemandes VDI 2066, Pages 1+7

e. Non déterminé

Traitements thermiques

Tableau 4 : Résultats de plusieurs campagnes de mesures réalisées par GfA sur des usines de grillage du minerai de fer (moyenne de 3 mesures)

Usines ^a	Épuration des fumées ^b		Méthode de prélèvement ^c	Concentrations en PCDD/F Moyenne des 3 mesures		Température moyenne des gaz d'émission [°C]				Teneur moyenne en poussières dans les gaz d'émission ^e [mg/m ³]
	Oui	Non		[ng/m ³] ^d Somme Tetra à OctaCDD/F	[ng I-TEQ/m ³] ^d I-Teq	50-100	100-150	150-200	200-250	
UGMF 1	X		DIN EN 1948f	58,1	0,96		X			7
UGMF 2		X	VDI 3499, F.2	65,8	1,26			X		30
UGMF 3		X	DIN EN 1948f	32,5	0,587			X		35

a. UGMF = Usine de grillage du minerai de fer

b. Au moyen de charbon actif ou de lignite

c. Analyse par GC/HRMS, chromatographe HP 5890 couplé à spectromètre VG Autospec ou VG Autospec ultima

d. Conditions : 0°C, 1013 hPa, sec et si besoin normé en O²

e. Détermination de la teneur en poussières selon les directives allemandes VDI 2066, Pages 1+7

f. Méthode de la sonde refroidie

inférieures à 1 ng I-TEQ/m³.^[27]

Les techniques d'épuration de troisième « catégorie » avec l'injection d'adsorbant à base de charbon actif, parfois associées à des dispositions particulières en amont (composition du lit de calcine^[28]) permettent une réduction des émissions de dioxines jusqu'à 0,5 ng I-TEQ/m³ voire moins; les techniques de catalyse constituant également pour ce domaine une alternative^[29]. Le schéma 3 décrit le processus d'une usine métallurgique et le tableau 4 présente quelques résultats choisis parmi les mesures déjà réalisées par le laboratoire GfA.

Aujourd'hui encore, dans différents pays d'Europe, des études et des mesures sont menées sur les techniques possibles de réduction des émissions de dioxines des usines métallurgiques.^[30]

Usines électriques au charbon

Pendant longtemps, l'information sur les

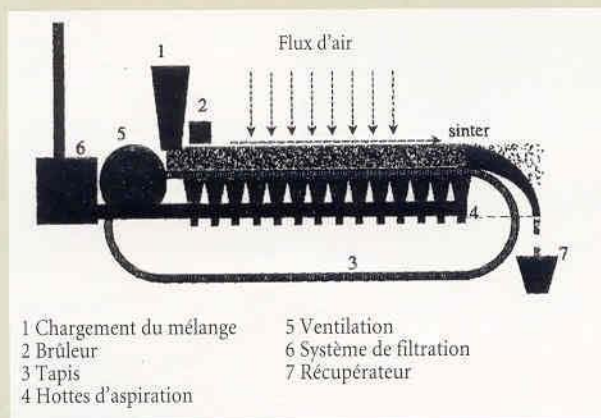


Figure 3 : Schéma du processus d'une usine de grillage du minerai de fer^[37]

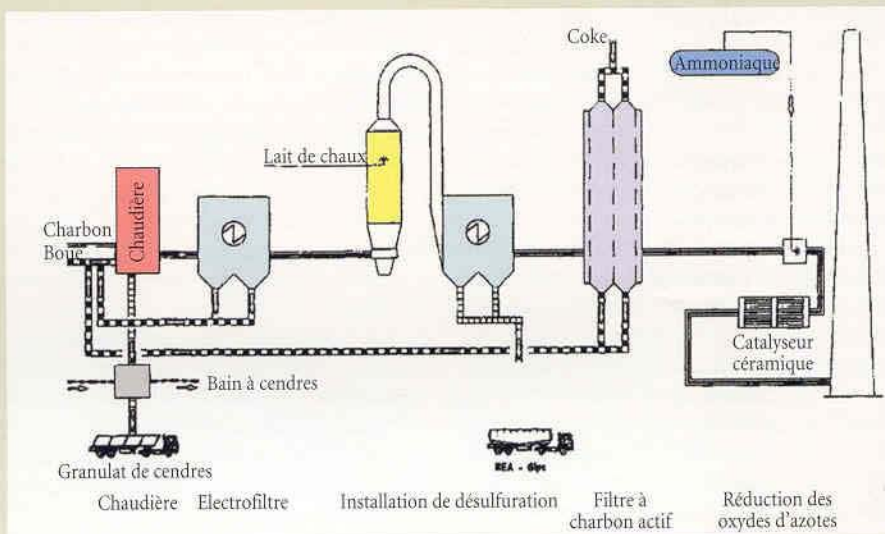


Figure 4 : Schéma du processus d'une centrale électrique au charbon.^[40]

émissions de dioxines des usines thermiques au charbon, bien que sujette à de très nombreuses études, est restée presque indisponible.

C'est seulement avec la co-incinération d'autres combustibles tels que les boues d'épuration ou les huiles usagées, que les premières publications dotées de résultats concrets ont vu le jour^{[31][32]}.

