

Émissions de molécules halogénées (hors chlore) et de particules fines par les incinérateurs

Étude de la formation / transformation de ces polluants et des techniques d'abattement associées



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000/1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**ÉMISSIONS DE MOLECULES HALOGENEES (HORS CHLORE)
ET DE PARTICULES FINES PAR LES INCINERATEURS**

**ÉTUDE DE LA FORMATION / TRANSFORMATION DE CES POLLUANTS
ET DES TECHNIQUES D'ABATTEMENT ASSOCIEES**

RAPPORT FINAL

février 2016

J. LHOTELLIER, B. DE CAEVEL – RDC Environnement

C. BLOCK, C. VANDECASTEELE – 2C Eco-Solutions

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

Ce rapport contient des parties rédigées en français et d'autres en anglais, ceci en fonction des compétences linguistiques des différents auteurs

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Émissions de molécules halogénées (hors chlore) et de particules fines par les incinérateurs – Étude de la formation / transformation de ces polluants et des techniques d'abattement associées, 2016, 147 p, n°14-0246/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2016

RESUME

La présente étude se focalise sur les composés halogénés hors chlore que sont le fluor (F), le brome (Br) et l'iode (I) ainsi que les particules fines ($PM_{2.5}$) et ultrafines ($PM_{0.1}$). Cette étude s'attache à cartographier les flux halogénés (hors chlore) entrant dans les incinérateurs, à détailler la formation et la spéciation de ces composés ainsi que des particules au sein de l'incinérateur et de faire un état de l'art des techniques analytique et d'abattage. Un point réglementaire européen et pour diverses zones géographiques est également effectué.

La source principale de brome dans les déchets vient des retardateurs de flammes bromés. Le fluor est majoritairement incinéré dans le cadre de la destruction de déchets industriels dangereux dont la nature est bien identifiée au préalable. L'iode est notamment utilisé dans la radiographie de contraste et pourra être trouvé dans les déchets hospitaliers.

Dans la première phase du procédé de combustion oxydante, les halogènes organiques sont brisés en courtes chaînes et en molécules et radicaux libres. Dans la seconde phase du procédé de combustion, les courtes chaînes de molécules sont brisées en CO_2 et H_2O , libérant les halogènes et des espèces radicalaires. Ces dernières peuvent se combiner ensuite avec d'autres éléments ou radicaux (hydrogène, éléments métalliques). Lors du refroidissement des gaz de combustion, durant les étapes de récupération d'énergie et de traitement des gaz, ayant lieu à une température généralement comprise entre 200 °C et 400 °C, des composés polyhalogénés de type dioxines et furanes (PXDD/F) peuvent être également produits.

Les composés organiques bromés peuvent être éliminés des gaz de combustion soit par filtration assistée par injection de sorbents, soit en filtrant les gaz de combustion à travers un filtre fixe de charbon actif. Les composés bromés et fluorés gazeux sont abattus par une unité de traitement humide. Si le Br_2 est présent, un agent réducteur tel que le $Na_2S_2O_3$ doit être ajouté à l'eau de lavage.

La mesure des émissions d'halogénures d'hydrogène gazeux est réalisée via les technologies déjà installées dans les incinérateurs.

Les particules dans les gaz de combustion bruts (non épurés) du procédé d'incinération peuvent être produites par une nucléation initiale de précurseurs en phase vapeur présents dans la zone de combustion, suivie, lors de la transition vers la zone de postcombustion, par une possible croissance des particules par coagulation et via le dépôt en surface d'agrégats de taille nanométrique. Les émissions de particules sont soumises à plusieurs modifications provoquées par nucléation et condensation hétérogène dans les zones plus froides du système de nettoyage de gaz de combustion ou lors de la libération dans l'atmosphère. Par ailleurs, les phénomènes de nucléation et de condensation, pouvant avoir lieu dans le panache de fumées en raison de la dilution atmosphérique, peuvent altérer à la fois la concentration numérique de particules et leur distribution en taille.

Diverses méthodes d'analyses des particules fines et ultrafines en laboratoire, ou à l'échelle industrielle existent à ce jour. Une distinction doit être faite entre les méthodes d'échantillonnage mesurant « la distribution des particules en taille basée sur la masse » et celles mesurant « la distribution des particules en taille basée sur le nombre ». Les conditions d'échantillonnage des gaz de combustion sont également importantes. Avec une prise d'échantillons à haute température les émissions de particules primaires (ou filtrables) sont recueillies mais pas la fraction condensable (secondaire). Des techniques par dilution favorisent la simulation de la transformation atmosphérique des fumées émises à la cheminée.

À l'issue de l'enquête réalisée auprès des fournisseurs de technologies d'analyses, il apparaît que les méthodes de mesures des particules fines applicables en condition d'exploitation d'un incinérateur sont rares. Une technologie nouvelle, dérivée de la mesure des particules dans l'industrie automobile, a été adaptée pour la mesure en continu des émissions en cheminée.

Selon les publications étudiés, un incinérateur moderne de déchets (dangereux), équipé avec les technologies de traitement des fumées les plus récentes, a une efficacité élevée sur l'abattement des particules grossières ($10 \mu\text{m} > d > 2.5 \mu\text{m}$) jusqu'aux particules de tailles nanométriques ($< 50 \text{nm}$). Cependant, certains auteurs indiquent que de nouvelles particules ultrafines peuvent être formées après le procédé de filtration.

MOTS CLES

Incinération, Spéciation, Analyses, Particules, Aérosols, Halogènes, Brome, Iode, Fluor

SUMMARY

This study targets halogenated compounds (except Chlorine) which are Fluorine (F), Bromine (Br) and iodine (I) as well as fine particles ($\text{PM}_{2.5}$) and ultrafine particles ($\text{PM}_{0.1}$). The goal is to define the quantity of halogenated compounds (except chlorine) in incinerated waste stream, to describe the speciation of halogenated compounds and particles in incinerators and to provide state-of-the-art of analytic and treatment techniques. The regulatory framework in Europe (and in some European countries) is also reported herein.

The main source of bromine in waste originates from brominated flame retardants. Fluorine is mainly incinerated through the destruction of clearly identified dangerous industrial wastes. Iodine is used in x-ray contrast media and can be found in hospital waste.

In the first phase of the combustion process, these organohalogens are broken down into short chain brominated and fluorinated organic molecules and radicals. In the second phase of the combustion process, the short chain molecules are further broken down to CO_2 and H_2O , releasing halogens and radicals species. The latter then combine with other elements or radicals (H, metals). During the cooling of the raw flue gas in the energy recovery and flue gas cleaning steps, at temperatures between 200 and 400 °C, polyhalogenated compounds (as PXDD/Fs) can be also formed.

Brominated organic compounds are removed from the raw flue gas by filtration associated with sorbents injection or by injection of activated carbon in the flue gas. The gaseous bromine and fluorine species are removed from the flue gas in the wet gas washing unit. If Br_2 is present, a reducing agent such as $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ has to be added to the washing water.

Analytical determination of gaseous hydrogen halides is performed with technologies already implemented in incinerators.

Particles in raw flue gases from incineration processes can be produced through initial nucleation of vapor precursors present in the combustion zone, followed by growth through coagulation and surface deposition on aggregates at the nano-scale while transiting to the post-flame zone. Particle emissions are subjected to further changes caused by nucleation and heterogeneous condensation, in the cooler zones of the flue gas cleaning system, or upon release into the atmosphere (stack). The nucleation and condensation processes that take place in the plume due to atmospheric dilution may alter both particle number concentration and size distribution.

Nowadays, various analytical methods to determine fine and ultrafine particles at both laboratory and industrial scales are available. A distinction must be made between "mass based particle size distribution" and "number based size distribution" determination methods. Also the choice of the flue gas sampling method is important. With hot sampling, primary (or filterable) particles are collected but not the condensable (secondary) fraction. A more realistic atmospheric like particulate emission is simulated by source dilution, cooling, and aging the hot exhaust prior to sampling.

The survey of analytical methods proposed by main suppliers has shown that measurement techniques for fine particles are still uncommon in real operating conditions. However, a new technology, derived from the measurement of particles in the automotive industry, has been adapted for the continuous measurement of stack emissions.

According to publications, a modern (hazardous) waste incinerator, equipped with a state of the art flue gas cleaning system has a high effectiveness for the removal of particles in the coarse ($10\ \mu\text{m} > d > 2.5\ \mu\text{m}$) to nanosize ($< 50\ \text{nm}$) range. However, according to some authors new ultrafine particles can be formed after the filtration process.

KEY WORDS

Incineration, Speciation, Analyses, Particles, Aerosols, Halogens, Bromine, Iodine, Fluorine

Sommaire

I.	Introduction	14
I.1.	Contexte et objectifs	14
I.2.	Polluants ciblés	15
I.2.1.	Les composés halogénés	15
I.2.2.	Les particules	17
II.	Cartographie des gisements de déchets contributeurs	19
II.1.	Résumé	19
II.2.	Le fluor	20
II.2.1.	Sources et applications	21
II.2.2.	Focus sur les fluorocarbones et autres gaz fluorés	22
II.2.3.	Focus sur les fluoropolymères	22
II.3.	Le brome	24
II.3.1.	Sources et applications	25
II.3.2.	Focus sur les retardateurs de flamme bromés (RFB)	26
II.3.3.	Focus sur les intermédiaires de fabrication et applications industrielles	29
II.3.4.	Traitement de l'eau	30
II.4.	L'iode	31
II.4.1.	Sources et applications	32
II.4.2.	Focus sur les agents de radiographie de contraste	32
II.4.3.	Focus sur les agents antiseptiques et les produits pharmaceutiques	33
II.4.4.	Films polarisants	33
II.4.5.	Additifs alimentaires	33
II.5.	Concentration dans les déchets	34
III.	Revue de la réglementation associée aux émissions de particules et composés halogénés	35
III.1.	Europe : Directive relative aux émissions industrielles (IED) – 2010/75/EU	35
III.1.1.	Résumé	35
III.1.2.	Chapitres d'intérêt	36
III.1.3.	Valeurs limites d'émission	36
III.1.4.	Mesures obligatoires	37
III.1.5.	Évolution de la réglementation européenne	38
III.2.	Investigation sur la réglementation des polluants ciblés dans certaines régions du monde	40
III.2.1.	Résumé	40
III.2.2.	Textes réglementaires	41
IV.	Caractéristiques des halogènes et des particules fines et ultrafines	45
IV.1.	Behavior of bromine in waste incineration processes	45
IV.1.1.	Bromine speciation in thermal processes	45

IV.1.2.	Mass balance	49
IV.1.3.	Formation of brominated dioxins and furans.....	51
IV.1.4.	Characteristics of PBDDs and PBDFs.....	58
IV.1.5.	Formation of brominated biphenyls	60
IV.2.	Behavior of fluorine in waste incineration processes	61
IV.2.1.	Fluorine speciation in thermal processes	62
IV.3.	Behavior of iodine in waste incineration processes	63
IV.3.1.	Properties of iodine.....	63
IV.4.	Summary and conclusion: formation of brominated and fluorinated reaction products during waste incineration processes	64
IV.5.	Suspended particulate emissions from (hazardous) waste incineration	65
IV.5.1.	Introduction	65
IV.5.2.	Définitions	66
IV.6.	Nanomaterials (NM)	70
IV.6.1.	Definition	70
IV.6.2.	Production.....	70
IV.6.3.	Applications.....	71
IV.6.4.	Nanowaste sources and fluxes	72
IV.6.5.	Mass flow of nanomaterials in waste treatment compartments	72
IV.7.	Particle formation mechanism.....	73
IV.7.1.	General	73
IV.7.2.	Incineration of nanomaterials.....	74
IV.8.	Parameters affecting the characteristics of flue gas particles	78
IV.8.1.	Type of waste incinerated	78
IV.8.2.	Type of incinerator.....	80
IV.8.3.	Temperature decrease upon travel of the flue gas through the flue-gas duct	81
IV.8.4.	Process-control measures	82
IV.8.5.	Flue gas cleaning system and flue gas sampling conditions	85
IV.9.	Chemical composition of particulate matter.....	85
IV.9.1.	Elemental concentrations.....	85
IV.9.2.	Comparison between chemical composition of particles emitted at stack and in ambient air	87
IV.10.	Conclusions.....	88
V.	Étude des techniques analytiques et d'abattage	90
V.1.	Échantillonnages et méthodes d'analyses de la matière particulaire en laboratoire ou en conditions expérimentales.....	90
V.1.1.	Introduction	90
V.1.2.	Méthodes mesurant la distribution de taille basée sur la masse.....	91
V.1.3.	Mesure de la distribution de taille basée sur le nombre	93

V.1.4.	Configurations utilisées réellement.....	97
V.1.5.	Conclusions.....	98
V.2.	Technologies d'analyses de la matière particulaire en condition d'exploitation	99
V.2.1.	Mesure de poussière par diffusion laser.....	100
V.2.2.	Mesure de la poussière par rétrodiffusion.....	101
V.2.3.	Mesure de la poussière par sonde triboélectrique ou électrodynamique	102
V.2.4.	Pegasor Particle Sensor (PPS).....	103
V.3.	Technologies d'abattage des particules	105
V.3.1.	Flue gas cleaning systems.....	105
V.3.2.	Flue gas sampling conditions.....	108
V.3.3.	Particle concentrations in MSW and hazardous waste incinerators.....	108
V.3.4.	Conclusions.....	112
V.4.	Technologies d'analyse des halogénés en condition d'exploitation.....	113
V.4.1.	Échantillonnage des dioxines/furannes et biphényles.....	113
V.4.2.	Technologie infrarouge	113
V.5.	Efficacité des traitements des fumées sur l'abattage des halogénés	117
V.5.1.	Focus sur le traitement au bicarbonate de soude	117
VI.	Conclusions	121
VII.	Bibliographie	123
VIII.	Annexe 1.....	134
VIII.1.	Sampling and analytical methods for particulate matter.....	134
VIII.1.1.	Introduction	134
VIII.1.2.	Mass based particle size distribution methods.....	135
VIII.1.3.	Measurement of number based size distribution	137
VIII.1.4.	Actual set-ups.....	141
VIII.1.5.	Conclusions.....	143
IX.	Annexe 2.....	145
X.	Annexe 3.....	146

Table des annexes

Annexe 1 : version originale et complète du chapitres « Échantillonnages et méthodes d'analyses de la matière particulaire en laboratoire ou en conditions expérimentales ».....	134
Annexe 2 : Liste des entreprises et organisations enquêtées.....	145
Annexe 3 : Liste des technologies analytiques étudiées	146

Table des tableaux

Table II-1 : Demande du marché pour les principaux RFB (kt/an)	26
Table II-2 : Principales applications des RFB	27
Table II-3 : Concentrations connues en halogènes dans les déchets	34
Table III-1 : Valeurs limites d'émissions de la directive IED.....	37
Table III-2 : Vue d'ensemble des valeurs limites d'émission pour les zones géographiques observées	40
Table III-3 : Valeurs limites d'émissions dans la réglementation des États-Unis.....	41
Table III-4 : Valeurs limites d'émissions pour les poussières au Japon.....	42
Table III-5 : Valeurs limites d'émissions pour les dioxines au Japon.....	43
Table III-6 : Exemple de valeurs limites d'émissions dans quatre préfectures au Japon.....	43
Table III-7 : Valeurs limites d'émissions en Suisse	44
Table IV-1 : PCDF/PCDD ratio and degree of chlorination for each PCDD/F formation mechanism	54
Table IV-2 : EU and WHO air quality standard values values for PM ₁₀ and PM _{2.5}	68
Table IV-3 : Number particles/cm ³ in air and in emissions of combustion of wood, diesel engines and waste (particles < 100 nm) (Cernuschi et al., 2012; Buonanno and Morawska, 2015)	69
Table IV-4 : Estimated global production of nanoparticles and materials	71
Table IV-5 : Main applications of the nanotechnology sector by 2007.....	71
Table IV-6 : Estimated nanomaterial flow (ton/year) for Switzerland and USA to incineration, direct from production, manufacturing and consumption and via waste water treatment plant (WWTP).....	73
Table IV-7 : Combustion behaviour for several common nanomaterials	76
Table IV-8 : Heavy metal concentration in fly ash particles and at stack of a grate furnace and a fluidized bed incinerator (MSW + IW) (particles < 100 nm; PM _{1.0}).....	86
Table IV-9 : Pollutant emissions for heavy metals flue gases of MSW (grate furnace and fluidized bed incinerator) and hazardous waste incinerators (rotary kiln) compared with the limit values for the European Waste Incineration Directive (WID)	86
Table IV-10 : Chemical composition of particles < 100 nm (UFP) and particles < 50 nm (NP) sampled at the stack of a WtE plant and UFP particles sampled in ambient air.	87
Table V-1 : Characteristics of the 5 incineration plants and their flue gas treatment system as described by Buonanno et al., (2012).	106
Table V-2 : Concentrations and characteristics of particles at the inlet of the APC and at the stack.....	110
Table V-3 : Concentration at inlet of flue gas system and at the stack as a function of the flue gas system.....	112
Table VIII-1 : Overview of the particle measurement equipment.....	143

Table des figures

Figure I-1 : Répartition par secteur des émissions de PM ₁₀ et PM _{2.5} en 2012 en Europe (EU 28).....	18
Figure II-1 : Vue d'ensemble des applications du fluor.....	20
Figure II-2 : Vue d'ensemble des applications du brome.....	24
Figure II-3 : Concentration en brome dans l'environnement.....	25
Figure II-4 : Demande mondiale en brome en 2007.....	26
Figure II-5 : Principaux secteurs consommateurs de RFB	27
Figure II-6 : Vue d'ensemble des applications de l'iode	31
Figure II-7 : Les principales applications de l'iode.....	32
Figure IV-1 : HBr/Br ₂ and SO ₂ /SO ₃ speciation as a function of the total bromine concentration in the flue gas....	46
Figure IV-2 : Bromine speciation in a FBC incinerating a mixture of solid recovered fuel (SRF), wastewater treatment sludge and bark calculated with thermodynamic software package Factsage 6.1	47

Figure IV-3 : Mass transfer (%) of Mo from waste to fly ash as function of bromine and chlorine concentration in the waste for pilot scale incineration of brominated flame retardant containing plastics	48
Figure IV-4 : Bromine partitioning during incineration of pulverized printed circuit boards in a lab scale drop tube furnace.....	49
Figure IV-5 : Bromine speciation as a function of combustion temperature (b) and excess air factor (c) during incineration of pulverized printed circuit boards in a lab scale drop tube furnace (TBr = total bromine concentration; EAF = Excess air factor).....	50
Figure IV-6 : Bromine partitioning during co-combustion of expanded polystyrene insulation containing brominated flame retardants with MSW at 950 °C.....	51
Figure IV-7 : Formation steps for 2,4-DCDF and 1,3,6,8-TCDD	53
Figure IV-8 : PCDD/F fingerprints of the boiler and fly ash of a grate furnace (GFI) incinerating MSW, a Fluidised Bed Combustor (FBC) incinerating a mixture of SRF and wastewater treatment sludge and a rotary kiln (RKI) incinerating miscellaneous hazardous wastes.....	55
Figure IV-9 : Concentration of halogenated and chlorinated dioxins and furans in the raw combustion gas as a function of the bromine concentration in the waste.....	57
Figure IV-10 : Formation pathways of PBDDs and PBDFs from decabromo diphenylether (decaBDE).....	58
Figure IV-11 : Structural formulae of PBDD and PBDFs	59
Figure IV-12 : Schematic representation of different dioxin-like PCB formation mechanisms.....	61
Figure IV-13 : Concentration of HF in the raw flue gas of pilot scale (Tamara) and real scale (MSWI) waste incinerators as a function of the fluorine concentration (expressed as HF) in the waste input.....	63
Figure IV-14 : Schematic overview of the speciation and partitioning of bromine and fluorine in waste incinerators	65
Figure IV-15 : Dimensional size of particles	67
Figure IV-16 : Particulate size and their penetration into the respiratory system	68
Figure IV-17 : Particulate emission factors for incineration processes	70
Figure IV-18 : Nanowaste sources and fluxes	72
Figure IV-19 : Formation mechanism of particles.....	74
Figure IV-20 : Possible pathways for nanoparticles inside the incineration system.....	76
Figure IV-21 : Whereabouts of engineered (ENP) and incidental (INP) nanoparticles	77
Figure IV-22 : 22 MW MSW incinerator FASAN. The two positions for aerosol sampling are marked on the figure	79
Figure IV-23 (a) Number size distribution from SMPS; (b) number size distribution from APS.....	79
Figure IV-24 : Schematic diagram of the circulating fluidized bed plant	81
Figure IV-25 : Mass concentration of particles upstream of the particle cleaning at grate fired plant (left) and the fluidized bed plant (right).....	81
Figure IV-26 : Scheme of the 23 MW MSW incineration plant. The measuring points are indicated.....	82
Figure IV-27 : Change of particle-size distribution upon the travel of the flue gas through the boiler section of the incinerator plant. Particle-size distribution measured in the flue gas (a) at 700 °C (above) and (b) at 300 °C (below).....	83
Figure IV-28 : Influence of the back-up oil burners at the flue-gas measuring point at 700 °C: (a) particle-size distribution with burners switched on (above) and off (below) and (b) 3D plot of the temporal course of the particle-size distribution	84
Figure IV-29 : Effect of cleaning operation to remove the ashes from the grate on particle-size distribution (APS) at the flue-gas measuring point at 300 °C: (a) APS spectra at normal operation (green) and during cleaning operation (red) and (b) 3D plot of the temporal course	84
Figure V-1 : Cyclone	92
Figure V-2 : Impacteur dichotomique virtuel	92
Figure V-3 : Impacteur en cascade.....	93
Figure V-4 : Schéma du fonctionnement d'un APS.....	94
Figure V-5 : Schéma du spectromètre de mesure du diamètre aérodynamique des particules TSI 3321 APS	95

