

ÉTUDE DE LA CAPTURE DU CADMIUM PAR DES ADSORBANTS À HAUTE TEMPÉRATURE

Rémy Masseron, Roger Gadiou, Lucien Delfosse

Université de Haute-Alsace, Laboratoire de gestion des risques et environnement EA2334, Mulhouse

Du fait de son importance dans les processus d'incinération, l'interaction entre les métaux et les solides susceptibles d'être présents dans les fumées d'incinération a donné lieu à un grand nombre d'études. Cependant, la plupart d'entre elles ont été faites à l'aide de lits fixes et il est souvent difficile de corréliser les résultats avec ce qui est observé dans les fumées d'incinérateurs. Le laboratoire de gestion des risques et environnement a conçu un four à chute qui permet de quantifier la quantité de métal adsorbée dans des conditions proches de celles observées dans un incinérateur : temps de séjour faible, concentrations en vapeur métallique et en solide faibles, hautes températures.

Une étude de l'adsorption du chlorure de cadmium sur différents solides minéraux a été effectuée. Il a été observé que l'alumine et la chaux sont plus efficaces que la silice ou l'aluminosilicate. Dans tous les cas, la fraction lixiviable est très faible. L'influence de la texture de l'adsorbant et de la température du milieu gazeux a aussi été étudiée.

Because of its importance in incineration plants, the interaction of heavy metals with various sorbents has recently lead to a great amount of work. Most of these studies were performed with fixed bed or thermogravimetric apparatus and it is often difficult to correlate the results of these experiments with incineration flue gas conditions. The GRE laboratory has developed a drop tube furnace in order to quantify the adsorption of cadmium chloride on different sorbents in conditions representative of incinerators : short contact time, low concentrations of metal vapour and metal, high temperature.

A study of the adsorption of cadmium chloride on various sorbents has been done.. Alumina and calcium oxide were found to be more effective for cadmium capture than silica or alumino silica. The leachable fraction of cadmium on each sorbent appears to be very low. The influence of sorbent surface area, gas temperature, and metal vapour concentration was studied.

INTRODUCTION

Il est très important de pouvoir contrôler les émissions de métaux lourds dans les processus d'incinération de déchets municipaux ou industriels. Afin d'améliorer les processus de capture, il est par conséquent nécessaire d'acquérir une bonne connaissance des mécanismes mis en jeu. Ceux-ci ont récemment été résumés par Seeker^[1] : la vaporisation, la réaction en phase gazeuse, la condensation hétérogène sur les cendres volantes ainsi que la condensation et la coagulation homogène. Linak et al.^[2] ont observé que la coagulation n'est pas suffisante pour expliquer la croissance des particules dans la zone de post-combustion des incinérateurs ; la condensation hétérogène est donc un processus important. L'utilisation d'adsorbants injectés avec le combustible ou générés in situ à partir de précurseurs est de plus un bon moyen pour contrôler les émissions de métaux lourds^[3].

Les calculs d'équilibre ont été très utilisés pour prévoir les fractions de vapeur métalliques qui sont adsorbées sur différents solides^[4-9]. Cependant, les conditions de température et de temps de séjour dans les incinérateurs font que l'équilibre n'est pas obligatoirement atteint. De plus, la fiabilité des résultats n'est assurée que si la base de données thermodynamiques utilisée contient toutes les espèces chimiques susceptibles de se former^[7]. L'acquisition de données cinétiques sur les différents processus mis en jeu est donc nécessaire. Les études sur les incinérateurs ne permettent que de faire un bilan global de la répartition des métaux lourds^[10], et la plupart des études de laboratoire ont été faites à l'aide de lits fixes dans le but de trouver des adsorbants efficaces^[11-14]. Dans ce dernier cas, les temps de contact entre le métal et le solide sont très longs et les mécanismes de capture sont différents, en particulier les taux de capture mesurés sont très élevés et dépendent souvent plus de la vitesse de diffusion du métal dans la couche d'oxyde métallique que des cinétiques de réaction gaz - solide^[15]. Une technique plus intéressante consiste à utiliser des réacteurs à flux entraîné^[16-18], les temps de séjour et les concentrations en solide sont alors plus représentatifs de ce qui est observé dans les incinérateurs.

