

SUIVI PERMANENT ET MESURES PONCTUELLES DE DIOXINES ET FURANES SUR DES EFFLUENTS GAZEUX D'USINES D'INCINÉRATION D'ORDURES MÉNAGÈRES

Peter Luthardt*, Jochen Schulte* - Caroline Perrin**, Laurent Vasse**,

*GfA, Gesellschaft für Arbeitsplatz, Germany - **AERIA SAS - Analyses environnementales de rejets industriels aériens

Différents mécanismes, regroupés et connus sous le terme de « Synthèse de Novo » conduisent dans la phase de refroidissement d'un process d'incinération à la reformation de dioxines et de furanes présents dans les gaz d'émission. Dans le cadre de l'harmonisation des réglementations européennes, le législateur a introduit une valeur limite supérieure de 0,1 ng I-TEQ/m³ pour le secteur de l'incinération.

A côté des méthodes classiques de prélèvement discontinu, de nouvelles techniques voient aujourd'hui le jour. Le dispositif AMESA offre ainsi la possibilité d'un contrôle longue durée, représentatif de plusieurs semaines de fonctionnement d'une usine d'incinération, améliorant d'autant la signification du résultat obtenu.

Several mechanisms, well known with the collective term « de novo-synthesis », are leading to the formation of polychlorinated dibenzo(p)dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in the flue gas downstream from combustion processes. Due to the harmonization of the EC legislation, the limit value of 0.1 ng I-TEQ/m³ has to be met for the clean gas of hazardous waste incinerators and likely coming up as a limit for municipal waste incinerators as well.

Since a recent time new sampling's methods have been developed. The AMESA system is one of them. It gives the possibility to realize a long time sampling with a result which is representative of a few weeks of incineration and emission. The signification of the value has been improved.

INTRODUCTION

Depuis le milieu des années 1980, la synthèse des polychlorodibenzo(p)dioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF) a été décrite dans de nombreuses publications [Vogg, Stieglitz, 1986 ; Fiedler, Hutzinger, 1991 ; Dransfeld, 1991 ; Xhrouet et al., 1999 ; Stieglitz et al., 1999] et des expériences en laboratoire ont tenté de mettre en évidence les différents facteurs responsables de leur synthèse.

Le concept de la « Synthèse de Novo » a depuis été inventé [Hagenmaier et al., 1987] et trois mécanismes principaux de formation des PCDD/F ont été avancés au moment du refroidissement des fumées issues des processus d'incinération dans un domaine de température de 700 à 250°C. Les trois mécanismes sont les suivants [Dransfeld, 1991 ; Fiedler, Hutzinger, 1991] :

- Formation de PCDD/F à partir de précurseurs chlorés tels que les polychlorobiphényles (PCB), les polychlorophénols (PCPh) et les polychlorobenzènes (PCBz) dans un domaine de température compris entre 300 et 700°C.
- Formation de PCDD/F à partir de composés organiques non chlorés en présence d'une source de chlore et d'un catalyseur métallique (en particulier le cuivre), dans une plage de températures comprise entre 450 et 250°C.
- Formation de PCDD/F dans l'électrofiltre lors de conditions spécifiques de fonctionnement (T>250°C, 6% O₂) [Vogg, 1993].

De nouvelles études laissent toutefois penser que les précurseurs dans le sens vu précédemment ne joueraient aucun rôle, et que la formation des dioxines se produirait par un processus thermodynamique à partir de fragments de molécules ou plus exactement de la chloration des structures élémentaires des dioxines et des furanes, intitulé « Synthèse ThermoStat » [Luthardt, Schulte, Hemminghaus, 2001].

Ces mécanismes conduisent à la formation de profils comparables en PCDF/D. Il s'agit des quantités en pourcentage des seuls congénères ou des groupes homologues rapportés respectivement au total des 17 congénères 2, 3, 7, 8-chlorosubstitués ou à la somme des groupes homologues tétra- à octa-CDD/F (détails rapportés [Luthardt, Schulte, 2000]).