Figure V-6 : Modèles CPC 5.410 to 5.421 GRIMM	96
Figure V-7 : Schémas du compteur de particules à condensation TSI 3022A CPC.....	97
Figure V-8: Schéma d'un dispositif de mesure de la poussière par diffusion laser	100
Figure V-9 : Localisation habituelle du capteur.....	101
Figure V-10 : Schéma du D-R 320.....	102
Figure V-11 : Schémas de fonctionnement d'une sonde triboélectrique.....	103
Figure V-12 : Schéma d'un capteur de particules Pegasor	104
Figure V-13 : Effects of shutting down the wet electrostatic precipitator (ESP) on particle-size distribution: particle-size distribution in the stack gas (80 °C) with ESP operating (green) and ESP shut off (red)	105
Figure V-14 : Course of the concentration of 19-21 nm particles (lower plot) and of SO ₂ (upper plot) in the stack gas (80°C).....	107
Figure V-15 : Filter efficiency of a fabric filter as a function of the particle size	108
Figure V-16 : Principe de fonctionnement d'un analyseur multi-gaz à infrarouge par la méthode à corrélation par filtres gazeux.....	114
Figure V-17 : Schéma de l'analyseur à diode laser LSD6	115
Figure V-18 : Réactions entre le bicarbonate de soude et HCL, SO ₂ , SO ₃ et HF	118
Figure V-19 : Activation thermique du bicarbonate de sodium.....	118
Figure V-20 : Taux d'abattement du HCl et du SO ₂ obtenus avec un filtre à manches et un ajout de bicarbonate de soude.....	119
Figure VIII-1 : Cyclone	136
Figure VIII-2 : Virtual dichotomous impactor.....	136
Figure VIII-3 : Cascade impactor	137
Figure VIII-4 : Optical system of the Aerodynamic Particle Size Spectrometer TSI 3321 APS	138
Figure VIII-5 : Scheme of the Aerodynamic Particle Size Spectrometer TSI 3321 APS.....	138
Figure VIII-6 : CPC 5.410 to 5.421 GRIMM models	139
Figure VIII-7 : Scheme of the Condensation Particle Counter TSI 3022A CPC.....	140
Figure VIII-8 : Hot sampling.....	141
Figure VIII-9 : Dilution sampling.....	142
Figure VIII-10 : Set-up of the measurement equipment.....	143

Glossaire

Glossaire du texte en français

CFC	chlorofluorocarbures
DEEE	Déchets d'équipements électriques et électroniques
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HF	Acide fluorhydrique, fluorure d'hydrogène
HFC	Hydrochlorofluorocarbones
MNU	Médicaments non utilisés
MTD	Meilleures techniques disponibles
PAM	Petits appareils en mélange
PFOS	Perfluoro-octane sulfonate
PM 0.1	Particules ultrafines ou nanoparticules (particules dont le diamètre est inférieur à 0.1 µm)
PM 10	Particules grossières (particules dont le diamètre est inférieur à 10 µm)
PM 2.5	Particules fines (particules dont le diamètre est inférieur à 2.5 µm)
PPNU	Produits phytosanitaires non utilisés
PU	Polyuréthane
REP	Responsabilité élargie du producteur
RFB	Retardateur de Flamme Bromé
TEQ	Toxic Equivalent Quantity (quantité équivalente toxique)
UIDD	Unité d'incinération des déchets dangereux
UIDND	Unité d'incinération des déchets non dangereux
VHU	Véhicule hors d'usage
VLE	Valeur limite d'émission

Glossaire du texte en anglais

APC	Air Pollution Control
ARS	Automobile shredder residue
BFR	Brominated Flame Retardants
CFB	Circulating fluidized bed
CFBC	Circulating fluidized bed combustor
CNT	Carbon nanotubes
CPC	Condensation particle counter
DMA	Differential Mobility Analysers
EAF	Excess air factor
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
ENO	Engineered nano-objects
FBC	Fluidized Bed Combustor
LPI	Low Pressure Cascade Impactor
MSW	Municipal solid waste
NM	Nanomaterials
NP	<i>Nanoparticles</i>
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbon
PCDD/F	Polychlorinated dibenzo(p)dioxin and furan
PET	Polyethylene terephthalates
PVC	Polyvinyl chloride
RDF	Refuse-derived fuel
RH	Relative humidity
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SNCR	Selective non-catalytic reduction
SRF	Solid recovered fuel

TEF	Toxic equivalency factor
TSP	Total suspended particulates
UFP	Ultra Fine Particles
VOC	Volatile organic carbon
WEEE	Waste Electrical and Electronic Equipment
WHO	World Health Organization
WTE	Waste to Energy
WWTP	Waste water treatment plant

I. Introduction

I.1. Contexte et objectifs

Poussées par les réglementations, les unités d'incinération de déchets ménagers et de déchets dangereux travaillent à mesurer et à réduire les émissions atmosphériques d'un grand nombre de polluants, par exemple : SO_x, NO_x, HCl, dioxines et furanes, ...

L'esprit de l'amélioration continue pousse aujourd'hui les gestionnaires d'incinérateurs à anticiper de futures réglementations et de futurs enjeux sanitaires potentiels. Ainsi, un certain nombre de nouvelles cibles, potentiellement toxiques, et présentes dans les fumées de combustion de déchets, méritent une attention particulière :

- A l'instar du chlore déjà mesuré et abattu d'autres molécules issues de l'oxydation d'autres halogènes pourraient présenter des problématiques similaires. Ces halogènes sont l'Iode, le Brome et le Fluor.
- Les autres flux pour lesquels les adhérents de RECORD se questionnent sont les particules fines et très fines.

Cette étude a pour objectifs :

- d'identifier les sources de déchets incinérés à l'origine des émissions potentielles d'halogènes (principalement les déchets contenant : de l'Iode, du Brome et du Fluor) et d'estimer leur quantité ;
- de comprendre les réglementations pour un certain nombre de pays à travers le monde sur ces flux cibles et d'anticiper l'évolution de la réglementation en Europe ;
- d'identifier les caractéristiques et les mécanismes de formation des composés halogénés, des particules fines ($d < 2.5 \mu\text{m}$) et ultrafines ($d < 100\text{nm}$) dans le four des incinérateurs UIDND et UIDD (caractéristiques physico-chimiques, toxicité, réactivité dans les unités d'incinération...) ;
- d'anticiper les méthodes et techniques analytiques et d'abattage de ces cibles, en priorisant les retours d'expérience.

La présente étude a vocation à étudier les émissions de molécules de brome (Br), d'iode (I), de fluor (F) et de les particules fines (PM 2.5), ultrafines ou nanoparticules (PM 0.1) dans les incinérateurs. Les autres types de traitements thermiques (type torche à plasma, oxydation en voie humide) ne seront pas abordés.

L'incinération vise à traiter les déchets de manière à en réduire le volume et les dangers, tout en récupérant (et donc en concentrant) ou en détruisant les substances potentiellement nuisibles et en permettant de récupérer l'énergie contenue dans les déchets ainsi que certains résidus obtenus. L'incinération des déchets consiste en l'oxydation des matières combustibles contenues dans les déchets (traitement thermique des déchets avec excès d'air). Les substances organiques présentes dans les déchets brûlent lorsqu'elles ont atteint la température d'inflammation nécessaire et qu'elles entrent en contact avec l'oxygène. La combustion réelle intervient essentiellement en phase gazeuse en quelques fractions de seconde avec dégagement simultané d'énergie. Si la valeur calorifique des déchets et l'apport en oxygène sont suffisants, il peut s'ensuivre une réaction thermique en chaîne et une combustion auto-entretenue, c'est-à-dire qui ne nécessite pas l'apport d'autres combustibles (BREF 2006).

Selon la directive 2010/75/EU : « Les installations d'incinération des déchets sont conçues, équipées, construites et exploitées de manière à ce que, même dans les conditions les plus défavorables, les gaz résultant de l'incinération des déchets soient portés, d'une façon contrôlée et homogène, à une température de 850°C au minimum pendant au moins deux secondes ».

Pour les déchets dangereux ayant une teneur en substances organiques halogénées supérieure à 1%, la température doit être portée à au moins 1100 °C.

Toujours au sens de cette directive, une installation d'incinération des déchets est définie comme suit : « *tout équipement ou unité technique fixe ou mobile destiné spécifiquement au traitement thermique de déchets, avec ou sans récupération de la chaleur produite par la combustion, par incinération par oxydation des déchets [...]* »

L'incinération avec valorisation énergétique consiste à récupérer la chaleur dégagée par la combustion des éléments combustibles contenus dans les déchets. Cette chaleur, récupérée initialement sous forme de vapeur sous pression, va ensuite être :

- soit utilisée pour alimenter un réseau de chaleur urbain ou des industriels avoisinants ;
- soit introduite dans un turboalternateur produisant de l'électricité

En France, l'énergie produite en 2012 était estimée à environ 1,2 millions de tonnes équivalent pétrole (TEP) dont 3,6 GWh d'électricité et 7,6 GWh de chaleur. Plus de 98 % du tonnage de déchets entrant en incinération font l'objet d'une récupération énergétique, à des niveaux variables cependant¹.

Les grandes étapes du procédé sont :

- le stockage, la préparation du déchet et l'alimentation du four
- la combustion en excès d'air
- la récupération et la valorisation de la chaleur
- le traitement des fumées
- l'évacuation et le traitement des résidus d'épuration des fumées
- l'évacuation et le traitement des mâchefers

I.2. Polluants ciblés

I.2.1. Les composés halogénés

Définition :

Éléments chimiques constituant le sous-groupe VII b de la classification périodique des éléments (table de Mendeleïev), les halogènes sont au nombre de cinq : le fluor (F), le chlore (Cl), le brome (Br), l'iode (I) et l'astate (At).

Si l'on excepte l'astate, la multitude de composés organiques ou minéraux qui contiennent des halogènes, leur relative diffusion dans l'écorce terrestre, leurs nombreuses applications à l'état simple ou combiné en font des éléments très importants².

Cette étude se concentre sur le fluor (F), le brome (Br), l'iode (I).

Liquide rouge sombre d'odeur piquante, le Dibrome est peu répandu dans la nature. C'est un oxydant puissant donnant lieu à des réactions violentes avec le phosphore, les métaux alcalins, l'aluminium, etc. Il attaque de nombreux métaux, surtout en présence d'humidité, en donnant des bromures (ion

¹<http://www.ademe.fr/expertises/dechets/passer-a-l'action/valorisation-energetique/dossier/lincineration/lessentiel-lincineration>

² Jacques METZGER, Robert de PAPE, « HALOGÈNES », Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 16 janvier 2015. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/halogenes/>

Br). Comme le chlore, il forme des hypobromites (BrO^-), des bromites (BrO_2^-) et des bromates (BrO_3^-). Comme les autres halogènes, surtout le fluor, il donne de nombreux halogénures (mono-, tri- et penta-). Les émissions de gaz bromés ne sont pas suivies au niveau national. La quantification des émissions n'est pas présente à un niveau pertinent dans la littérature.

L'iode forme un solide moléculaire dans le réseau duquel se trouvent des molécules diatomiques I_2 . Solide à température et pression ambiantes, il se sublime à l'air en des vapeurs violettes. Peu soluble dans l'eau, dont il faut plusieurs litres pour en dissoudre un gramme, il se dissout dans l'alcool (teinture d'iode) et dans les solvants organiques (chloroforme, tétrachlorure de carbone, éther, disulfure de carbone), ainsi que dans les solutions aqueuses d'iodure de sodium et de potassium. Les solutions aqueuses et dans l'éthanol sont brunes. L'iode, composant de certains minéraux ou sols, se trouve surtout dissous dans l'eau de mer.

Le fluor est un élément relativement abondant dans l'écorce terrestre. On le trouve toujours à l'état combiné. Les sources essentielles de fluor sont principalement les minerais suivants : cryolite (Na_3AlF_6) et la fluorine, ou spath-fluor (CaF_2).

La structure électronique fondamentale du fluor entraîne une grande aptitude à capter un électron pour prendre la structure à octet de son voisin, le néon. Cette propriété donne la possibilité au fluor d'établir un lien de covalence avec un autre atome de fluor, les deux atomes se prêtant chacun un électron pour conduire à la molécule de difluor F_2 . L'extrême réactivité du fluor, due partiellement à sa grande électronégativité et à la relative facilité avec laquelle se dissocie la molécule F_2 , procure à cet élément des propriétés chimiques exceptionnelles. Il réagit avec presque tous les éléments du tableau périodique, y compris certains gaz rares, ainsi qu'avec la plupart des substances organiques.

En 2012, les émissions de gaz à effet de serre fluorés (HFCs, PFCs, SF_6 , autres gaz fluorés) pour l'Europe des 28 étaient de 190 millions de tonnes³

³ <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/greenhouse-gases-viewer>

I.2.2. Les particules

Les particules sont un ensemble très hétérogène de composés du fait de la diversité de leur composition chimique, de leur état (solide ou liquide) et de leur taille (caractérisée notamment par leur diamètre).

Les particules sont différenciées selon leur taille :

- **Particules grossières (PM₁₀)** : particules dont le diamètre est inférieur à 10 µm (microns),
- **Particules fines (PM_{2.5})** : particules dont le diamètre est inférieur à 2.5 µm (microns)
- **Particules ultrafines ou nanoparticules (PM_{0.1})** : particules dont le diamètre est inférieur à 0.1 µm.

Dans l'environnement, les particules ont différentes origines⁴ :

- **une origine mécanique** : effritement de matière, broyage, concassage, transport de matériaux pulvérulents, érosion des sols (érosion éolienne par exemple), etc. Ces particules sont généralement de taille comprise entre quelques microns et quelques centaines de microns.
- **une origine chimique ou thermique**. Les particules se forment par changement d'état de la matière par réaction chimique, par évaporation à haute température suivie d'une condensation. Le spectre granulométrique de ces particules varie de quelques nanomètres à quelques dixièmes de microns.
- **une origine biologique** : pollens, champignons, bactéries.

La composition chimique des particules varie selon leur origine. Elles sont généralement composées de⁴ :

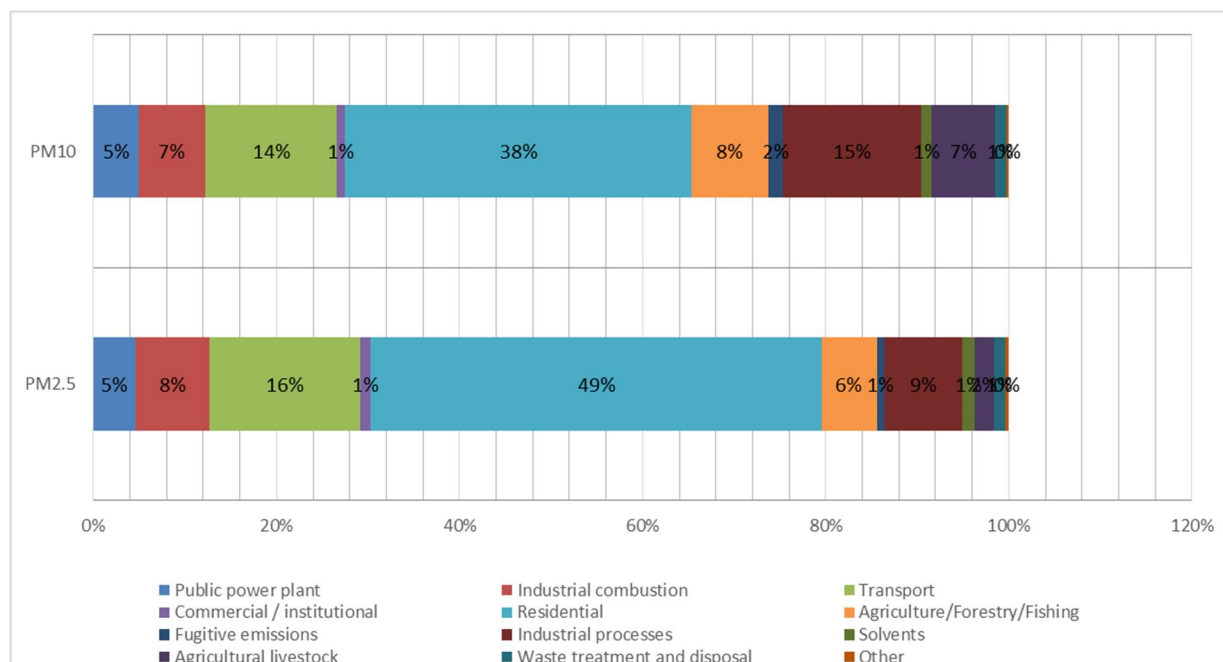
- **sels** sous la forme nitrates, sulfates, carbonates, chlorures, etc.,
- **composés carbonés organiques** (HAP, composés organiques condensables, etc.) (appelés organic carbon et notés OC en anglais),
- **des éléments traces** tels que métaux lourds, oxydes.
- **carbone suie** (ou black carbon, noté BC en anglais). Le carbone suie est lié aux combustions incomplètes de combustibles fossiles et de la biomasse. Il représente une partie des suies, mélanges complexes de particules contenant du carbone suie et du carbone organique. Le carbone organique et le carbone suie sont co-émis mais avec un ratio différent selon les sources et les conditions de combustion.

Le CEIP (Center on Emission Inventories and Projections) réalise des inventaires nationaux des principaux polluants (NO_x, COVNM, SO_x, NH₃) ainsi que des particules, des métaux lourds et des polluants organiques persistants.

En 2012, les émissions de particules grossières (PM₁₀) en Europe des 28 étaient évaluées à 1 834 kt et les émissions de particules fines (PM_{2.5}) à 1242 kt. La Figure I-1 présente la répartition des émissions de particules par secteur.

⁴ Source : site internet du CITEPA – janvier 2015

Figure I-1 : Répartition par secteur des émissions de PM10 et PM2.5 en 2012 en Europe (EU 28)



Source : CEIP 2012

Les émissions de particules du secteur des déchets représentent un peu plus de 1%⁵ des émissions totales de 2012. Dans le secteur des déchets, l'incinération⁶ représente 50% des PM₁₀ et 33% des PM_{2.5} soit respectivement 0.6% et 0.4% des émissions totales en Europe.

⁵ 1.2% pour les PM 10 et 1.3% pour les PM2.5

⁶ Incinération des déchets municipaux, industriels et cliniques

II. Cartographie des gisements de déchets contributeurs

Objectif : identifier les sources de déchets incinérés à l'origine des émissions d'halogènes (principalement les déchets contenant de l'iode, du brome et du fluor) et estimer leur quantité

II.1. Résumé

Peu de sources indiquent la concentration de ces éléments dans les déchets. Ainsi, le BREF incinération indique des mesures de fluorures pour des compositions de déchets en Allemagne. Les résultats de ces mesures sur masse sèche de déchets sont les suivantes : 0.01 à 0.035% pour les déchets urbains, 0 à 50% pour les déchets dangereux et 0.1 à 1% pour les boues d'épuration. Il est également indiqué que la concentration en brome et en iode est respectivement entre 0 et 80% et 0 et 50% dans les déchets dangereux.

En France, le bilan de la composition physico-chimique moyenne des OMr, réalisé par l'ADEME, en 2007 indique une concentration en fluorure de 0.01 % sur masse sèche de déchets. Les concentrations en brome et en iode ne sont pas mesurées.

En 2010, la demande mondiale en composés fluorés pour l'année 2015 était estimée à 2 600 kt. L'acide fluorhydrique (HF) est le composé à la base de la production de nombreux composés fluorés. L'acide fluorhydrique est utilisé pour la production des gaz réfrigérants ou dans des applications directes telles que l'industrie électronique, agrochimique et la métallurgie

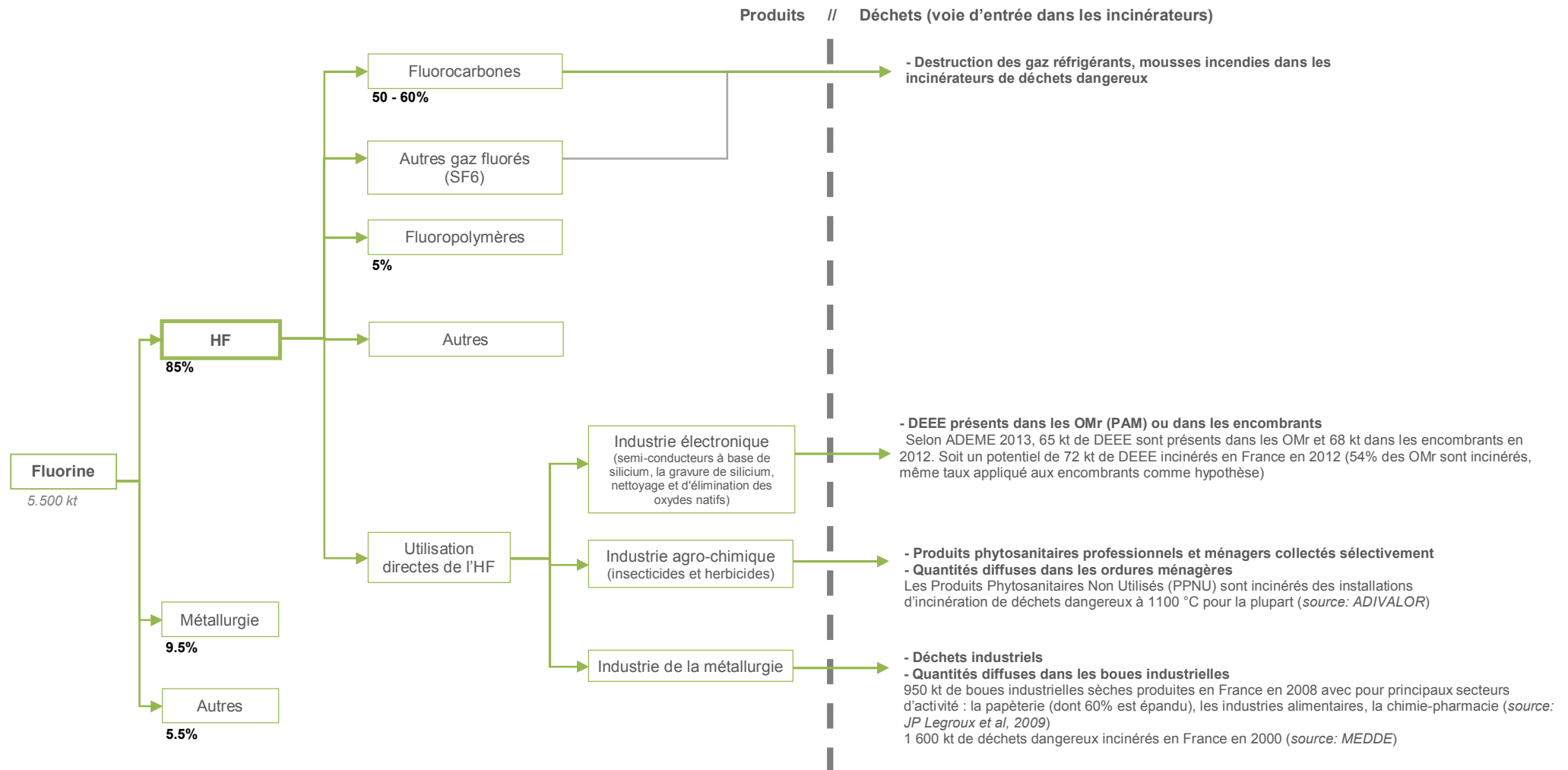
La demande mondiale en brome est estimée à 575 kt en 2007. La source principale de brome dans les déchets vient des retardateurs de flammes bromés dont les applications sont nombreuses : équipements électriques et électroniques, bâtiments et construction, transport et textile. Il est également utilisé dans des applications industrielles telles que le bromure d'hydrogène ou en intermédiaire de fabrication des produits agrochimiques et pharmaceutiques.

