

# NOTE SUR LES CARACTÉRISTIQUES DES PROFILS DE DIOXINES ET FURANNES ÉMIS DANS LES GAZ DE COMBUSTION D'USINES D'INCINÉRATION D'ORDURES MÉNAGÈRES

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

\*GfA Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik - \*\* Analyses environnementales de rejets industriels aériens (Aeria)

Différents mécanismes, regroupés et connus sous le terme de « Synthèse de Novo » conduisent dans la phase de refroidissement d'un processus d'incinération à la reformation de polychloro-di-benzo(p) dioxines (PCDDs) et polychloro-di-benzo furannes (PCDFs), 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/m<sup>3</sup> pour le secteur de l'incinération.

Cette valeur engendre à côté des efforts nécessaires d'épuration des rejets gazeux, des exigences techniques fortes pour le prélèvement des échantillons et leur analyse, ainsi que pour assurer la qualité du résultat obtenu.

La très bonne reproductibilité des dénommés « profils d'incinération » obtenus pour des rejets gazeux d'usine d'incinération d'ordures ménagères offre en cela une bonne possibilité de vérifier la plausibilité du résultat obtenu et constitue donc un aspect important de l'assurance qualité de la mesure.

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/m<sup>3</sup> has to be met for the clean gas of hazardous waste incinerators and is likely coming up as a limit for municipal waste incinerators as well.

This demands a lot of requirements not only referring to the flue gas cleaning devices but also to the sampling techniques, the analysis of PCDD/F and at least the overall quality assurance of the obtained results. The high reproducibility of the so called « combustion profiles » in the flue gas from municipal waste incinerators supplies an important contribution as a part aspect of the quality assurance.

## INTRODUCTION

Depuis le milieu des années 1980, la synthèse des polychlorodibenzo(p) dioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofurannes (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 postulés. En pratique, l'élimination complète des dioxines et des furannes contenus dans les déchets incinérés se produit à une température supérieure à 800 °C et est suivie de leur reformation au cours de la phase de refroidissement [Dransfeld, 1991] :

– Formation de PCDD/F à partir de précurseurs chlorés (polychlorobiphényles (PCBs), polychlorophénols (PCPhs), polychlorobenzènes (PCBzs)) 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 température comprise entre 450 et 250 °C (« Synthèse de Novo »).

– Formation de PCDD/F dans l'électrofiltre lors de conditions spécifiques de fonctionnement (T > 250 °C, 6 % O<sub>2</sub>) [Vogg, 1993].

Cependant pour le dernier mécanisme cité, des informations contradictoires (diminution du taux de PCDD/F dans l'électrofiltre) ont été présentées lors du symposium sur la dioxine en Caroline du Nord, en 1991 [Luthardt et al., 1991].

Indépendamment des mécanismes de reformation intervenant lors de la phase de refroidissement d'un processus d'incinération à haute température, les profils normés de PCDD/F sont comparables. Par normé, on considère le pourcentage de chaque homologue Tetra à Octa rapporté à la somme totale des PCDD/F dans le gaz de combustion. De la même façon ceci est valable pour les profils des congénères chlorosubstitués en position 2,3,7,8 conformément aux directives du NATO/CCMS correspondant à la 17<sup>ème</sup> ordonnance fédérale allemande (17. BImSchV : 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsgesetzes, pendant de la directive européenne 94/67/EG [Amtsblatt, Richtlinie 94/67/EG]).

**Objet de cette étude : Similitude des profils de PCDD/F obtenue sur plusieurs usines d'incinération**

La société GfA réalise depuis 1985 des analyses d'émission de gaz et de résidus (matrices solides et liquides) dans le cadre de missions qui lui sont confiées par ses clients. Elle intervient ainsi auprès de différentes industries en Allemagne, mais aussi en Europe et en dehors.

Aeria est une filiale française toute récente offrant une gamme de services comparables.

Le cœur de notre travail tant sur les rejets gazeux que sur les résidus consiste en l'échantillonnage et l'analyse de composés organiques hautement toxiques, à l'état de traces, (particulièrement les PCDD/F, PCB, PCBz, PCPh et HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), l'enregistrement en continu du taux de différents gaz tels CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, et SO<sub>2</sub> et la détermination de la teneur totale en hydrocarbures, en métaux lourds et en poussières.

À partir de données existantes anciennes et plus récentes, trois séries de mesures réalisées pour chacune des usines d'incinération de déchets ont été prises en compte et moyennées. Les concentrations moyennes en PCDD/F des 8 usines d'incinération sont comprises dans un intervalle allant de 0,005 à 18 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. Les valeurs individuelles des concentrations obtenues lors des campagnes de mesures et les descriptions détaillées du fonctionnement des usines n'ont pas été recensées dans le tableau I pour des raisons de confidentialité.