Cela s'est produit simultanément avec l'installation sur les sites de dispositifs de traitement des effluents de troisième catégorie tel que les réacteurs à coke et cela à côté de dispositifs d'épuration des fumées classiques permettant le traitement des

poussières, des oxydes de soufre (SOx) et des oxydes d'azote (NOx).

Le schéma 4 décrit de manière exemplaire le processus d'une usine thermique à charbon de la ville de Düsseldorf.

L'ordre de grandeur des émissions de PCDD/F tant pour la combustion de houille que de lignite se situe en général entre > 0,001 et 0,02 ng I-TEQ/m³ et cela sans l'emploi d'équipement de traitement des fumées de 3^e catégorie. Leur contribution dans l'inventaire total des émissions de dioxines est aujourd'hui estimée en Allemagne à 3 g I-TEQ/an, compte tenu de l'importance des volumes de fumées émis. (cf. § "inventaire" ci-avant).

Le tableau 5 résume quelques résultats de publications ou de mesures réalisées par GfA concernant des usines thermiques au charbon.

Les combustibles envisagés en complé-

Tableau 5 : Analyses PCDD/F sur des effluents gazeux de centrale électrique au charbon et au lignite

Usines ^a	Epuraton des fumées ^b		Méthode de prélèvement ^c	Concentrations en PCDD/F Moyenne des 3 mesures		Température moyenne des gaz d'émission [°C]				Teneur moyenne en poussières dans les gaz d'émission ^e [mg/m ³]
	Oui	Non		[ng/m ³] ^d Somme Tetra à OctaCDD/F	[ng I-Teq/m ³] ^d I-Teq	50-100	100-150	150-200	200-250	
UEC 1.1-3	X		DIN EN 1948f	0,33	0,006		X			12
UEC 2.1-3	X		DIN EN 1948f	0,12	0,0016		X			8
UEC 3.1	X		DIN EN 1948f	0,09	0,001		X			11
UEC 4.1	X		VDI 3499, F.2	0,72	0,0091		X			3
Lit. [39]				0,0023						
Lit. [39]				0,0027						
Lit. [36]				0,002-0,018						
Lit. [36]				<0,005-0,012						

a. UEC = Usine électrique au charbon

b. Au moyen de charbon actif ou de lignite

c. Analyse par HRGC/ HRMS, chromatographe HP 5890 couplé à spectromètre VG Autospec ou VG Autospec ultima

d. Conditions : 0°C, 1013 hPa, sec et si besoin normé en O²

e. Détermination de la teneur en poussières selon les directives allemandes VDI 2066, Pages 1+7

f. Méthode de la sonde refroidie

ment ou en remplacement de ceux qui étaient utilisés jusqu'à aujourd'hui dans les usines de combustion comprennent les boues d'épuration, les restes de papier, les huiles usagées riches en PCB, le coke de réacteur « enrichi » ou même les farines animales.^[33]

Compte tenu du coût de l'élimination des farines animales dans des usines d'incinération d'ordures ménagères (coût à la tonne compris entre 100 et 150 €), des variantes plus économiques passant par la co-incinération dans des usines thermiques au charbon ou des cimenteries se développent.^[33]

Les cimenteries

Du fait de leur process, les valeurs d'émission

des dioxines et des furannes des cimenteries se situent en principe sous le seuil de 0,1 ng I-TEQ/m³,^{[34][35]} des exceptions ayant toutefois été rapportées pour des sites situés aux États-Unis.^[36]

Du fait des très hautes températures régnant dans les fours rotatifs, jusqu'à 2000 °C, le dispositif de traitement des effluents se limite uniquement à une post-combustion et un électrofiltre. De plus, le refroidissement rapide de leur température limite lors de leur circulation la reformation des dioxines et des furannes.

La contribution estimée des cimenteries dans l'inventaire des émissions de dioxines et furannes se situe, avec une valeur de 0,5 g Iteq/an, à un niveau très bas malgré le volume relativement élevé des fumées émises.

(Cf. inventaire ci dessus).

La co-incinération de combustible secondaire ou de remplacement s'est ainsi développée et établie dans les cimenteries à fours rotatifs depuis plusieurs années. Le combustible mixte associe l'emploi du charbon comme support énergétique et de déchet-combustible à base de résidus du pétrole ou de fuel allant jusqu'au combustible secondaire tel que les pneus usés ou les restes de moquette.

Ainsi dès 1997, 10 à 13 % du besoin énergétique total de l'industrie allemande du ciment a été couvert par l'emploi de combustibles dits secondaires, sans pour autant modifier les émissions de dioxines et furannes.^[34]

Le tableau 6 montre plusieurs résultats de mesures réalisées lors de l'emploi de combustibles de compléments ou de remplacements.

