

ANALYSE DE PCDD, PCDF, CHLOROPHÉNOLS ET CHLOROBENZÈNES DANS DES UNITÉS D'INCINÉRATION D'ORDURES MÉNAGÈRES

Thierry Bertin*, Daniel Duprez*, Hervé Pernin**

* Lacco, Université de Poitiers - ** Ademe Angers

L'incinération des ordures ménagères est à l'origine de rejets polluants. Parmi ces composés toxiques, les émissions de polychloro dibenzo dioxines (PCDD) et de polychloro dibenzo furanes (PCDF) font l'objet de réglementations de plus en plus sévères. Ces produits, considérés comme très dangereux, sont formés dans les zones froides (200-300°C) de l'unité d'incinération, en particulier dans les systèmes d'épuration des fumées. Cette étude, mise en œuvre par l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (Ademe), a pour but de mieux connaître les mécanismes et les paramètres régissant la formation des dioxines et des furanes dans la zone de post-combustion. Pour ce faire, des campagnes de mesures ont été effectuées sur deux unités d'incinération d'ordures ménagères. Lors de ces campagnes, des prélèvements ont été réalisés par l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris) et les teneurs de différents composés tels que les PCDD, PCDF, polychloro benzènes et polychloro phénols, ont été mesurées par le Centre d'analyse et de recherche sur les substances organiques (Carso). Certains paramètres de marche des unités ont pu être modifiés comme la marche et le dimensionnement de l'électrofiltre, ainsi que le fonctionnement du four.

Il apparaît que la formation des PCDD et des PCDF dans l'électrofiltre est régie par plusieurs paramètres. Parmi ceux-ci, le temps de séjour des cendres (dimensionnement de l'électrofiltre), le fonctionnement de l'unité (arrêt et redémarrage du four) et les intensités des champs électriques appliqués influent sur les quantités de PCDD et de PCDF émises.

De plus, les évolutions des quantités de polychloro benzènes et de polychloro phénols semblent, dans une certaine mesure, corrélables aux évolutions des quantités de dioxines et de furanes formées. Ces composés pourraient être des précurseurs des PCDD et des PCDF. Le suivi de leurs concentrations pourrait alors permettre d'estimer les quantités de dioxines et de furanes formées.

Cette étude a été dirigée par l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (Ademe). Les prélèvements ont été effectués par l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris) et les analyses par le Centre

Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) is one source of pollutants. Among toxic compounds, polychloro dibenzo dioxins (PCDD) and polychloro dibenzo furans (PCDF) emissions are more and more controlled. These products are formed in the incinerator at low temperature (200-300°C), especially in the particle collection equipments (Electrostatic precipitators : ESP).

This study, conducted by Ademe (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), derives from the need for a better understanding of the mechanisms and parameters involved in the formation of PCDD and PCDF in the post-combustion stage. With this goal in view, Ineris (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) carried out samplings in two MSWI. The concentrations in PCDD, PCDF, PolyChloro Benzenes (PCBz) and PolyChloro Phenols (PCPh) were measured by Carso (Centre d'Analyse et de Recherche sur les Substances Organiques). Incinerator operating parameters, like working conditions and the size of the electrostatic precipitator, as well as operating conditions of the kiln were varied.

Several parameters are involved in the formation of PCDD and PCDF in the incinerator. Among them, the residence time of fly ashes (ESP size), the operating conditions of incinerator (kiln breakdown) and the electric fields intensity in ESP clearly affect the amounts of PCDD and PCDF emitted.

Finally, the disappearance of PCBz and PCPh and the subsequent formation of PCDD and PCDF in the ESP seem to be linked. PCBz and PCPh may be precursors in dioxins and furans formation.

d'analyse et de recherche sur les substances organiques (Carso). Enfin, le traitement des données présenté ci-dessus a été réalisé par le Laboratoire associé de catalyse en chimie organique (Lacco).

