

LA FORMATION DES DIOXINES DANS LES INCINÉRATEURS QUEL MÉCANISME ?

Gwénaëlle Trouvé et Lucien Delfosse

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

Ce travail bibliographique fait le point sur les dernières données mécanistiques en matière de formation de polychlorodibenzodioxines (PCDDs) et dibenzofuranes (PCDFs) dans des conditions d'incinération. Ces molécules sont formées au cours du refroidissement des gaz dans les zones de post-combustion pour des températures comprises entre 200 et 400 °C. On les retrouve majoritairement dans les cendres volantes piégées par les systèmes d'épuration des fumées. Plusieurs voies de synthèse de ces composés coexistent dans un incinérateur sur des échelles de temps qui leur sont propres. La formation des PCDD/Fs en phase gazeuse à partir de molécules organiques de structure proche est loin d'expliquer les quantités retrouvées de ces molécules sur les cendres volantes. Cette voie de synthèse est négligeable devant la synthèse « De Novo » qui utilise comme principale source de carbone des structures prégraphitiques comme les suies ou des charbons (charbons actifs, charbons issus de la pyrolyse de fuel, de sucres, etc.). La synthèse « De Novo » est une dégradation oxydante de la macromolécule de carbone qui procède par un mécanisme en trois étapes. Les produits majoritaires sont les oxydes de carbone. Il se forme également des sous-produits comme des polychlorobenzènes, des polychlorophénols, des polychlorobiphényles et des PCDD/Fs. Le rôle des métaux lourds (sous forme de chlorures métalliques) et particulièrement le cuivre, est prépondérant car ils participent en tant qu'agent de chloration de la macromolécule de carbone, mais aussi en intervenant comme catalyseur dans l'oxydation de cette structure carbonée prégraphitique.

This paper presents the new points of view concerning the mechanistic ways of formation of polychlorinated dibenzodioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF) in municipal and hazardous waste incinerators. They are found in post-combustion zones at temperatures between 200 and 400 °C. PCDD/Fs are present in fly ash and their maximum concentrations are reached in the electrofilter chamber. Different ways of formation are possible in the plant with their own rate. The synthesis of PCDD/Fs in the gas phase from organic precursors like chlorobenzenes or chlorophenols cannot explain the concentrations of these molecules measured in fly ash. The « De Novo » synthesis is the dominant mechanism of dioxin and furan formation in actual combustion systems. The « De Novo » synthesis experiments indicate that carbon degenerated graphitic structures like soot, activated carbon are the essential carbon sources for dioxin and furan formation. This mechanism proceeding in three stages is an oxidative degradation of carbon graphitic structures where metals under chloride forms are essential. Metal chlorides and especially, copper chlorides, are the chlorinated agents in chloration of the graphitic structure. They also catalyze the oxidative degradation of the macromolecule of carbon. The major products of reaction are the carbon oxides. Formation of by-products like polychlorobenzenes, polychlorophenols, polychlorobiphenyls and PCDD/Fs is also noticeable.

INTRODUCTION

Parmi les types de molécules polluantes potentiellement émises par les incinérateurs, les polychlorodibenzodioxines (PCDDs) et les polychlorodibenzofuranes (PCDFs) restent encore au centre de discussions intenses concernant leur mécanismes de formation. Rappelons que ces composés sont des molécules à la fois aromatiques et hétérocycliques répondant à la formule générale $C_{12}H_{8-n}Cl_nO_2$ pour les PCDDs et $C_{12}H_{8-n}Cl_nO$ pour PCDFs. Bien que présents en faibles quantités, ces composés suscitent un intérêt particulier

du fait de la haute toxicité de certains isomères. Ils ont été rendus tristement célèbres après la catastrophe de Séveso (Italie) en 1976.

Il apparaît essentiel de comprendre leurs mécanismes de formation afin de minimiser leur production ou d'optimiser leur dégradation. Cet article fait le point sur les travaux des cinq dernières années en mettant l'accent plus particulièrement sur les données mécanistiques nouvelles. Une étude plus détaillée est décrite dans un rapport bibliographique⁽¹⁾. Ces composés sont formés principalement au cours de

procédés thermiques^[2-4]. Leur découverte par Hutzinger dans les gaz de combustion et les particules solides (cendres volantes) issus de l'incinération d'ordures ménagères remonte à 1977^[5].

Si ces molécules sont présentes au départ dans les déchets, elles sont détruites par la combustion. Elles ne résistent pas à des températures supérieures à 850 °C^[2]. On les retrouve cependant dans les gaz et dans les particules solides piégées par les systèmes de traitement des fumées comme les filtres électrostatiques. Il a été observé un enrichissement systématique lors du passage des gaz de la sortie de la chambre de combustion à travers les zones de refroidissement dans la chambre de post-combustion^[6].

Les PCDD/Fs sont donc formés à basses températures dans une plage comprise entre 250 et 400 °C^[3, 7-9], la température optimale étant proche de 300 °C dépendant des différentes conditions opératoires rencontrées dans les incinérateurs ou dans les expériences de laboratoire^[3].

Il faut noter qu'il est important de différencier les cendres volantes. Il faut distinguer les cendres dites « collectées », des cendres « non collectées ». En effet, les cendres collectées dans les filtres électrostatiques ou collées sur les parois du système de refroidissement ont un temps de séjour en zone de post-combustion long pouvant atteindre plusieurs heures dépendant du taux de collecte ou de ramassage sur les filtres. Les cendres non collectées, quant à elles, sont présentes dans les gaz en sortie de cheminée. Leur temps de séjour est alors de quelques secondes^[10].

Les concentrations des PCDD/Fs mesurées à la fois dans les gaz en sortie du foyer et dans les cendres volantes dépendent non seulement du type de déchet qui sera brûlé par la combustion (déchet ménager, déchets industriels spéciaux, bois, boue, charbon) mais aussi d'un grand nombre de paramètres utilisés au cours du procédé même de combustion. Il est donc difficile d'établir une gamme précise de concentrations et de comparer toutes les valeurs données dans la littérature d'autant plus que celles-ci sont exprimées dans différentes unités (ng/Nm³, ng TEQ/Nm³ ou/g de déchet, mg/h). On peut toutefois relever des ordres de grandeur : la concentration des PCDD/Fs dans les gaz de combustion n'excède jamais 10 ng/Nm³ et sur les cendres volantes, elle est comprise entre 10 et 300 ng/Nm³^[2, 6, 11-14].

S'il est difficile de comparer les quantités obtenues de PCDD/Fs dans les gaz et les cendres volantes issues d'incinérateurs industriels ou au cours d'un grand nombre d'expériences de laboratoire, l'empreinte de ces molécules, c'est-à-dire le rapport PCDD/PCDF est identique d'un incinérateur à un autre^[2]. La proportion de dibenzofuranes est toujours supérieure à celle des dibenzodioxines et le rapport PCDD/PCDF est donc inférieur à 1 (proche de 0,3) dans les incinérateurs^[2, 6, 8, 15, 16].

Quant à la répartition des différents congénères, il faut distinguer les deux familles de molécules. On retrouve principalement les congénères hautement chlorés (hexa, hepta et octa) pour les dioxines alors que ce sont les moins chlorés (tétra et penta) qui prédominent pour les furanes^[6, 15].