L'étude effectuée au laboratoire GRE a pour but l'obtention de données quantitatives concernant l'adsorption de vapeur de chlorure de cadmium sur différents minéraux. Les temps de contact gaz-solide doivent être faibles afin d'obtenir des taux de capture faibles. Dans ces conditions, les mesures effectuées sont caractéristiques de la réactivité des solides et les phénomènes de diffusion peuvent être négligés.

MONTAGE EXPERIMENTAL

Le schéma de l'installation est donné dans la figure 1^[19]. Le principe est de laisser tomber en chute libre un flux de particules dans un contre-courant de gaz chargé en vapeur métallique. La partie horizontale du montage est un four permettant d'évaporer le chlorure de cadmium, le flux de gaz chargé en cadmium est alors injecté dans le flux de gaz qui balaie le réacteur vertical de bas en haut. Le distributeur de solide est un système à plateaux tournant qui permet d'injecter de faibles quantités d'adsorbant dans le four. Les débits de gaz sont gardés constants, et la concentration en CdCl₂ dépend uniquement de la température du four d'évaporation. Le débit de solide est de quelques grammes par heure. Le temps de chute dépend de la masse volumique et du diamètre de l'adsorbant ; il est de l'ordre de 0,2 seconde pour l'ensemble des expériences. Les particules se chargent en métal au cours de leur chute, et sont récupérées en bas du réacteur. L'échantillon est ensuite lixivié puis minéralisé, et les quantités de cadmium présentes dans le lixiviat et dans le minéralisat sont analysées par absorption atomique.

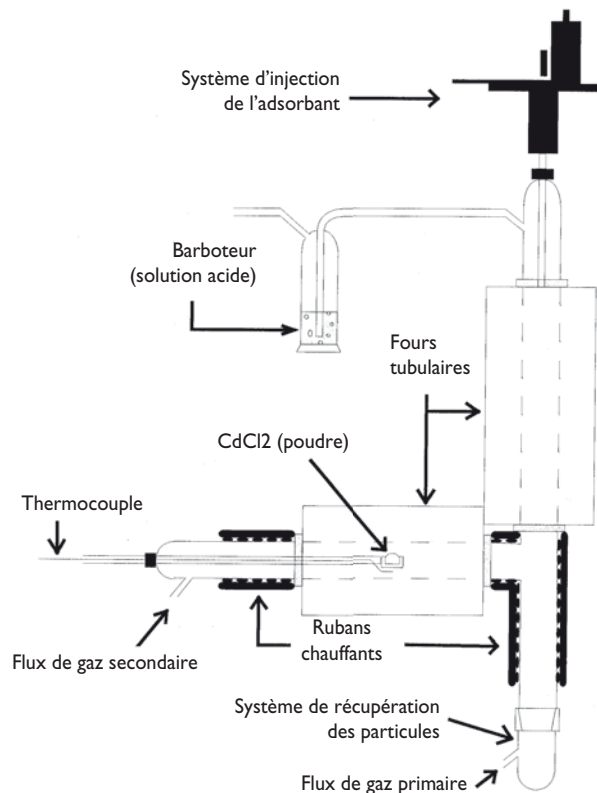


Figure 1 : Four à chute pour l'étude de l'adsorption de vapeur métallique sur des adsorbants

Il est très important de connaître précisément la concentration de CdCl₂ dans le réacteur. Cette détermination est délicate car la vitesse d'évaporation dépend non seulement de la température mais de la géométrie et des conditions d'écoulement du gaz autour de la nacelle. Une calibration a donc été faite en mesurant la quantité de chlorure de cadmium en sortie de réacteur en l'absence d'adsorbant. Cependant, un phénomène de nucléation est observé dans la zone de refroidissement en haut du réacteur, et l'aérosol submicronique créé par ce phénomène est très difficile à capturer. Nous avons donc fait une simulation tridimensionnelle complète de l'évaporateur à l'aide du logiciel Fluent, ce qui nous a permis de construire une courbe donnant la concentration en CdCl₂ en fonction de la température du four d'évaporation. Les concentrations calculées étaient légèrement supérieures aux valeurs mesurées et la différence a été attribuée à la nucléation.