INTRODUCTION

La réduction des émissions de polluants dues aux unités d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) constitue un enjeu majeur de la protection de l'environnement. Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la formation des PolyChloroDibenzoDioxines (PCDD) et des PolyChloroDibenzoFuranés (PCDF), l'Ademe a réalisé des campagnes de mesures sur plusieurs UIOM.

Les résultats de ces campagnes de mesures ont constitué la base de données de ce travail.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DE PRÉLÈVEMENT, EXTRACTION ET ANALYSES

Prélèvement des échantillons

Les prélèvements et les mesures sur sites ont été effectués par l'Ineris. Toutes les opérations, les prélèvements et les analyses ont été réalisés selon la norme NF X 43-313 et le projet de norme européenne CEN/TC 264/WG1.

Les analyses des PCDD, PCDF, chlorobenzènes et chlorophénols ont été effectuées par le Carso.

Dispositif de prélèvement

Les prélèvements sont effectués à l'aide d'un dispositif constitué d'une sonde en verre et d'un porte-filtre chauffés et maintenus à une température de 120-130 °C, d'un réfrigérant situé au-dessous d'une cartouche à résine et d'un ballon à condensats. Toutes les pièces sont réalisées en verre. Les prélèvements effectués obéissent aux critères suivants :

- prélèvement isocinétique selon la norme NF X 44-052,
- débit : de l'ordre de 0,6-0,7 m³/h pendant un minimum de 4 heures,
- filtres en fibres de quartz,
- adsorbant : résine XAD-2.

Extraction

Les échantillons aqueux sont traités par extraction liquide-liquide dans un mélange dichlorométhane-hexane. Les solvants organiques de rinçage sont concentrés et repris à l'hexane.

Les solvants à base de dichlorométhane et d'hexane sont réunis, concentrés puis ajoutés au filtre et à la résine XAD-2. Le tout est ensuite placé dans le corps d'un Soxhlet avec une quantité déterminée d'un standard utilisé pour l'analyse des chlorophénols et avec des solutions d'étalons marqués au carbone-13, de concentrations connues. Ces solutions contiennent 16 congénères de PCDD/F, 3 congénères de PCB, 4 congénères de chlorobenzènes.

L'ensemble est extrait par un solvant organique pendant un minimum de 24 heures. L'extrait est alors partagé en plusieurs parties dont une est destinée à l'analyse des PCDD/F et des chlorobenzènes, une autre étant destinée à l'analyse des chlorophénols.

L'extrait est ensuite purifié afin de séparer les PCDD, les

PCDF et les chlorobenzènes des autres familles de contaminants (PCT, pesticides chlorés...) qui interféreraient lors de la mesure. La purification de l'extrait est obtenue par plusieurs étapes chromatographiques (silice, silice modifiée acide et basique, alumine et éventuellement charbon).

Avant de procéder à la mesure des PCDD, PCDF et chlorobenzènes, l'extrait réduit à quelques dizaines de microlitres est repris par une solution de deux congénères étalons internes marqués au carbone-13 qui permettront de calculer les taux de réapparition des étalons marqués au carbone-13 introduits avant l'étape d'extraction.

L'autre partie de l'extrait destinée à l'analyse des chlorophénols est amenée à une concentration compatible avec les limites de détection de la technique analytique. Cette concentration est aussi tributaire de la nature de la matrice et du prélèvement. Dans certains cas, on peut être amené à faire une extraction liquide-liquide en milieu basique pour éliminer une charge organique trop forte.

Analyse des PCDD, PCDF, chlorobenzènes et chlorophénols

L'analyse quantitative des PCDD, PCDF et chlorobenzènes est effectuée par couplage : chromatographie gazeuse capillaire-spectrométrie de masse haute résolution (CG/SMHR). En général, la colonne chromatographique utilisée est une colonne apolaire ou polaire de 50-60 m de longueur, de 0,25 mm de diamètre intérieur et de 0,25 µm d'épaisseur de film. La détection des deux ions les plus intenses des massifs moléculaires des PCDD et des PCDF natifs et des molécules marquées au carbone-13 s'effectue par la méthode de scrutation d'ions spécifiques (SIM : Selected Ion Monitoring) à une résolution d'au moins 10000.