Les prélèvements discontinus de PCDF/D sur des effluents gazeux de source stationnaire sont couramment réalisés conformément aux exigences de la norme européenne EN 1948 [CEN, 1997] sur des durées allant de 6 à 8 heures. Le dispositif de prélèvement continu « AMESA » (Adsorption Method for Sampling of Dioxins), développé dans le milieu des années 1990 grâce à une collaboration entre GfA mbH et bm becker meßtechnik GmbH, rend pos-

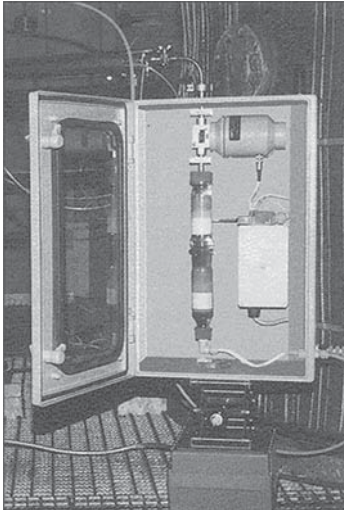


Figure 1 : Cartouche d'adsorption AMESA

sible un suivi permanent des émissions de dioxines et furanes. Des prélèvements d'une durée de 6 heures à 4 semaines peuvent être réalisés, permettant ainsi une mesure des émissions de dioxines et furanes tout au long de l'année [Becker et al., 1998].

Ce système de prélèvement longue durée a été testé et certifié sur la base des exigences allemandes définies pour la certification d'appareillages destinés au suivi en continu de substances spécifiques. Il s'attache notamment à des critères de facilité d'utilisation, de reproductibilité et de comparaison de la méthode de prélèvement avec d'autres techniques allemandes et européennes de référence. De plus, le conditionnement de l'échantillon, les valeurs de blanc et la stabilité des prélèvements ont été vérifiés. Les résultats ont montré qu'AMESA est une méthode adaptée et validée pour le suivi permanent des émissions de dioxines et furanes.

La figure 1 montre une cartouche d'adsorption AMESA, installée à côté d'une cheminée et la figure 2 les armoires de contrôle de trois systèmes AMESA avec notamment la régulation pour le prélèvement isocinétique.

MOTIVATION DE LA RECHERCHE

Depuis 1985, GfA effectue des prélèvements et des analyses

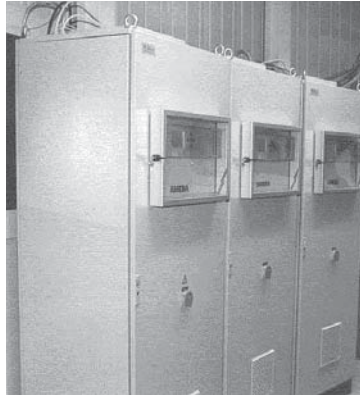


Figure 2 : Unités de contrôle pour 3 AMESA

d'effluents gazeux, de résidus et de matières premières provenant de différentes sources industrielles d'Allemagne et d'autres pays de la CEE. Aeria SAS, filiale française de la société GfA, offre une gamme similaire de services. Ses activités sont principalement orientées vers le prélèvement et l'analyse de polluants organiques persistants (POPs) tels que les PCDD/Fs, PCBs, PCBzs, PCPhs ainsi que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Pour cette étude, nous avons examiné un certain nombre des résultats obtenus lors de mesures effectuées auprès de différentes usines de production d'ordures ménagères (UIOM). Ces derniers ont montré la similitude des profils de PCDD/F mesurés en aval de processus de combustion à très haute température, tout comme les possibilités d'application et l'efficacité du dispositif AMESA.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les prises d'échantillons ont été réalisées sur huit usines. L'incinérateur, le dispositif de traitement des émissions utilisés, la méthode d'échantillonnage et les mesures de PCDD/F sont représentés dans le tableau 1. Les tableaux 2 et 3 indi-