Aujourd'hui en Allemagne, les exigences de la 17 BimSchV^[3], associées au croisement des valeurs limites d'émission définissent pour les dioxines et les furannes des seuils indicatifs compris entre 0,04 et 0,1 ng I-TEQ/m³ lors de l'emploi de combustible de remplacement.^[37]

Vers traitement fumées 120° à 150°

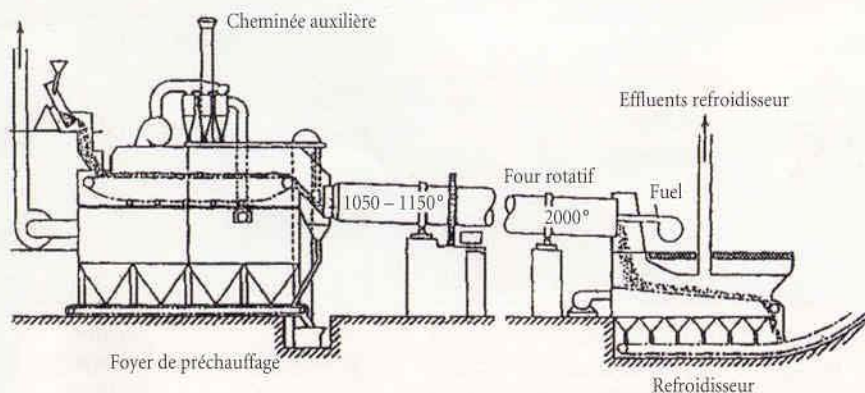


Figure 5 : Schéma d'une installation à four rotatif^[35]

Tableau 6 : Résultats d'analyses de PCDD/F sur des effluents gazeux de cimenterie à four rotatif extraits de mesures réalisées par GfA.

Usines ^a	Epuración des fumées ^b		Méthode de prélèvement ^c	Concentrations en PCDD/F Moyenne des 3 mesures		Température moyenne des gaz d'émission [°C]				Teneur moyenne en poussières dans les gaz d'émission ^f [mg/m ³]
	Oui	Non		[ng/m ³] ^d	[ng I-TEQ/m ³] ^d	50-100	100-150	150-200	200-250	
				Somme Tetra à OctaCDD/F	I-TEQ					
Cim 1.1-3	X		DIN EN 1948f	1,18	0,005			X		< 1
Cim 2.1-3	X		DIN EN 1948f	2,68	0,0066		X			g
Cim 3.1-3	X		DIN EN 1948f	2,05	0,0085			X		< 1

a. UGMF = Usine de grillage du minerai de fer

b. Au moyen de charbon actif ou de lignite

c. Analyse par HRGC/ HRMS, chromatographe HP 5890 couplé à spectromètre VG Autospec ou VG Autospec ultima

d. Conditions : 0°C, 1013 hPa, sec et si besoin normé en O₂

e. Détermination de la teneur en poussières selon les directives allemandes VDI 2066, Pages 1+7

f. Méthode de la sonde refroidie

g. Non mesuré

Les mécanismes de formation des dioxines et des furannes

La découverte que les dioxines et les furannes ne proviennent pas seulement de processus de production « froid »^{[38],[13]}, mais aussi de processus thermiques, a posé la question de leurs mécanismes de formation.

La Synthèse de Novo

Comme largement décrit dans^[39], la « synthèse de Novo » des polychloro-dibenzo(p)dioxines (PCDD) et des polychloro-dibenzofurannes (PCDF) dans les effluents gazeux des usines d'incinération d'ordures ménagères a été détaillée dans de nombreuses publications^[40/41].

Les processus à très haute température (>800 °C) conduisent à une destruction presque totale des dioxines et furannes présentes dans les matières incinérées^[42]. Leur présence attestée dans les effluents gazeux d'installation de combustion est la conséquence de différents mécanismes de reformation^{[43],[44]} tels que :

1 - Formation de PCDD/F à partir de pré-curseurs chlorés tels que les polychlorobiphényles (PCB), les polychlorophénols (PCPh) et les polychlorobenzènes (PCBz) dans un domaine de température compris entre 300 et 700 °C.

2 - Formation de PCDD/F à partir de composés organiques non chlorés en présence d'une source de chlore et d'un cataly-

seur métallique (en particulier le cuivre), dans une plage de température comprise entre 450 et 250 °C.

3 - Formation de PCDD/F dans l'électrofiltre lors de conditions spécifiques de fonctionnement (T > 250 °C, 6 % O₂)^[45].

Concernant le dernier mécanisme, des résultats contradictoires indiquant une baisse des PCDD/F dans l'électrofiltre ont cepen-

dant été présentés pour la première fois à la conférence internationale sur les dioxines en 1991 en Caroline du Nord.^[46]

L'influence des différents facteurs de reformation des dioxines a été intensivement étudiée à l'aide d'installations pilotes sur des cendres filtrées et sur des cendres volantes^[47-49], mais en partie seulement sur des effluents d'usines d'incinération en