Enfin, la production mondiale d'iode brut est estimée à 29 kt en 2012. Il est notamment utilisé dans la radiographie de contraste et peut être retrouvé dans les déchets hospitaliers.

Les schémas suivants présentent une vue d'ensemble des applications des trois halogénés investigués ainsi que les voies possibles d'entrée dans les incinérateurs.

II.2. Le fluor

Figure II-1 : Vue d'ensemble des applications du fluor



Demande mondiale en composés fluoré : 2600 kt

II.2.1. Sources et applications

Les composés fluorés sont principalement produits à partir de fluorine qui est une espèce minérale composée de fluorure de calcium (CaF_2). La production mondiale de ce minerai est estimée à 5 500 kt en 2010. Les principaux pays producteurs sont la Chine (54%), le Mexique (18 %) et la Mongolie (8%). En 2010, la demande en composés fluorés pour l'année 2015 était estimée à 2 600 kt⁷.

La fluorine est majoritairement transformée en acide fluorhydrique et fluorure d'aluminium. Elle est également utilisée dans la fusion de métaux ou directement dans des produits tels que le verre et la céramique.

Aux États-Unis, en 2008, les utilisations finales de fluorine se répartissent comme suit :

- 84.8% acide fluorhydrique (HF)
- 9.6% fusion du métal
- 5.6% autres applications (USGS 2009)

Le fluorure d'hydrogène (HF) (ou acide fluorhydrique), est l'une des principales matières premières pour la fabrication de produits aussi bien commerciaux qu'industriels. Les principaux produits de l'acide fluorhydrique sont les suivants :

- Les fluorocarbones (50- 60%⁸ des applications de l'acide fluorhydrique)
 - HFC (hydrofluorocarbones)
 - HCFC (hydrochlorofluorocarbones)
- Les fluoro-polymères
- Les autres gaz fluorés (SF_6),
- Autres composés
 - Les perfluorés (SPFO ou Sulfonate de perfluorooctane (ou PFOS en anglais) appartient à la famille des perfluorés. Paul et al. 2009 ont estimé une production mondiale de 122 kt de PFOS et produits à base de PFOS entre 1970 et 2002 (soit 3 kt par an)
 - La cryolite (Na_3AlF_6) et le fluorure d'aluminium (AlF_3) notamment utilisés dans la production d'aluminium ou de verre
 - L'acide hexafluorosilicique qui essentiellement converti en fluorure d'aluminium et en cryolite et dans la fluoration de l'eau dans une moindre mesure.

Le HF est également directement utilisé dans des applications industrielles comme :

- **L'industrie agro-chimique**
Le HF est utilisé comme source privilégiée de fluor dans de nombreux insecticides et herbicides
- **L'industrie électronique**
Le HF est le produit chimique essentiel dans la fabrication de dispositifs semi-conducteurs à base de silicium. Sa capacité à attaquer l'oxyde de silicium et de le transformer en composés solubles est à la base de multiples applications dans les procédés de nettoyage et de gravure. Le HF est utilisé en conjonction avec de l'acide nitrique pour la gravure de silicium, comme la gravure d'oxyde tamponné, en combinaison avec des solutions de fluorure d'ammonium, et en tant que HF dilué pour les étapes finales de nettoyage et d'élimination des oxydes natifs.
- **L'industrie de la métallurgie**

⁷ http://www.prweb.com/releases/fluorochemicals/organic_inorganic/prweb4708534.htm

⁸ Eurofluor HF 2013

Le HF et ses sels sont directement utilisés à diverses étapes dans le traitement de nombreux métaux, dans des industries telles que la production primaire d'aluminium, l'acier inoxydable, et les fonderies.

- **La production de pétrole** comme catalyseur lors de la distillation du pétrole. Il permet également d'améliorer la combustion du fuel dans les moteurs.

II.2.2. Focus sur les fluorocarbones et autres gaz fluorés

Les fluorocarbones sont utilisés comme gaz réfrigérant. Le principal produit utilisé dans la réfrigération est le HFC 134a, qui s'est révélé comme un excellent substitut du CFC 12. Les applications sont :

- La fabrication du froid, alimentaire et industriel
- Les transports réfrigérés et la réfrigération domestique
- L'air conditionné

Les fluorocarbones sont utilisés comme agents gonflants pour la production de mousses polyuréthane et polystyrène. Les principaux domaines d'application des mousses sont:

- Les appareils électroménagers
- L'isolation dans la construction
- L'isolation dans les transports

Le SF₆ trouve de nombreuses applications et notamment

- dans la métallurgie pour la production d'aluminium et de magnésium ;
- dans la fabrication de semi-conducteurs (en raison de son caractère inerte et de sa densité permettant de maintenir la pureté du milieu contre les poussières et éléments oxydants), ainsi que dans la gravure ionique réactive du silicium ;
- dans des applications médicales : par exemple pour la désinfection des matériels respiratoires contre les microbes aérobies ;

En raison de leur impact sur l'environnement (gaz à effet de serre à pouvoir de réchauffement global élevé), les fluorocarbones, conformément à l'article 4 du règlement CE 842/2006, doivent être récupérés des systèmes les contenant avant la mise hors service ou dans le cas où des travaux d'entretien exigent le retrait de la charge de réfrigérant. L'objectif est d'assurer le recyclage, la régénération ou la destruction des gaz fluorés.

Les déchets chimiques fluorés (liquides ou des gaz liquéfiés sous pression) sont généralement considérés comme étant parmi les substances de déchets classés comme "déchets dangereux" (article 14.06.01 de la décision 2001/118 / CE du Conseil du Janvier 2001).

II.2.3. Focus sur les fluoropolymères

Les fluoropolymères sont des thermoplastiques fluorés. Cette famille comprend le polytétrafluoroéthylène (PTFE) aussi connu sous la marque de Teflon®

Les fluoropolymères ont une grande résistance mécanique et sont particulièrement résistants aux produits chimiques (solvants, acides, bases) et à la chaleur (*PlasticsEurope.org*).

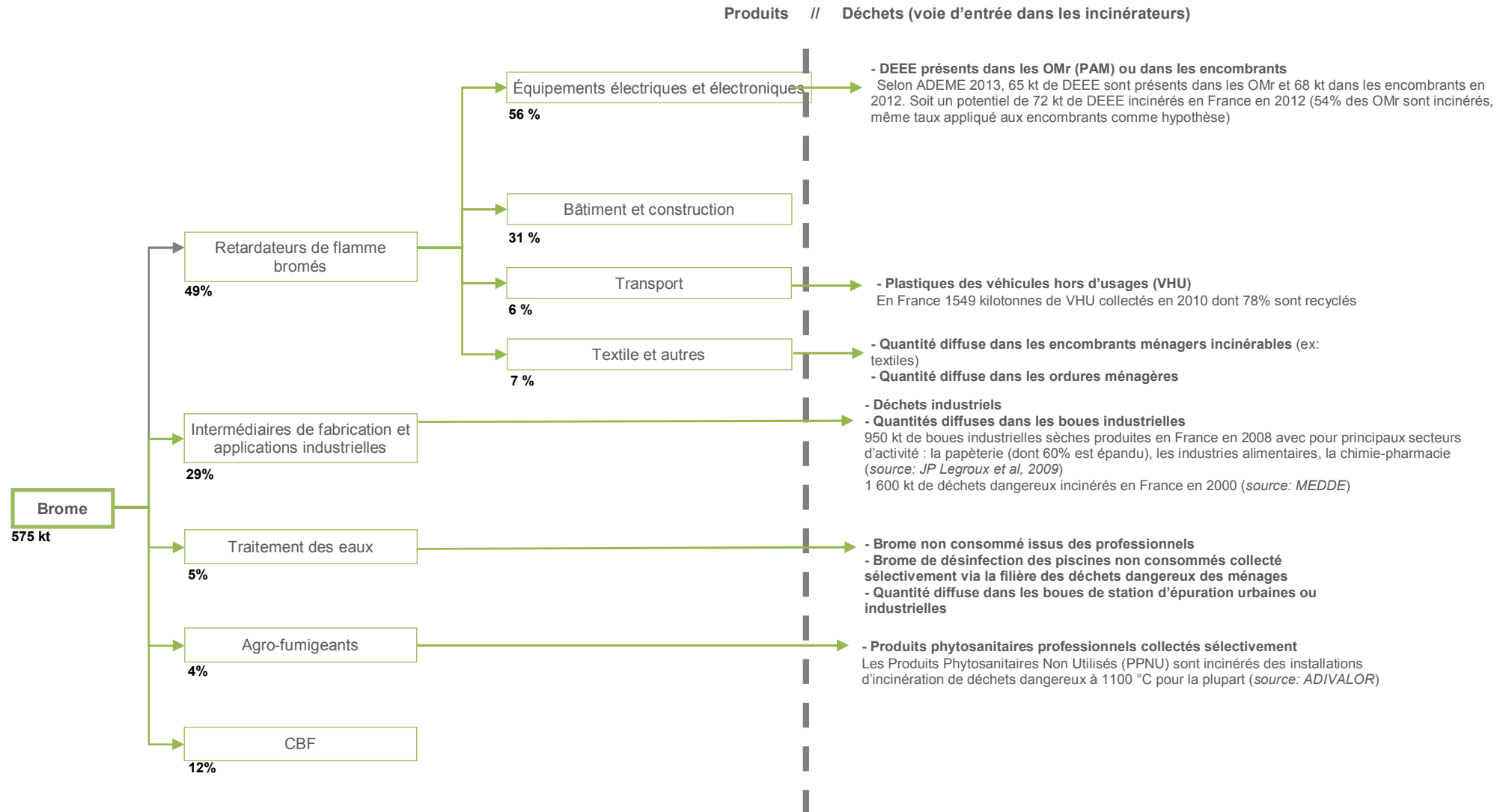
Ils sont utilisés dans les roulements et joints automobiles et aéronautiques, en revêtement de nombreux ustensiles de cuisine, en revêtements des conduites et réservoirs de produits chimiques, et enveloppes des piles au lithium, en revêtements des câbles (isolation électrique) dans les industries des télécommunications et de l'informatique (ex : semi-conducteurs, circuits imprimés), dans certaines peintures (avec le PVDF) et dans certains textiles techniques.

Une filière de recyclage réduit les fluoropolymères en poudre pour les utiliser comme additifs (dans les encres et peintures par exemple).

Selon *Huber et al 2009*, 133 kt de fluoropolymères ont été consommés dans le monde en 2004 dont 35 kt en Europe de l'Ouest.

II.3. Le brome

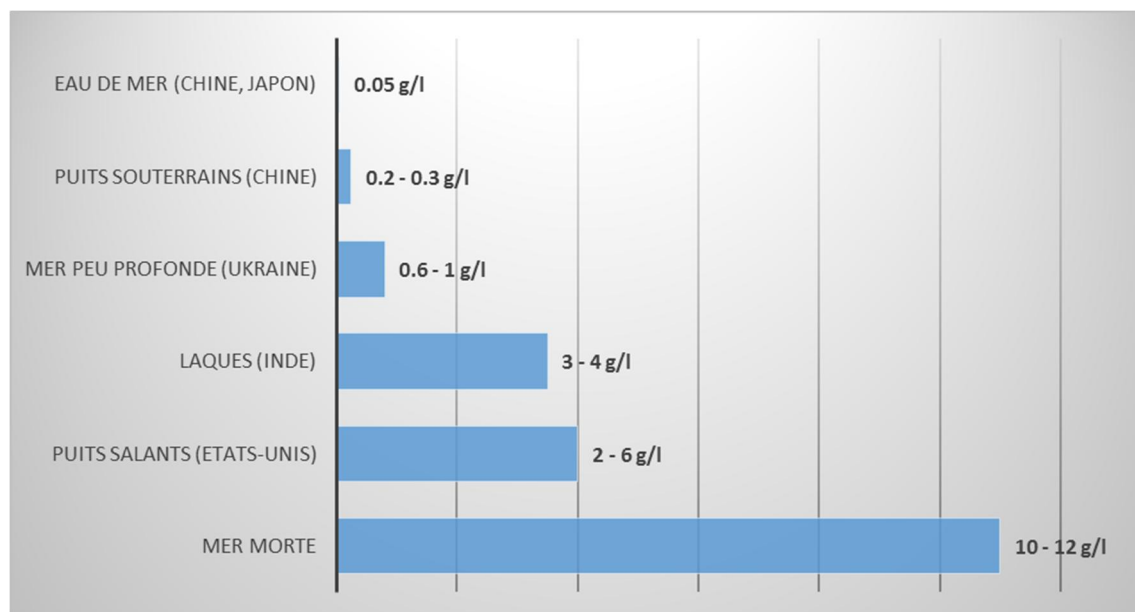
Figure II-2 : Vue d'ensemble des applications du brome



II.3.1. Sources et applications

La capacité mondiale de production de brome est d'environ 700 kt/an. Ces capacités de production se trouvent majoritairement dans trois zones géographiques : la mer morte (285 kt, 41%), les États-Unis (215 kt, 31%) et la Chine (150 kt, 21%), qui ont ensemble 93% de la capacité.

Figure II-3 : Concentration en brome dans l'environnement



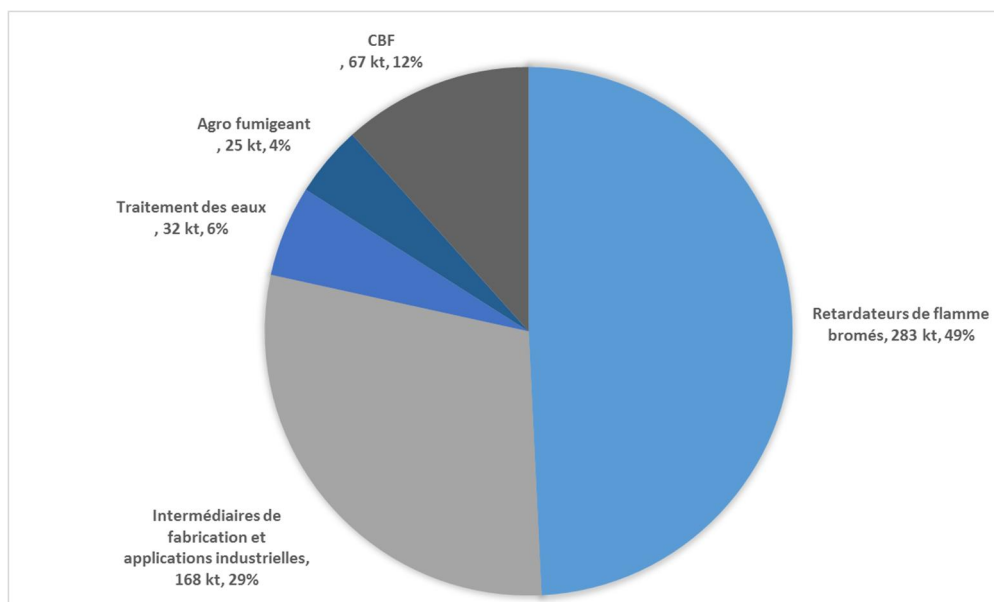
Source : ICL-IP 2008

La demande mondiale en brome est estimée à 575 kt en 2007 (ICL-IP 2008). Cette demande se répartit dans les grands domaines d'application comme suit (cf. Figure II-4) :

- 49 % pour les retardateurs de flamme bromés
- 29% pour les intermédiaires de fabrication et applications industrielles
- 6% pour le traitement des eaux
- 4% pour les agro-fumigants
- 12% pour les « Clear Brine Fluids » (CBF). Ce sont des solutions salines utilisées pour contrôler la pression de fond des puits de forage durant les opérations de préparation de ce puit (pétrole et gaz).

Au vu des grands domaines d'applications, la source de brome la plus importante pour les incinérateurs vient des retardateurs de flamme bromés qui trouvent dans de nombreux produits (cf. II.3.2. Focus sur les retardateurs de flamme bromés). On peut également trouver du brome dans les déchets industriels et les déchets toxiques en quantité dispersée (cf. II.3.3. Focus sur les intermédiaires de fabrication et applications industrielles).

Figure II-4 : Demande mondiale en brome en 2007



II.3.2. Focus sur les retardateurs de flamme bromés (RFB)

Par action physique ou chimique, les retardateurs de flamme inhibent le processus de combustion. Ils interfèrent pendant une étape particulière de ce processus (ex : pendant la montée en température, le démarrage des flammes ou la propagation de celles-ci). La quantité de retardateur de flamme à ajouter à un produit dépend du niveau de sécurité incendie que l'on cherche à atteindre. Elle peut varier de moins de 1% pour les retardateurs de flamme les plus efficaces jusqu'à 50% pour les charges minérales. La fourchette la plus typique est entre 5 et 20% du poids (*EFRA 2007*).

La demande mondiale en retardateurs de flamme bromés en 2007 est estimée à 283 kt par le producteur ILC (*ICL-IP 2008*).

L'association européenne des retardateurs de flamme estime la consommation en Europe (UE 25) à 464 kt en 2005. Les retardateurs de flammes bromés représentent 10.8% du marché des retardateurs de flamme soit 50 kt (*EFRA 2007*).

Il existe 75 retardateurs de flamme bromés. Les trois plus commercialisés sont :

- Le TBBPA (Tetrabromobisphenol A)
- DECA-BDE (Decabromodiphenyl ether)
- HBCDD (Hexabromocyclododecane)

Selon BSEF, en 2001 la demande totale du marché pour ces trois RFB est décrite dans le tableau suivant :

Table II-1 : Demande du marché pour les principaux RFB (kt/an)

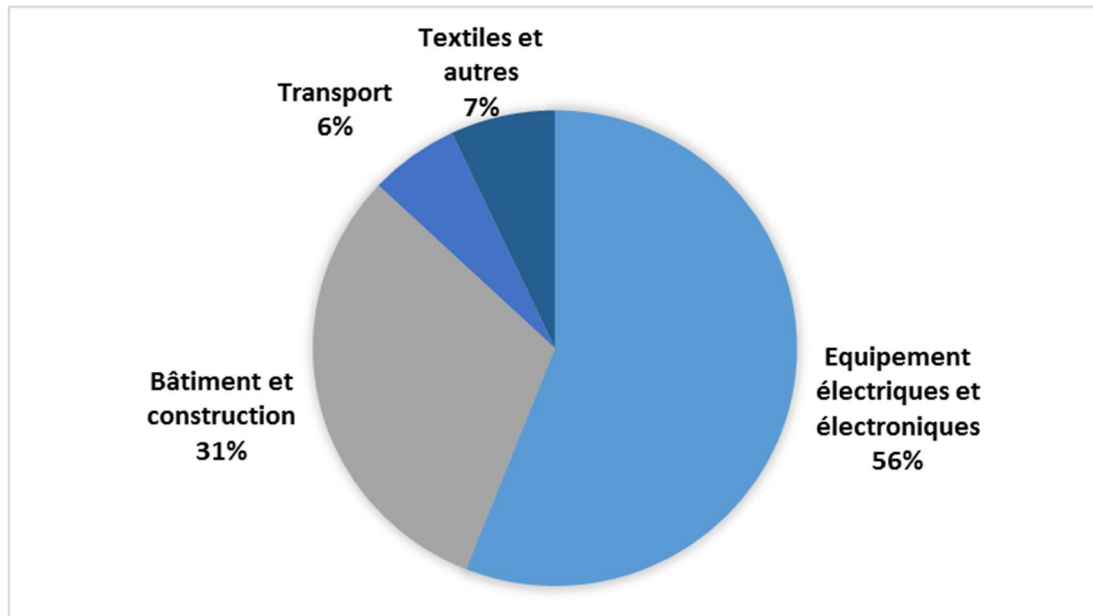
tonnes	Europe	Amérique	Asie	Autres	Total
TBBPA	11,6	18	89,4	0,60	119 (59%)
Deca-BDE	7,6	24,5	23	1,05	56,15 (28%)
HBCDD	9,5	3,9	3,9	0,50	16,7 (8%)
Penta-BDE	0,15	0,15	0,15	0,10	7,5 (4%)

Octa-BDE	0,61	1,5	1,5	0,18	3,79 (2%)
Total	29,5 (29%)	534 (26.5%)	118 (57.9%)	2,4 (1.2%)	204 (100%)

Source : BSEF 2004, (données 2001)

Les principaux secteurs consommateurs de RFB sont répartis ainsi :

Figure II-5 : Principaux secteurs consommateurs de RFB



Les principales applications sont détaillées dans le tableau suivant :

Table II-2 : Principales applications des RFB

Nom du RFB	Principales applications
TBBPA (Tetrabromobisphenol A)	principalement utilisé dans les équipements électriques et électroniques (80% des cas dans les cartes de circuit imprimés) mais également en tant qu'additifs dans l'ABS (notamment boîtiers électriques, lumières, interrupteurs et tuyauterie) et comme intermédiaire dans la production de systèmes de retardateurs de flamme bromé incorporé dans les résines époxy
DECA-BDE (Decabromodiphenyl ether)	utilisé dans les équipements électriques et électroniques, les textiles ignifuges (moquettes, meubles, tapisseries), le secteur du transport (industrie automobile et aviation) et le secteur de la construction (fils, câbles, tuyaux) On en trouve dans divers plastiques tel le polycarbonate, la résine polyester, les polyamides, le PVC, le polypropylène et le caoutchouc ;
HBCD (Hexabromocyclododecane)	principalement utilisé dans les mousses d'isolation thermique (type panneaux d'isolation en polystyrène expansé et extrudé) et revêtements textiles. Il est également présent dans les boîtiers électriques en HIPS (High Impact Polystyrene) qui sont utilisés dans les équipements électriques et électroniques (ex : équipements audiovisuels)

Source : BSEF 2012, BSEF 2004, VECAP 2013

La concentration en RFB dans les produits est très variable, selon une étude réalisée pour le ministère de l'environnement de la Nouvelle Zélande (Geo & Hydro 2011), les ordres de grandeurs pour la concentration en RFB dans les DEEE sont les suivants :

- Circuits imprimés : plus de 10% de la masse du circuit

- Plastiques : entre 0.003% et 20% de la masse de plastique (la concentration semble aléatoire et pas obligatoirement corrélée à la présence de sources de chaleur)
- Ventilateurs, têtes d'impression et certaines cartouches d'impression toner : plus de 5% de la masse totale du composant

Selon une publication du département de chimie de l'université de Californie et du « Green Science Policy Institute » (Blum, A 2009), les retardateurs de flamme halogénés sont communément utilisés à hauteur de 10% en masse dans les mousses et 30% dans les plastiques des boîtiers électroniques.