Il est à noter que cette répartition va dépendre de paramètres comme la vitesse de refroidissement, le temps de séjour des particules solides dans les zones de post-combustion ainsi que la granulométrie sans oublier le procédé même utilisé pour recueillir les particules de cendres volantes^[3, 4, 15, 17-20].

Si quel que soit le procédé de combustion utilisé, on retrouve toujours la même empreinte, on en vient à penser que les mécanismes mis en jeu ou les étapes dominant ces mécanismes sont similaires dans tous les cas^[2].

Deux grandes voies de synthèse des PCDD/Fs sont possibles dans les incinérateurs :

- à partir de molécules organiques appelées « précurseurs » qui sont capables de former des PCDD/Fs par des réactions en phase homogène ou en phase hétérogène en présence d'un support solide comme les cendres volantes, et
- à partir de particules de carbone natif présentes dans les cendres volantes ou dans les suies. Cette voie de synthèse est communément appelée synthèse « De Novo ».

SYNTHÈSE À PARTIR DES PRÉCURSEURS ORGANIQUES

Synthèse homogène

Définition d'un précurseur

Il paraît à première vue normal de penser que les dibenzodioxines et les dibenzofuranes, molécules déjà complexes, apparaissent dans les processus de combustion à partir d'autres, de structure voisine. C'est ce que l'on a appelé les précurseurs organiques. Une molécule sera d'autant plus considérée comme telle que sa structure sera proche de celle des dioxines et des furanes, c'est-à-dire qu'il suffira d'un nombre limité d'étapes de transformation pour y aboutir. C'est le cas des molécules comportant déjà dans leur squelette le noyau aromatique (benzène et autres hydrocarbures de cette famille), le noyau aromatique déjà substitué par des halogènes (chlorobenzènes et composés voisins), le noyau aromatique non chloré mais comportant de l'oxygène (quinones et hydroquinones), ou mieux encore, le noyau aromatique substitué par des halogènes mais possédant aussi un ou plusieurs atomes d'oxygène. Dans ce dernier cas, il s'agit souvent des chlorophénols qui apparaissent comme les précurseurs privilégiés (tout au moins sur une base purement structurale) des dibenzodioxines et des dibenzofuranes.

Une conception des précurseurs cantonnée dans cette étroite définition n'est pas réaliste. De nombreuses molécules de structure bien éloignée de celle des dibenzodioxines et des dibenzofuranes, démunies du noyau aromatique en particulier, ont été considérées comme des précurseurs potentiels par de nombreux auteurs^[3, 21]. Il s'agit alors d'hydrocarbures aliphatiques ou insaturés et de leurs dérivés plus ou moins fonctionnalisés. C'est cette dérive de la notion de précurseur qui entraîne une certaine confusion dans la définition de la synthèse « De Novo » dont il sera question plus loin. Il semble qu'il faille réserver cette expression aux

cas où la synthèse se fait à partir du carbone des suies ou des cendres volantes.

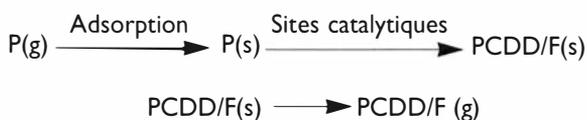
Mise en évidence

Lors de nombreuses observations sur des incinérateurs, on s'est rendu compte que les précurseurs et même les dibenzodioxines et les dibenzofuranes ne sont pas exclusivement localisés sur les cendres et les solides divisés en général, mais que l'on en trouve une certaine quantité à l'état gazeux. Ces molécules peuvent aussi réagir dans cette phase, s'y former et s'y détruire. La plupart des expériences de laboratoire concernant la synthèse homogène ont été effectuées à partir de précurseurs proches des dibenzodioxines et le plus souvent avec les chlorobenzènes et surtout les chlorophénols. Un très grand nombre d'expériences dans la littérature décrit ce fait^[2,7]. On peut à titre d'exemple s'arrêter sur les récents travaux de Sidhu et al.^[22]. Ces auteurs ont étudié la formation homogène de dibenzodioxines polychlorées par pyrolyse oxydante (sous air) du 2,4, 6-trichlorophénol. Partant d'une concentration initiale de 50 mg/Nm³ dans l'air sec du précurseur et pour des températures comprises entre 300 et 800 °C et un temps de séjour des gaz en zone chaude de 2 s, ils ont pu mettre en évidence les tétrahalogénodioxines correspondantes avec un rendement maximal de 0,05 % pour la T₄CDD à 500 °C. Il est donc possible par un mécanisme de phase gazeuse pure de former des PCDDs.

Synthèse hétérogène

Principe

Des molécules organiques présentes en phase gazeuse, sont capables de donner lieu à la formation de PCDD/Fs par interaction avec un support solide. Le principe est schématisé par la suite de réactions suivantes. Il s'agit d'une réaction catalysée en phase hétérogène :



Une molécule précurseur en phase gazeuse P(g) s'adsorbe sur un support solide pour donner une molécule de précurseur adsorbée P(s). En présence d'un catalyseur, il y a formation d'une molécule de dioxine ou de furane polychloré sur le support (PCDD/F(s)). Cette molécule peut ensuite se désorber pour se retrouver dans la phase gazeuse (PCDD/F(g)).

Caractéristiques

Les principales caractéristiques de cette synthèse sont au nombre de trois : la nature du support solide, la nature et la spéciation du catalyseur et la durée de la réaction.

Quant à la nature du support sur lequel se passe la réaction, de nombreux indices montrent que les particules les plus fines jouent un rôle capital. Ceci a bien été mis en évidence par exemple par les récents travaux de I. Fångmark et al. 1995^[23].

Travaillant avec un lit fluidisé, entre 260 et 510 °C, ils ont supprimé les plus grosses particules de cendres à la sortie de l'incinérateur au moyen d'un cyclone dont le diamètre de coupure était de 10 µm. Ils ont constaté que dans ces conditions, on retrouvait autant de dibenzodioxines et de dibenzofuranes que le cyclone soit présent ou non. Cette expérience démontre que la formation des PCDD/Fs a lieu préférentiellement sur les particules les plus fines, d'un diamètre inférieur à 10 µm.

La dimension des particules sur lesquelles va se faire la synthèse n'est évidemment pas le seul paramètre à prendre en compte. S'agissant d'une réaction catalytique, la nature de cette surface est naturellement déterminante.

L'étude de Altwicker et al. le montre bien^[24]. Ils ont travaillé dans un réacteur en verre de silice sur des isothermes comprises entre 390 et 430 °C et pour des temps de contact de 4 à 5 s avec pour combustible un mélange de 10 % de 1,2-dichlorobenzène dans l'heptane. Le lit utilisé était soit constitué de sable, soit de fines poussières de quartz. On ne retrouve des dibenzodioxines et aussi d'autres dichlorobenzènes et du dichlorophénol que dans le cas de l'utilisation du sable. Les fines poussières de quartz ne catalysent absolument pas la synthèse des produits organiques chlorés. Les auteurs suggèrent que la différence observée provient des impuretés nombreuses contenues dans le sable et plus particulièrement des oxydes des métaux de transition. En effet, toutes sortes de surfaces peuvent constituer des supports pour la formation des PCDD/Fs. Ces types de surfaces ont en général été testés en laboratoire. Sur installation réelle, il est difficile d'être plus précis que de signaler les cendres volantes et les suies. Dans la littérature, ont été étudiés : Al₂O₃, la laine de roche, SiO₂NaOH, Al₂O₃SiO₂, MgSiO₂, MgAlSiO₂, SiO₂, et le tenax^[3].