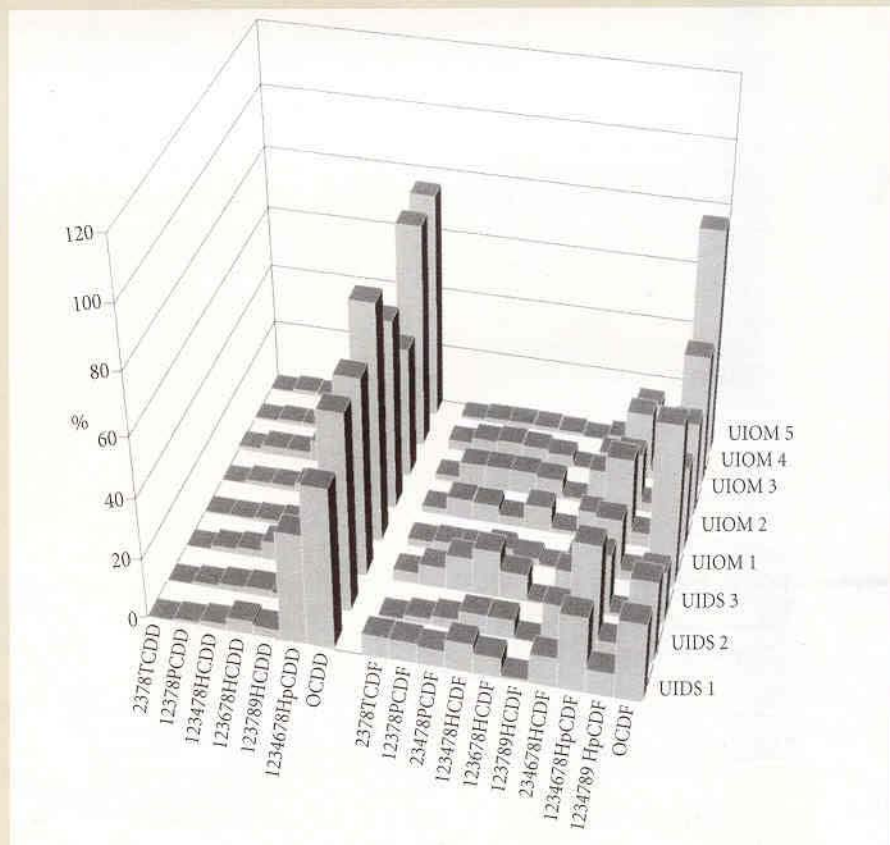


Figure 6 : Pourcentage des congénères chlorés PCDD/F en position 2,3,7,8 rapporté à la somme totale des congénères respectivement en dioxines et furannes^[15]

Traitements thermiques

Tableau 7 : Aperçu des installations choisies et de leurs résultats ^[54]

Usines ^a	Epuraton des fumées ^b		Méthode de prélèvement ^c	Concentrations en PCDD/F Moyenne des 3 mesures		Température moyenne des gaz d'émission [°C]				Teneur moyenne en poussières dans les gaz d'émission ^e [mg/m ³]
	Oui	Non		[ng/m ³] ^d Somme Tetra à OctaCDD/F	[ng I-Teq/m ³] ^d I-Teq	50-100	100-150	150-200	200-250	
UEC		X	DIN EN 1948f	0,087	0,0010	X				11
UGMF		X	DIN EN 1948f	32,5	0,587			X		35
Dec		X	DIN EN 1948f	0,180	0,0034				X	< 1
Aci		X	VDI 3499, F.2	0,384	0,0147	X				< 1
UIOM	X		DIN EN 1948f	0,067	0,0007		X			< 1
UIDS]	X		DIN EN 1948f	0,339	0,0041		X			< 1
Cim		X	DIN EN 1948f	2,046	0,0085			X		< 1
Crem		X	VDI 3499, F.2	144,3	3,00		X			9
UIBE		X	DIN EN 1948f	0,187	0,0030		X			3
UEL		X	VDI 3499, F.2	0,718	0,0091		X			3

a. UEC : usine électrique au charbon ; UGMF : usine à grillage du minerai de fer ; Dec : déchèterie ; Aci : aciérie ; UIOM : usine d'incinération d'ordures ménagères ; UIDS : usine d'incinération de déchets spéciaux ; Cim : cimenterie à four rotatif ; Crem : crématorium ; UIBE : usine d'incinération des boues d'épuration ; UEL : usine électrique au lignite

b. Au moyen de charbon actif ou de lignite

c. Analyse par HRGC/ HRMS, chromatographe HP 5890 couplé à spectro-

mètre VG Autospec ou VG Autospec ultima

d. Conditions : 0°C, 1013 hPa, sec et si besoin normé en O²

e. Détermination de la teneur en poussières selon les directives allemandes VDI 2066, Pages 1+7

f. Méthode de la sonde refroidie

g. Non mesuré

LE FEU SACRÉ DE L'ENVIRONNEMENT AU SERVICE DE VOS DÉCHETS INDUSTRIELS

SÉCURITÉ POUR L'ENVIRONNEMENT

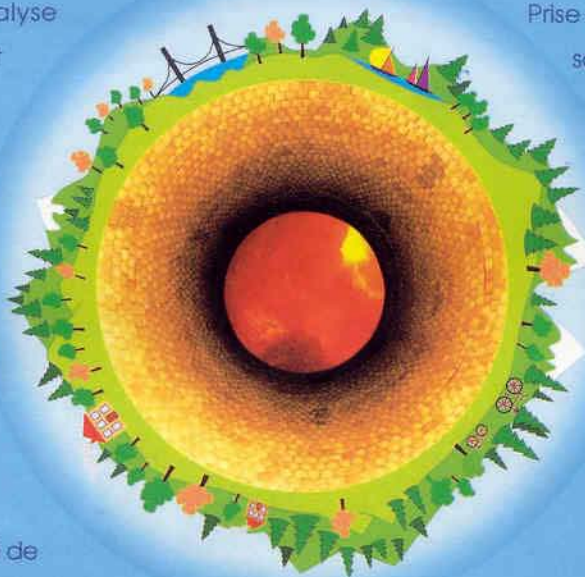
Le laboratoire intégré analyse tous les échantillons et contrôle les déchets et le fonctionnement du Centre.