Réglementation déchets d'intérêt

La Directive 2002/96/CE⁹ sur les DEEE, qui encourage la réutilisation, le recyclage et les autres formes de récupération de valorisation, exige que les plastiques contenant des RFB et les circuits imprimés supérieur à 10 cm² fassent l'objet d'un traitement sélectif (extraction des DEEE).

Les fabricants de matériel informatique, d'équipements de télécommunication et d'équipements grand public (TV, radios...) doivent récupérer (recyclage + valorisation énergétique) 75% en poids des équipements et recycler 65% en poids des composants, matériaux et substances.

La cour européenne de justice a interdit l'utilisation du Deca-BDE dans les applications électroniques et électriques à partir du 1 juillet 2008. Il est également listé comme polluant organique persistant par la convention de Stockholm.

Le HBCDD fait partie des substances soumises à autorisation de l'annexe XIV du règlement CE 1907/2006 du parlement européen et du conseil (REACH). Sa mise sur le marché et son utilisation est interdite depuis le 21 février 2014.¹⁰

Focus sur les DEEE et la possible destination des RFB dans les incinérateurs :

Selon ADEME 2013, les filières de DEEE ménagers et assimilés se répartissent comme suit :

- collecte de DEEE réalisée via la filière mise en place par les éco-organismes (déchèteries, supermarchés...);
- récupération par des collecteurs qui négocient la revente des équipements au prix du platine¹¹ chez des récupérateurs métaux (DEEE récupérés sur la voie publique, auprès des bailleurs d'immeubles, ou chez les ménages);
- apportés par les ménages eux-mêmes chez les récupérateurs de métaux;

Note : des DEEE usagés (parmi lesquels se trouve une part de DEEE) et des DEEE entiers sont exportés, légalement ou illégalement.

En France, les DEEE collectés sélectivement sont envoyés vers un centre de traitement dédié. Suite à un prétraitement (type démantèlement, broyage...), les plastiques suspectés de contenir des retardateurs de flamme bromés sont envoyés vers un centre d'enfouissement classe 2.

Concernant le cas des circuits imprimés, ils sont envoyés vers une filière spécifique. Ils sont traités par pyrolyse ; ce procédé permet de récupérer les métaux précieux. Les installations de traitement sont soumises à des normes spécifiques (hors champ de cette étude).

⁹ Directive 2002/96/CE du Parlement européen et du Conseil du 27 janvier 2003 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques

¹⁰ L'interdiction de deux RFB fortement utilisés va probablement entraîner leur substitution par d'autres RFB.

¹¹ Le platine est de la « ferraille à broyer », i.e. la ferraille de récupération provenant des objets mis au rebut ou destinés à l'abandon (épaves automobiles, électroménager, boîtes métalliques...), qui est suffisamment légère pour passer dans un broyeur.

Toujours selon ADEME 2013, 1 kg/hab/an de DEEE (65 000 tonnes) sont présents dans les OMr (en particulier les petits appareils en mélange) et 1 kg/hab/an de DEEE (68 000 tonnes) se retrouvent dans les encombrants en 2012. Ces flux de déchets sont soit incinérés soit enfouis. En considérant que 54%¹² des OMr sont incinérés en France et en appliquant ce même ratio aux encombrants, approximativement, 72 000 tonnes sont potentiellement incinérées.

II.3.3. Focus sur les intermédiaires de fabrication et applications industrielles

La demande mondiale en intermédiaires de fabrication bromés et autres produits à application industrielle en 2007 est estimée à 168 kt par le producteur ILC (ICL-IP 2008).

Les principales applications sont les suivantes :

- Réactifs bromés type bromure d'hydrogène (HBr), dibrome, bromure de sodium
- Intermédiaires de fabrication de produits agrochimiques et biocides (bromochloromethane)
- Additifs carburants (éthylène dibromide)
- Intermédiaire de fabrication de produits pharmaceutiques
- Biocides utilisés des eaux de process des industries (ex : dans l'industrie du papier), les tours de refroidissement
- Additif pour augmenter l'efficacité du traitement du mercure dans les centrales thermiques
- Le caoutchouc halogénobutyle¹³

Au vu des différentes applications citées, les produits les plus susceptibles de se retrouver en incinération sont

- les résidus de biocides non utilisés ou résidus de produits intégrant les biocides dans leur composition ;
- les réactifs bromés chargés en matière organique issus de procédés industriels spécifiques ;
- les déchets provenant de la fabrication de produits agrochimiques et biocides ;
- l'additif pour augmenter l'efficacité du traitement du mercure dans les centrales thermiques.

Certaines substances actives de produits phytosanitaires sont bromées, chlorées ou iodées. Les solutions aqueuses des halogènes (chlore, brome et iode) sont des désinfectants qui inhibent efficacement la croissance microbienne.

Les biocides chlorés et bromés peuvent être divisés en deux catégories :

- Les biocides oxydants, comprenant le dibrome (Br₂), et le dichlore (Cl₂), et d'autres composés tels que l'hypochlorite de sodium, NaClO, l'hypochlorite de calcium, Ca(ClO)₂. Ces biocides sont souvent utilisés pour les piscines, tours de refroidissement, le traitement des eaux usées municipales et la désinfection sanitaire.
- Les biocides non oxydants (en particulier les dérivés halogénés de composés organiques) sont généralement des matériaux plus complexes et coûteux utilisés principalement pour des revêtements industriels et des colorants, des colles et produits d'étanchéité, et certains polymères.

¹² EUROSTAT, Municipal waste generation and treatment, by type of treatment method, données 2012

¹³ Le caoutchouc butyle est un copolymère élastomère d'isobutylène et d'isoprène, offert dans une gamme de compositions de polymères. Il est particulièrement adapté pour l'industrie du pneumatique, où une faible perméabilité aux gaz et aux liquides est nécessaire, par exemple, pneus doublures intérieures, des tuyaux, des joints et des membranes.

Réglementation déchets d'intérêt

La nomenclature européenne des déchets permet d'identifier les déchets dangereux possédant une teneur en substances organiques halogénées supérieure à 1%.

Exemple : 07 01 déchets provenant de la fabrication, formulation, distribution et utilisation (FFDU) de produits organiques de base

07 01 03 solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques halogénés*

II.3.4. Traitement de l'eau

La demande mondiale en produits de traitement de l'eau en 2007 est estimée à 32 kt par le producteur ILC (ICL-IP 2008).

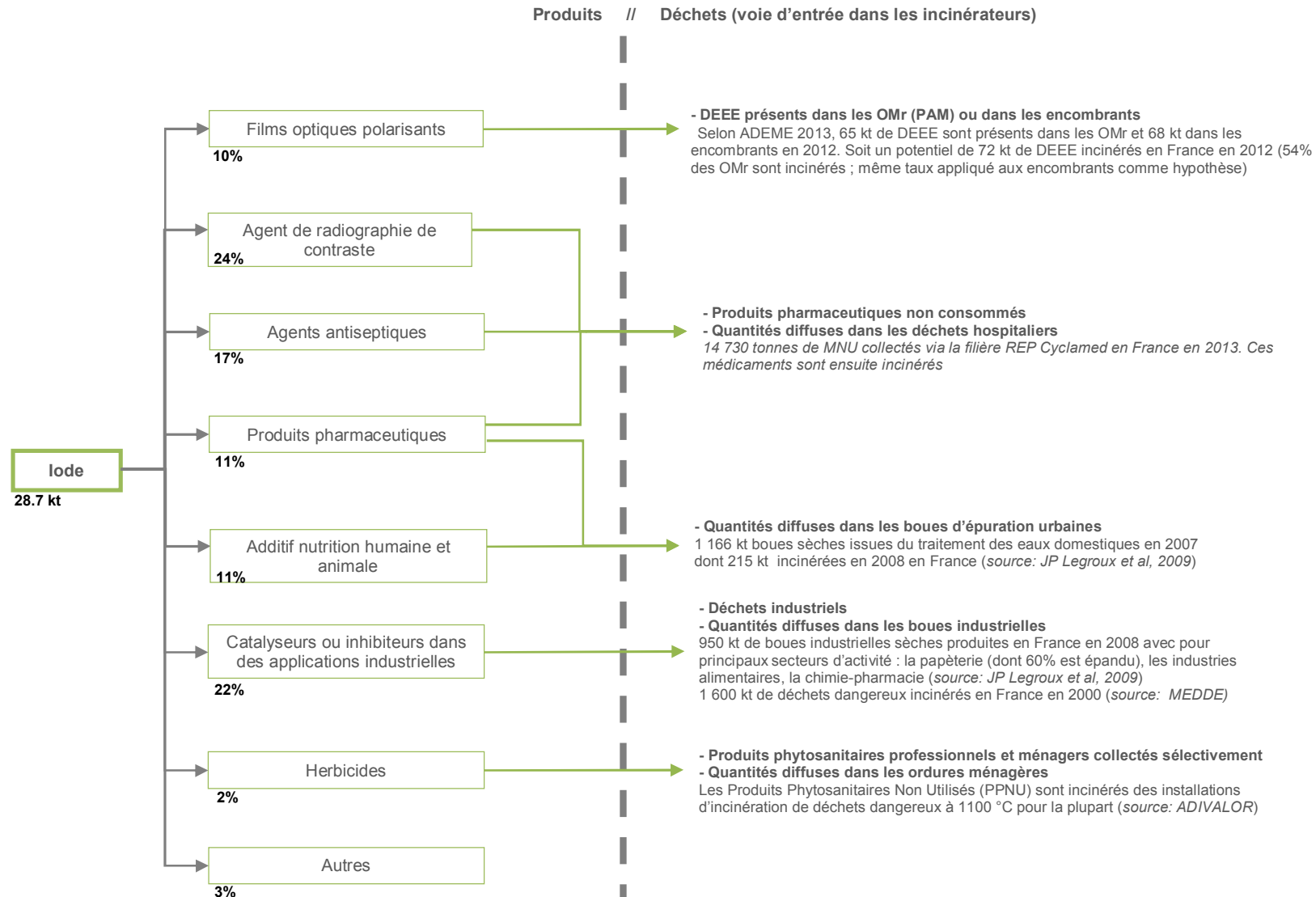
Le brome est utilisé pour la désinfection de l'eau comme alternative au chlore. Les composés bromés sont utilisés pour le traitement de l'eau dans les piscines et les stations thermales. Ils sont également employés pour contrôler le développement des algues et des bactéries dans les processus industriels.

Réglementation déchets d'intérêt

Les produits solides de désinfection de piscines sont désignés par l'Arrêté du 16 août 2012 fixant la liste des produits chimiques pouvant présenter un risque significatif pour la santé et l'environnement. Pour les ménages, ce produit est donc collecté sélectivement via la filière REP EcoDDS.

II.4. L'iode

Figure II-6 : Vue d'ensemble des applications de l'iode



II.4.1. Sources et applications

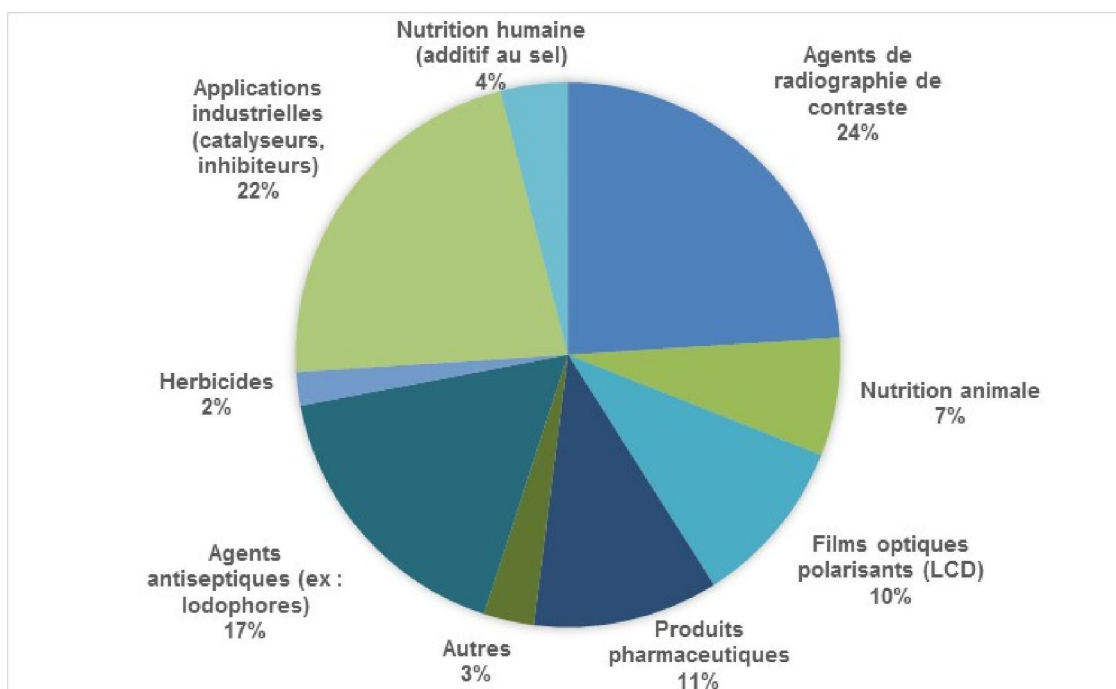
En 2012, la production mondiale d'iode brut est estimée à 29 kt. Elle s'effectue dans 9 pays : Chili, Japon, USA, Chine, Turkménistan, Azerbaïdjan, Indonésie, Russie et l'Iran. La production est dominée par le Chili (désert d'Atacama) et le Japon, qui représentent respectivement 58% et 38% (soit 96% à eux deux).

Plus de 70% de l'iode est commercialisé sous sa forme brute ; le solde est vendu sous forme de produits chimiques raffinés tels que l'iodure de potassium.

Entre 2012 et 2017, la demande mondiale devrait augmenter en moyenne de l'ordre de 3.5% et atteindre 36 kt (*RB Energy INC 2012*).

Les principales applications de l'iode et ses dérivés sont les agents de radiographie de contraste (pour rayons-X), les antiseptiques et désinfectants, des produits pharmaceutiques, la nutrition humaine et animale, les films polarisants pour écrans à cristaux liquides (LCD), les réactifs chimiques utilisés dans l'industrie, les herbicides. Environ la moitié est utilisée dans des applications directement liées à la santé humaine. Les marchés de l'iode ont tendance à être établis de longue date et matures.

Figure II-7 : Les principales applications de l'iode



Source : *Kanto Natural Gas Development Co, LDt 2014*

II.4.2. Focus sur les agents de radiographie de contraste

Les agents de contrastes sont utilisés en imagerie médicale pour augmenter le contraste d'une radiographie aux rayons X. L'iode est ensuite éliminé par les reins.

Du fait du mode d'utilisation, l'iode peut être retrouvé en quantité diffuse dans les déchets hospitaliers (DASRI) et dans les boues de station d'épuration (via les urines).

II.4.3. Focus sur les agents antiseptiques et les produits pharmaceutiques

Les agents antimicrobiens iodés ont une action large sur les bactéries, les champignons et les virus. Le plus connu est le povidone iodé qui contient environ 10% d'I₂ (commercialisé sous le nom d'(iso)-Bétadine en France).

Le nombre de médicaments contenant de l'iode semble limité. On peut citer les hormones thyroïdiennes, les thérapies anti-herpès et l'iodure de potassium distribué aux populations autour des centrales (Küpper FC et al. 2011). Selon *Tatsuo Kaiho 2014*, les médicaments à base d'iode ne représenteraient que 1% des médicaments halogénés contre 57 % pour les fluorés, 38% pour les chlorés et 4% pour les bromés.

L'usage des agents antiseptiques et le faible nombre de médicaments à base d'iode permettent de ne pas considérer l'incinération comme scénario de fin de vie privilégié.

De plus, une étude de Pharmaciens sans frontières¹⁴ en 1996, a montré que le contenu en médicaments halogénés (chlorés, fluorés, iodés et bromés) dans les dons de médicaments en mélanges à Mostar en Bosnie-Herzégovine représentait 0.1% du poids total (emballages compris).

On peut donc présumer que la part de médicaments halogénés parmi les médicaments non utilisés est très faible.

II.4.4. Films polarisants

Les films polarisants filtrent la lumière dans les écrans plats à cristaux liquides (LCD). Les films polarisants sont souvent faits de films d'alcool polyvinylique dopés à l'iode. Les écrans LCD sont utilisés dans de très nombreux équipements électriques et électroniques.

Réglementation déchets d'intérêt

La Directive 2002/96/CE¹⁵ encourage la réutilisation, le recyclage et les autres formes de récupération de valorisation, des DEEE. En France, la filière REP Ecologic est en charge d'atteindre ces objectifs.

La filière de recyclage des DEEE est axée sur le recyclage matière (plastiques, verre, composants électroniques, métaux ferreux, non ferreux). Les déchets dangereux, tel le mercure dans les LCD sont récupérés séparément. Les films polarisants en fin de vie seraient donc dirigés vers l'incinération.

II.4.5. Additifs alimentaires

L'iode est un oligo-élément nécessaire à la production de l'hormone thyroïdienne chez l'Homme. Les additifs alimentaires iodés et le sel iodé représentent 11% des utilisations de l'iode.

De l'iode peut donc être retrouvé en quantité très faible dans les boues de station d'épuration urbaine ou dans les déchets alimentaires non consommés.

¹⁴ Étude citée par "Guidelines for Safe Disposal of Unwanted Pharmaceuticals in and after Emergencies: Interagency", Guidelines World Health Organization 1999.

¹⁵ Directive 2002/96/CE du Parlement européen et du Conseil du 27 janvier 2003 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques

II.5. Concentration dans les déchets

La documentation sur la concentration des halogènes dans les déchets est peu fournie. On peut cependant citer les éléments fournis pour l'Allemagne dans le BREF incinération et dans le bilan ADEME de la composition physico-chimique des OMr en France.

Table II-3 : Concentrations connues en halogènes dans les déchets

	Déchets urbains	Déchets dangereux	Boues d'épuration	OMr	Plastiques dans les OMr	Textiles dans les OMr
<i>Source</i>	<i>Allemagne, BREF 2006, Composition typique des déchets en Allemagne, 2001</i>			<i>France, bilan de la composition physico-chimique moyenne des OMr, ADEME, 2007</i>		
Fluorure (% m.s.)	0.01 – 0.035	0 - 50	0.1 - 1	0.01	0 - 0.09	0.01 - 0.21
Chlorure (% m.s.)	0.1 – 1	0 - 80	0.04 - 4	0.29	0 - 7.8	0 - 0.36
Brome (% m.s.)	Pas fournie	0 - 80	Pas de données	Pas de données	Pas de données	Pas de données
Iode (%m.s.)	Pas fournie	0 - 50	Pas de données	Pas de données	Pas de données	Pas de données

III. Revue de la réglementation associée aux émissions de particules et composés halogénés

Objectif : comprendre les réglementations pour un certain nombre de pays à travers le monde sur ces flux cibles et anticiper l'évolution de la réglementation en Europe

La méthode de revue choisie porte sur les textes nationaux. Ainsi ce sont les valeurs limites d'émission nationales qui sont relatées dans ce chapitre. À l'image du Japon (cf. chapitre III.2.2.2), les réglementations locales peuvent être beaucoup plus restrictives que les textes nationaux. De plus, des valeurs limites d'émissions, sur des molécules non ciblées par les textes nationaux, peuvent également être imposées à l'échelle d'une installation via les arrêtés préfectoraux d'exploitation en France (ou texte équivalent dans d'autres pays). C'est le cas, notamment, en Allemagne, où des valeurs de 3 mg de HBr/Nm³ sont imposées à certaines installations.

III.1. Europe : Directive relative aux émissions industrielles (IED) – 2010/75/EU

III.1.1. Résumé

La directive IED a pour objectif de « *parvenir à un niveau élevé de protection de l'environnement grâce à une prévention et à une réduction intégrées de la pollution provenant d'un large éventail d'activités industrielles et agricoles.* » (Source : INERIS)

La directive IED¹⁶ :

- **réunit et remplace sept directives préexistantes**, concernant de nombreuses activités industrielles et agricoles et notamment l'incinération des déchets
- **renforce**
 - **les principes de la directive IPCC** (Integrated Pollution Prevention and Control).
 - la consultation du public dans la constitution de documents de référence établissant les valeurs limites d'émissions (VLE)
- **a pour principes :**
 - **le recours aux meilleures techniques disponibles (MTD, BAT en anglais)**. Après consultation des États membres, industries, organisations non gouvernementales de protection de l'environnement et Commission Européenne, les informations concernant les MTD sont réunies dans des documents de référence appelés BREF (Best available techniques REFerence document) et de « conclusions sur les MTD ». Les valeurs limites d'émissions (VLE) définies dans les arrêtés d'autorisation d'exploiter respectent, au minimum, les niveaux d'émissions associés aux MTD mentionnés dans les BREF (sauf dérogations spécifiques).
 - **le réexamen périodique des conditions d'autorisation en fonction des MTD décrits dans les documents BREF.**
 - La remise en état du site dans un état au moins équivalent à celui décrit lors de la mise en service.

¹⁶ <http://www.ineris.fr/ipcc/>

En ce qui concerne les incinérateurs de déchets dangereux et non dangereux, la directive IED remplace depuis le 7 janvier 2014 deux directives préexistantes maintenant abrogées:

- **la directive 2000/76/CE** relative à l'incinération des déchets;
- **la directive 2008/1/CE** relative à la prévention et à la réduction intégrée de la pollution dite directive IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control).