Il est à remarquer que si ces supports interviennent, ils ne fonctionnent vraiment que s'il y a présence simultanée d'un catalyseur. De nombreuses études ont montré que les catalyseurs sont le plus souvent des composés de métaux de transition ou alcalins et alcalino-terreux. Les plus souvent cités sont : CaCl₂, le cuivre, le fer, l'étain, le manganèse etc.^[9, 25-28]. La nécessité d'un catalyseur peut être résumée par l'expérience de laboratoire de Zheng^[28] : il a étudié la pyrolyse oxydante (sous air) entre 250 et 400 °C de l'hexachlorocyclohexane (C₆H₆Cl₆) en présence ou en absence d'un oxyde de fer Fe₂O₃ sur une durée de 0,5 à 8 heures. Les produits réactionnels obtenus, en présence de Fe₂O₃ sont des polychlorobenzènes (0,15 mg/mg de C₆H₆Cl₆) et des polychlorophénols (0,014 mg/mg C₆H₆Cl₆) ainsi qu'une petite quantité de PCDD/Fs (0,8 µg/mg C₆H₆Cl₆). Une autre expérience identique mais en absence de fer ne met pas en évidence la présence de PCDD/Fs parmi les produits de réaction. Seuls sont formés les polychlorobenzènes et polychlorophénols en quantités moindres. L'optimisation de cette réaction donne un rendement maximal en dioxines et furanes de 4,5 µg/mg C₆H₆Cl₆ à 350 °C pour deux heures de réaction.

Le degré d'oxydation du métal semble jouer un rôle important. Tous les scientifiques ne s'accordent pas sur le sujet, et il existe de nombreuses contradictions. Ainsi, pour les composés du cuivre, le degré I est le plus efficace. Cu(II) apparaît plus comme un catalyseur de réactions secondaires et de déchloration que de formation de PCDD/Fs selon Dickson^[9]. Par contre, Gullett et al. trouvent que Cu²⁺ se montre plus efficace pour la condensation des chlorophénols que Cu(0) et Cu⁺ dont l'efficacité est équivalente^[27].

La spéciation est aussi très importante aussi bien par l'influence qu'elle peut avoir sur le rendement de formation que sur la répartition des isomères entre eux. C'est ainsi que CuO est un meilleur catalyseur de condensation des chlorophénols que CuSO₄.

Les études de laboratoire portant sur l'action des métaux en tant que catalyseurs n'aboutissent pas à des empreintes proches de ce que l'on retrouve dans la réalité industrielle. A partir de cendres volantes traitées dans des expériences de laboratoires, les PCDDFs dominent les PCDDs de plusieurs ordres de grandeur. Seuls les oxydes CuO et Fe₂O₃ présents sur des cendres artificielles à base d'alumine ou de silice, montrent un effet catalytique dans la synthèse de ces molécules avec un rapport [PCDD]/[PCDF] proche de 1^[25]. Les échelles de temps caractéristiques sont de l'ordre de la minute, quelquefois de la seconde, comme le montre une étude récente de Altwicker^[15]. Ce sont donc des mécanismes qui intéressent les cendres qui ne sont pas retenues dans le dispositif, soit sur les parois soit à l'intérieur des filtres où les temps de contact peuvent atteindre plusieurs heures. Ces longs temps de contact font, on le verra plus loin, mieux le jeu de la synthèse « De Novo ».

Dans le cas de la synthèse hétérogène par le biais des précurseurs, de trop longs temps de séjour sont de nature à faire baisser la concentration en PCDD/Fs comme le montre l'étude de Ross et al.^[29]. Ces auteurs ont étudié la cinétique de formation des PCDDs à partir du pentachlorophénol dont ils font passer les vapeurs sur des cendres volantes préalablement éluées pendant une nuit au benzène. Ils montrent que la concentration des PCDDs formées est maximale au bout d'un temps très court pour décroître ensuite très rapidement jusqu'à devoir passer sous la limite de détection au bout de deux heures. Ceci met en évidence un fait bien connu par ailleurs en catalyse, qui est que tout catalyseur d'une réaction donnée, catalyse aussi la réaction inverse. Dans le cas de la synthèse des dibenzodioxines par voie hétérogène à partir des précurseurs, la réaction de déchloration est toujours compétitive avec la synthèse et prend le pas sur elle chaque fois que le permettent les conditions paramétriques.

SYNTHÈSE « DE NOVO »

Définition

La formation de PCDD/Fs par la synthèse « De Novo » utilise comme précurseur des sources de carbone non

extractibles par les procédés classiques utilisés en chimie organique, présentes dans les cendres volantes. Cette synthèse met en jeu des échanges de surface solide-solide et solide-gaz^[9]. La présence simultanée d'une source de carbone, d'une source de chlore, d'une source d'oxygène et d'un catalyseur permet la formation de molécules aromatiques chlorées comme les polychlorobenzènes, les polychlorophénols mais aussi les dioxines et les furanes polychlorés^[2-4, 9, 30].

Mise en évidence

La synthèse « De Novo » utilise le carbone résiduel de la cendre comme précurseur de formation de molécules aromatiques chlorées. Parmi un grand nombre d'exemples, l'expérience de Milligan en lit fixe met en évidence ce phénomène^[31].

Quatre cendres volantes issues pour trois d'entre elles d'usines d'incinération d'ordures ménagères et prélevées dans des filtres électrostatiques, et la dernière provenant de la combustion de charbon, ont été portées à une température comprise entre 260 et 360 °C sous une atmosphère contenant 10 % d'oxygène dans l'azote pendant 30 min, les débits des gaz dans le réacteur variant de 20 à 100 ml/min. Dans ces conditions, le temps de séjour des gaz en zone chaude varie entre 0,8 et 4 s. La partie organique de ces cendres a été éliminée par extraction dans le toluène pendant 24 h. La part résiduelle du carbone dans ces cendres est comprise entre 2 et 7,4 %. La masse traitée de chaque échantillon est de 1 g. Les analyses par couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse après l'expérience, mettent en évidence la présence de polychlorobenzènes (T₃CB, T₄CB, P₅CB) à la fois dans la phase gazeuse résultante et dans les cendres après réaction ainsi que l'ensemble des tétra aux octa chlorodibenzodioxines et dibenzofuranes dans les cendres uniquement. La formation de ces molécules est optimale dans une plage de température comprise entre 300 et 330 °C. Elle est effective dès les premières minutes. La quantité des PCDD/Fs présentes dans les cendres après réaction est une fonction linéaire du temps dans le domaine considéré (0-30 min). Si la quantité formée de ces molécules dépend du pourcentage initial de carbone résiduel dans l'échantillon, il n'y a pas de relation de proportionnalité directe entre la quantité émise et le pourcentage de carbone initial. La cendre A issue d'un incinérateur d'ordures ménagères contenant 7,4 % de carbone aboutit à la formation de 1400 ng/g de PCDD/Fs à 330 °C alors que les cendres B et C issues du même incinérateur et contenant 1,9 et 2 % de carbone donnent lieu à la formation de 600 et 360 ng/g de PCDD/Fs, respectivement. La cendre issue de la combustion de charbon et contenant 3,7 % de carbone ne présente, quant à elle aucune activité dans la synthèse « De Novo ». Aucune molécule organique chlorée n'est mise en évidence dans les gaz et dans les cendres.