FIABILITÉ DU SAVOIR FAIRE

Plus de 15 ans d'expérience de l'incinération des déchets industriels.

PÉRENNITÉ DU SERVICE

Premier Centre Collectif d'Europe avec une capacité de 125.000t/an, disponible 24h/24, 365j/an.



GARANTIE D'ÉLIMINATION DES DÉCHETS

Prise en charge de tous les déchets solides, pâteux, liquides, en vrac ou en fûts (limitation en halogènes).

OPTIMISATION DES COÛTS

L'énergie des déchets est récupérée et valorisée en totalité

EFFICACITÉ DE LA DÉPOLLUTION

Le Centre est conventionné par les Agences de l'Eau et adhérent du SYPRED.



sedibex

Usine et Service Commercial
Route Industrielle et Portuaire du Havre
76430 SANDOUILLE

Tél. : 02 32 79 54 10

Fax : 02 35 20 56 92

Traitements thermiques

Tableau 8 : Données physico-chimiques des congénères PCDD/F selon les calculs du modèle Mopac [54]

Congénère	Energie de formation HOF* [kJ/mol]	Δ E dans la famille [kJ/mol]	Δ E dans la famille ** [%]	Moment dipolaire [debye]
2378-TCDD	- 186,0	0	0	0,013
12378-PCDD	- 191,6	5,6	8,6	1,239
123478-HCDD	- 195,5	9,5	14,5	0,361
123678-HCDD	- 196,9	10,9	16,7	0,009
123789-HCDD	- 195,8	9,8	15,0	2,354
1234678-	- 199,5	13,5	20,6	1,149
OCDD	- 202,1	16,1	24,6	0,018
		Σ 65,5	Σ 100,0	
2378-TCDF	- 36,0	0	0	0,399
12378-PCDF	- 45,8	9,8	8,2	1,596
23478-PCDF	- 45,5	9,5	8,0	0,985
123478-HCDF	- 53,6	17,6	14,7	0,427
123678-HCDF	- 54,9	18,9	15,8	0,680
123789-HCDF	- 36,0	0	0	2,587
234678-HCDF	- 53,9	17,9	15,0	2,082
1234678-	- 61,6	25,6	21,5	0,903
1234789-	- 43,1	7,1	6,0	1,365
OCDF	- 48,9	12,9	10,8	0,121
		Σ 119,3	Σ 100,0	

* HOF = Heat of Formation, ** Représenté dans la figure 12 sous HOF Mopac

fonctionnement normal.[50]

Les concentrations en PCDD/F des résidus solides et des fumées traitées se différencient d'une installation à l'autre du fait des différents paramètres de fonctionnement, des différents systèmes d'épuration et, d'une manière plus générale, des spécificités de chaque site.

Si les mécanismes de reformation dépendent exclusivement de processus à haute tem-

Figure 7 ci-contre : Répartition en pourcentage des 17 congénères PCDD/F chlorosubstitués en position 2,3,7,8 par rapport à la somme des congénères de chacun des groupes PCDD et PCDF correspondant pour des usines électriques au charbon (UEC), pour des usines de grillage du minerai de fer (UGMF), pour des déchèteries avec combustion des effluents de fermentation (Dec), pour des aciéries (Aci), pour des usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM), pour des usines d'incinération de déchets spéciaux (UIDS), pour des cimenteries à four rotatif (Cim), pour des crématoriums (Crem), pour des usines d'incinération de boues d'épuration (UIBE) et pour des usines électriques au lignite (UEL), ainsi que la répartition relative des différences d'énergie de formation des congénères PCDD/F, calculée à l'aide du programme Mopac (HOF Mopac) [54]

pérature, non influencés par les matières chargées, ceux-ci devraient logiquement dériver des profils de PCDD/F comparables.

La figure 6 montre les profils des 17

congénères dits « dirty 17 », c'est à dire le pourcentage de chaque congénère par rapport à la concentration totale des congénères des groupes dioxines et furannes correspondants.

Le graphique illustre arbitrairement des profils de différentes usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) et de déchets spéciaux (UIDS), avec différentes concentrations totales; les profils révèlent une répartition presque identique.