Ainsi, les sommes de tous les isomères de chaque série homologue portant de 4 à 8 atomes de chlore, sont mesurées et quantifiées.

Plus particulièrement, les 17 congénères toxiques dont les atomes de chlore occupent les positions 2, 3, 7 et 8 qui, seuls, sont pris en compte pour le calcul de la toxicité équivalente (I-TEQ) exprimée en 2,3,7,8-TCDD, sont mesurés et quantifiés par rapport à leurs homologues marqués au carbone-13.

L'identification des 17 congénères toxiques repose sur le temps de rétention chromatographique repéré par rapport aux homologues marqués au carbone-13.

L'analyse des chlorophénols est réalisée en CLHP isocratique avec une colonne de type C12 et détection électrochimique.

RÉSULTATS

Déroulement des campagnes de mesures

Deux unités d'incinération d'ordures ménagères ont été étudiées. Pour chacune de ces UIOM, les bilans de l'électrofiltre en PCDD, PCDF, chlorobenzènes et chlorophénols ont été effectués.

Pour l'UIOM n° 1, le déroulement de la campagne de mesures est présenté dans le tableau I. Durant cette campagne, le fonc-

Tableau 1 : Déroulement de la campagne de mesure UIOM n° 1

Essai	Journée	Horaire	Marche de l'électrofiltre
1	10/10/95	8h50 → 12h50	Normale
2		13h40 → 17h40	2 champs + amorçage
3	11/10/95	8h40 → 12h40	Sans amorçage
4		13h10 → 17h10	2 champs (tensions faibles)
5	12/10/95	8h15 → 12h15	Champ n° 1
6		12h45 → 16h45	1 champ (tension faible)

Tableau 2 : Déroulement de la campagne de mesure UIOM n° 2

Essai	Journée	Horaire	Marche de l'électrofiltre
1	13/02/96	16h00 → 20h00	Normale
		Arrêt du four	
2	15/02/96	9h13 → 13h13	2 champs
3	15/02/96	15h35 → 19h35	+ amorçage

tionnement de l'électrofiltre a été modifié. En effet, l'électrofiltre comporte deux séries de plaques parallèles entre lesquelles des champs électriques sont appliqués. De plus, des amorçages sont effectués pour maintenir une tension élevée entre les plaques sans toutefois atteindre la tension de claquage.

Pour l'UIOM n° 2, le déroulement de la campagne de mesures est présenté dans le tableau 2. Cette unité fonctionne normalement avec deux fours. Pour cette campagne de mesures, un seul four fonctionnait. L'électrofiltre est donc surdimensionné. De plus, un arrêt du four est survenu entre les essais n° 1 et 2. Les effets de ces différents paramètres seront présentés par la suite.

Mesures des quantités de PCDD/F. UIOM n° 1

La figure 1 présente les valeurs en µg I-TEQ/h des PCDD/F en amont, en aval et pour les cendres recueillies sous l'électrofiltre. Le bilan de l'électrofiltre pour l'UIOM n° 1 est donc représenté par [(Aval EF + cendres sous EF) - Amont EF].