Tableau 1 : Usines et résultats correspondant

Incinérateur	Dernier traitement des fumées	Technique de prélèvement	Concentration moyenne en PCDD/F calculées sur 3 mesures*	
			[ng/m ³] ^b Somme tetra- à octaCDD/F	[ng I-TEQ/m ³] ^b I-TEQ
UIDS 1	RCA	EN 1948	0,40	0,0049
UIDS 2	RCA	AMESA	0,65	0,011
UIDS 3	RCA	EN 1948	0,031	0,070
UIOM 1	RCA	EN 1948	0,06	0,0006
UIOM 2	LH	AMESA	380	5,8
UIOM 3	RCA	AMESA	0,01	0,0001
UIOM 4	RCA	EN 1948	0,08	0,0011
UIOM 5	RCA	EN 1948	0,17	0,0017

RCA = Réacteur à charbon actif ; LH = Laveur humide
 a UIOM = Usine d'incinération d'ordures ménagères
 UIDIS = Usine d'incinération de déchets industriels spéciaux
 b rapporté à 0°C, 1013 hPa, sec à 11 % O₂
 * excepté AMESA (sur 2 mesures avec différentes périodes de prélèvement)

Tableau 2 : Détail des concentrations en ng/m³ (nanogrammes) des groupes homologues PCDD/F de chaque usine.

	UIDS 1	UIDS 2	UIDS 3	UIOM 1	UIOM 2	UIOM 3	UIOM 4	UIOM 5
Somme TétraCDF	0,0640	0,0445	0,0630	0,0095	65,0	0,0012	0,0123	0,0227
Somme PentaCDF	0,0593	0,0985	0,0657	0,0060	58,5	0,0011	0,0117	0,0173
Somme HexaCDF	0,0466	0,1585	0,0770	0,0063	49,7	0,0007	0,0103	0,0137
Somme HeptaCDF	0,0230	0,0960	0,0183	0,0037	27,8	0,0003	0,0050	0,0170
OctaCDF	0,0130	0,0500	0,0117	0,0110	19,5	0,0003	0,0070	0,0643
Somme TétraCDD	0,0313	0,0255	0,0700	0,0020	14,6	0,0003	0,0043	0,0063
Somme PentaCDD	0,0193	0,0170	0,0145	0,0025	22,3	0,0005	0,0050	0,0057
Somme HexaCDD	0,0473	0,0370	0,0253	0,0047	36,7	0,0006	0,0063	0,0060
Somme HeptaCDD	0,0537	0,0555	0,0130	0,0050	40,1	0,0005	0,0047	0,0053
OctaCDD	0,0457	0,0650	0,0223	0,0140	45,9	0,0003	0,0120	0,0133

Les profils de combustion des PCDD/F sont représentés sur les figures 3 et 4.

Les principales caractéristiques de ces profils sont :

Pour les groupes homologues :

- Plus de furanes que de dioxines
- Décroissance des tétra aux octaCDF

Pour les congénères chlorés en position 2,3,7,8 :

- Croissance des TCDD aux OCDD
- Profil caractéristique pour les congénères furanes (cf. également [Buekens et al., 2000; Cleverly et al., 1997; Alcock et al., 1999])

Les comparaisons entre les concentrations (tableaux 1, 2 et 3) et les profils des figures 3 et 4 montrent une large ressemblance des profils de combustion indépendamment des concentrations en PCDD/PCDF et du type d'incinérateur. Ceci confirme que les dioxines et les furanes se forment en aval du four d'incinération. En ce qui concerne la représentation et la comparaison des profils en PCDD/F, un domaine de concentrations absolues très large est sciemment choisi (ici de 0,01 jusqu'à 380 ng/m³ pour la somme des composés tétra à octaCDD/F). Les incertitudes d'analyse, incertitudes liées au prélèvement incluses, sont comprises entre 20 et 30 % pour le domaine des faibles concentrations (< 0,1 ng I-TEQ/m³). Elles sont légèrement inférieures, entre 10 et 20 % pour le domaine des concentrations plus élevées (> 0,1 ng I-TEQ/m³). Ceci concerne tous les groupes homologues à l'exception des groupes fortement chlorés pour lesquels des incertitudes plus élevées, jusqu'à 50 %, sont fréquentes du fait de leur faible taux de réapparition. Ceci n'exerce néanmoins aucune influence prépondérante sur les profils de combustion observés.