Les profils en PCDD/F (figures 1 et 2) définis à partir de la concentration moyenne, obtenue pour chaque usine d'incinération, représentent le pourcentage en PCDD et PCDF rapporté à la somme totale des groupes homologues en PCDD et PCDF (cas de la figure 1) ou bien rapporté respectivement à la somme de tous les congénères PCDD ou de tous les congénères PCDF (cas de la figure 2).

**MATÉRIELS ET MÉTHODES**

Il s'agit de prélèvements d'une durée de 6 heures effectués selon la norme EN 1948 [CEN] ou l'ancien standard allemand VDI 3499 [VDI].

L'extraction menée sur les échantillons a été effectuée avec du toluène dans une ampoule à décanter (pour le condensat) et dans un soxhlet (pour le filtre et la résine XAD). Le nettoyage a été effectué à l'aide d'une chromatographie liquide équipée d'une colonne Silice et Alumine. Toutes les analyses ont été réalisées par chromatographie gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (haute résolution HP 5890A/VG AutoSpec Ultima).

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

Usines <sup>a</sup>	Étape suppl. de nettoyage <sup>b</sup>		Concentrations en PCDD/F Moyenne des 3 mesures		Température moyenne des gaz d'émission [°C]				Teneur moyenne en poussières dans les gaz d'émission <sup>d</sup> [mg/m <sup>3</sup> ]
	Oui	Non	[ng/m <sup>3</sup> ] <sup>c</sup>	[ng I-TEQ/m <sup>3</sup> ] <sup>c</sup>					
			Somme Tetra à OctaCDD/F	I-TEQ	50-100	100-150	150-200	200-250	
UIOM 1		X	104	1,68			X		4
UIOM 2	X		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 O<sub>2</sub>  
 d Détermination de la teneur en poussières selon les directives allemandes VDI 2066, Pages 1+7  
 e non déterminé

**RÉSULTATS ET DISCUSSION**

Le tableau I rassemble les données des 8 usines d'incinération prises en compte, incluant les paramètres suivants : température des fumées émises en sortie de cheminée, teneur en poussières, étape supplémentaire de nettoyage des fumées de combustion (au moyen par exemple de charbon actif ou de lignite), ainsi que les valeurs respectives des concentrations en PCDD/F.

Les figures 1 et 2 représentent respectivement les profils des homologues et des congénères chlorosubstitués en position 2,3,7,8. Non seulement les profils des homologues (rapportés à la somme totale en PCDD et PCDF), mais encore les profils des congénères PCDD et PCDF (rapportés respectivement au groupe congénère des dioxines et des furannes) présentent des tendances identiques.

Ces 2 graphiques révèlent une quantité supérieure notable des furannes par rapport aux dioxines (groupes homologues de la figure 1); pour les furannes, on observera également dans le profil une diminution des concentrations avec l'augmentation de la substitution en chlore, passage des TetraCDF, aux OctaCDF. Le profil en dioxines montre lui des concentrations faibles et sans tendance particulière.

Les profils des congénères pour les dioxines (figure 2) révèlent des concentrations croissantes avec l'augmentation de la substitution en chlore (passage de la 2378-TétracDD à la OctaCDD). D'autre part le profil des furannes est caractéristique d'un processus de combustion [Luthardt, Schulte, 2000; Cleverly et al., 1997].

CONCLUSION

Au vu des résultats traités, il est possible d'établir qu'indépendamment du niveau des valeurs I-TEQ, ces profils, caractéristiques de « processus de combustion », peuvent être considérés comme élément de contrôle d'un résultat d'une mesure de concentration en dioxines et furannes dans le cas d'usine d'incinération.

Toutefois, certains agrégats issus du nettoyage des fumées peuvent influencer le profil des groupes homologues (par exemple la diminution des concentrations en furannes par rapport aux dioxines). Cependant le profil des congénères appelés « dirty 17 » demeure lui intact.

\*Dr. Peter Luthardt et Jochen Schulte

Dirigeants de GfA (Gesellschaft für Arbeitsplatz und Umweltanalytik mbh) - Otto-Hahn-Str. 22 - D-48161 Münster-Roxel (Allemagne)

\*\*Caroline Perrin et Laurent Vasse

Ingénieur chimiste et chef d'agence d'Aeria (Analyses environnementales de rejets industriels aériens) - 15, rue de la Fonderie - 45100 Orléans