Les rapports [PCDD]/[PCDF] pour les trois cendres sont proches des valeurs trouvées dans les incinérateurs comprises entre 0,24 et 1,65. L'empreinte des PCDD/Fs met en évi-

dence un léger excès des isomères les plus chlorés (hepta et octa) pour les dibenzodioxines. Les isomères plus légers sont également présents en quantités moindres mais néanmoins significative. Tous les dibenzofuranes sont formés en quantité équivalente.

Caractéristiques

Dans la synthèse « De Novo », le temps de réaction, c'est-à-dire, le temps de séjour des particules solides dans la phase gazeuse sont longs de quelques minutes à quelques heures en comparaison des temps de séjour des gaz (quelques secondes). Ce temps de réaction représente le temps de contact entre les cendres et les gaz du lieu de leur formation jusqu'à la sortie à l'atmosphère. Ces longs temps de réaction concernent plus particulièrement les cendres collectées.

Si le carbone résiduel d'une cendre volante agit comme source de carbone dans la synthèse « De Novo », d'autres types de résidus carbonés sont capables de participer en tant que précurseurs à cette synthèse comme le charbon actif, des charbons issus de la pyrolyse de sucres ou encore des suies issues de la combustion de fuel domestique^[32]. Toutes ces sources de carbone ont une particularité commune quant à leur structure. Elles sont composées de particules de carbone prégraphitiques. Des études ont montré l'inefficacité de structures de carbone amorphes et de graphite dans la synthèse « De Novo »^[51]. Ceci démontre un fait important, que la formation des composés aromatiques polychlorés comme les PCDD/Fs tire son origine de structures carbonées prégraphitiques. Il existe une relation directe entre la capacité à former des suies au cours de la combustion et la quantité de PCDD/Fs. Car ce sont dans les procédés de combustion générant dans la flamme le plus de suies que l'on retrouve le plus de dioxines, la capacité à produire des suies dans la flamme dépendant du pourcentage de composés volatils dans le combustible. Les valeurs en PCDD/Fs dans des cendres au cours de procédés utilisant le charbon comme combustible sont plus faibles qu'au cours de procédés utilisant d'autres types de combustible, la combustion de charbon ne présentant pas une forte capacité à produire des suies dans la flamme^[2, 12, 14].

La nature de la surface sur laquelle a lieu ces réactions est déterminante car elle permet de connaître les sites actifs dans ce mécanisme. Ce sont des oxydes métalliques comme la silice, de l'alumine ou encore des aluminosilicates. De nombreuses expériences de laboratoire utilisent d'ailleurs ces composés mélangés à du carbone et des sels métalliques comme support de base pour représenter un modèle de cendres artificielles. L'activité de ces mélanges en tant que cendres artificielles dans la formation des PCDD/Fs a été démontrée dans le mécanisme « De Novo »^[9, 33-36].

La formation des PCDD/Fs nécessite la présence d'une source de chlore. Si elle est organique dans la synthèse à partir des précurseurs en phase gazeuse utilisant les polychlorobenzènes et polychlorophénols, la synthèse « De

Novo » utilise des gaz comme HCl ^[37], Cl_2 ^[38] et des sels inorganiques comme KCl ^[34, 35], CuCl ou encore CuCl_2 ^[11, 34, 35]. Un grand nombre d'études sur le sujet sont très controversées et aboutissent souvent à des résultats contradictoires d'autant plus qu'il est très difficile de comparer les expériences entre elles, les conditions paramétriques des systèmes étant très différentes. A titre d'exemple, Bruce donne le dichlore comme source de chlore dans la synthèse « De Novo »^[38] alors que Stieglitz a démontré la non participation de molécules gazeuses chlorées (Cl_2 , HCl) dans ce mécanisme^[39]. Si des contradictions subsistent, la plupart de la communauté scientifique s'accorde quant au rôle des chlorures métalliques comme agent de chloration (KCl , CuCl , CuCl_2 , NaCl).

La formation des PCDD/Fs dans la synthèse « De Novo » nécessite la participation d'un catalyseur sous forme d'ions métalliques^[11, 36, 39-41]. Ceci a été particulièrement démontré dans les études de Jay et Schwarz ou encore de Dickson^[9, 36, 41].

Les expériences de Dickson ont porté sur des échantillons de silice mélangée à du charbon actif et chargés en chlorure de cuivre (+ II) et en ^{13}C -pentachlorophénol. Ces échantillons ont été chauffés sous air entre 250 et 350 °C pendant des durées variant de 10 à 60 min.

Si dans cette étude il met en évidence la formation simultanée des PCDD/Fs à partir à la fois de précurseur organique (^{13}C -pentachlorophénol) et de carbone (charbon actif), la comparaison de cette expérience avec une expérience identique mais sans ajout de chlorure de cuivre (+ II), démontre la nécessité du cuivre dans la synthèse « De Novo ». En absence de CuCl_2 , aucune trace de ^{12}C PCDD/Fs n'est détectée. Un grand nombre d'ions des métaux de transition ont été testés, Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , mais aussi des alcalins et alcalino-terreux, K^+ , Na^+ , Mg^{2+} ^[9, 35, 39, 42]. Dans les expériences de laboratoire mettant en évidence leur participation aux divers mécanismes de formation des PCDD/Fs, ces ions métalliques sont ajoutés sous forme de chlorures^[3, 9, 11, 34, 35, 39]. Ce fait est ambigu car il n'est pas toujours facile de faire part dans ces expériences de leur rôle de catalyseur par la présence de l'ion métallique, ou de celui de l'agent de chloration par l'apport de l'halogénure (Cl). Des résultats contradictoires sont à noter concernant des métaux comme le zinc^[39, 42].

De l'ensemble des études de laboratoire citées précédemment, on retient que le cuivre au degré d'oxydation (+ II) et le fer au degré d'oxydation (+ III) sont les plus actifs parmi les ions métalliques. Parmi ces deux espèces, ce sont les ions cuivriques qui sont beaucoup plus efficaces que les précédents. A titre d'exemple, Stieglitz a comparé l'efficacité du cuivre et du fer à partir de cendres artificielles traitées dans les mêmes conditions de température, de temps de réaction et d'atmosphère. L'échantillon de cendres contenant le cuivre a permis de former 25 fois plus de PCDDs et de PCDFs que celui contenant du fer^[39].

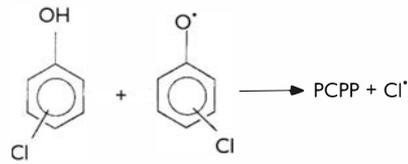
DONNÉES MÉCANISTIQUES

Synthèses à partir des précurseurs

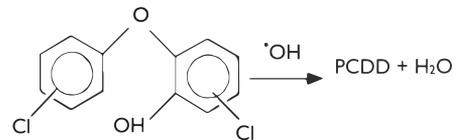
Depuis les années 70, la littérature scientifique abonde de travaux concernant la formation en phase gazeuse des PCDD/Fs à partir des molécules organiques de structures proches, appelés précurseurs. Ces précurseurs ont été définis comme étant principalement des chlorobenzènes et des chlorophénols, cette définition apparaissant très restrictive de nos jours. La figure 1 résume très brièvement toutes les voies de synthèses à partir de ces molécules.