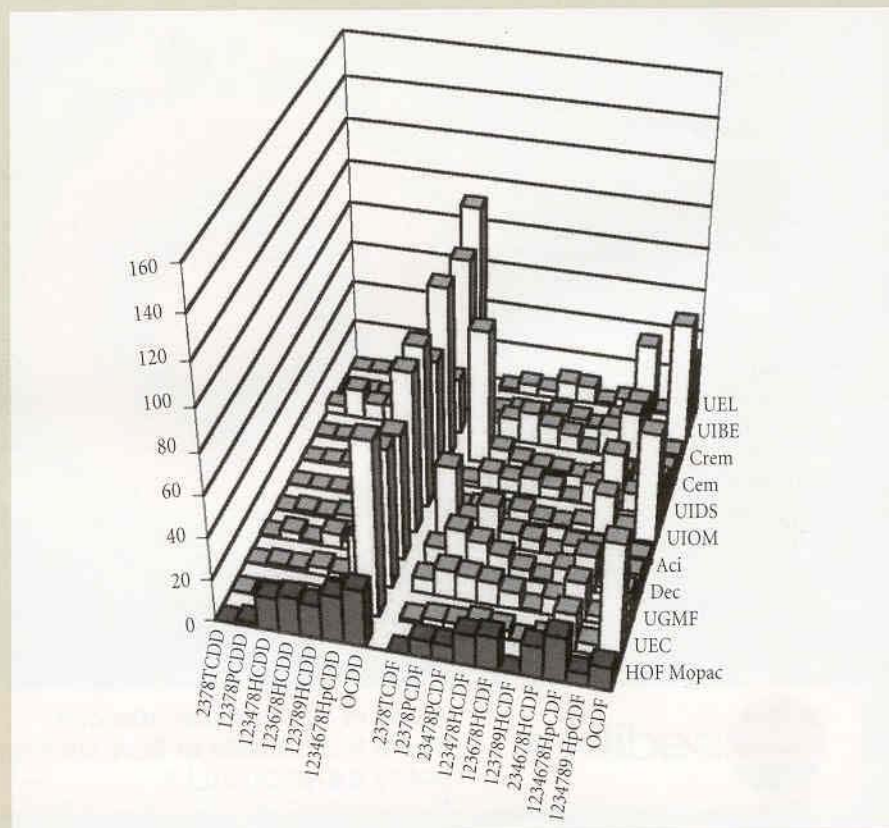
La synthèse ThermoStat

Depuis quelques années et de façon croissante, les propriétés physico-chimiques et moléculaires des dioxines et furannes ont été étudiées à l'aide de modèles de calculs semi-empiriques. [51],[52],[53]

Des mesures faites par GfA, des résultats concernant 10 installations différentes ont été choisis dans [54]. Pour chaque mesure, les profils d'incinération tels que décrits avec la fig. 6 ont été établis. (voir fig. 7).

Parallèlement, le calcul semi-empirique des énergies de formation des 17 congénères PCDD/F chlorosubstitués en position 2,3,7,8 a été déterminé à l'aide du programme Mopac.[55]

Les concentrations mesurées et quelques



informations sur les installations concernées, (limitées pour garantir le respect de l'anonymat) sont représentées dans le tableau 7, tandis que le résultat des calculs est résumé dans le tableau 8.

Le profil obtenu à l'aide des calculs du modèle Mopac (HOF Mopac), représenté en première ligne de la figure montre la différence des énergies de formation relative de chaque congénère PCDD et PCDF en considérant pour chaque groupe que la somme des différences d'énergie DE de chaque congénère est égale à 100 % (tab. 8). Autrement dit, cela signifie que si l'on considère la représentation graphique du modèle Mopac, la hauteur de chaque colonne est représentative de la stabilité du congénère correspondant vis à vis des autres congénères de la même famille.

Exprimé différemment, plus la colonne est haute, plus la substance concernée est stable et donc thermodynamiquement favorisée. Les profils, indépendamment de l'installation, conservent la même caractéristique. Simultanément, la similitude du profil des différences d'énergie de formation (HOF Mopac [55]) avec celui des concentrations mesurées indique un mécanisme thermodynamique forcé de reformation des dioxines et des furannes.

Un nouvel examen de résultats mesurés sur une usine d'incinération de déchets spéciaux, où les effluents gazeux ont été prélevés en différents points du procédé à des températures de 580 °C, 450 °C (les deux à proximité de la chaudière) et 290 °C (avant et après l'électrofiltre) et ensuite analysés pour en déterminer la concentration en PCDD/F, en association avec des calculs statistiques, aboutit au postulat d'une reformation des dioxines et des furannes dans les effluents de processus de combustion à haute température par un mécanisme dit « synthèse thermostat ». [56]

La reformation des dioxines et des furannes ne dépendrait donc pas de précurseurs tels que le PCPh (polychloro-phénols) ou les PCB (polychloro-biphényles) au sens classique de la synthèse de Novo, mais plutôt d'une recombinaison non catalytique de petits fragments et/ou de la chloration des structures moléculaires de base des dioxines (C₁₂H₈O₂) et des furannes (C₁₂H₈O) par un mécanisme thermodynamique et forcé, avec répartition statistique. ■

Bibliographie

[1] Johnke B., Emissionen, Emissionsminderungen sowie emissionsbegrenzende Regelungen - Stand 1997, Vortragsmanuskript, VDI-Bildungswerk BW 43-59-09 Primär- und sekundärseitige Dioxin-/Gesamtemissionsminderungsstrategien, München, 1997.
 [2] Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, 31.12.1994, Nr.