Les solides utilisés dans ce travail sont une silice (ICN Biomedical, pureté 98,5 %), une alumine (Aldrich, pureté 99 %), un aluminosilicate (Cerac, Al₂O₃-SiO₂ - 3/2, pureté 98 %), et une chaux préparée au laboratoire à partir de carbonate de calcium. La silice a été soumise à plusieurs traitements thermiques afin de modifier sa texture. Le tableau 1 présente l'ensemble des caractéristiques de ces échantillons. Tous les échantillons ont été tamisés de façon à se trouver dans une tranche granulométrique 63-80 microns. Afin d'éviter toute carbonatation ou hydratation, toutes les manipulations concernant la chaux ont été faites en boîte à gant sous azote, et l'injecteur du four à chute était dans une enceinte purgée à l'azote.

Tableau 1 : Caractérisation des adsorbants		
Échantillon	Traitement thermique	Surface spécifique m ² /g (BET)
Silice (1)	12 heures à 900 °C	55
Silice (2)	64 heures à 860 °C	46
Silice (3)	24 heures à 950 °C	2
Alumine	Aucun	11
Aluminosilicate	Aucun	0,1
Chaux	Aucun	9

Deux méthodes de lixiviation ont été utilisées. La première correspond à la norme française^[20]. La seconde s'inspire du travail de Uberoi^[21]. Elle consiste à placer 1 g d'échantillon au contact de 10 ml d'eau permutée, le flacon est ensuite laissé aux ultrasons pendant 2h 30mn. Ces deux procédures donnent des résultats très proches, aussi nous avons principalement utilisé la méthode de Uberoi. Les méthodes de minéralisation dépendent de l'échantillon à traiter. La silice et l'alumine ont été mises en solution avec un minéraliseur micro-ondes, les acides utilisés sont respectivement HF/HNO₃/HCl et H₃PO₄. Pour l'aluminosilicate, le meilleur résultat est obtenu avec un mélange H₃PO₄/HF en bombe d'attaque acide. La chaux est mise en solution dans de l'acide chlorhydrique dilué.

RÉSULTATS

Le domaine de concentrations dans lequel nous pouvons travailler est compris entre 0 et 400 ppmv. Ces valeurs correspondent à ce que l'on peut trouver dans les incinérateurs, et sont encore suffisamment faibles pour avoir des taux de capture peu élevés. Ces faibles concentrations évitent de plus la nucléation de particules dans la zone chaude du réacteur. La figure 2 présente un exemple typique de courbe obtenue à 850 °C. Nous pouvons constater qu'il y a une variation linéaire entre la quantité de cadmium adsorbée et la concentration en CdCl₂. Cette tendance a été observée quelles que soient les conditions expérimentales.

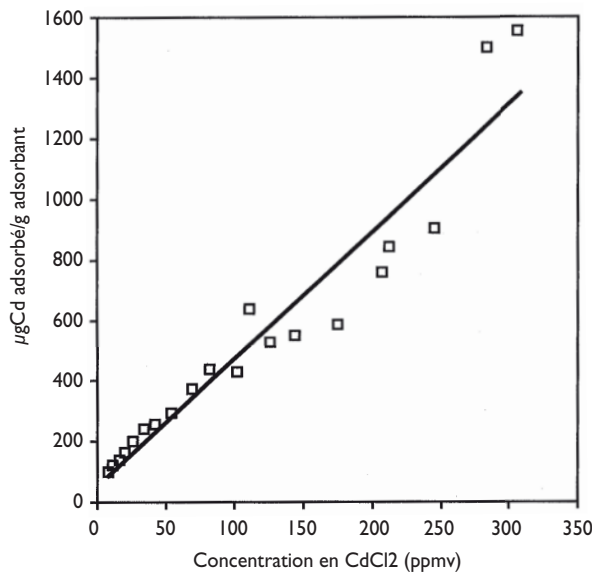


Figure 2 : Influence de la concentration sur l'adsorption du CdCl₂ sur la silice (1) à 850 °C

Nous observons une diminution de la quantité adsorbée lorsque la température augmente; cette influence est cependant de faible amplitude. Nous pouvons rapprocher ce résultat des calculs d'équilibres effectués par Owens *et al.*^[22] qui avaient observé que dans le domaine de température 400-1000 °C, la fraction de métal sous la forme d'oxyde métallique était pratiquement constante.