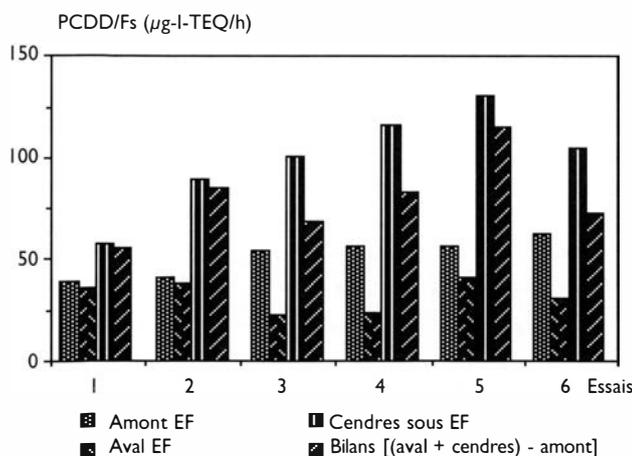


Figure 1 : Bilan PCDD/F en µg I-TEQ/h. UIOM n° 1

Le bilan en PCDD/F est positif, il y a donc formation de dioxines et de furanes dans l'électrofiltre. Cependant, les fumées en aval de l'électrofiltre sont moins chargées en PCDD/F qu'en amont. Une partie importante des PCDD/F formés se retrouvent dans les cendres sous EF.

En aval de l'électrofiltre, la quantité de PCDD/F est minimale pour les essais n° 3 et 4, c'est-à-dire lorsque l'électrofiltre fonctionne sans amorçage (figure 1). Les tensions appliquées en marche normale (2 champs avec amorçage) pourraient conduire à la formation et à la désorption des PCDD/F. Des effets électriques similaires ont déjà été observés par Kolluri et Altwicker^[1] et par Inoue et Inoue^[2]. Ces auteurs pensent que les champs électriques importants appliqués dans l'électrofiltre participeraient à la formation de radicaux libres impliqués dans les réactions de formation des dioxines et des furanes.

Le temps de séjour des cendres dans l'électrofiltre, plus important en marche normale, pourrait également favoriser la formation des PCDD/F.

Mesures des quantités de PCDD/F. UIOM n° 2

Les résultats des mesures de PCDD/F effectuées sur l'UIOM n° 2 sont présentés sur la figure 2 en µg I-TEQ/h. Trois mesures ont été réalisées en trois points différents : en sortie du four, en sortie de l'électrofiltre et en sortie de cheminée.

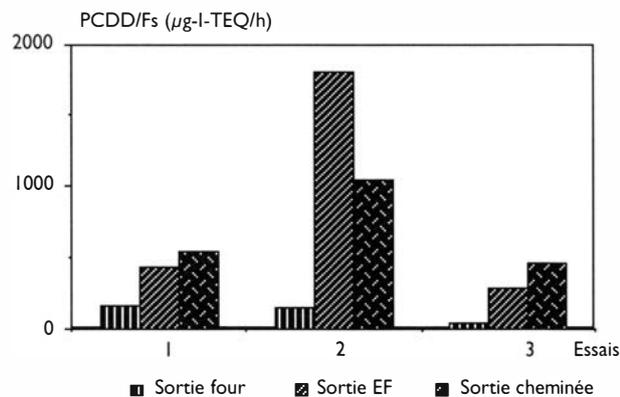


Figure 2 : Bilan PCDD/F en µg I-TEQ/h. UIOM n° 2

Comme pour l'UIOM n° 1, il y a formation de PCDD/F dans l'électrofiltre. Toutefois, les quantités de dioxines et de furanes formées sont beaucoup plus importantes pour l'UIOM n° 2. Ce phénomène peut être dû au surdimensionnement de l'électrofiltre. En effet, cet électrofiltre, prévu pour deux fours en fonctionnement, n'était alimenté que par un seul four lors de la campagne de mesures. De plus, l'arrêt du four entre les essais n° 1 et 2 entraîne une production très importante de PCDD/F. Le retour aux valeurs mesurées pour l'essai n° 1 est observé pour l'essai n° 3, c'est-à-dire une journée après l'arrêt du four.

Conclusion sur les PCDD/F

Il y a donc formation de dioxines et de furanes dans l'électrofiltre. Différents paramètres peuvent influencer sur les quantités formées. Ainsi, les champs électriques appliqués dans l'électrofiltre (marche normale), le temps de séjour des cendres dans l'électrofiltre (surdimensionnement) et le fonctionnement de l'unité (arrêt du four) semblent responsables de la formation et de la désorption des PCDD/F.