III.1.2. Chapitres d'intérêt

Les chapitres de la directive 2010/75/UE s'appliquant à l'incinération des déchets dangereux et non dangereux sont les suivants :

- Chapitre I : Dispositions communes
- Chapitre II : Dispositions applicables aux activités énumérées à l'annexe I
- Chapitre IV : Dispositions spéciales applicables aux installations d'incinération des déchets et aux installations de coïncinération des déchets
- Chapitre VII : Comité, dispositions transitoires et finales

III.1.3. Valeurs limites d'émission

- Les seules dioxines et furanes concernées par la directive 2010/75/UE sont les composés chlorés, selon la liste définie en annexe VI, partie 2 et la définition du terme « dioxine et furanes » présentée en chapitre 1 et applicable à toute la directive. Les dioxines et furanes bromés ne font pas l'objet de valeurs limite d'émissions dans la directive.
- Les composés halogénés réglementés sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF)
- Les particules fines ne font pas l'objet de valeurs limites d'émissions spécifiques, seules les poussières « *y compris particules fines* » sont réglementées.

Les valeurs limites d'émission :

- « *Les valeurs limites d'émission sont applicables au point de rejet des émissions à la sortie de l'installation et toute dilution intervenant avant ce point n'est pas prise en compte lors de la détermination de ces valeurs.* » (Article 15, paragraphe 1)
- Les valeurs limites d'émission fixées au niveau national ne doivent pas dépasser les niveaux d'émission associés aux meilleures techniques disponibles (Article 15, paragraphe 3) telles que décrites dans les décisions concernant les conclusions sur les MTD.
- Dans des cas spécifiques, l'autorité compétente peut fixer des valeurs moins strictes que les niveaux d'émission associés aux meilleures techniques disponibles à condition que les coûts engendrés par la mise en place de ces techniques soient disproportionnés au regard du bénéfice environnemental qu'elles apportent, cela étant dû soit aux conditions locales de l'environnement, soit aux caractéristiques techniques de l'installation. Les valeurs d'émission n'excèdent cependant pas les valeurs limites d'émission définies en annexe de la directive et reprises dans le tableau partie I page 4 pour les flux ciblés (Article 15 paragraphe 4).
- L'autorité peut adopter des prescriptions générales contraignantes (Article 17). Il s'agit de niveaux d'émission limites non accompagnés de recommandations de techniques, à condition que les niveaux ne dépassent pas ceux atteints par les meilleures techniques disponibles.

Table III-1 : Valeurs limites d'émissions de la directive IED

1.1. Valeurs limites d'émission journalière moyenne des substances polluantes suivantes (mg/Nm³)

Poussières totales	10
Substances organiques à l'état de gaz ou de vapeur, exprimées en carbone organique total (COT)	10
Chlorure d'hydrogène (HCl)	10
Fluorure d'hydrogène (HF)	1
Dioxyde de soufre (SO ₂)	50
Monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO ₂) exprimés en NO ₂ pour les installations d'incinération des déchets existantes dont la capacité nominale est supérieure à six tonnes par heure ou pour les nouvelles installations d'incinération des déchets	200
Monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO ₂) exprimés en NO ₂ pour les installations d'incinération des déchets existantes dont la capacité nominale est inférieure ou égale à six tonnes par heure	400

1.2. Valeurs limites d'émission moyenne sur une demi-heure des substances polluantes suivantes (mg/Nm³)

	(100 %) A	(97 %) B
Poussières totales	30	10
Substances organiques à l'état de gaz ou de vapeur, exprimées en carbone organique total (COT)	20	10
Chlorure d'hydrogène (HCl)	60	10
Fluorure d'hydrogène (HF)	4	2
Dioxyde de soufre (SO ₂)	200	50
Monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO ₂) exprimés en NO ₂ pour les installations d'incinération des déchets existantes dont la capacité nominale est supérieure à six tonnes par heure ou pour les nouvelles installations d'incinération des déchets	400	200

Source : extrait de l'annexe VI partie 3 de la directive IED « Valeurs limites d'émission dans l'air pour les installations d'incinération des déchets ».

III.1.4. Mesures obligatoires

« Toutes les valeurs limites d'émission sont calculées à une température de 273,15 K, à une pression de 101,3 kPa et après correction en fonction de la teneur en vapeur d'eau des gaz résiduaire. Elles sont normalisées pour une teneur en oxygène des gaz résiduaire de 11 % (voir calcul page 37), sauf en cas d'incinération d'huiles minérales usagées, telles que définies à l'article 3, point 3), de la directive 2008/98/CE où elles sont normalisées pour une teneur en oxygène de 3 %, et dans les cas visés au point 2.7 de la partie 6. » Annexe VI, partie 3

- « En ce qui concerne les valeurs limites d'émissions journalières, les valeurs des intervalles de confiance à 95 % d'un seul résultat mesuré ne doivent pas dépasser les pourcentages suivants des valeurs limites d'émission: » (Annexe VI, partie 6)

Poussières totales	30%
Chlorure d'hydrogène	40%
Fluorure d'hydrogène	40%

- « Les polluants atmosphériques font l'objet des mesures suivantes :
 - mesures en continu des substances suivantes: poussières totales, HCl, HF, (...);

- mesures en continu des paramètres d'exploitation suivants: température à proximité de la paroi interne ou à un autre point représentatif de la chambre de combustion autorisé par l'autorité compétente (Annexe VI, partie 6) ;
- mesures discontinues des émissions de dioxines et furanes avec un échantillonnage de 6 heures au minimum et 8 heures au maximum.
- Dérogations :
 - « La mesure en continu du HF peut être omise si l'on applique au HCl des traitements garantissant que les valeurs limites d'émission de HCl ne sont pas dépassées. Dans ce cas, les émissions d'HF font l'objet de mesures périodiques comme indiqué au point 2.1 c). », soit deux mesures par an, et une mesure tous les trois mois pendant les douze premiers mois d'exploitation. (Annexe VI, partie 6) ;
 - L'autorité compétente peut décider de ne pas exiger de mesures en continu du HCl, du HF et du SO₂ dans les installations d'incinération des déchets ou les installations de coïncinération des déchets, et d'exiger des mesures périodiques conformément au point 2.1 c) ou de n'exiger aucune mesure si l'exploitant peut prouver que les émissions de ces substances polluantes ne peuvent en aucun cas être supérieures aux valeurs limites d'émission fixées.

III.1.5. Évolution de la réglementation européenne

La directive IED a pour principe le réexamen périodique des conditions d'autorisation en fonction des MTD décrits dans les documents BREF.

Le BREF incinération¹⁷ en cours de validité a été publié en 2006. Celui-ci est en cours de révision sous l'impulsion de la directive sur les émissions industrielles (Directive IED). La diffusion du document révisé final ne devrait pas voir le jour avant 2016.

À ce jour, fin août 2015, il n'existe que les conclusions de la réunion de démarrage du « Technical Working Group (TWG) qui a eu lieu le 22 janvier 2015. Ce compte-rendu a été publié le 29 avril 2015. Les points d'intérêt pour la présente étude sont détaillés ci-dessous.

Le TWG confirme que les émissions dans l'air sont considérées comme un enjeu environnemental clé. Le bureau européen IPPC (European IPPC bureau) propose de distinguer les polluants en trois groupes :

- **Premier groupe** : Les polluants considérés comme paramètres environnementaux clés pour la revue du BREF et pour lesquels il est attendu des BATAELs (Best Available Techniques Associated Emissions Levels) et les techniques pour prévenir et réduire les émissions dans l'air
- **Deuxième groupe** : les polluants qui auraient besoin de plus d'approfondissement dans le but de décider si la revue du BREF représenterait une avancée pour l'environnement
- **Troisième groupe** : les polluants pour lesquels une amélioration environnementale significative ne peut pas être attendue par la revue du BREF (uniquement pour une information contextuelle) et pour lesquels les BATAELs ne seront pas donnés.

Les commentaires reçus des participants invitent à ce que cette sélection entre les trois groupes soit faite après la collecte de données.

¹⁷ Integrated Pollution Prevention and Control - Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, August 2006, European commission

Les conclusions sur ce sujet sont les suivantes :

- Les polluants listés dans le chapitre IV / annexe VI partie 3 sont des paramètres environnementaux clés pour les émissions dans l'air.
- Pour la révision du BREF incinération, les polluants sont classés dans les trois groupes suivants :
 - Enjeux environnementaux clés pour la revue du BREF :
 - NOx, NH₃, Hg, PCDD/F
 - Enjeux environnementaux potentiels pour la revue du BREF si démontrés par la collecte de données :
 - Les particules totales et les métaux,
 - les PCB et les HAP en incluant le benzo(a)pyrène
 - Le SO₂ et l'HCl
 - Les polluants initialement non considérés comme prioritaire pour la revue du BREF :
 - HF
 - TOC et CO
 - CO₂, CH₄ et N₂O
 - PM₁₀ et PM_{2.5}
- Une collecte de données via l'envoi de questionnaires sur les polluants dans la directive IED (NOx, PCDD/F, TOC, poussières, Hg, Cd+Tl, Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V, SO₂, HCl, HF et CO) et sur les émissions de NH₃, PCB et HAP (en incluant le benzo(a)pyrène).
- Une revue des polluants clés sera effectuée à l'issue de la collecte de données et sur les bases suivantes :
 - L'identification des techniques qui pourraient réduire significativement les émissions du secteur de l'incinération des déchets
 - La possibilité pour le BREF de définir des BATAELs qui pourraient améliorer significativement le niveau de protection de l'environnement dans son ensemble en comparaison avec la situation actuelle.
- Le TWF n'anticipe pas de définir des BATAELs pour les polluants pour lesquels la collecte de données ne montrera pas d'amélioration significative du niveau de protection de l'environnement
- Les données sur les PM₁₀, PM_{2.5}, CO₂, N₂O, CH₄ seront utilisées dans le but d'améliorer le chapitre sur les niveaux d'émissions et de consommation. Il n'est pas prévu de définir des BATAELs pour ces paramètres.

Concernant la façon d'exprimer les BATAELs, il a été conclu qu'elles seraient exprimées en moyenne quotidienne ou en moyenne sur la période d'échantillonnage en fonction de la possibilité d'une mesure en continue du polluant observé. Sous réserve de la collecte de données et lorsque cela est possible et justifié, les BATAELs seront également exprimées en concentration à demi-heure pour les polluants surveillés en continu. Des émissions moyennes annuelles seront également collectées mais pas dans un but de définir des BATAELs.

Enfin, les travaux entamés, pour la révision du BREF, ne semblent pas apporter d'éléments nouveaux sur les émissions des polluants halogénés ciblés dans les eaux ou les résidus (cendres et mâchefers).

En conclusion, les émissions des molécules ciblées par cette étude ne semblent pas prioritaires vis-à-vis des travaux à mener. Dans ce cas, et si cette hiérarchie se confirme, l'édition du BREF révisé ne devrait pas entraîner de modification de la réglementation pour les flux ciblés.

III.2. Investigation sur la réglementation des polluants ciblés dans certaines régions du monde

III.2.1. Résumé

L'objectif de ce benchmark est d'identifier si des réglementations sont plus avancées que la réglementation européenne. Les pays avec une réglementation plus stricte sur les émissions de composés halogénés ou de particules seraient privilégiés pour l'étude des techniques analytiques et d'abattage.

Les valeurs limites d'émissions atmosphériques ont été recherchées pour les zones géographiques suivantes¹⁸ :

- États-Unis
- Japon
- Corée du Sud
- Suisse
- Italie

La revue de la réglementation n'a cependant pas mis en lumière de réglementation plus stricte qu'en Europe. Cependant au Japon et aux États-Unis, les réglementations régionales peuvent aller beaucoup plus loin que l'échelon qui est observé ici.

Table III-2 : Vue d'ensemble des valeurs limites d'émission pour les zones géographiques observées

	Europe	États-Unis	Japon	Suisse	Italie
HF (mg/Nm³)	1	-	Pas de VLE observées	2	1
Particules (mg/Nm³)	10	entre 14.3 et 17.9	Entre 17 et 50	10	10
Dioxines et furanes (PCDD + PCDF) (ng/Nm³)	0.1	entre 9.2 et 25	Entre 0.07 et 7.1	0.1	0.1
Source	2010/75/UE Directive relative aux émissions industrielles (IED)	Clean air act : CFR (Code of Federal regulations), Title 40, part 60 10 mai 2006	Site internet du ministère de l'environnement	Ordonnance sur la protection de l'air du 16 janvier 1985	Decreto legislativo 4 mars 2014 n46

Note : Valeurs à 11% d'O₂ sur fumées sèches

¹⁸ Zones géographiques définies en comité de pilotage de la présente étude

III.2.2. Textes réglementaires

III.2.2.1. États-Unis

Il est difficile de dresser un portrait précis de la réglementation aux États-Unis. En effet, beaucoup de lois fédérales exigent la participation des États. Ils sont libres d'aller plus loin que la réglementation proposée au niveau fédéral. Les pouvoirs locaux peuvent également imposer des réglementations plus strictes aux installations (c'est également le cas en France, via l'arrêté d'autorisation d'exploiter ou le permis d'environnement en Belgique).

Clean Air Act:

Il a été établi initialement en 1970. Des révisions majeures ont été réalisées en 1977 et 1990 pour améliorer son efficacité face à de nouvelles problématiques environnementales telles que les pluies acides et les dommages à la couche d'ozone.

Le « clean air act » établit des normes de qualité de l'air ambiant pour 6 polluants : les particules, l'ozone, le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote, le monoxyde de carbone et le plomb.

Les États sont tenus d'établir des plans pour atteindre les normes de qualité de l'air définies par le « clean air act ».

La loi contient également des dispositions spécifiques sur les « polluants dangereux ou toxiques » qui entraînent des risques de cancer ou des menaces environnementales telles que la bioaccumulation. 187 polluants sont considérés comme « polluants dangereux ou toxiques ». Parmi eux, on trouve des composés chlorés (ex: dioxines chlorées), et d'autres composés halogénés contenant des atomes de brome, d'iode ou de fluor. Les dioxines bromées ne sont cependant pas listées.

Un grand nombre d'éléments sont abordés dans cette loi. Il est difficile de naviguer à travers ce texte de loi pour y trouver les informations recherchées, beaucoup de divisions sont faites au niveau des installations concernées par les différentes valeurs limites d'émissions. Ces valeurs sont disséminées dans la partie : « *Title I - Air Pollution Prevention and Control ; Part A - Air Quality and Emission Limitations* ».

Note : les valeurs présentées dans les tableaux ci-dessous sont normalisées à 11% d'O₂ sur fumées sèches pour être comparables aux autres pays abordés dans cette étude. Dans la réglementation, les valeurs sont données pour des fumées sèches à 7% d'O₂.

Table III-3 : Valeurs limites d'émissions dans la réglementation des États-Unis

	Unité construite, modifiée ou reconstruite avant le 20 septembre 1994	Unité construite, modifiée ou reconstruite entre le 20 septembre 1994 et le 19 décembre 2005	Unité construite, modifiée ou reconstruite après le 19 décembre 2005
Particules	17.9 mg/Nm ³	17.1 mg/Nm ³ à 7% O ₂ sur sec	14.3 mg/Nm ³ à 7% O ₂ sur sec
Dioxines / furanes	25 ng/Nm ³ à 7% O ₂ sur air sec (inst. avec Electrostatic Precipitator Based) 21.4 ng/Nm ³ à 7% O ₂ sur air sec (inst. Sans Electrostatic Precipitator Based)	9.2 ng/Nm ³ à 7% O ₂ sur air sec	
Texte	CFR › Title 40 › Chapter I › Subchapter C › Part 60 › Subpart Cb › Section 60.33b 40 CFR 60.33b - Emission guidelines for municipal waste combustor metals, acid gases, organics, and nitrogen oxides. http://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/60.33b	CFR › Title 40 › Chapter I › Subchapter C › Part 60 › Subpart Eb › Section 60.52b 40 CFR 60.52b - Standards for municipal waste combustor metals, acid gases, organics, and nitrogen oxides.	

Trial burn:

Les « Trial burn » sont des tests effectués sur un incinérateur après sa construction pour lui octroyer un permis de fonctionnement. L'objectif d'un « Trial burn » est de vérifier que l'incinérateur respecte les performances imposées par ma législation¹⁹. Ces dernières concernent le taux d'émission mais également des paramètres tels que la température, la vitesse des gaz de combustion...

Les standards de performance des incinérateurs de déchets dangereux sont décrits dans la législation CFR 264.343 et indique un % de diminution des émissions de composés organiques de 99.99 et 99.9999 en fonction des composés²⁰.

Étant donné les exigences fixées aux incinérateurs via les « Trial burn », les valeurs limite d'émissions fixées dans le Clean Air Act sont à considérer avec précaution.

Réglementation en Californie

Il n'existe pas de réglementions spécifiques en Californie, indiquant des limites spécifiques de concentrations devant être respectées. Cependant, l'installation d'un incinérateur en Californie nécessite la demande d'un permis au CARB (California Air Resources Board) et au centre de contrôle de la pollution aérienne du district où l'incinérateur est installé. Par ailleurs, il existe un « State Plan (Plan) for Municipal Waste Combustors (MWC) » indiquant une obligation de la part des incinérateurs de respecter la législation fédérale

III.2.2.2. Japon

Au Japon, au niveau national, le texte encadrant sur les émissions atmosphériques est le « Air pollution control Act » du 10 juin 1968.

Les valeurs limites d'émissions sont disponibles sur le site du ministère de l'environnement²¹ et sont les suivantes pour les poussières (*Table III-4*) et les dioxines (*Table III-5*).

Note : les valeurs présentées dans les tableaux ci-dessous sont normalisées à 11% d'O₂ sur fumées sèches pour être comparables aux autres pays abordés dans cette étude. Dans la réglementation japonaise, les valeurs sont données pour des fumées sèches à 7% d'O₂.

Table III-4 : Valeurs limites d'émissions pour les poussières au Japon

	Installations existantes		Nouvelles installations		
			Incinérateurs de déchets municipaux		incinérateurs de déchets industriels et commerciaux
<i>Capacité</i>	<i>35 - 250 t/j</i>	<i>> 250 t/j</i>	<i>35 - 250 t/j</i>	<i>> 250 t/j</i>	<i>Toutes capacités</i>
Particules (mg/Nm³)	50	18	17	17	50

¹⁹ EPA (1989) - Guidance on Setting Permit Conditions and Reporting Trial Burn Results - Volume II

<http://www.epa.gov/osw/inforesources/pubs/training/incin.txt>

²⁰ <https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/270.62>

²¹ <http://www.env.go.jp/en/air/aq/air.html>

Table III-5 : Valeurs limites d'émissions pour les dioxines au Japon

Capacité	Installations existantes (ng TEQ/Nm ³)	Nouvelles installations (ng TEQ/Nm ³)
< 2 (t/h)	0.07	0.71
2 - 4 (t/h)	0.7	3.6
≥ 4 (t/h)	3.6	7.1

Les valeurs limites d'émission sont des limites de références en l'absence de limites spécifiques définies au niveau régional. Les autorités préfectorales peuvent définir leurs propres limites ce qui engendre des différences significatives à travers le pays. Il existe 47 préfectures au Japon et les valeurs limites d'émissions ne peuvent pas être obtenues pour la totalité. Cependant, les valeurs pour les 4 préfectures présentées dans le tableau suivant sont données à titre d'exemple.

Table III-6 : Exemple de valeurs limites d'émissions dans quatre préfectures au Japon

Polluants	Unités	Préfectures			
		Kanagawa	Saitama	Miyagi	Aomori
Poussières	mg/Nm ³	5	20	20	10
Dioxines / furanes	ng TEQ/ Nm ³	0.05	0.005	0.01	0.1

III.2.2.3. Corée du Sud

En Corée du sud, le « clean air conservation act » est le texte encadrant la préservation de la qualité de l'air.

Le chapitre II « *Regulation of emission of air pollutants in places of business, ect* », Article 16 établit que les valeurs limites d'émissions des installations doivent être fixées par ordonnance du ministère de l'environnement²².

[3-4].

III.2.2.4. Suisse

La Loi fédérale sur la protection de l'environnement du 7 octobre 1983 est le texte encadrant sur la protection de l'homme, des animaux et des plantes, leurs biotopes et biocénoses, ainsi que le sol, des pollutions atmosphériques nuisibles.

Ce texte régit :

- la limitation préventive des émissions dues aux installations qui causent des pollutions atmosphériques
- l'incinération de déchets en plein air;
- les normes applicables aux combustibles et aux carburants;
- la charge polluante admissible de l'air (valeurs limites d'immission);
- la procédure à suivre lorsque les immissions sont excessives.

²² Aucune autre information n'est fournie sur la version anglaise du site du ministère de l'environnement de la République de Corée.

Le texte fixant les valeurs limites d'émissions des incinérateurs est l'ordonnance sur la protection de l'air du 16 janvier 1985 (cf *Table III-7*). Elles concernent aussi bien les incinérateurs de déchets municipaux que les incinérateurs de déchets spéciaux.

Table III-7 : Valeurs limites d'émissions en Suisse

Polluants	Unités	VLE
Poussières	mg/Nm ³	10
Dioxines / furanes	ng TEQ/ Nm ³	2
Acide fluorhydrique (HF)	mg/Nm ³	0.1

III.2.2.5. Italie

La Directive IED a été transcrite le 4 mars 2014 dans le droit italien soit plus d'un an après la deadline du 7 janvier 2013. Le texte nommé « Decreto legislativo 4 mars 2014 n46 » (texte entré en vigueur le 11 avril 2014) transcrit cette Directive.

Les valeurs limites d'émissions sont identiques à celles fixées par l'Europe.

IV. Caractéristiques des halogènes et des particules fines et ultrafines

Objectif : identifier les caractéristiques et les mécanismes de formation des composés halogénés, des particules fines ($d < 2.5 \mu\text{m}$) et ultrafines ($d < 100\text{nm}$) dans le four des incinérateurs UIDND et UIDD (caractéristiques physico-chimiques, toxicité, réactivité dans les unités d'incinération...)

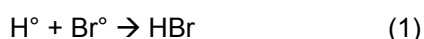
Un résumé en français de cette partie est proposé dans la synthèse accompagnant le rapport.