Leur existence peut être également utilisée dans de nombreux cas comme une première estimation permettant

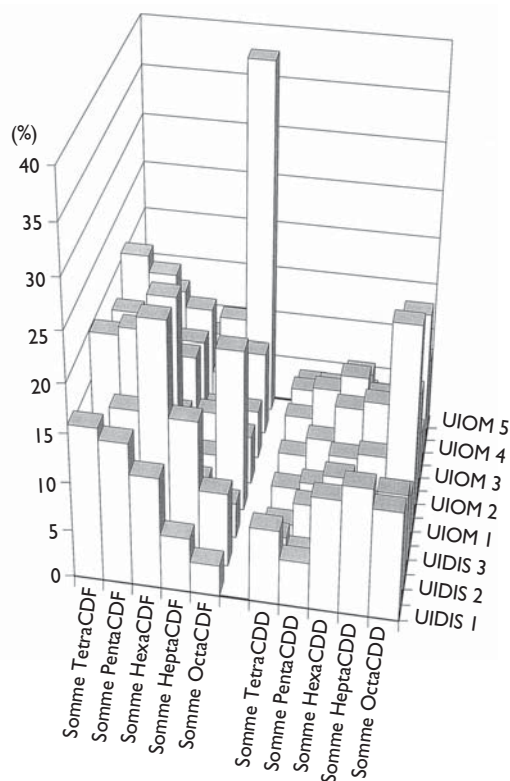


Figure 3 : Répartition en pourcentage des différents groupes homologues PCDD/F par rapport à leur somme.

d'avancer que les résultats des mesures d'émission sont authentiques, et que le prélèvement et les techniques d'analyse mis en œuvre sont satisfaisants.

Le système AMESA avec 12 échantillons mensuels permet, face aux nouvelles exigences européennes et à la limite maximale de 0,1 ng I-TEQ/m³, un suivi continu tout au long de l'année des émissions en dioxines et furanes.

Tableau 3 : Détail des concentrations en 10 ⁻¹ pg/m ³ (picogrammes) des 17 congénères PCDD/F – chloro-substitués en 2,3,7,8 pour chaque usine								
	UIDS 1	UIDS 2	UIDS 3	UIOM 1	UIOM 2	UIOM 3	UIOM 4	UIOM 5
2,3,7,8 TCDD	2	2	1	1	22	1	1	1
1,2,3,7,8 PCDD	8	12	6	1	115	2	2	3
1,2,3,4,7,8 HCDD	16	21	9	2	125	2	2	2
1,2,3,6,7,8 HCDD	38	26	21	3	230	5	5	6
1,2,3,7,8,9 HCDD	26	19	15	2	160	3	4	3
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	314	265	65	29	2000	26	27	29
OCDD	456	650	223	140	4500	30	120	133
2,3,7,8 TCDF	9	9	25	4	1,5	2	5	7
1,2,3,7,8 PCDF	34	37	46	5	4,4	7	8	13
2,3,4,7,8 PCDF	29	60	76	5	4,1	7	9	14
1,2,3,4,7,8 HCDF	48	118	102	7	2,1	7	8	12
1,2,3,6,7,8 HCDF	33	115	60	4	5,5	6	6	9
1,2,3,7,8,9 HCDF	4	6	4	1	0,9	1	1	1
2,3,4,6,7,8 HCDF	49	260	84	8	6	11	11	17
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	125	667	133	31	19	18	35	127
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	40	84	8	5	3	3	5	5
OctaCDF	130	500	116	83	19	30	70	640

*Peter Luthardt, Jochen Schulte
GfA - Gesellschaft für arbeitsplatz- und
umweltanalytik mbH,
Otto-Hahn-Straße 22, D - 48161
Münster-Roxel, Germany

**Caroline Perrin, Laurent
Vasse
Aeria SAS - Analyses
environnementales de rejets industriels
a é r i e n s ,
15, rue de la fonderie - F-45073
Orléans cedex 2, France