Corrélation entre chlorophénols, chlorobenzènes et PCDD/F

Les polychlorophénols PCPh (C₆H_{5-x}Cl_xOH) et les polychlorobenzènes PCBz (C₆H_{6-x}Cl_x) sont considérés par de nombreux auteurs^[3-5] comme des précurseurs des PCDD/F. C'est pourquoi les concentrations en PCPh et en PCBz ont été mesurées en même temps que les quantités de PCDD/F.

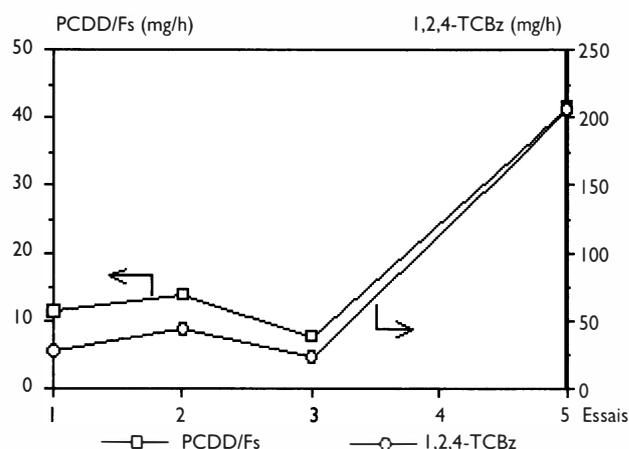


Figure 3 : Corrélation PCDD/F - 1,2,4-TCBz. UIOM n° 1

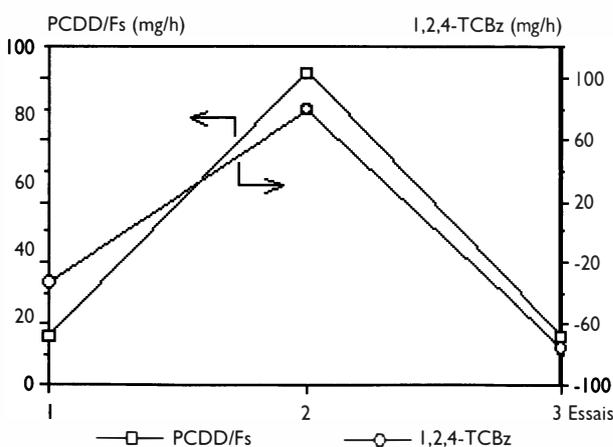


Figure 4 : Corrélation PCDD/F - 1,2,4-TCBz. UIOM n° 2

Les résultats ont montré que les concentrations en PCPh sont très supérieures aux quantités de PCDD/F et que leur évolution est à peu près indépendante de celle des PCDD/F. En revanche, pour les PCBz, les teneurs sont assez proches

et parmi les polychlorobenzènes étudiés, les évolutions des teneurs en 1,2,4-Trichlorobenzènes semblent corrélables à celles des dioxines et des furanes. Ces évolutions sont présentées sur les figures 3 et 4, pour les UIOM n° 1 et 2, respectivement.

Pour l'UIOM n° 1, les quantités de 1,2,4-TCBz disparues dans l'électrofiltre et les quantités de PCDD/F en sortie de l'électrofiltre (Aval + Cendres sous EF) sont présentées. Les deux courbes sont parallèles. La formation de PCDD/F et la disparition de 1,2,4-TCBz semblent liées.