L'influence de la texture de l'échantillon est présentée sur la figure 4; nous constatons clairement l'influence de ce paramètre sur la quantité de cadmium adsorbée par la silice. Il apparaît cependant que le lien entre texture et vitesse de capture est complexe car la surface mesurée par la méthode BET à l'azote n'est pas une représentation suffisante de la surface accessible pour la réaction. Par exemple, la silice (2) a été traitée thermiquement à une température assez modérée par rapport à la silice (1). Elle peut donc avoir conservé des micropores qui ne seront pas pris en compte par la mesure BET, mais qui seront accessibles lors d'une réaction en phase gazeuse à 850 °C. Ceci expliquerait que les taux de capture mesurés soient supérieurs à ce qui est obtenu avec la silice (1). Une étude plus complète de ce para-

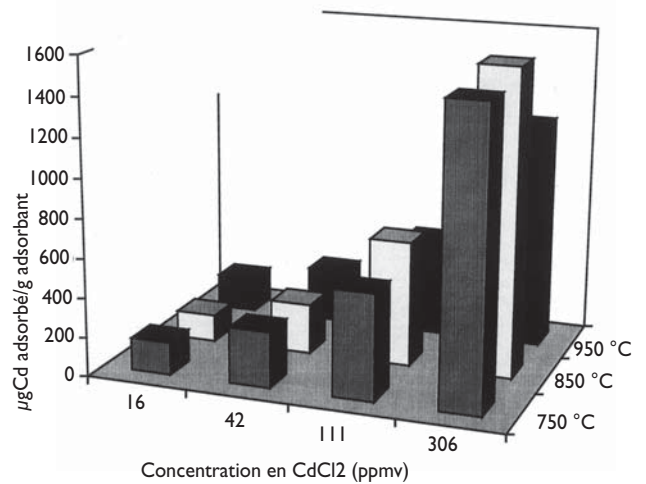


Figure 3 : Influence de la température du gaz sur l'adsorption du CdCl₂ sur la silice I

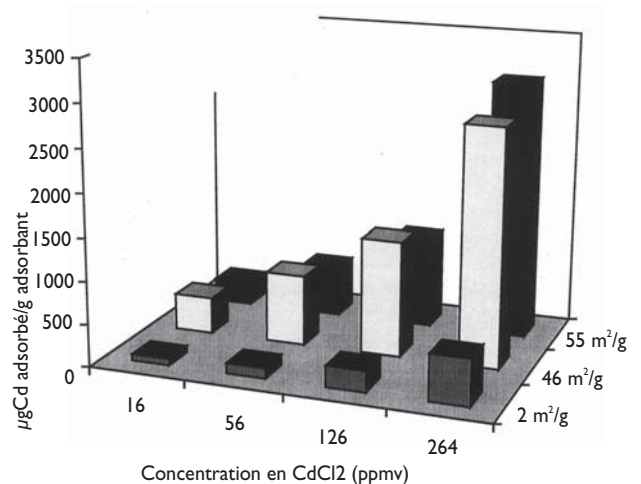


Figure 4 : Influence de la surface spécifique sur l'adsorption du CdCl₂ sur la silice

mètre est en cours dans le cadre de l'ARC, les mesures de distribution en taille des pores avant et après adsorption permettront de mieux caractériser ce phénomène.