IV.1. Behavior of bromine in waste incineration processes

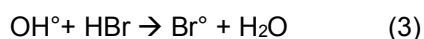
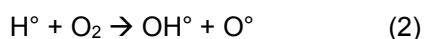
The main source of bromine in waste are organic flame retardants such as polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) that are widely used in e.g. plastics and printed circuit boards of electrical and electronic equipment or in rigid polyurethane (PUR) and extruded polystyrene foams (XPS) from the building sector (Vainikka et al., 2013, Vehlow et al., 2003). Other, minor sources of bromine in waste include organic reaction products of disinfection processes using Br_2 or other bromine containing disinfectants (Vainikka et al., 2013). Hence, most studies on the behavior of bromine in high temperature waste incineration processes consider plastics or printed circuit boards containing brominated flame retardants (BFRs) as bromine source in the waste. (Vehlow et al. 2002; Vehlow et al. 2003; Ni et al., 2012)

IV.1.1. Bromine speciation in thermal processes

It is commonly accepted that when an organic compound is heated to a certain temperature, chemical chains are broken, chemical bonds linking H to other elements (C, O) are broken, and H-radicals (H°) are generated. In case of brominated organic compounds, also the C-Br bond is broken, generating Br-radicals (Br°). The formed hydrogen and bromine radicals can then react to form hydrogen bromide (HBr) (Ni et al., 2012):



HBr can be converted to Br_2 depending on the availability of oxygen in the combustion system according following reactions:

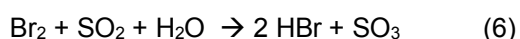


The overall reaction can be written as:



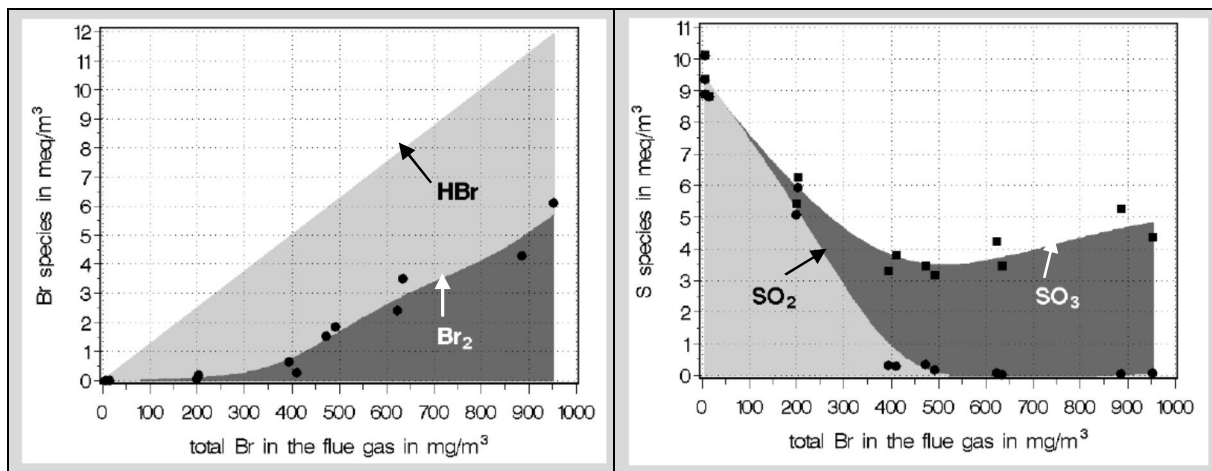
Reaction (3) shows that the formed HBr consumes OH-radicals that play a dominant role in the oxidation of carbon in combustion processes. This explains the fire retardant effect of the bromine. In ideal conditions for fire retardation, the brominated flame retardant decomposes at a temperature that is half the plastic combustion temperature (Mousavi et al., 2009).

The research group of Forschungszentrum Karlsruhe supervised by Jurgen Vehlow incinerated different kind of plastics from WEEE and insulation materials containing brominated flame retardants in the TAMARA pilot scale grate furnace incinerator. Results of their experiments showed that the formation of Br_2 is also related to the presence of SO_2 in the combustion gas. Comparing both graphs in *Figure IV-1* shows that Br_2 is detected as soon as SO_2 is no longer present in the gas phase. This finding, which was confirmed by Söderström and Marklund (2002), can be explained by the overall redox reaction:



Br₂ has a high oxidation potential and oxidizes SO₂ rapidly to SO₃ by forming HBr. So, the speciation of bromine in the combustion gas depends on the Bromine/SO₂ ratio which on its turn depends on the bromine and sulfur speciation and concentration in the waste. In case Br₂ is present in the combustion gas, a reducing agent such as Na₂S₂O₃ has to be added to the washing water of the neutral wet scrubber. In the experiments in the TAMARA pilot plant, in the released flue gas a total bromine concentration of about 1 mg/m³ could be maintained. In case of MSW incineration, normally the bromine/SO₂ ratio is sufficiently low to suppress Br₂ formation (Vehlow et al., 2003).

Figure IV-1 : HBr/Br₂ and SO₂/SO₃ speciation as a function of the total bromine concentration in the flue gas

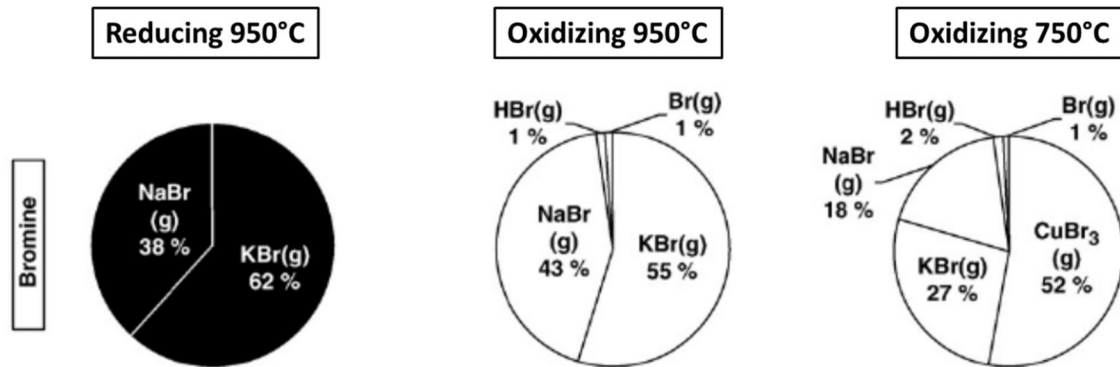


(Adapted from: Vehlow et al., 2003)

Br-radicals can also react with metals that are present in the waste to form relatively volatile metal salts. In this way, metals are transferred from the solid phase (bottom ash) to the flue gas and/or fly ash when the metal bromides condense during the cool down of the combustion gas. The speciation of bromine in waste incineration processes is difficult to model in general because it depends on operational parameters such as bromine speciation in the waste, presence of other substances and elements in the waste, as shown above for S, combustion temperature, oxygen excess and residence time (Ni et al. 2012; Vehlow et al., 2003). Hence, the exact speciation can be different for each specific installation and waste composition.

As an example, thermodynamic modelling of bromine speciation in a Fluidized Bed Combustor (FBC) incinerating a mixture of solid recovered fuel (SRF), wastewater treatment sludge and bark shows that theoretically, at 950 °C gaseous KBr is the dominating Br compound, followed by NaBr, whereas HBr and Br₂ are only marginally present. This applies for both reducing and oxidizing conditions as depicted in Figure IV-2. While the combustion gases cool down, CuBr₃ (g) is estimated to be formed, dominating the speciation of bromine at 750 °C, followed by KBr(g) and NaBr(g) (Vainikka et al., 2013).

Figure IV-2 : Bromine speciation in a FBC incinerating a mixture of solid recovered fuel (SRF), wastewater treatment sludge and bark calculated with thermodynamic software package Factsage 6.1



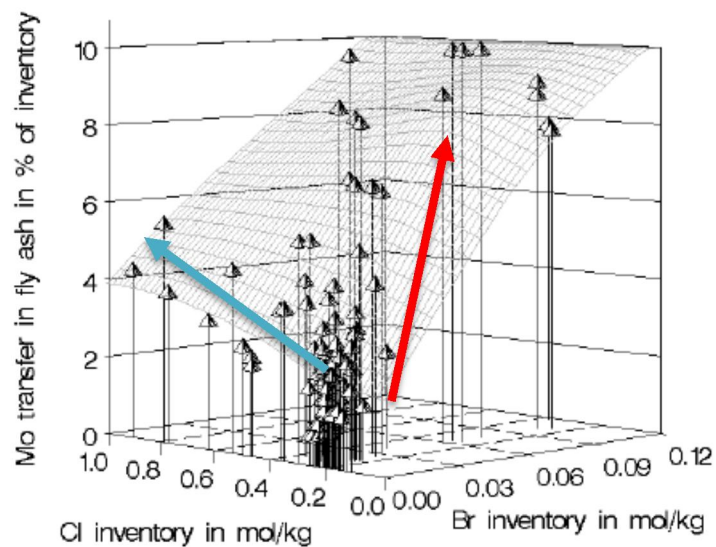
(Source: Vainikka et al., 2013)

Regarding the formation of volatile metal bromides, heavy metals such as As, Cu, Cr, Cd, Sb, Hg, and Pb are of special concern given their toxicity and subsequent low emission limit values for flue gas from waste incinerators. Increasing concentrations of bromine in the waste indeed increase the formation of volatile heavy metal bromides in the furnace. These volatilized metal bromides having boiling points between roughly 900 and 600 °C, condense when the flue gas cools down and are found in the fly ash which is collected in the dust filtration system of the waste incinerator. This way, higher bromine concentrations in the waste do not give rise to higher heavy metal concentrations in the flue gas emitted at the stack as long as adequate dust collection systems are in place.

The broad range of variation of the chlorine (0.2–1 mol/kg) and bromine concentration (<0.001–0.12 mol/kg) in the waste combusted in the TAMARA pilot scale incinerator made it possible to separate the influence of these two halogens on the volatilization of heavy metals.

For some heavy metals such as Cd, Cu and Mo, the effect of volatilization is more pronounced for bromine than for chlorine (Vehlow et al., 2003). This is shown by the red arrow in *Figure IV-3*: a small increase in bromine concentration in the waste e.g. from 0.03 to 0.06 mol/kg at a given chlorine concentration (e.g. 0.3 mol/kg) sharply increases the Mo transfer in fly ash (from about 2 to about 10% of the inventory). On the other hand, the blue arrow in *Figure IV-3* shows that a sharp increase in the chlorine concentration in the waste e.g. from 0.2 to 1 mol/kg at a given bromine concentration (e.g. close to 0.00 mol/kg), only moderately increases the Mo transfer in fly ash (from about 1 to about 4% of the inventory)

Figure IV-3 : Mass transfer (%) of Mo from waste to fly ash as function of bromine and chlorine concentration in the waste for pilot scale incineration of brominated flame retardant containing plastics



(Source: Vehlow et al., 2003)

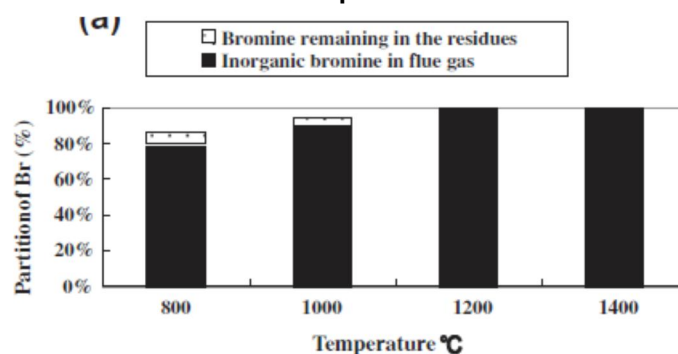
For Sn, the effect of chlorine on the transfer to the fly ash was more pronounced the effect of bromine. For Zn, Sb, and Pb, the scattering of data, unfortunately, obscured a clear separation of effects.

IV.1.2. Mass balance

IV.1.2.1. Bromine partitioning

Lab scale incineration of printed circuit boards containing brominated flame retardants showed that at combustion temperatures above 1200°, all bromine is transferred to the gas phase (Ni et al., 2012, see *Figure IV-4*). Also the TAMARA pilot scale experiments showed that bromine bound in organic compounds almost totally transfers out of the fuel bed (Vehlow et al., 2003).

Figure IV-4 : Bromine partitioning during incineration of pulverized printed circuit boards in a lab scale drop tube furnace

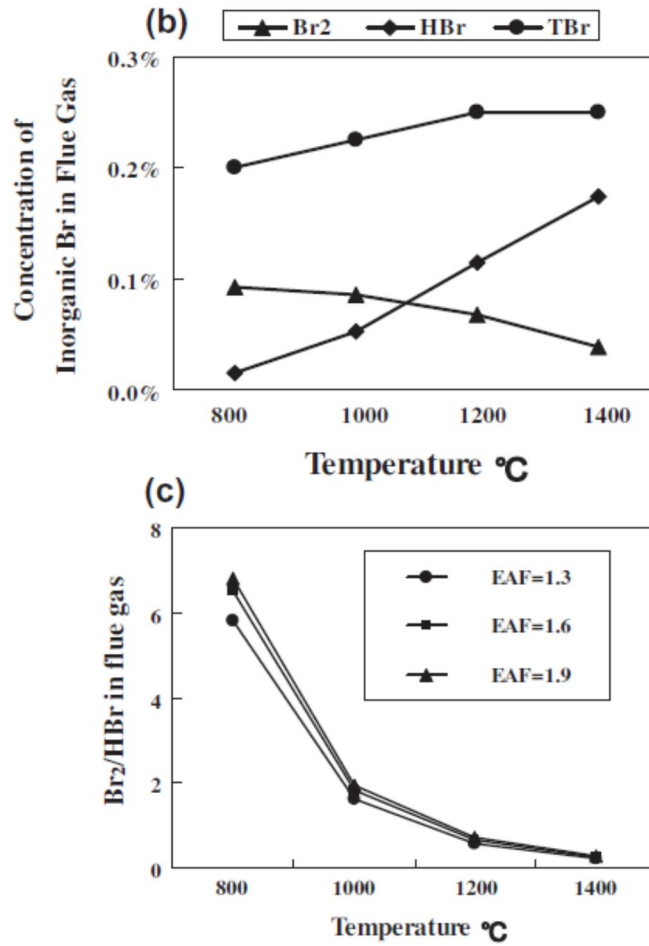


(Source: Ni et al., 2012)

IV.1.2.2. Influence of operating conditions on bromine speciation and partitioning

As discussed in the previous section, lab scale experiments show that the transfer of bromine from the waste to the gas phase increases with increasing combustion *temperature*. Ni et al. (2012) showed that, whereas at 800 °C Br₂ is prevailing, at temperatures above 1100°C HBr becomes the most important bromine species (*Figure IV-5* upper graph). The same trend was observed by Söderström and Marklund (2002) in a pilot scale incinerator combusting MSW enriched with brominated flame retardants up to 1.7% bromine (w/w). The *excess oxygen concentration* is of minor influence on the bromine speciation (HBr/Br₂-ratio) as can be seen in *Figure IV-5* (lower graph).

Figure IV-5 : Bromine speciation as a function of combustion temperature (b) and excess air factor (c) during incineration of pulverized printed circuit boards in a lab scale drop tube furnace (TBr = total bromine concentration; EAF = Excess air factor)

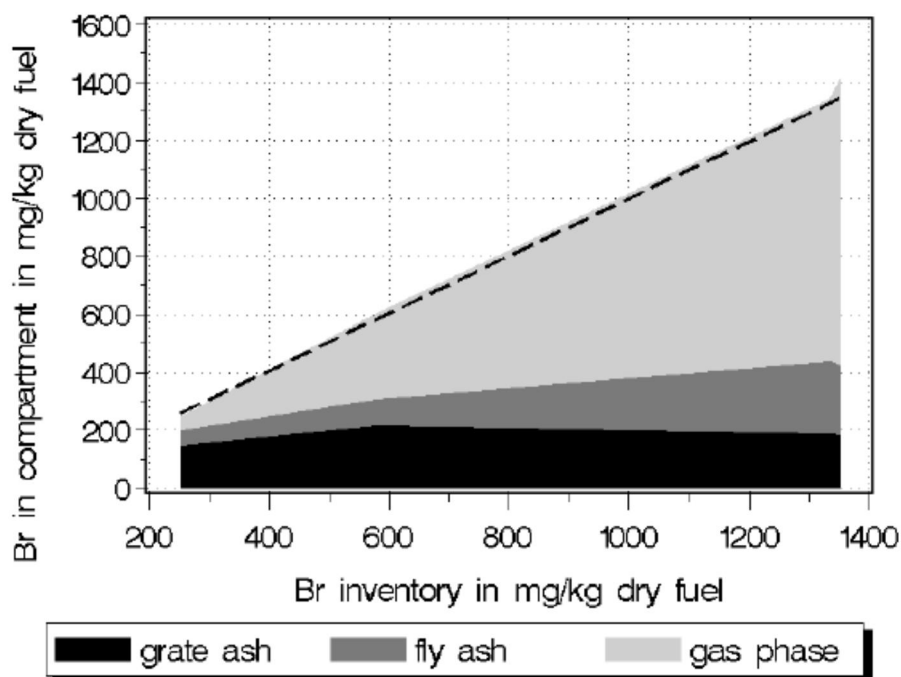


(Source: Ni et al., 2012)

Residence time does not seem to have an obvious influence on the Br₂/HBr ratio, in the lab-scale experiments of Ni et al. (2012) the Br₂/HBr ratio already achieved thermodynamic equilibrium within 0.25 s.

The partitioning of bromine over the bottom ash, fly ash and combustion gas (before wet gas washing) largely depends on the Br concentration in the input waste, as shown in Figure IV-6.

Figure IV-6 : Bromine partitioning during co-combustion of expanded polystyrene insulation containing brominated flame retardants with MSW at 950 °C



(Source: Vehlow et al., 2003)

Figure IV-6 shows that, whereas the bromine concentration in the bottom ash (“grate ash” in Figure IV-6) remains more or less constant with increasing bromine concentration in the waste and the bromine concentration in the fly ash only increases marginally, the bromine concentration in the combustion gas however, increases almost linearly with the bromine concentration in the waste.

IV.1.3. Formation of brominated dioxins and furans

In modern state-of-the-art waste incinerators, PCDD/Fs and other halogenated compounds such as polychlorinated biphenyls (PCBs) and brominated flame retardants in the input waste are completely destroyed (Duan et al., 2011) and the PCDD/Fs, PBDD/Fs and PCBDD/Fs found in the flue gas, fly and boiler ash and flue gas cleaning residue are newly formed during the cooling of the combustion gas e.g. in the boiler or dust filters (Van Caneghem et al., 2012, Söderström and Marklund, 2002; Vehlow et al., 2002).

Given the similar chemical properties of bromine and chlorine, it is generally accepted that polybrominated di-benzo dioxins and furans (PBDD/Fs) are formed by the same mechanisms as polychlorinated di-benzo dioxins and furans (PCDD/Fs) (Söderström and Marklund, 2002; Weber and Kuch, 2003; Duan et al., 2011).

Therefore this section describes first the PCDD/F formation mechanisms, which were studied extensively, and then reports aspects specific to PBDD/F formation.

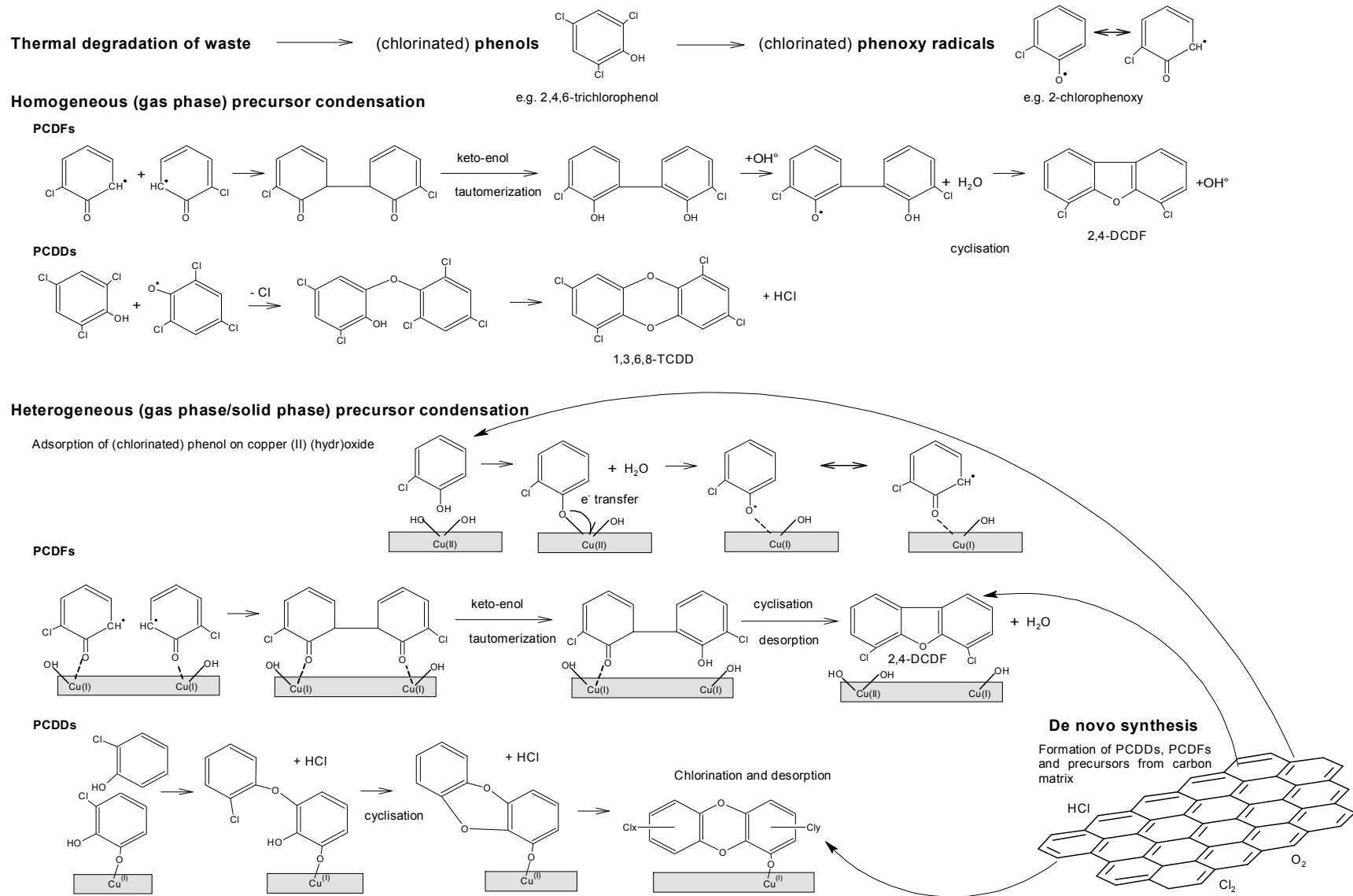
IV.1.3.1. PCDD/F formation mechanisms

Based on the results of lab scale research and theoretical argumentation, three PCDD/F formation mechanisms were put forward: (i) homogeneous (gas-gas phase) condensation of precursor molecules, (ii) heterogeneous (gas-solid phase) condensation of precursor molecules and (iii) direct formation from carbon in ash particles, which is called de novo synthesis (Huang and Buekens, 1995; Stanmore, 2004; Altarawneh et al., 2009).