Les chlorobenzènes et les chlorophénols forment par des réactions de condensations des intermédiaires aromatiques bicycliques comme des polychloro-biphényles (PCB), des polychloro-diphényl-ethers (PCDPE), des polychloro-phénoxy-phénols (PCPP) et des polychloro-dihydroxy-biphényles (PCDB). Par des réactions de cyclisations intramoléculaires, par perte de dichlore, d'acide chlorhydrique, de dihydrogène ou d'eau, ces intermédiaires donnent des PCDD/Fs. La modélisation de ces mécanismes est complexe, toutes ces possibilités de réactions pouvant avoir lieu simultanément dans la phase gazeuse d'un incinérateur. Le modèle de Shaub, quoique ancien reste encore en application dans la communauté scientifique^[43,44]. Il s'agit d'un modèle très simple à partir d'un polychlorophénol comme précurseur. L'intermédiaire réactionnel bicyclique formé par condensation des noyaux aromatiques est un polychloro-phénoxy-phénol. Ce mécanisme radicalaire tient compte de

treize réactions. Ce modèle met l'accent sur le déplacement de l'halogène par le radical phénoxy en tant que chemin préférentiel pour la condensation (réaction 1) et pour la fermeture (réaction 2) :



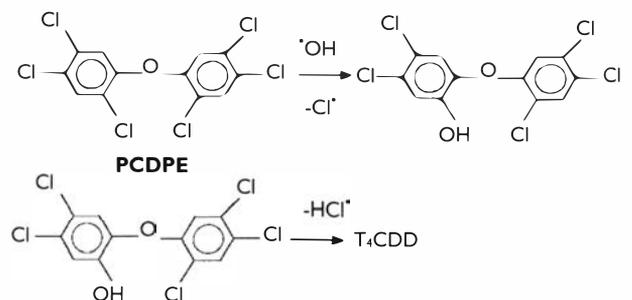
Réaction 1



Réaction 2

Aux températures de flamme, le modèle prédit pour un temps de réaction de une seconde et des concentrations en polychlorophénol comprises entre 30 et 300 µg/Nm³, que la concentration en PCDD/Fs sera en dessous des limites de détection des appareils de mesure actuellement en usage. Une analyse complète des résultats montre que la formation en phase gazeuse de ces molécules est faiblement probable dès que les précurseurs sont en faible concentration dans cette phase.

Plus récemment Ritter et Bozzeli ont exploré les chemins préférentiels de formation des PCDD/Fs à partir de dérivés chlorés aromatiques à l'aide de la thermodynamique^[45]. L'ensemble de l'étude montre encore l'importance du rôle des radicaux OH• dans l'étape de cyclisation intramoléculaire de l'intermédiaire bicyclique. L'attaque d'un carbone aromatique portant un chlore est la voie initiale la plus importante vers la formation des PCDD/Fs. Toutes les réactions qui en résultent sont exothermiques. L'attaque de ces radicaux sur le 1, 3, 4, 1', 3', 4'-hexachlorodiphényléther est thermodynamiquement favorisée (ΔrH = -58,5 kJ/mol). Ceci conduit à une tétrachlorodibenzodioxine (réaction 3).



Réaction 3

Ces mêmes radicaux peuvent attaquer une liaison biphenylique d'un furane pour donner un complexe intermédiaire qui par isomérisation aboutit à la formation d'une tétra-

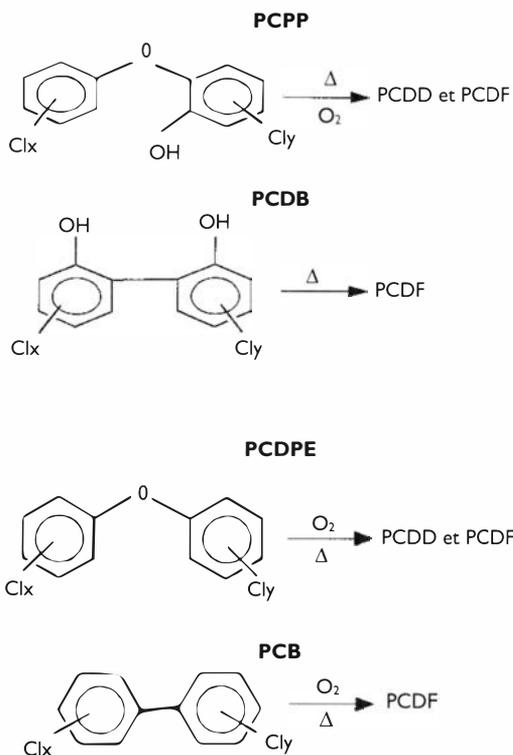
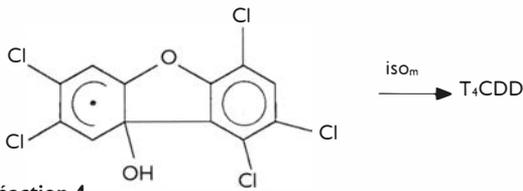


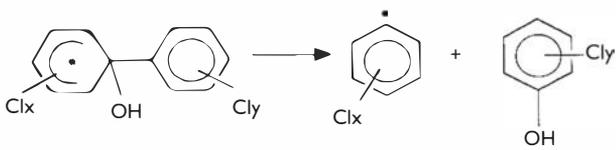
Figure 1

chlorodibenzodioxine avec une enthalpie de réaction de $\Delta_rH = 167,2 \text{ KJ/mol}$ (réaction 4).



Réaction 4

Cependant, si les radicaux OH^\bullet sont les promoteurs dans la synthèse des PCDD/Fs, ils interviennent également dans la réaction inverse. Ils peuvent en attaquant la liaison carbone-carbone entre deux polychlorobiphényles, contribuer à les séparer en donnant un radical polychlorophényle et un polychlorophénol (réaction 5).



Réaction 5

Si la formation des PCDD/Fs est possible en phase gazeuse à partir de molécules précurseurs, par des réactions radicalaires, cette voie de synthèse reste mineure. Un nombre considérable d'observations tant en laboratoire que sur des installations industrielles a permis de constater que ces molécules étaient surtout formées à la surface des divers supports solides présents dans les incinérateurs et notamment sur les cendres volantes.

La voie de synthèse à partir des précurseurs prend alors en compte le modèle de Shaub auquel viennent se rajouter des échanges permanents entre la phase gazeuse et le solide, tout en tenant compte de la présence d'autres molécules qui entrent en compétition avec les chlorophénols pour l'occupation des sites actifs des cendres volantes. Les modèles d'adsorption utilisés sont ceux de Eley et Ridéal, de Langmuir et Hinshelwood et de Freundlich^[46]. Les calculs des vitesses d'adsorption et de désorption du chlorophénol à la surface du site sont rudimentaires et très empiriques car ces modèles sont loin de représenter la réalité ne prenant pas en compte l'hétérogénéité de la distribution des sites actifs de la surface.