La figure 5 présente une comparaison des 4 échantillons à 850 °C pour une concentration de 150 ppmv. Bien qu'ayant une surface spécifique cinq fois plus faible que la silice, la chaux et l'alumine présentent des taux de capture nettement plus élevés. Les résultats obtenus avec l'aluminosilicate peuvent être la conséquence d'une réactivité plus faible d'une part, et de sa très faible surface spécifique d'autre part. Uberoi^[21,23] avait noté une meilleure efficacité de l'alumine par rapport à la chaux, mais son montage expérimental était très différent et les taux de capture très élevés. Le fait que la chaux donne de forts taux de capture est en bon accord avec les travaux de Ho *et al.*^[12] et de Linak *et al.*^[16].

Les fractions lixiviables ont été déterminées, et les taux de cadmium lixiviables sont présentés dans la figure 6. Les valeurs obtenues pour l'aluminosilicate sont relativement élevées quelle que soit la concentration en vapeur métallique,

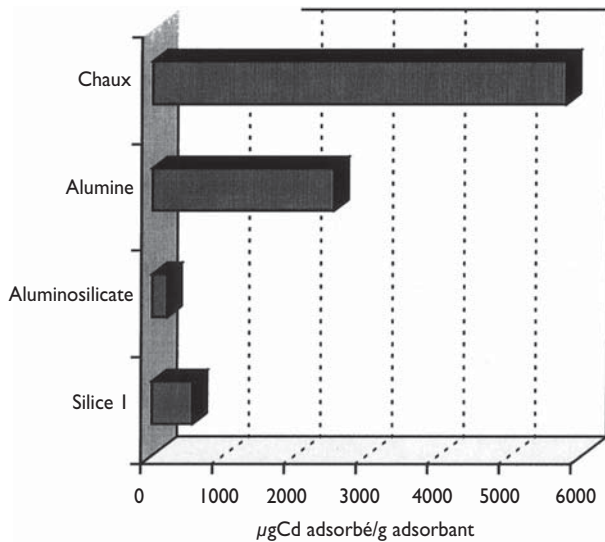


Figure 5 : Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption du CdCl₂ à 850 °C (concentration en CdCl₂ : 150 ppmv)

cela n'est pas dû à une augmentation de la quantité de cadmium lixiviable, mais à une diminution de la quantité totale de cadmium capturée par l'échantillon. Les quantités de cadmium lixiviables étaient en fait toujours comprises entre 10 et 20 µg/g, ce qui n'est pas plus élevé que les valeurs obtenues avec les autres échantillons. Pour les deux autres échantillons, le taux de cadmium lixiviable augmente avec la quantité capturée par l'adsorbant. Ce taux devient important lorsque la quantité de cadmium capturée dépasse 2000 µg/g. Il faut noter que bien que la silice soit un peu moins efficace que l'alumine si l'on considère le taux de capture total, elle conduit à des fractions lixiviables plus faibles à quantité de cadmium capturée égale. Certaines expériences effectuées avec de très fortes concentrations en chlorure de cadmium ont conduit à des fractions lixiviables beaucoup plus élevées (jusqu'à 50 %).

Les résultats présentés permettent de supposer que le phénomène mis en jeu est une chimisorption. Les faibles taux

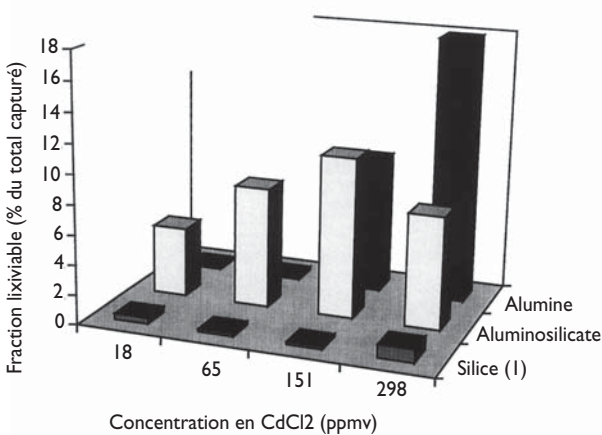


Figure 6 : influence de la nature de l'adsorbant sur la fraction lixiviable (850 °C)

de capture obtenus avec nos conditions expérimentales ne permettent cependant pas de faire une analyse chimique du solide formé par rayons X ou par spectrométrie infrarouge. Ubero^[21] avait obtenu des taux de capture nettement plus élevés lors de ses expériences en lit fixe, et il avait pu déterminer la présence d'oxydes mixtes : CdO. Al₂O₃.2SiO₂ et CdO. Al₂O₃.