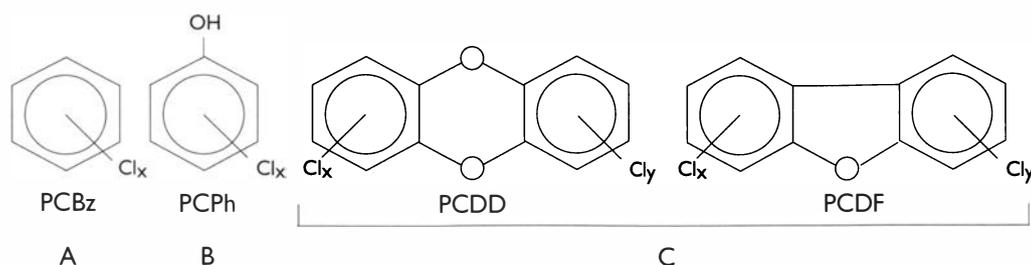
Pour l'UIOM n° 2, les mêmes évolutions sont présentées sur la figure IV. Toutefois, pour les essais 1 et 3, il y a formation de 1,2,4-TCBz (valeurs négatives) et les quantités de PCDD/F formées sont faibles. Pour l'essai n° 2, les teneurs en PCDD/F et en 1,2,4-TCBz sont importantes.

La formation des dioxines et des furanes semble liée à la disparition du 1,2,4-Trichlorobenzène.

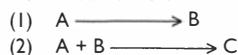
DISCUSSION

La formation des PCDD et des PCDF est pour beaucoup d'auteurs^[3,4,5,8] catalysée par les métaux présents sur les cendres volantes. Ainsi, le chlorure de cuivre II semble être le catalyseur le plus efficace pour la formation des PCDD/F. Les teneurs de différents métaux dans les cendres ont été mesurées sur les deux UIOM étudiées. Ces résultats n'ont pas permis de dégager une corrélation entre les teneurs métalliques et la formation des dioxines et des furanes. En effet, les teneurs métalliques sont toujours importantes et ne semblent pas limiter la formation des PCDD/F. De plus, les teneurs massiques ne sont pas obligatoirement représentatives des concentrations des métaux en surface. La connaissance de la dispersion des métaux et donc de la taille des particules métalliques pourrait permettre de mieux cerner le rôle catalytique des métaux, en particulier de CuCl₂. Deux voies de synthèse de ces composés sont proposées dans la littérature : la synthèse à partir des précurseurs et la synthèse de novo (à partir du carbone contenu dans les cendres volantes). Il semble cependant que ces deux voies pourraient se rejoindre^[7]. Les précurseurs supposés seraient du type chlorobenzènes et chlorophénols. Des mécanismes faisant intervenir ces composés ont été proposés par Nito^[6], Tuppurainen^[7] et Stieglitz^[8].

Les résultats des campagnes de mesures effectuées sur les UIOM ont montré que les chlorophénols sont en très grande quantité en entrée de l'électrofiltre. En revanche, pour les chlorobenzènes, d'une part les teneurs sont du même ordre de grandeur que les PCDD/F et d'autre part la disparition du 1,2,4-Trichlorobenzène semble corrélée à la formation des PCDD/F.



Le mécanisme suivant pourrait alors être proposé :



La réaction (2) est d'ordre 1 en A et voisin de 0 en B. Ceci suggère que cette réaction pourrait être catalysée. Le formalisme de Langmuir-Hinshelwood conduit en effet à :

$$V_2 = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B$$

Avec :

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B} \quad \text{et} \quad \theta_B = \frac{K_B \cdot C_B}{1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B}$$

Où θ_A et θ_B sont les taux de recouvrement de A et B sur les sites actifs du catalyseur (cendres), C_A et C_B , les concentrations en phase gazeuse des espèces A et B, K_A et K_B , les constantes d'équilibre d'adsorption de A et de B sur le catalyseur solide.

Si $K_A \cdot C_A$ est faible, on a :

$$V_{2LH} = k \cdot \frac{K_A \cdot C_A \cdot K_B \cdot C_B}{(1 + K_B \cdot C_B)^2}$$

Dans ce cas, on a un ordre 1 en A et négatif en B.