The *homogeneous precursor mechanism*, also called pyrosynthesis, involves the reaction of precursor molecules and/or radicals in the gas phase. Lab scale experiments have shown that phenols, benzenes and biphenyls, and their radicals, chlorinated or not, are the most important precursors (Weber and Hagenmaier, 1999; Stanmore, 2004; Altarawneh et al., 2009). The condensation reactions mainly take place at temperatures between 400 and 800 °C, with a maximum formation rate between 500 and 700 °C (Fiedler, 1998; Nakahata and Mulholland, 2000). The precursors can result from thermal degradation of e.g. biomass polyphenolic structures, such as lignin and cellulose, or from chlorinated organic molecules such as PCBs and chlorinated pesticides present in the waste (Dellinger et al., 2007, Altarawneh et al., 2009). To illustrate the homogeneous formation mechanism, *Figure IV-7* schematically shows the formation steps for 2,4-DCDF and 1,3,6,8-TCDD, but the given reactions also hold for other PCDD/Fs. The first step in the formation of PCDD/Fs is the formation of chlorinated phenoxy radicals from chlorinated phenol molecules through reaction with an H, OH or Cl radical. In the mechanism for PCDF formation, an intermediate biphenyl structure is formed through bonding of the carbon atoms in the ortho position of two resonance forms of the phenoxy radical. After keto-enol tautomerisation of the intermediate, finally PCDFs are formed by cyclisation in a radical chain process where the OH radical is the chain carrier. In the mechanism for PCDD formation two chlorinated phenols, two chlorinated phenoxy radicals or one chlorinated phenol and one chlorinated phenoxy radical, each of these reagents having a chlorine atom on the ortho-position, condense. In the following step the ring is closed through elimination of HCl.

In the *heterogeneous precursor mechanism*, which takes place at temperatures between 200 and 400 °C, chlorinated phenols and chlorinated benzenes chemically bind to CuO on the surface of particulate matter and undergo a series of chemical reactions to form PCDDs or PCDFs. In the heterogeneous precursor mechanism, chlorinated phenols and chlorinated benzenes chemically bind to CuO on the surface of particulate matter, with elimination of H₂O and HCl, respectively (Dellinger et al., 2007; Lomnicki et al., 2008). The formation of PCDD/Fs involves a Langmuir-Hinselwood mechanism in which carbon atoms in the ortho position of two chemisorbed chlorophenoxy radicals bind, followed by a single enolisation and finally condensation and cyclisation (*Figure IV-7*). The formation of PCDDs follows a different, Eley-Rideal mechanism in which reaction takes place between a gaseous and a surface bound phenol molecule. Heterogeneous precursor condensation typically yields more PCDDs than PCDFs in contrast to the homogeneous precursor condensation, as the PCDD formation mechanism requires only one phenol structure to bind to the surface of particulate matter, whereas the PCDF formation mechanism requires two chlorophenoxy radicals to bind in each other's vicinity (*Figure IV-7*).

Figure IV-7 : Formation steps for 2,4-DCDF and 1,3,6,8-TCDD



In de novo synthesis, PCDD/Fs are formed directly from the residual carbon in ash particles from (incomplete) combustion at temperatures between 200 and 400°C. Huang and Buekens (1995) suggested that degenerated graphitic structures as in soot and fly ash particles are the main source for de novo synthesis. Iino et al. (1999), Blumenstock et al. (2000) and Weber et al. (2001) also put forward PAHs as possible carbon source, as these have a similar graphitic structure. In general two reaction steps are considered: formation of carbon-chlorine bonds in the carbon matrix and oxidation followed by release of the formed molecules (Stieglitz et al., 1997; Altarawneh et al., 2009). Both chlorination and oxidation are metal ion catalyzed. Besides CuCl₂, which is the most studied catalyst, also various other copper compounds and iron species were found to be efficient chlorinating agents (Addink and Altwicker, 2004; Altarawneh et al., 2009; Lasagni et al., 2009).

After formation, the PCDD/Fs can adsorb or remain adsorbed to fly ash particles for a certain time and can hence undergo chlorination before release to the gas phase or removal with the fly ash from the dust filter (Wickström et al., 2004).

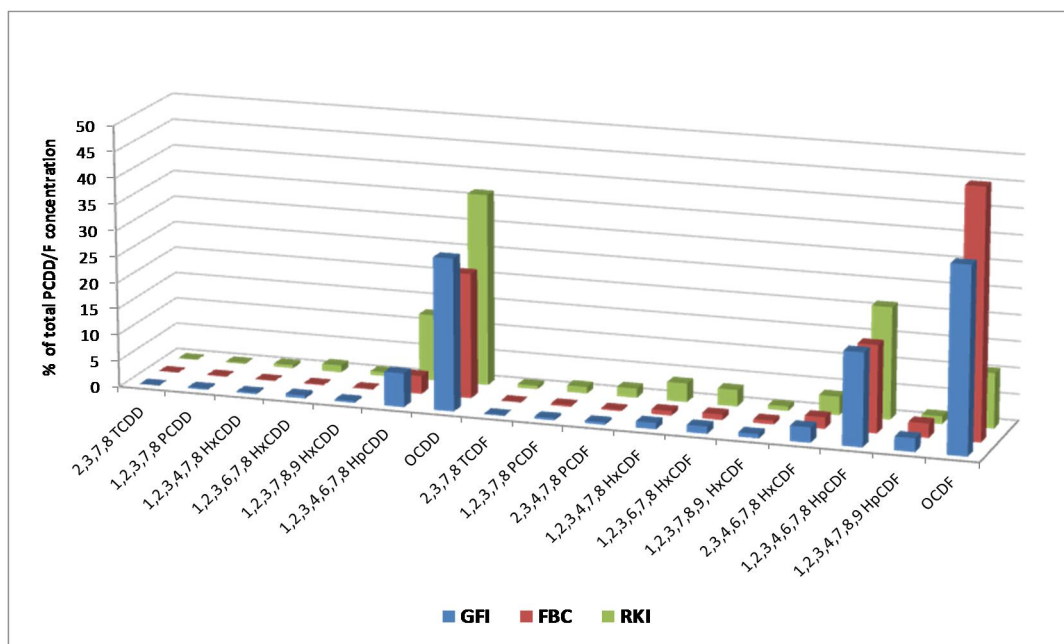
PCDD/F fingerprints, i.e. graphical representations of the mass distribution of the different PCDD/F congeners analysed, are distinct for each mechanism. The characteristics of the congener patterns for each formation mechanism are given in Table IV-1.

Table IV-1 : PCDF/PCDD ratio and degree of chlorination for each PCDD/F formation mechanism

Formation mechanism	PCDFs/PCDDs ratio	Degree of chlorination of PCDD/Fs
Homogeneous precursor condensation	> 1	low
Heterogeneous precursor condensation	< 1	high
De novo synthesis	> 1	high

The PCDD/F fingerprints of flue gas and fly ash of full scale municipal solid waste (MSW) incinerators indicate that de novo synthesis is the dominant formation mechanism in these installations (Abad et al., 2003; Van Caneghem et al., 2010; Van Caneghem et al., 2012; Zhang et al., 2012). PCDD/F fingerprints of fly ash of hazardous waste incinerators incinerating high amounts of persistent organic pollutants (POPs) such as PCBs and chlorinated pesticides, indicate that under these conditions, heterogeneous precursor condensation is the dominant formation mechanism (Vermeulen et al., 2014). This is illustrated in *Figure IV-8* showing the relative concentration (% of their total concentration) of the 17 PCDD/Fs with TEF values for the fly ash of a grate furnace (GFI) incinerating MSW, a Fluidised Bed Combustor (FBC) incinerating a mixture of SRF and wastewater treatment sludge and a rotary kiln (RKI) incinerating miscellaneous hazardous wastes including 1.5% PCBs. The fingerprints shown in *Figure IV-8* are based on the average concentrations measured in 2 pooled fly ash samples collected in the different incinerator types. The total average concentration of the 17 PCDD/Fs with TEF values corresponded to 6202, 2947 and 19523 ng/kg_{DM} for the GFI, FBC and RKI, respectively.

Figure IV-8 : PCDD/F fingerprints of the boiler and fly ash of a grate furnace (GFI) incinerating MSW, a Fluidised Bed Combustor (FBC) incinerating a mixture of SRF and wastewater treatment sludge and a rotary kiln (RKI) incinerating miscellaneous hazardous wastes.



(Source: Van Caneghem et al., 2013, unpublished results)

The PCDD/F fingerprints in *Figure IV-8* are clearly dominated by the high chlorinated homologues, i.e. hepta- and octa-chlorinated dioxins and furans, indicating that for all three installations the heterogeneous formation pathways are dominant. Whereas the fly ash fingerprints of the GFI and FBC contain more high chlorinated furans than dioxins, the fingerprint of the RKI contains more high chlorinated dioxins than furans. This is also reflected in the overall and the high chlorinated PCDF/PCDD-ratios, which exceed 1 for the GFI and the FBC, and are less than 1 for the RKI. These results confirm that in the GFI and the FBC, de novo synthesis is the dominant PCDD/F formation mechanism rather than heterogeneous precursor condensation. The fingerprint of the boiler and fly ash collected in the RKI indicates that in this installation heterogeneous precursor condensation is the dominant formation mechanism. Huang and Buekens (1995) stated that the heterogeneous precursor pathway could become predominant only for precursor concentrations 5-6 orders of magnitude higher than those generally encountered in raw combustion gases of MSW incinerators. The fact that heterogeneous precursor condensation is the dominant PCDD/F formation mechanism in the RKI indicates that the concentration of precursors in the combustion gas in the boiler and ESP of this incinerator is higher than in the GFI and FBC where de novo synthesis is the dominant PCDD/F formation mechanism. PCDD/F precursors mainly originate from incomplete combustion of PCBs and chlorinated pesticides. Since the concentration of these substances is much higher in the waste input of the RKI, this explains their higher concentration in the post combustion zone and the dominance of the precursor condensation formation mechanism (Vermeulen et al. 2014).

IV.1.3.2. Mass balance for PCDD/Fs

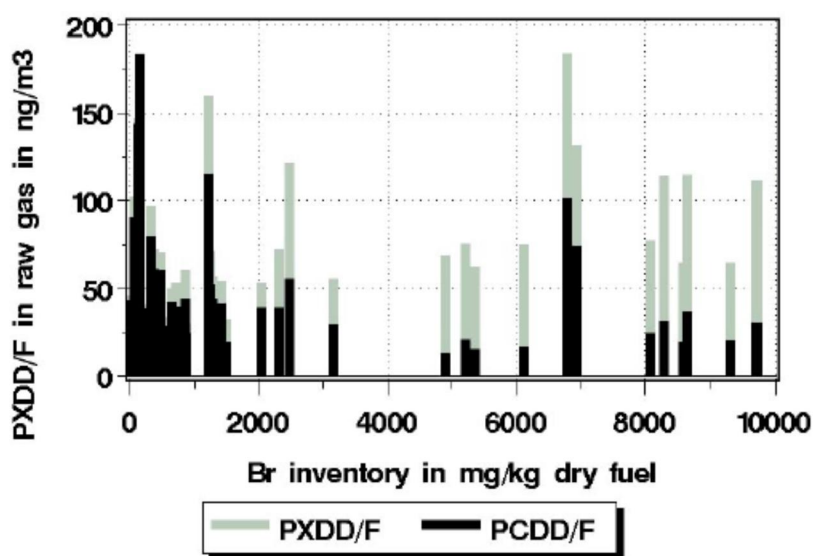
As already stated, in modern state-of-the-art waste incinerators PCDD/Fs and other halogenated compounds such as PCBs and brominated flame retardants in the input waste are completely destroyed (Duan et al., 2011) and the PCDD/Fs, PBDD/Fs and PCBDD/Fs found in the flue gas, fly and boiler ash and flue gas cleaning residue are newly formed during the cooling of the combustion gas e.g. in the boiler or dust filters (Van Caneghem et al., 2012, Söderström and Marklund, 2002; Vehlow et al., 2002). Van Caneghem et al. (2012) demonstrated the amount of PCDD/Fs that is formed is rather independent of the PCDD/F and PCB concentration in the input waste. Therefore the input-output ratio largely depends on the input concentrations. Given the heterogeneity of the input waste in hazardous waste

incinerators, the input PCDD/F concentration is often not known and hence a correct mass balance cannot be established for PCDD/Fs. Van Caneghem et al. (2010) however calculated a PCB input/output ratio of 13 000 – 7 400 000 for the hazardous waste incinerator of Indaver, located in Antwerp (Belgium) based on an average PCB input of 1,235% of the input waste mass. The output considered in the ratio is the total PCB output i.e. the sum of the amount of PCBs in the flue gas and solid residues (boiler ash, fly ash, flue gas cleaning residue).

IV.1.3.3. Influence of Br in waste on formation of PBDD/Fs and PBCDD/FS

Combustion experiments in lab-scale and pilot scale installation show that, if the bromine content of the input waste mix is increased by adding e.g. wastes containing brominated flame retardants, the total amount of dioxins and furans (either only chlorinated or brominated or chlorinated and brominated) formed does not increase (Vehlow et al., 2002, Figure IV-9).

Figure IV-9 : Concentration of halogenated and chlorinated dioxins and furans in the raw combustion gas as a function of the bromine concentration in the waste



(Source: Vehlow et al., 2002)

Note: PXDD/F = halogenated i.e. chlorinated and brominated and mixed chlorinated and brominated dibenzo-dioxins and furans

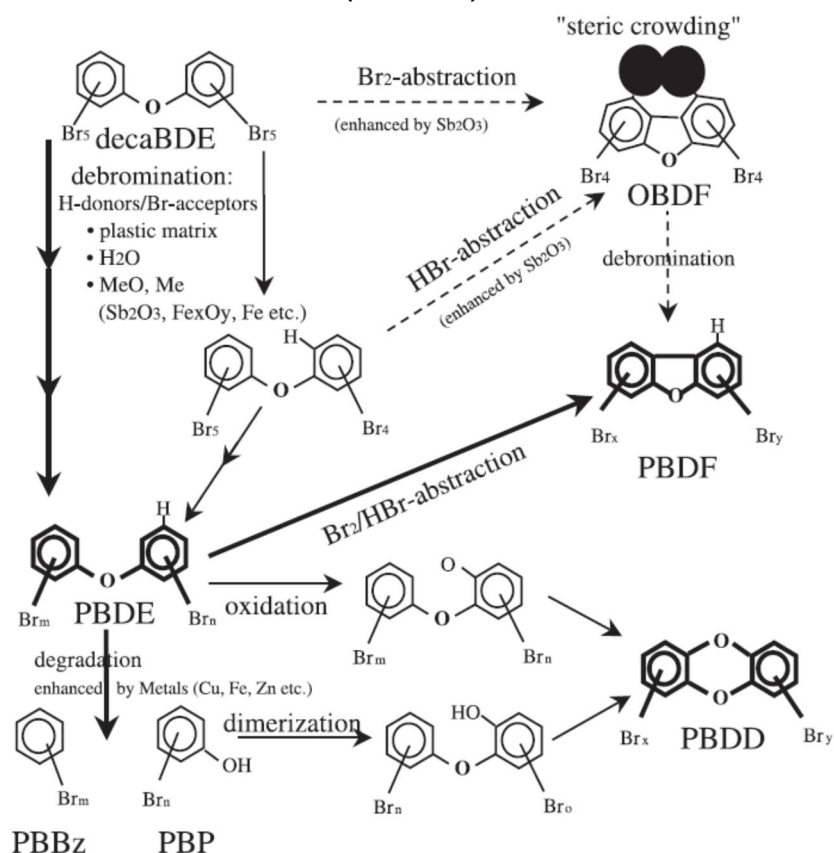
Furthermore, the PXDD/F – PCDD/F ratio increases as the bromine concentration in the input waste increases, indicating that more (partly) brominated dioxins and furans are formed with increasing bromine concentration in the waste. Indeed, the incineration of wastes that contain both bromine and chlorine leads to the formation of complex mixture of polybrominated/polychlorinated dibenzo-dioxins and furans (Söderström and Marklund, 2002) during cooling of the combustion gas in the post-combustion zone. The (non- or partly chlorinated) dibenzo-dioxin and furan backbone structure (formed either through precursor condensation or de-novosynthesis) is preferentially bromination than chlorination (Söderström and Marklund, 2002; Duan et al., 2011). Söderström and Marklund (2002) explain this by the speciation of bromine and chlorine in the raw combustion gas of waste incinerators. As discussed in section X, depending on the waste composition and incineration temperatures, bromine is predominantly present as the highly reactive Br₂ rather than as HBr, whereas chlorine is predominantly present as HCl, which is a less reactive halogenating agent.

Brominated flame retardants, which are one of the main sources of bromine in waste, are destroyed with high efficiency under the *controlled combustion conditions in specialized waste incinerators*, and may then not serve as precursors for PBDDs/PBDFs (Weber and Kuch, 2003; Duan et al., 2011). Lab scale experiments suggest that the mixed brominated–chlorinated PXDDs/PXDFs formed in MSW incineration are primarily formed by de novo synthesis, similar to the PCDDs/PCDFs. This is supported by the similar fingerprints of PXDDs/PXDFs and PCDDs/PCDFs found in MSW incinerators residues (Weber and Kuch, 2003).

Brominated flame retardants are effectively destroyed under the controlled combustion conditions in modern waste incinerators. In contrast, in production or recycling processes of BFR containing plastics, PBDD/Fs can be formed through a simple elimination step from precursors such as PBDEs under the

present thermal stress conditions as illustrated in *Figure IV-10*. (Weber and Kuch, 2003). However, also during *uncontrolled* combustion (e.g. accidental fires, open burning) and pyrolysis conditions in the presence of potent precursors (PBDEs, PBBs and PBP), high amounts of PBDD/Fs can be formed via the precursor mechanism (Weber and Kuch, 2003).

Figure IV-10 : Formation pathways of PBDDs and PBDFs from decabromo diphenylether (decaBDE)



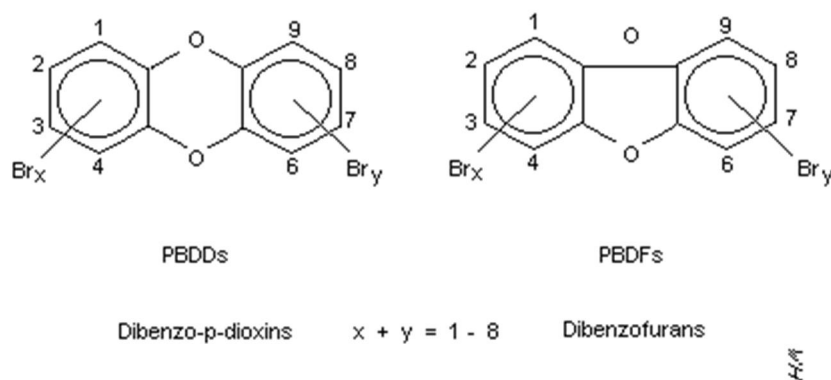
(Source: Weber and Kuch, 2003)

IV.1.4. Characteristics of PBDDs and PBDFs

IV.1.4.1. Physical and chemical characteristics

As their chlorinated analogues, PBDD/Fs are almost planar tricyclic aromatic compounds. There are eight positions on both the dibenzo- p-dioxin and the dibenzofuran molecules where halogen substitution can occur (see *Figure IV-11*).

Figure IV-11 : Structural formulae of PBDD and PBDFs



At ambient temperatures, PBDD/Fs are white or colorless substances. Their melting and boiling point are high and increase with increasing degree of bromination. The melting points vary from 100°C and 150°C for mono-substituted homologues to 340°C and 300°C for tetra-BDDs and BDFs, respectively. The boiling points vary from 340°C to 520°C for mono- and octa-BDDs (no data for PBDFs), respectively. PBDD/Fs have a low water solubility, which decreases with increasing degree of bromination. The log K_{ow} increases with increasing degree of bromination, PBDD/Fs are generally soluble in fats, oils, and organic solvents. For the lower substituted compounds, PBDD/Fs have higher calculated log K_{ow} values than the chlorinated congeners and are therefore more lipophilic. Although the PBDD/Fs are more lipophilic and less water-soluble than the PCDD/Fs, the brominated compounds appear to be less environmentally persistent, and more sensitive to UV degradation, possibly because bromine is a better leaving group than chlorine (Birnbaum et al., 2003).

PBDDFs have, like their chlorinated analogues, very low vapor pressures, and at ambient temperatures they are mostly found bound to particles. The half-life of tetraBDD isomers in surface soil was estimated to be 3 - 6 months. Like other halogenated aromatics, PBDDs/PBDFs seem to be very recalcitrant against microbial degradation (IPCS, 1998).

Because of these particular combination of chemical and physical properties, PBDD/Fs are very persistent in the environment, meaning they remain intact for exceptionally long time (many years). Hence, they become widely distributed throughout the environment as a result of natural processes involving soil, water and, most notably, air. Furthermore, they accumulate in the fatty tissue of living organisms including humans, and are found at higher concentrations in organisms at higher levels in the food chain.