L365/34; Richtlinie 94/67/EG.
 [3] a) Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrunnungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV), 1990, Bundesgesetzblatt, Teil I, 2545.
 [3] b) (2002), Internet site www.environnement.gouv.fr - Le parc des usines d'incinération d'ordures ménagères, Etat des lieux - L'évolution récente des émissions de dioxines dans l'atmosphère.
 [4] UNEP, Dioxin and Furan Inventories, Geneva, 1999.
 [5] European Commission, DGXI, Identification of the Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe (The European Dioxin Inventory), Materialien No. 43, Contract No. B4-3040/94/884/A0/A3, Essen, 1997.
 [6] Alcock, R.E., Sweetman A.J., Jones K.C., A Congener-specific PCDD/F Emissions Inventory for the UK, Organohalogen Compd. 2000, 46, 47-50.
 [7] Dyke P.A., Buckland S., Ellis H., Multi-media inventory of PCDD/F releases for New Zealand, Organohalogen Compd. 2000, 46, 43-46.
 [8] Cleverly D., Schaum J., Winters D., Schweer G., Inventory of Sources and Releases of dioxinlike compounds in the United States, Organohalogen Compd. 1999, 41, 467-471.
 [9] Forrester R.K., Exner J., Potter S.L., A Compendium of worldwide Dioxin Levels, Organohalogen Compd. 1999, 43, 321-324.
 [10] a) Marinnes C., Fanelli R., Pastorelli G., Pistone L., Development of Dioxin and Furan air emission factors from municipal solid waste incinerators in regione Lombardia (Italy), Organohalogen Compd. 1999, 41, 247-250.
 [10] b) Pastorelli G., De Lauretis R., De Stefanis P., Morselli L., Viviano G., PCDD/PCDF from municipal waste incinerators in Italy: An inventory of air emissions, Organohalogen Compd. 1999, 41, 495-498.
 [11] Hwan J.S., Cwan K.S., Formation and Emission Status of PCDDs/PCDFs in municipal solid waste incinerators in Korea, Organohalogen Compd. 1999, 41, 211-214.
 [12] a) Fiedler H., National and regional Dioxin and Furan inventories, Organohalogen Compd. 1999, 41, 473-476.
 [12] b) Luthardt P., Dioxin-Inventare, WLB Wasser, Luft und Boden, 2002/06, 60-62.
 [13] Bailschmitter K., Bacher R., Dioxine, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995.
 [14] Vogg H., Restmüllverbrennung - Ziele und Stand der Technik, Z. Umweltchem. Ökotox. 1994, 6, 367-374.
 [15] Luthardt P., Dioxines in Combustion Processes, Vortragsmanuskript DESS/CPRE, Orléans, 2000.
 [16] Oschmann W., Angenend F.J., Hoffmann W., Schäfer M., Schliesser W., Stöckmann H., Trondt L., Versuche zur weiterführenden Rauchgasreinigung im Müllheizkraftwerk (MHKW) Essen-Kamp, VGB Kraftwerkstechnik 1992, 72 (12), 1094-1100.
 [17] Leichsenring S., Lenoir D., Ketrup A., Mützenich G., Maßnahmen zur Dioxinminderung an Müllverbrennungsanlagen, UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox 1996, 8 (4), 197-206.
 [18] Fiedler H., Hutzinger O., Sources and sinks of dioxins: Germany, Chemosphere 1992, 25, 1487-1491.
 [19] Funcke W., Polychlorierte Dibenzofurane und Dibenz(p)dioxine in Schlacken und Elektrofilterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen, VDI-Seminar "Schlackeaufbereitung, -verwertung, und -entsorgung", München, 1992.
 [20] Neidhard H., Das internationale System der toxischen Äquivalente und Bewertung von Quellen, Vortrag GdCh-Info-Tag 496/90, Frankfurt, 1990.
 [21] Luthardt P., Schulte J., Perrin C., Vasse L., Note sur les caractéristiques des profils des Dioxines et Furannes émis dans les gaz de combustion d'usines d'incinération d'ordures ménagères, Déchets 2000, 19 (3), 37-39.
 [22] Bassetti A., Bodini M., Donega M., Miglio R., Pistone L., Tirler W., Reduction of PCDD/F emission by wet scrubbing, Organohalogen Compd. 1999, 40, 445-448.
 [23] Stierhuis W.M., De Vries C., Born J.G.P., PCDD/F emissions related to the operating conditions of the flue gas cleaning system of MWI Amsterdam, Chemosphere 1996, 32 (1), 159-168.
 [24] Kreis S., Hunsinger H., Vogg H., Wet scrubbers - A potential PCDD/F source?, Chemosphere 1996, 32 (1), 73-78.
 [25] Theobald W., Ermittlung und Verminderung von halogenierten Dioxinen und Furanen aus thermischen Prozessen; Untersuchung der Emissionen poly-chlorierter Dibenzodioxine und -furane und von Schwermetallen aus Anlagen der Stahlherzeugung, Umweltbundesamt Berlin, 1995, 310.
 [26] Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Ergebnisse von Dioxin-Emissionsmessungen an Industrieanlagen in NRW, Dioxin-Meßprogramm Nordrhein-Westfalen, Materialien 30, 1996.
 [27] Oehme M. (Hrsg.), Handbuch Dioxine, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1998.
 [28] Cieplik M.K., Louw R., Carbonell I.M.P., On catalytic properties of iron ore and sinter and its role in dioxin formation and destruction in iron metallurgy, Organohalogen Compd. 1999, 41, 141-143.
 [29] Schüttenhelm W., Wemböhrer R., Hartenstein H.-U., Werner K.,