CONCLUSION

L'adsorption de chlorure de cadmium sur différents adsorbants a été étudiée à l'aide d'un four à chute, contrairement aux montages expérimentaux de type lit fixe, ce type de montage permet d'obtenir des conditions expérimentales plus proches de celles observées dans la zone chaude d'un incinérateur. De plus, les faibles concentrations utilisées et les faibles taux de capture obtenus font que l'analyse des résultats n'est pas perturbée par des phénomènes secondaires tels que la nucléation ou l'adsorption multicouche. Les résultats montrent que la température du gaz n'est pas le paramètre le plus important, l'influence de la texture du solide mis en jeu est par contre très importante. La mesure simple de surface spécifique n'est cependant pas suffisante et il est nécessaire de mesurer la distribution en taille des pores pour obtenir une meilleure caractérisation de cette texture. La comparaison entre les différents échantillons a montré que la chaux est l'adsorbant le plus réactif, la silice et l'alumine sont très proches sur le plan de la réactivité et l'aluminosilicate présente les plus faibles taux de capture. Les fractions lixiviables sont en général très faibles, sauf lorsque le taux de capture du cadmium par l'échantillon augmente.

La poursuite de ces travaux se fera tant sur le plan expérimental que théorique. L'influence de paramètres tels que la présence d'eau dans le milieu gazeux va être étudiée, la caractérisation de l'influence de la texture des adsorbants sera aussi améliorée par des mesures de distribution des tailles de pores avant et après réaction. Enfin, une modélisation complète en régime transitoire des phénomènes observés dans le four à chute est en cours; elle permettra l'extraction des constantes de vitesse des réactions d'adsorption et de désorption à la surface des adsorbants.

* **Rémy Masseron, Roger Gadiou, Lucien Delfosse,**
 Université de Haute-Alsace - Laboratoire de gestion des risques et environnement EA2334 - 25, rue de Chemnitz - 68200 Mulhouse

Remerciements :

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une action de recherche concertée *Devenir des métaux lourds dans les procédés d'incinération* avec le soutien de l'Ademe et du CNRS (projet n°96n80/0062).

Bibliographie

1. W. R. Seeker, 23rd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 867 (1990).
2. W. P. Linak, J. O. L. Wendt, Progress in Energy and Combustion Science, 19, 145 (1993).
3. P. Biswas, C. Y. Wu, J. Air and Waste Management, 48, 113 (1998).
4. C. C. Lee J. Air Poll. Cont. Assoc., 38, 7, 941 (1988).
5. M. A. Fernandez, L. Martinez, M. Segarra, J. Garcia, F. Espiell, Environ. Sci. Technol., 26, 5, 1040 (1992).
6. A. P. Mathews in Hazardous wastes : detection, control, treatment; Abbou R. Ed.; Elsevier Science, 453 (1988).
7. C. Y. Wu, P. Biswas, Combustion and Flame, 93, 31 (1993).
8. D. Verhulst, A. Buekens, P. J. Spencer, G. Eriksson, Environ. Sci. Technol., 30, 50 (1996).
9. A. Jakob, Stucki, P. Khun, Environ. Sci. Technol., 29, 2429 (1992).
10. B. K. Gullet, K. Ragnunathan, Energy and Fuels, 8, 1068 (1994).
11. M. Uberoi, F. Shadman, Environ. Sci. Technol., 25, 1285 (1991).
12. T. C. Ho, J. M. Chen, S. Shukla, J. R. Hopper, AIChE Symposium Series, 86, 276, 51 (1990).
13. Y. Otani, C. Kanaoka, C. Usui, S. Matsui, H. Emi, Environ. Sci. Technol., 20, 735 (1986).
14. A. Ghosh-Dastidar, S. Mahuli, R. Agnihotri, L. S. Fan, Environ. Sci. Technol., 30, 447 (1996).
15. B. Wu, K. K. Jaanu, F. Shadman, Environ. Sci. Technol., 29, 1660 (1995).
16. W. P. Linak, R. K. Srivastava, J.O.L. Wendt, Combustion and Flame, 100, 241 (1995).
17. M. V. Scotto, T. W. Peterson, J. O. L. Wendt, 20th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1109 (1992).
18. T. W. Owens, P. Biswas, Ind. Eng. Chem. Research, 35, 792 (1996).
19. R. Masseron, Thèse de l'Université de Haute-Alsace (1998).
20. Norme Afnor X31-210 (1992).
21. M. Uberoi, PhD Thesis, University of Arizona (1990).
22. T. W. Owens, C. Y. Wu, P. Biswas, Chem. Eng. Commun., 133, 31 (1995).
23. M. Uberoi, F. Shadman, Environ. Sci. Technol., 25, 1285 (1991).