Si A réagit directement sur B adsorbé, alors on a un mécanisme de type Eley-Rideal qui conduit à :

$$V_{2ER} = k \cdot \frac{K_B \cdot C_B}{1 + K_B \cdot C_B} \cdot C_A$$

La réaction est d'ordre 1 en A et d'ordre compris entre 0 et 1 en B. Cet ordre se rapproche de zéro lorsque $K_B \cdot C_B \gg 1$ (forte concentration en B et/ou forte adsorption de ces composés).

Lors de l'étude des UIOM, la corrélation observée entre la formation des PCDD/F et la disparition des chlorobenzènes, en particulier du 1,2,4-trichlorobenzène, pourrait correspondre à ce type de mécanisme. Il existerait alors un ordre 1 pour les chlorobenzènes et un ordre 0 pour les chlorophénols, présents en grande quantité à l'entrée de l'électrofiltre.

CONCLUSION

Les polychlorodibenzodioxines et les polychlorodibenzo-furanes mesurés en sortie d'incinérateur sont en partie formés lors du passage des fumées dans l'électrofiltre. Plusieurs paramètres influent sur les quantités de PCDD/F formées. Ainsi, les champs électriques appliqués dans l'électrofiltre peuvent être responsables de la formation et de la désorption des PCDD/F sur les cendres volantes. L'augmentation du temps de séjour des cendres dans l'électrofiltre conduit à une production importante de dioxines et de furanes. Le sur-

dimensionnement de l'électrofiltre ou un arrêt de la ligne sont responsables de l'augmentation du temps de séjour des cendres dans les zones froides où se forment les PCDD/F. Enfin, l'étude de ces deux unités d'incinération fait apparaître une corrélation possible entre la formation des PCDD/F et la disparition des chlorobenzènes dans l'électrofiltre, en particulier pour le 1,2,4-Trichlorobenzène. Les chlorophénols, toujours présents en grande quantité, ne sont pas de bons traceurs des variations de PCDD/F. Un mécanisme catalytique peut rendre compte de ces résultats. Des études sur d'autres UIOM, couplées à des études physico-chimiques des cendres, pourraient confirmer ou infirmer cette hypothèse.

* **Thierry Bertin, Daniel Duprez,**

Laboratoire associé de catalyse en chimie organique - Université de Poitiers - UMR 6503 - 40, avenue du Recteur Pineau - 86022 Poitiers cedex

** **Hervé Pernin,**

Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (Ademe) - Centre d'Angers - 2, square La Fayette - BP 406 - 49004 Angers cedex 01

Remerciements :

Nous remercions l'Ademe d'avoir dirigée et financée cette étude. Nous remercions également Madame Tamara Menard et Monsieur Claude Ferrières (Ineris) ainsi que Monsieur Daniel Fraysse (Carso) pour la réalisation des prélèvements et des analyses.

Bibliographie

1. R. Kolluri, E. Altwicker, *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 11, 1, (1994), 145-156.
2. S. Inoue, Z. Inoue, Kyoto Conference of Dioxins Problem of MSW Incineration, Kyoto, Japan, May 14-17, (1991).
3. L.C. Dickson, D. Lenoir, O. Hutzinger, *Environ. Sci. Technol.*, 26, (1992), 1822-1828.
4. L. Stieglitz, A. Vogg, G. Zwick, J. Beck, H. Bautz, *Chemosphere*, 23, 8-10, (1991), 1255-1264.
5. P.W. Cains, L.J. McCausland, A.R. Fernandes, P. Dyke, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3, (1997), 776-785.
6. S. Nito, Y. Akimoto, T. Imagawa, Y. Inouye, *Chemosphere*, 35, 8, (1997), 1717-1727.
7. K. Tuppurainen, I. Halonen, P. Ruokojärvi, J. Tarhanen, J. Ruuskanen, *Chemosphere*, 36, 7, (1998), 1493-1511.
8. L. Stieglitz, H. Bautz, W. Roth, G. Zwick, *Chemosphere*, 34, 5-7, (1997), 1083-1090.