Certaines données mécanistiques sont néanmoins acquises pour cette voie de synthèse. Il s'agit du rôle des métaux lourds et plus particulièrement celui du cuivre. Les catalyseurs agissent à deux niveaux : sur le processus de chloration d'un part, et sur la condensation des noyaux aromatiques d'autre part. Un grand nombre d'études ont démontré le rôle catalytique du cuivre dans la transformation de l'acide chlorhydrique en dichlore selon la réaction de Deacon^[15]. Deux combinaisons à partir de CuCl ou de CuCl_2 sont possibles pour donner le même résultat :

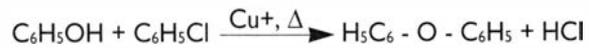


Le dichlore ainsi libéré contribue à la chloration de diverses espèces organiques.

Le second rôle du cuivre est d'agir comme agent de condensation des noyaux aromatiques permettant la formation des intermédiaires bicycliques de type biphényles ou biphényl-ethers par des réactions d'Ullmann schématisées ci-dessous^[47]:



Réaction 6



Réaction 7

La figure 2 résume la synthèse des PCDD/Fs à partir de molécules précurseurs par voie hétérogène.

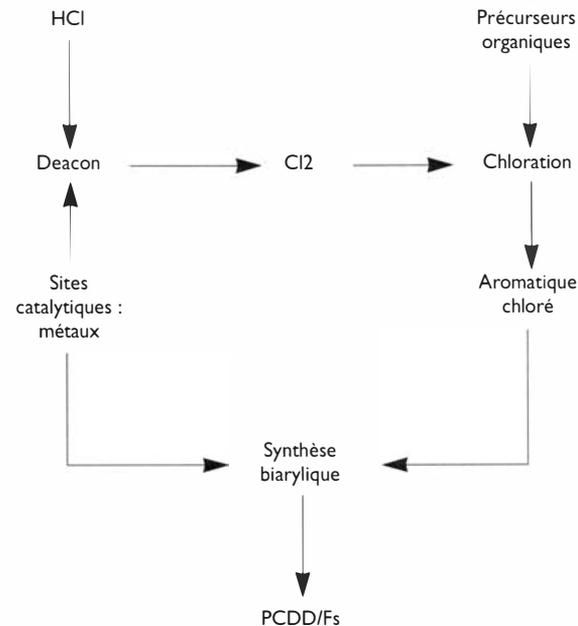


Figure 2

Synthèse « De Novo »

La reconnaissance dans la communauté scientifique de l'importance de la synthèse « De Novo » par rapport aux autres voies de synthèses, passe par un grand nombre d'études dans ce domaine qui s'accordent sur des données mécanistiques.

La formation des polychlorodibenzodioxines et dibenzofuranes dans la synthèse « De Novo » est une dégradation oxydante de structures prégraphitiques dégénérées^[2,3,40]. Les produits majoritaires de la combustion sont les oxydes de carbones (CO , CO_2). Il se forme aussi des sous-produits comme

les polychlorobenzènes, les polychlorophénols, les polychloronaphtalènes et les PCDD/Fs. Les rendements de ces sous-produits, exprimés en % de carbone par rapport au carbone initial contenu dans la cendre volante, sont compris entre 1 et 2 % pour les polychlorobenzènes et de 0,01 à 0,04 % pour les PCDD/Fs^[3, 40]. Il s'agit d'un mécanisme à trois étapes^[36, 39] :

1. Formation d'un complexe de cuivre de type CuCl_2 , $[\text{CuCl}_3]$. Ce complexe va permettre la chloration de la macromolécule de carbone.

2. Transfert de l'ion chlorure sur un carbone de la macromolécule de carbone prégraphitique :



« Ar » représente un cycle aromatique de la macromolécule de carbone. Cette étape passe par la réduction de l'agent de chloration. Les auteurs proposent l'oxydation de CuCl en CuCl_2 par l'oxygène de la phase gazeuse pour terminer le cycle de cette étape.

3. Coupure oxydante de la macromolécule de carbone pour former les produits et les sous-produits de réaction.

La morphologie de la macrostructure de carbone est un paramètre important dans la formation des PCDD/Fs. En effet, le graphite ne participe pas à la formation des PCDD/Fs en tant que source de carbone. De par sa structure très organisée, l'oxydation du graphite est localisée sur des sites à la périphérie des feuillets graphitiques. Elle n'a pas lieu en surface. L'attaque de l'oxygène permet d'ouvrir le cycle aromatique pour donner comme produits de réaction des oxydes de carbone^[48]. Dans des structures graphitiques dégénérées comme le charbon actif, les suies ou le noir de carbone, les feuillets ne sont pas ordonnés et il existe à leur surface des imperfections qui agissent comme sites d'attaque. L'oxydation de ces structures a lieu non seulement à la périphérie mais aussi en surface et libère des produits d'oxydation incomplète^[48, 49].

Si le chlorure de cuivre agit comme agent de chloration, il participe également dans la troisième étape de ce mécanisme. En effet, il est connu comme catalyseur de l'oxydation du carbone^[36, 50, 51]. L'ensemble des métaux contenus dans les cendres volantes agissent sur la température et la vitesse de gazéification du carbone contenu dans ces cendres. Altwicker a montré que la gazéification du carbone d'une cendre volante était possible sous air dès 300 °C, la vitesse de gazéification de ce carbone étant de 1 à 2 ordres de grandeur plus élevée que celles observées pour un noir de carbone et pour un charbon actif traités dans les mêmes conditions^[51]. D'autres études plus récentes réalisées par calorimétrie différentielle viennent confirmer ce fait^[51]. Parmi les métaux testés (Fe, Cu, Mn, Zn, Ni, Co), ce sont les sels de cuivre et particulièrement les halogénures qui sont les plus actifs dans ce procédé d'oxydation.

Un point reste discuté dans cette troisième étape. Il concer-

ne le mode d'action de l'oxygène. Si des expériences récentes mettent en évidence la participation de l'oxygène gazeux par diffusion dans le lit de cendres^[52], d'autres auteurs envisagent l'utilisation de l'oxygène contenu dans les fonctions éther, hydroxy, acide carboxylique ou antraquinone présentes dans les structures graphitiques de résidus carbonés comme les suies^[21].

CONFRONTATION A LA RÉALITÉ

Si la formation des PCDD/Fs est réalisable par des réactions en phase gazeuse, il faut remarquer que les concentrations en précurseurs utilisées dans les expériences de laboratoire sont de plusieurs ordres de grandeur supérieures aux concentrations des précurseurs rencontrés dans la phase gazeuse des incinérateurs. On peut rappeler, à titre d'exemple, que la concentration en 2,4, 6-trichlorophénol utilisé dans l'expérience de Sidhu était de 50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, c'est-à-dire, environ cinq mille fois supérieure, à la concentration de précurseurs dans la phase gazeuse d'un incinérateur, la valeur moyenne étant de 10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ^[22].

La prédiction des quantités de PCDDs dans la phase gazeuse par le modèle de Shaub montre que l'on sera en dessous des limites de détection (0,1 ng/Nm^3) pour des concentrations initiales en précurseur dans la phase gazeuse comprises entre 30 et 300 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, c'est-à-dire pour des concentrations initiales en précurseurs trois à trente fois plus grandes que dans la réalité^[43, 44]. La synthèse en phase homogène des PCDD/Fs à partir de molécules organiques, abondamment décrite dans la littérature, est loin de représenter la réalité industrielle. Ce phénomène est présent dans un incinérateur, mais son importance reste à minimiser. Il ne permet pas d'expliquer les quantités de ces molécules retrouvées sur les cendres volantes piégées par les systèmes d'épuration de fumées.