Thèses

École des mines d'Alès - École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne - Université Claude Bernard/École nationale des travaux publics de l'État - Laepsi Insa de Lyon

• Étude du traitement des sols contaminés par des BTEX par la technique du venting. Thèse présentée par Petr Kvapil (janvier 2000).

Le venting est une technique relativement efficace de dépollution des sols, mais qui peut amener à des dépenses importantes dans le cas d'une mauvaise optimisation. La recherche réalisée a permis dans un premier temps, de compléter les connaissances actuelles sur l'évolution de la décontamination. Dans un second temps, l'optimisation de la phase finale de décontamination, caractérisée par une faible efficacité, a été étudiée. L'applicabilité du venting en discontinu a été testée plus particulièrement. Les techniques alternatives d'optimisation et de contrôle du procédé (spectrophotométrie UV et modèle de transport) ont été développées.

L'influence des caractéristiques des polluants et du milieu poreux sur l'efficacité de la décontamination a été étudiée. La volatilité des polluants gouverne les phases initiales du venting, la diffusion dirige la phase finale. L'efficacité de la technique devient faible durant cette phase, d'autant plus que le milieu poreux est hétérogène. Par l'étude d'applicabilité du venting en discontinu, le point de démarrage a été défini et la durée des périodes d'arrêt/extraction a été discutée. La spectrophotométrie UV apparaît comme une méthode alternative intéressante de suivi de la dépollution. Elle permet des analyses rapides et directes de la concentration totale des BTEX. La cohérence des travaux de laboratoire avec la réalité a été validée par le suivi d'un site pollué.

École des mines d'Alès - Laboratoire génie de l'environnement industriel - 6, avenue de Clavières - 30319 Alès cedex

• Diagnostic de sols contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide de la spectrophotométrie UV. Thèse présentée par Magalie Crône (janvier 2000)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont produits au cours de processus de pyrolyse et de combustion. Ils se retrouvent dans les sols, souvent à des concentrations importantes.

La réhabilitation d'anciens sites contaminés par des HAP nécessite un diagnostic initial de la pollution. Dans cette optique, une procédure analytique basée sur la spectrophotométrie UV a été développée et validée sur environ 80 échantillons de sol. Les différentes méthodes d'exploitation des spectres UV des extraits organiques de sol ont conduit au développement d'outils simples et rapides de caractérisation. Un indice UV HAP permettant d'estimer la teneur globale en HAP a été proposé. Une exploitation plus fine des spectres a permis d'obtenir une indication de la présence ou l'absence de certains HAP individuels (benzo[a]pyrène). Un indice de maturité basé sur une approche bilongueur d'onde constitue un indicateur de l'évolution potentielle de la pollution des sols dans les conditions naturelles. La méthodologie de laboratoire a été adaptée au terrain et a conduit à la réalisation d'un kit de caractérisation rapide des HAP. L'ensemble des résultats est donné en 20 minutes.

École des mines d'Alès - Laboratoire génie de l'environnement industriel - 6, avenue de Clavières - 30319 Alès cedex. École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne - Centre Site - 158, cours Fauriel - 42023 Saint-Étienne cedex 2