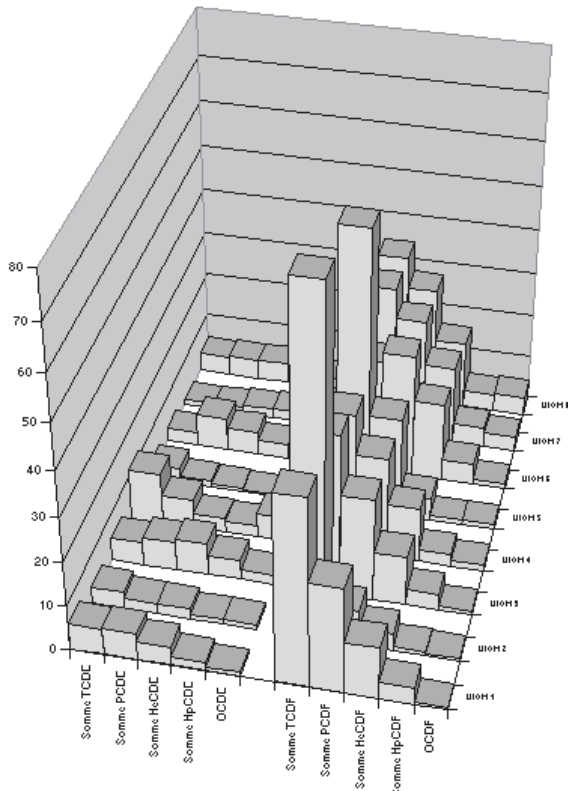


Figure 1 : Pourcentage de chacun des groupes homologues PCDD/F rapporté à la somme totale en PCDD et PCDF

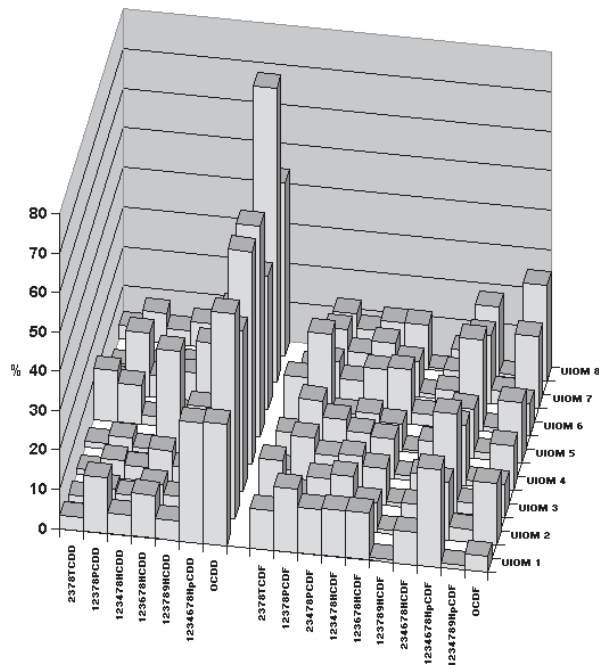


Figure 2 : Pourcentage des congénères chlorés PCDD/F en position 2378 rapporté à la somme totale des congénères respectivement en dioxines et furannes

Bibliographie

- Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, 31.12.94, Nr. L 365/34; Richtlinie 94/67/EG.
- Cleverly D., Schaum J., Schweer G., Becker J. et Winters D. *The congener profiles of anthropogenic sources of chlorinated dibenzo (p) dioxins and chlorinated dibenzofurans in the United States.* Organohalogen Compd., 1997, 32, 430-435.
- Dransfeld P. *Mechanismen der Dioxinbildung und -zerstörung.* VDI-Bildungswerk, 1991, BW 778, 1-41.
- CEN : Comité Européen de Normalisation, *Emissionen aus stationären Quellen, Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF.* 1997, EN 1948.
- Fiedler H. et Hutzinger O. *Literaturstudie : Polychlorierte Dibenzo (p) dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF).* Organohalogen Compd., 1991, 5.
- Funcke W., Hovemann A. et Luthardt P. *Influence of the electrostatic precipitator on concentrations of organic compounds in flue gas.* Chemosphere, 1993, 26, 863-870.
- Hagemaijer H., Brunner H., Haag R. et Kraft M. *Die Bedeutung katalytischer Effekte bei der Bildung und Zerstörung von polychlorierten Dibenzodioxinen und polychlorierten Dibenzofurane.* VDI-Berichte, 1987, Nr. 634, 557-584.
- Hell K., Stieglitz L., Bautz H., Will R. et 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.
- Luthardt P. et Schulte J. *Dioxin-/Furan-Verbrennungsprofile in Abgasen aus Hochtemperaturprozessen.* UWSF - Z. Umweltwiss. Ökotox., 2000, 12, (3), 157-162, (Online-First : 09.03.2000).
- VDI-Richtlinie, « Messen von polychlorierten Dibenzo (p) dioxinen (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF); Filter/Kühler-Methode ». 1993, Düsseldorf, 3499, Blatt 2.
- Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV), 1990, Bundesgesetzblatt, Teil I, 2545.
- Vogg H. *Dioxinminderung durch Entstaubung - Möglichkeiten und Grenzen.* VDI-Bildungswerk, 1993, BW 1731, 1-13.
- Vogg H. et Stieglitz L. *Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators.* Chemosphere 15, 1986, 1373-1377.
- Xhrouet C., Pirard C. et 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.