Les données cinétiques viennent conforter ce fait. Les vitesses de formation des dibenzodioxines et dibenzofuranes ont été mesurées au cours d'expériences de laboratoire pour différentes voies de synthèse^[2].

Toutes les valeurs ont été exprimées dans la même unité en $\mu\text{g}/\text{g}/\text{min}$, c'est-à-dire, rapportées à la masse de cendres et au temps de séjour des cendres dans la phase gazeuse.

Pour des températures optimales comprises entre 300 et 370 °C, les vitesses de formation des PCDD/Fs par le mécanisme « De Novo » s'échelonnent entre 0,014 et 0,128 $\mu\text{g}/\text{g}/\text{min}$ ^[2, 53]. Si l'on compare ces valeurs à celles concernant la vitesse de formation de ces mêmes molécules mais à partir de précurseurs organiques et en présence d'un support actif, la vitesse de formation des PCDD/Fs dans le mécanisme « De Novo » s'avère 10 à 400 fois plus faible qu'à partir des précurseurs^[2]. Cette tendance est très éloignée de la réalité industrielle car les vitesses de réaction à partir des précurseurs ont été mesurées dans des expériences de laboratoire où la concentration des précurseurs dans la phase gazeuse était de 10^5 à 10^8 plus forte que celles rencontrées dans les zones de post-combustion des inci-

nérateurs. Dans des expériences de laboratoire simulant la formation des PCDD/Fs à partir des précurseurs, ces vitesses sont comprises entre 0,09 et 50 $\mu\text{g/g/min}$ ^[2, 54]. Par un calcul simple à partir de données expérimentales, Huang a démontré que les vitesses de formation des PCDD/Fs à partir des précurseurs mesurées dans des études de laboratoire sont au minimum 10^6 fois plus fortes que celles trouvées dans les incinérateurs, c'est-à-dire qu'il faut réduire au minimum d'un facteur un million les vitesses de formation des PCDD/Fs à partir des précurseurs dans les expériences de laboratoire.

La synthèse « De Novo » est la seule voie dont les caractéristiques principales que sont le rapport [PCDD]/[PCDF] et la répartition des différents isomères, sont comparables à la réalité industrielle. Elle permet d'expliquer les quantités de PCDD/Fs retrouvées sur les cendres volantes générées dans un incinérateur, même si la comparaison de ces quantités entre les expériences de laboratoire et la réalité industrielle est impossible. Les quantités de PCDD/Fs retrouvées sur les cendres dans des expériences de laboratoires sont très supérieures à celles présentes sur les cendres produites par des incinérateurs.

CONCLUSION

Les polychlorodibenzodioxines et dibenzofuranes sont formés dans les régions de post-combustion des incinérateurs au cours du refroidissement des gaz avant leur rejet à l'atmosphère. On les retrouve dans les gaz de combustion mais surtout sur les particules solides, les cendres volantes. Quelles que soient les conditions paramétriques utilisées, toutes les réactions mises en jeu dans les différentes voies de synthèse sont possibles en même temps mais avec des échelles de temps qui leur sont propres. La formation des PCDD/Fs à partir des précurseurs en phase homogène a lieu sur un échelle de quelques secondes, durée représentative du temps de séjour des gaz dans un incinérateur. A partir des précurseurs mais par des réactions hétérogènes solide-gaz, les temps sont plus longs compris entre quelques secondes et la minute. La voie « De Novo » est un phénomène plus long, sur une durée de quelques minutes à quelques heures car elle concerne les cendres volantes piégées par les systèmes d'épuration des fumées.

Même si un grand nombre d'études de laboratoire persistent à détailler les mécanismes de formation des PCDD/Fs à partir de précurseurs et insistent sur leur importance, ceci est minimisé dans les incinérateurs. En effet, les concentrations des molécules organiques précurseurs sont trop faibles dans la phase gazeuse des incinérateurs pour être à l'origine des fortes quantités de PCDD/Fs retrouvées sur les cendres volantes piégées par les systèmes d'épuration des fumées. Il convient aussi de remarquer que la définition de « précurseur » utilisée par un grand nombre de personnes est bien trop restrictive. D'autres molécules organiques ne possédant pas forcément d'atome d'oxygène, d'atome de chlore et de noyau aromatique, peuvent conduire à la for-

mation de PCDD/Fs dans des conditions d'incinération, ces molécules étant amenées par le combustible ou formées au cours du processus de combustion^[3, 21, 55]. Ce sont alors des intermédiaires réactionnels issus soit d'une réaction en phase gazeuse, soit d'un processus catalytique.

C'est le mécanisme « De Novo » qui constitue la principale source de PCDD/Fs retrouvées sur les cendres volantes des incinérateurs. Il s'agit d'une oxydation catalytique de structures carbonées prégraphitiques contenues dans les cendres ou dans les suies. Il faut retenir le rôle important des métaux lourds présents dans ces cendres qui agissent à différentes étapes de ce processus.

La compréhension de toutes ces réactions dans un environnement complexe que représente un incinérateur permet de proposer des solutions pour la minimisation des rejets à l'atmosphère. Ces solutions passent d'abord par un meilleur contrôle des paramètres de combustion. Il faut être capable de minimiser la production de particules imbrûlées comme les suies, principales sources de carbone dans le mécanisme « De Novo », tout en étant proche de la stoechiométrie. Il faut éviter l'excès d'air pour diminuer la quantité d'oxygène dans la phase gazeuse. A celles-ci, il convient d'y ajouter les efforts technologiques considérables en matière de traitement de fumées. Il existe des procédés permettant la réduction dans les gaz des taux de dibenzodioxines et dibenzofuranes par des filtres à charbon actif, des adsorbants comme la chaux ou des catalyseurs comme les catalyseurs TiO_2 -Denox^[7, 56, 57].

Gwénaëlle Trouvé

Maître de conférences, Université de Haute-Alsace - École nationale supérieure de chimie de Mulhouse - Laboratoire gestion des risques et environnement - 25, rue de Chemnitz - 68200 Mulhouse

Lucien Delfosse

Professeur, Université de Haute-Alsace - École nationale supérieure de chimie de Mulhouse - Laboratoire gestion des risques et environnement - 25, rue de Chemnitz - 68200 Mulhouse

Remerciements

Ce travail a été possible grâce à l'aide financière de l'association Record. Une attention particulière est réservée à M. Dambrine de la société CTG pour les discussions que nous avons échangées.

Glossaire

P₅CB : pentachlorobenzène
 T₃CB : trichlorobenzène
 T₄CB : tétrachlorobenzène
 TEQ : équivalence toxique de 2, 3, 7, 8-tétrachlorodibenzodioxine.