Reduction of PCDD/F emissions from iron ore sintering plants - The first full-scale SCR installation, Organohalogen Compd. 1999, 40, 453-458.
 [30] Buekens A., Stieglitz L., Hell K., Huang H., Segers P., Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry, Chemosphere 2001, 42, 729-735.
 [31] a) Görtz W., Hansmann G., Klärschlamm im Kraftwerk mitverbrennen, Umwelt 1994, 4 (5), 224-227.
 [31] b) Hansmann G., Mittmann H., Lindert M., Görtz W., Mitverbrennung von Klärschlamm im Kraftwerk, Umwelt Special 1994, V8-16.
 [31] c) Lindert M., Hansmann G., Mittmann H., Görtz W., Klärschlammverbrennung der Stadt Düsseldorf, Konzeption der Mitverbrennung im Kraftwerk, Abwasser Special II, 1995, 136 (15), 40-45.
 [32] Funcke W., Luthardt P., Philipp C., Co-combustion of alternative fuel in a coal-fired power plant, Organohalogen Compd. 1997, 31, 497-501.
 [33] Winkler E., Umweltverträgliche Nutzung kontaminierter Tiermehle und Tierfette, Vortragsmanuskript VDI-Tagung "Regenerative Energie aus Tiermehl und Tierfett", München 2001.
 [34] Lahl U., Vortragsmanuskript-Energetische Verwertung in der Zementindustrie, VDI-Bildungswerk BW 43-04-01, "Energetische Verwertung von aufbereiteten Siedlungsabfällen in Industrieanlagen, Düsseldorf 1997.
 [35] Kuhlmann K., Schneider M., Sollenböhrer F., PCDD/F-Emissions from German Cement Clinker Kilns, Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf.
 [36] Schreiber J., Evans J.L., Dioxin emission results from recent testing at cement kilns, Organohalogen Compd. 1994, 20, 373-376.
 [37] Klamm K., Wiest J., Emissionsbegrenzungen für Zementwerke, WLB Wasser Luft Boden 2000, 5, 63-66.
 [38] Luthardt P., Messtechnik bei Verbrennungsanlagen, Vortragsmanuskript VDI-Bildungswerk BW43-43-21, Analytik von Sonderverbindungen, Düsseldorf, 2000.
 [39] Luthardt P., Schulte J., Dioxin-/Furan-"Verbrennungsprofile" in Abgasen aus Hochtemperaturprozessen - Teil 1, UWSF - Z. Umweltwiss. Ökotox. 2000, 12 (3), 157-162.
 [40] Vogg H., PCDD/PCDF und Abfallverbrennung, Organohalogen Compd. 1995, 22, 31-48.
 [41] Vogg H., Stieglitz L., Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators, Chemosphere 1996, 15, 1373-1377.
 [42] Hagenmaier H., Brunner H., Haag R., Kraft M., Die Bedeutung katalytischer Effekte bei der Bildung und Zerstörung von polychlorierten Dibenzodioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen, VDI-Berichte Nr. 634, 1987, 557-584.
 [43] Fiedler H., Hutzinger O., Literaturstudie: Polychlorierte Dibenz-p-Dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF), Organohalogen Compd. 1991, 5.
 [44] Dransfeld P., Mechanismen der Dioxinbildung und -zerstörung, VDI-Bildungswerk BW 778, 1991, 1-41.
 [45] Vogg H., Dioxinminderung durch Entstaubung - Möglichkeiten und Grenzen, VDI-Bildungswerk BW 1731, 1993, 1-13.
 [46] Funcke W., Hovemann A., Luthardt P., Influence of the electrostatic precipitator on concentrations of organic compounds in flue gas, Chemosphere 1993, 26, 863-870.
 [47] Xhrouet C., Pirard C., De Pauw E., De novo-Synthesis of polychlorinated Dibenzofurans on fly ash from a Belgian sintering belt and its inhibition, Organohalogen Compd., 1999, 41, 307-310.
 [48] Hell K., Stieglitz L., Bautz H., Will R., Zweck G., Comparison of the formation pattern of PCDD/F and related compounds on fly ashes from an iron ore reprocessing plant and MSWI, Organohalogen Compd. 1999, 41, 165-169.
 [49] Kanda N., Kawamoto K., Ayukawa S., Ito H., Miyata H., Murahashi K., Harada Y., Dioxin formation on fly ash of pyrolysis-melting process for MSW(II)-formation behaviour in a fly ash model system, Organohalogen Compd. 1999, 41, 175-178.
 [50] Funcke W., Hovemann A., Luthardt P., Manske E., Influence of the electrostatic precipitator and the flue gas temperature on concentrations of organic compounds, Chemosphere 1993, 27, 547-553.
 [51] Unsworth J.F., Dioxin formation and destruction during combustion: Thermo-dynamic data from molecular modelling computations, Organohalogen Compd. 1992, 8, 297-300.
 [52] Saito N., Fuwa A., Prediction for thermodynamic function of dioxins for gas phase using semi-empirical molecular orbital method with PM3 Hamiltonian, Chemosphere 2000, 40, 131-145.
 [53] Yazawa A., Nakazawa S., Menad N., Thermodynamic evaluations on the formation of dioxins and furans in combustion gas, Chemosphere 1999, 39, 2419-2432.
 [54] Luthardt P., Schulte J., Dioxin-/Furan-"Verbrennungsprofile" aus Hochtemperaturprozessen - Teil 2, UWSF - Z. Umweltwiss. Ökotox 2000, 4, 215-219.
 [55] WinMOPAC V 2.0 for Windows 95 8 Windows NT 4.0, Fujitsu Laboratories Ltd., Japan.
 [56] Luthardt P., Schulte J., Hemminghaus H.-J., Dioxin-/Furan-"Verbrennungsprofile" in Abgasen aus Hochtemperaturprozessen - Teil 3, UWSF - Z. Umweltwiss. Ökotox 2001, 13.