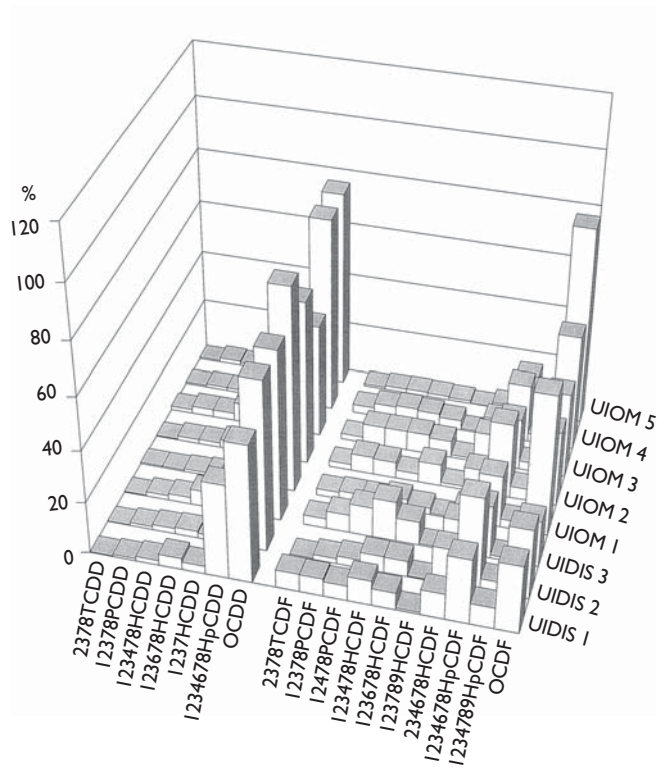


Figure 4: Répartition en pourcentage des 17 congénères PCDD/F chlorosubstitués en 2,3,7,8 par rapport à leur somme respective.

Bibliographie

- [1] Vogg, H.; Stieglitz, L. *Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators*. Chemosphere 15:1373-1377; 1986
- [2] 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. 634:557-584; 1987
- [3] Dransfeld, P. *Mechanismus der Dioxinbildung und -zerstörung*. VDI-Bildungswerk BW 778:1-41; 1991
- [4] Fiedler, H.; Hutzinger, O. *Literaturstudie: Polychlorierte Dibenzop-Dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF)*. Organohalogen Compd. 5 ; 1991
- [5] Vogg, H. *Dioxinminderung durch Entstaubung - Möglichkeiten und Grenzen*. VDI-Bildungswerk BW 1731:1-13; 1993
- [6] Luthardt, P.; Schulte, J., Hemminghaus, H.-J., *Dioxin-/Furan-Verbrennungsprofile in Abgasen aus Hochtemperaturprozessen, Teil III*. UWSF-Z. Umweltwiss. Ökotox. 13(2):95-101, 2001
- [7] Luthardt, P.; Schulte, J. *Dioxin-/Furan-Verbrennungsprofile in Abgasen aus Hochtemperaturprozessen*. UWSF-Z. Umweltwiss. Ökotox. 12(3):157-162 ; 2000
- [8] CEN (Comité Européen de Normalisation). *Emissionen aus stationären Quellen, Bestimmung von Massenkonzentrationen von PCDD/PCDF*. EN 1948; 1997
- [9] Becker, E.; Rentschler, W.; Mayer, J.; Linnemann, H.; Jockel, W.; Wilbing, P.; Gerchel, B. *Certification of a Long-Term-Sampling System für PCDFs and PCDDs in the flue gas from Industrial Facilities*. Organohalogen Compd. 36:117-119; 1998
- [10] Buekens, A.; Cornelis, B.; Huang, H.; Dewettink, T. *Fingerprints of dioxin from thermal industrial processes*. Chemosphere 40:1021-1024; 2000
- [11] Cleverly, D.; Schaum, J.; Schweer, G.; Becker, J.; Winters, D. *The congener profiles of anthropogenic sources of chlorinated dibenzo-p-dioxins and chlorinated dibenzofurans in the United States*. Organohalogen Compd. 32:430-435; 1997
- [12] Alcock, R.E.; Gremmler, R.; Jones, K.C. *Improvements to the UK PCDD/F and PCB atmospheric emission inventory following an emissions measurement programme*. Chemosphere 38:759-770; 1999