Photo SAP



Panache noir de la cheminée de l'incinérateur du Sictom du bas Grésivaudan le 3 août 1998

Bibliographie

- [1] H. Fiedler, *Chemosphere* 32 (1) 1996 55-64.
- [2] H. Huang and A. Buekens, *Chemosphere* 31 (9) 1995 4099-4117.
- [3] R. Addink and K. Olie, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (6) 1995 1425-1435.
- [4] B. K. Gullett, P. M. Lemieux and J. E. Dunn, *Environ. Sci. Technol.*, 28 1994 107-118.
- [5] K. Olie, P. L. Vermeulen and O. Hutzinger, *Chemosphere*, 17 (5) 1988 995-1005.
- [6] G. Mariani, E. Benfenati and R. Fanelli, *Chemosphere*, 21 (4-5) 1990 507-517.
- [7] K. S. Brenner, *Toxicol. Environ. Chem.*, 47 1995 7-14.
- [8] I. Halonen, *Chemosphere*, 30 (7) 1995 1261-1273.
- [9] L. C. Dickson, D. Lenoir and O. Hutzinger, *Environ. Sci. Technol.*, 26 1992 1822-1828.
- [10] R. Konduri and E. Altwicker, *Chemosphere*, 3 1990 71-75.
- [11] R. Luijk, C. Dorland, F. Kapteijn and H. A. J. Govers, *Fuel*, 72 1993 343-347.
- [12] J. Ruuskanen, T. Vartiainen, I. Kojo, H. Manninen, J. Oksanen and M. Frankenhaeuser, *Chemosphere*, 28 (11) 1994 1989-1999.
- [13] M. Frankenhaeuser, M. Hiltunen, H. Manninen, J. Palonen, J. Ruuskanen and T. Vartiainen, *Chemosphere*, 29 (9-11) 1994 2057-2066.
- [14] J. Huotari and R. Vesterinen, *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 13 (1) 1996 1-10.
- [15] E. R. Altwicker, R. K. N. V. Konduri, C. Lin and M. S. Milligan, *Chemosphere*, 25 (12) 1992 1935-1944.
- [16] B. K. Gullett, K. R. Bruce, L. O. Beach and A. M. Drago, *Chemosphere*, 25 (7-10) 1992 1387-1392.
- [17] J. Blumbach and L. P. Nethe, *Chemosphere*, 32 (1) 1996 119-131.
- [18] M. Wilken, J. Böske, J. Jäger and B. Lahl-Zeschmar, *Chemosphere*, 29 (9-11) 1994 2039-2050.
- [19] R. Addink, R. H. W. L. Paulus and K. Olie, *Environ. Sci. Technol.*, 30 1996 2350-2354.
- [20] H. Hagenmaier, K. H. Tichaczek, H. Brunner and G. Mittelbach, *International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related compounds*, 3 1990 65-68.
- [21] R. Addink, P. A. J. P. Cnubben and K. Olie, *Carbon*, 33 (10) 1995 1463-1471.
- [22] S. S. Sidhu, L. Masqoud, B. Delliger and G. Mascolo, *Combust. Flame*, 100 1995 11-20.
- [23] I. Fångmark, B. Strömberg, N. Berge and C. Rappe, *Waste Management and Research*, 13 1995 259-272.
- [24] S. Behrooz Ghorishi and E. R. Altwicker, *Environ. Sci. Technol.*, 29 1995 1156-1162.
- [25] K. L. Froese and O. Hutzinger, *Environ. Sci. Technol.*, 30 1996 998-1008.
- [26] I. Halonen, J. Tarhanen and J. Ruuskanen, *Organohalogen Compounds*, 23 1995 383-386.
- [27] B. K. Gullett, K. R. Bruce, L. O. Beach and A. M. Drago, *Chemosphere*, 25 (7-10) 1992 1387-1392.
- [28] M. Zheng, Z. Bao, X. Xu and K. Wang, *Chemosphere*, 32 (4) 1996 595-602.
- [29] B. J. Ross, K. P. Naikwadi and F. W. Karasek, *Organohalogen Compounds*, 3 1990 147-150.
- [30] E. R. Altwicker, *J. Hazard. Mater.*, 47 1996 137-161.
- [31] M. S. Milligan and E. Altwicker, *Environ. Sci. Technol.*, 27 1993 1595-1601.
- [32] M. S. Milligan and E. R. Altwicker, *Environ. Sci. Technol.*, 29 1995 1353-1358.
- [33] R. Luijk, C. Dorland, F. Kapteijn and H. A. J. Govers, *Fuel*, 72 1993 343-347.
- [34] J. Blaha and H. Hagenmaier, *Organohalogen Compounds*, 23 1995 403-405.
- [35] M. H. Schoonenboom, P. N. Smit and K. Olie, *Chemosphere*, 25 (12) 1992 1897-1906.
- [36] G. Schwarz and L. Stieglitz, *Chemosphere*, 25 (3) 1992 277-282.
- [37] K. P. Naikwadi, *Organohalogen Compounds*, 23 1995 363-366.
- [38] K. R. Bruce, L. O. Beach and B. K. Gullett, *Waste Management*, 11 1991 97-102.
- [39] L. Stieglitz, H. Vogt, G. Zwick, J. Beck and H. Bautz, *Chemosphere*, 23 (8-10) 1991 1255-1264.
- [40] L. Stieglitz, M. Eichberger, J. Schleichauf, J. Beck, G. Zwick and R. Will, *Chemosphere*, 27 (1-3) 1993 343-350.
- [41] K. Jay, *Chemosphere*, 22 (11) 1991 987-996.
- [42] W. S. Hinton and A. M. Lane, *Chemosphere*, 23 (7) 1991 831-840.
- [43] W. M. Schaub and W. Stang, *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment II*. L. W. Keith, C. Rappe and G. Choudhary Editors, Butterworth Publishers, 1985 469-487.
- [44] W. M. Schaub and W. Tsang, *Environ. Sci. Technol.*, 17 1983 721-730.
- [45] E. R. Ritter and J. W. Bozzelli, *Combust. Sci. Technol.*, 101 1994 153-169.
- [46] M. S. Milligan and E. R. Altwicker, *Environ. Sci. Technol.*, 30 1996 230-236.
- [47] J. G. P. Born, PhD. Thesis, Leiden, The Netherlands, 1992.
- [48] M. A. Elliot and G. R. Yohe, *The Chemistry of Coal utilization*, 2nd Suppl. Volume, Wiley Editors, NY, 1-54.
- [49] R. H. Ensslenight, *The Chemistry of Coal utilization*, 2nd Suppl. Volume, Wiley Editors, NY, 1153-1312.
- [50] D. W. McKee, *Carbon*, 8 1970 131.
- [51] L. Stieglitz, M. Eichberger, H. Bautz, W. Roth, J. Römer and D. Schild, *Organohalogen Compounds*, 20 1994 391-395.
- [52] R. Addink and K. Olie, *Environ. Sci. Technol.*, 29 1995 1586-1590.
- [53] E. R. Altwicker, *The Science of the Total Environment*, 104 1991 47-72.
- [54] E. R. Altwicker and M. S. Milligan, *Chemosphere*, 27 (1-3) 1993 301-307.
- [55] S. Sidhu and B. Dellinger, *Organohalogen Compounds*, 23 1995 371-376.
- [56] J. Carlow, R. King and R. McAdams, *First International Symposium on Incineration and Flue Gas Treatment Technologies*, 7th and 8th July 1997, Sheffield, UK.
- [57] D. M. Clark, O. L. Maaskant and W. Yistra, *First International Symposium on Incineration and Flue Gas Treatment Technologies*, 7th and 8th July 1997, Sheffield, UK.