IV.1.4.2. Toxicological characteristics

There are no data on the exposure of humans to PBDDs/PBDFs or on their effects on the health of the general population. The only pharmacokinetic data that exist for the PBDDs are for the TCDD analog, 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-p-dioxin (TBDD). TBDD is generally well absorbed following either oral or pulmonary exposure. Once absorbed, TBDD is distributed based on its lipid partition coefficient, with the liver and adipose tissue serving as major depots. Elimination of TBDD, as for TCDD, is largely determined by metabolic hydroxylation and debromination reactions, which are extremely slow: a half-life in the range of 5–10 years in people is suggested based on animal tests. As for the toxicological effects, it has been shown that PBDDs/PBDFs share a common mechanism of action with PCDDs/PCDFs in which the first step involves binding to the Ah (or dioxin) receptor (AhR) inducing certain undesirable enzyme activities. (Birnbaum et al., 2003). As a result, it is assumed that exposure to PBDDs/PBDFs has the same health effects as those related to PCDDs/PCDFs i.e. developmental (e.g. birth defects), immunological (e.g. immunosuppression), reproductive (e.g. change in sex ratio of children) and neurological effects (e.g. encephalopathy), cancer, and skin (e.g. chloracne), liver (e.g.

increased blood cholesterol levels), and gastrointestinal effects (e.g. ulcers) (WHO, 1998; ATSDR, 1998).

IV.1.5. Formation of brominated biphenyls

Besides PCDD/Fs also polychlorinated biphenyls (PCBs) can be formed by de novo synthesis during the cooling of raw flue gas in waste incineration facilities (Van Caneghem et al., 2014). Given the similar chemical properties of bromine and chlorine, it can be expected that polybrominated biphenyls (PBBs) are formed by the same mechanisms as PCBs. This was however not confirmed in the literature: no articles or technical reports were found on the formation of PBBs in modern specialized waste incinerators. Therefore the formation mechanisms of PCBs are discussed here, assuming the formation mechanisms of PBBs are similar.

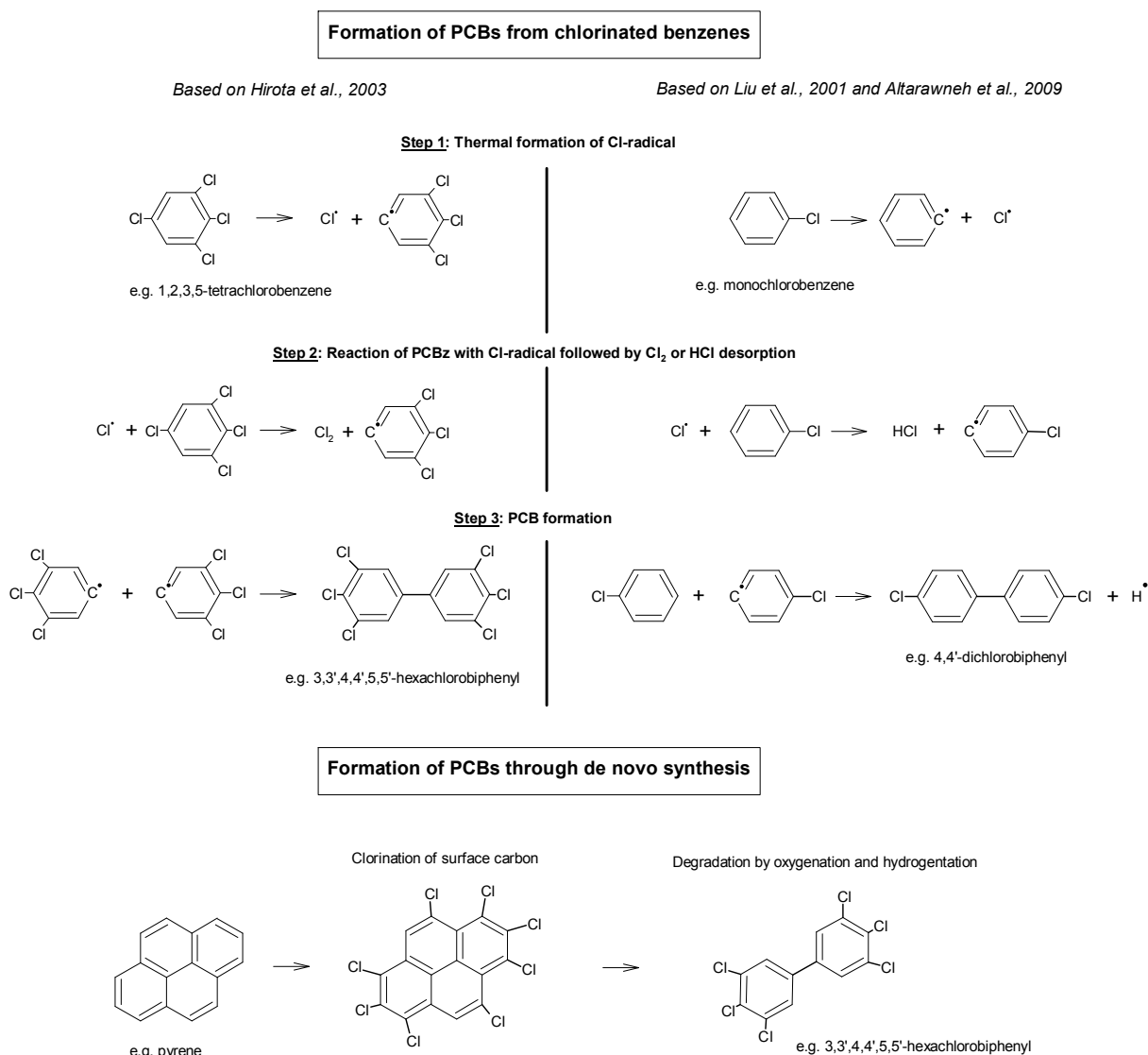
Generally it is assumed that PCBs are formed by the same mechanisms as PCDD/Fs (Fängmark et al., 1995; Lemieux et al., 2001; Jansson et al., 2011): homogeneous (gas phase) and heterogeneous (gas phase/solid phase) “condensation” of precursors (Liu et al., 2001; Hirota et al. 2003; Altarawneh et al., 2009), and de novo synthesis i.e. formation by chlorination and oxidation of residual carbon in the solid phase (ash particles) (Schoonenboom et al., 1995; Pekárek et al., 2001; Weber et al., 2001). *Figure IV-12* **Error! Reference source not found.** illustrates the formation of dioxin-like PCBs through homogeneous precursor condensation by means of the reaction of two 1,2,3,5-TCBz molecules to give 3,3',4,4',5,5'-HxCB based on the work of Hirota et al. (2003). The first step involves the breaking of the C-Cl bond at the 5-position in 1,2,3,5-TCBz because at this position the bond dissociation energy is the lowest. In a second step, the released chlorine radical reacts with the chlorine atom at the 5-position of another 1,2,3,5-TCBz molecule to give a radical intermediate and a Cl₂-molecule. Finally, 3,3',4,4',5,5'-HxCB is formed by reaction of two 1,2,3,5-TCBz radicals formed in step 1 and/or step 2. The structural factor determining the formation rate is the C-Cl bond strength in 1,2,3,5-TCBz. Although the bond dissociation energy is the lowest for the C-Cl bond at the 5-position, it remains relatively high (460 kJ/mol), making it unlikely that this homogeneous formation pathway is significant for PCB formation in the post combustion zone of waste incinerators. Hirota et al. (2003) did not limit their study to the formation of 3,3',4,4',5,5'-HxCB, but also listed the chlorinated benzene precursors corresponding to the minimum energy path for the formation of all twelve dioxin-like PCBs. Liu et al. (2001) and Altarawneh et al. (2009) suggested homogeneous formation reactions similar to those of Hirota et al. (2003), where in the second step the chlorine radical (formed in the first step) abstracts a hydrogen atom instead of a chlorine atom from the chlorinated benzene (*Figure IV-12*). By performing homogeneous precursor condensation experiments at temperatures between 250 and 450°C, Lemieux et al. (2001) showed there is maximum PCB formation at 350°C.

In the heterogeneous precursor reaction mechanism one of the reacting 1,2,3,5-TCBz precursor molecules (see *Figure IV-12*) is bound to a copper atom present in the solid particle surface. Hirota et al. (2003) demonstrated that the catalytic role of copper is dual: it stabilises the total energy of the system when the 1,2,3,5-TCBz adsorbs on the copper-cluster and it weakens the C-Cl bond strength due to the charge transfer from the 1,2,3,5-TCBz to the cluster. In this way, heterogeneous precursor condensation could be an important PCB formation mechanism in real waste incinerators.

Schoonenboom et al. (1995) demonstrated the formation of dioxin-like PCBs from carbon in lab scale incineration experiments at temperatures ranging from 300 to 400 °C, with maximum formation at 350°C. They suggest that the polyaromatic carbon structure in incinerator ash particles is broken down by chlorination of the surface carbon by electrophilic aromatic substitution followed by oxidative decomposition resulting in PCB formation and release. Predominantly 3,3',4,4'-substituted PCBs were formed in these de novo experiments. Also Weber et al. (2001) conducted lab scale de novo PCB formation experiments. They concluded that next to chlorination, also hydrogenation is an important step in the degradation of the polyaromatic carbon structure and hence in the de novo formation process of dioxin-like PCBs. As an example of the de novo formation pathway, *Figure IV-12* gives the formation of 3,3',4,4',5,5'-HxCB from pyrene. Pekárek et al. (2001) conducted de novo lab scale experiments and

reported typical fly ash congener distributions. In an oxygen rich atmosphere (10% O₂), which reflects the combustion conditions in modern full scale incinerators, PCB 126, 156, 189, 169 and 77 were predominantly formed. All of these dioxin-like PCBs are 3,3',4,4'-substituted, confirming the findings of Schoonenboom et al. (1995). In "combustion" experiments where pure N₂ was used, about 6 times less dioxin-like PCBs were formed than in the 10% O₂ experiments. This confirms that oxygen plays an important role in the de novo formation mechanism of dioxin-like PCBs. Figure IV-12 shows that also chlorine radicals play an important role in formation of PCBs.

Figure IV-12 : Schematic representation of different dioxin-like PCB formation mechanisms



(Source: Van Caneghem et al., 2014)

IV.2. Behavior of fluorine in waste incineration processes

The main source of fluorine in waste are chlorofluorocarbons (CFCs), which were abundantly used as aerosol propellants, refrigerants, solvents and blowing agents in the nineteen seventies and eighties until, because of their ozone depletion potential, the production and use was prohibited or strongly restricted by the Montreal Protocol in 1987. Hence, the few studies on the behavior of fluorine in high temperature incineration processes that were published, focus on waste products containing CFCs such as old refrigerators and waste PU foams such as mattresses and insulation material.

More recently, another fluorinated compound received attention because of its persistent nature: perfluoro-octane sulfonate (PFOS), which is used as water and stain repellent e.g. on textiles. Because of its proven toxicological effects, it was added to Annex B of the Stockholm convention in 2009.

IV.2.1. Fluorine speciation in thermal processes

Only very few studies address the behavior of fluorine and fluorinated organic compounds in waste incineration processes.

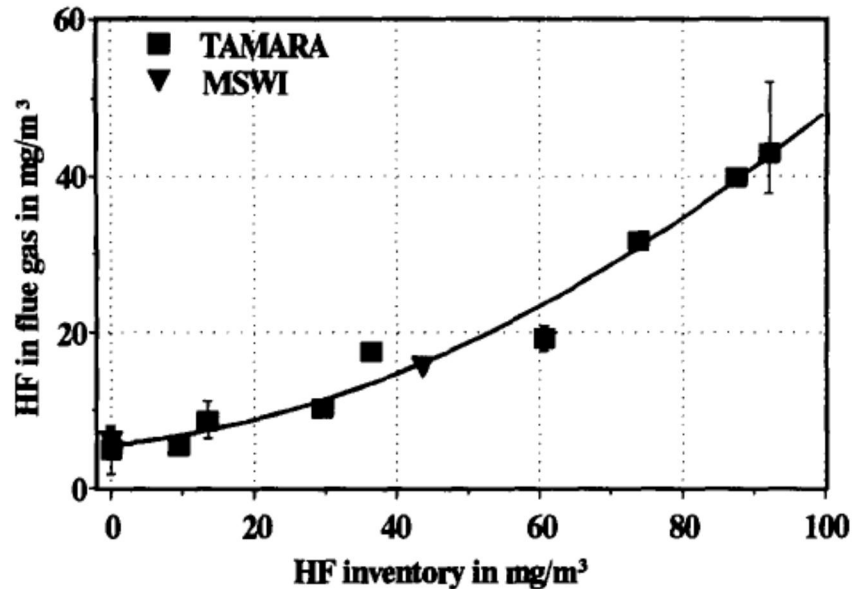
Given the similar chemical properties of fluorine and chlorine, it is generally accepted that fluorinated organic compounds show the same combustion behavior as chlorinated ones, although the fluorine-carbon bond is stronger and more stable than the chlorine-carbon bond.

Experiments in the TAMARA pilot scale incinerator and in real scale MSW incinerators show that MSW incinerators are capable of thermally destroying CFCs: when 1-3% PU foam containing 6.5% to 11% of CFC-11 was added to the normal MSW feed, the minimum thermal destruction yield was 99.998 +/- 0.002 %. The combustion temperature, which ranged from 820 to 1100 °C, nor the CFC-11 concentration in the waste seemed to influence the destruction efficiency (Rittmeyer et al., 1994). However, a small increase in the thermal destruction efficiency was noted when the residence time of the CFCs in the hot zones of the incinerators was increased (Rittmeyer and Vehlow, 1993).

During thermal degradation in the devolatilization phase of the combustion process, organic fluorinated compounds decompose to short chain fluorinated carbons e.g. mono-, di- or trifluoromethane, trifluoroethane, etc. (Wang et al., 2013; Rittmeyer et al., 1994; Rittmeyer and Vehlow, 1993). During the burn-out phase these intermediates are further broken down in the presence of oxygen and water vapor where HF is the primary reaction product. No fluorine containing organic compounds could be detected in the raw flue gas of both pilot scale and full scale MSW incinerators during co-incineration of CFC-11 containing PU foam, indicating that the carbon-fluorine bond is effectively broken during the combustion process (Rittmeyer et al., 1994; Rittmeyer and Vehlow, 1993). The same experiments show that about 40% of the fluorine in the waste is released as HF in the raw flue gas (*Figure IV-13*) Rittmeyer et al., 1994). HF concentrations in the flue gas up to 50 mg/Nm³ were removed in the two stage wet APC system to a level of 0.07 +/- 0.04 mg/Nm³.

Fluorine can also react with alkaline constituents such as Ca, forming less volatile fluorides that are retained in the bottom or fly ash (Wang et al., 2013; Rittmeyer et al., 1994).

Figure IV-13 : Concentration of HF in the raw flue gas of pilot scale (Tamara) and real scale (MSWI) waste incinerators as a function of the fluorine concentration (expressed as HF) in the waste input



(Source: Rittmeyer et al., 1994).

IV.3. Behavior of iodine in waste incineration processes

No information about the behavior of iodine in waste incineration processes was found.

IV.3.1. Properties of iodine

(Cotton and Wilkinson, 1967; www.britannica.com; www.lenntech.com)

Iodine (I₂) is found in nature in brines and in the form of sodium and calcium iodates. Also various forms of marine life concentrate I₂ in their system.

I₂ is the heaviest of the commonly occurring halogens. Its chemical properties are similar to the lighter halogens F₂, Cl₂, and Br₂; its physical properties are different (MP 113.5°C; BP 184 °C; density 4.93 g/cm³ at 20 °C).

I₂ is a non-metallic, nearly black solid at room temperature with a slight metallic luster. At atmospheric pressure I₂ sublimes without melting. The vapor is violet. Its solubility in water is slight (0.33 g/l at 25°C). It is readily soluble in nonpolar solvents such as CS₂ and CCl₄ to give violet solutions. I₂ vapour irritates eyes, nose and throat. Highly concentrated I₂ is poisonous and may cause serious damage to skin and tissues. The maximum allowable concentration in air when working with I₂ is 1 mg m⁻³. Because I₂ is converted to thyroxine in the thyroid gland, a small amount of I₂ is essential for the body, which contains an average of 14 mg of the element. Thyroxine is a hormone that is necessary for maintaining normal metabolism in all the body's cells.

I₂ is used in medical treatment as disinfectant and antiseptic. It is employed in the preparation of certain drugs and in the manufacture of some printing inks and dyes. AgI is used in photography. I₂ is added to table salt and is used as a supplement to animal feed.

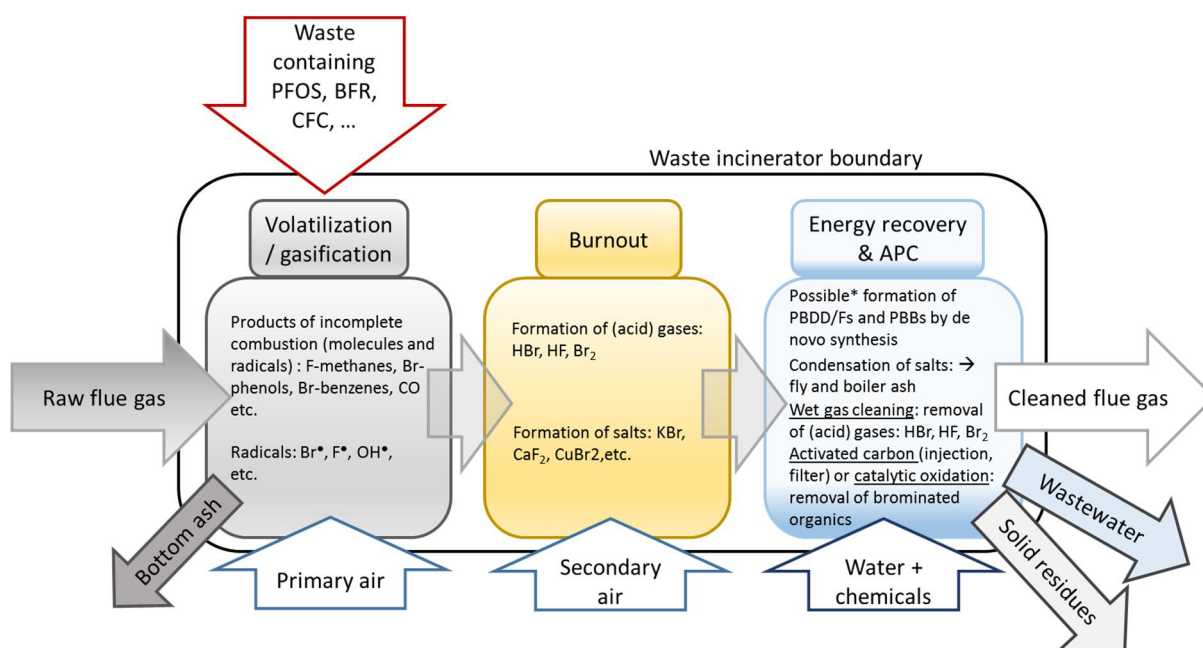
IV.4. Summary and conclusion: formation of brominated and fluorinated reaction products during waste incineration processes

A schematic overview of the speciation and partitioning of bromine and fluorine in waste incinerators is given in *Figure IV-14*.

Bromine and fluorine are primarily present in the input waste in brominated and fluorinated organic molecules with brominated flame retardants, CFCs and PFOS being the most important. In the first phase of the combustion process that takes place in the furnace under oxygen lean conditions typically at temperatures between 600 °C and 800 °C, these organohalogens are broken down into short chains brominated and fluorinated organic molecules and radicals e.g. fluorinated methanes, brominated phenols and benzenes (Vehlow et al., 2003; Ni et al., 2012; Wang et al., 2013). In the second phase of the combustion process that takes place under oxygen rich conditions typically at temperatures between 850 °C and 1200 °C, the short chain molecules are further broken down to CO₂ and H₂O releasing Br and F-radicals. The latter then combine with other elements or radicals (H, metals) to form e.g. Br₂, HBr, HF, CuBr₂, CaF₂ etc. During the cooling of the raw flue gas in the energy recovery and flue gas cleaning steps, at temperatures between 200 and 400 °C, PBDD/Fs can be formed by bromination and oxidation of graphitic-like structures retained in the fly ash (de-novo synthesis) or by reaction of precursor molecules or radicals such as halogenated phenols in the gas and solid phase (heterogeneous precursor condensation). The formation of PBDD/Fs can be minimized by removal of bromine containing waste in the input of the incinerator, by maintaining a residence time of the flue gas of at least 2 seconds at a temperature above 850°C, by fast cooling of the flue gas from 800°C to 200°C and especially limiting the residence time of the flue gas in the 400-200 °C temperature zone. With decreasing temperatures part of the metal salts condense or desublimates on ash particles and are retained as boiler or fly ash. Brominated and fluorinated salts also deposit on the heat exchanging surfaces in the installation and hence do not (directly) leave the incinerator. The gaseous bromine and fluorine species are removed from the flue gas in the wet gas washing unit. If Br₂ is present, a reducing agent such as Na₂S₂O₃ has to be added to the washing water (Vehlow et al., 2003). This reducing agent transforms Br₂, which is not very well soluble in water, to hydrogen bromide, which is easily removed with the washing water. Brominated organic compounds are removed from the flue gas by injection of activated carbon in the flue gas with subsequent removal of the injected particles or by filtration over a fixed activated carbon filter. Also catalytic oxidation can be applied to destroy the formed brominated organic compounds. The partitioning of the halogens over the different outputs of the incinerator (bottom ash, flue gas, boiler and fly ash, wastewater) largely depends on the combustion temperature, the total halogen content of the waste, the presence of metals from the waste input present in the raw flue gas and the thermal and fluid dynamic design of the installation (Vehlow et al., 2003; Ni et al., 2012; De Greef et al., 2013). Therefore, in *Figure IV-14* no partitioning coefficients are indicated. Residence time and excess oxygen concentration (as long as an excess air factor > 1.3 is maintained) appear of only minor influence on the partitioning and speciation.

Pilot scale and lab scale experiments show that at incineration temperatures above 1100°C, with an excess air factor above 1.3 and at a residence time of more than 0.75s, as is the case in dedicated hazardous waste incinerators, a destruction and removal efficiency of more than 99.9% can be obtained for brominated and fluorinated organic compounds (Rittmeyer et al., 1994; Ni et al., 2012).

Figure IV-14 : Schematic overview of the speciation and partitioning of bromine and fluorine in waste incinerators



(BFR = Brominated Flame Retardants; PFOS = perfluoro-octane sulfonate; CFC = chlorinated fluorinated carbon; APC = Air Pollution Control);

* Conditions for minimal formation of brominated organic compounds are: removal of bromine containing waste in the input of the incinerator, maintaining a residence time of the flue gas > 2 seconds at a temperature > 850°C, fast cooling of the flue gas from 800°C to 200°C and limiting the residence time of the flue gas in the 400-200 °C temperature zone).

IV.5. Suspended particulate emissions from (hazardous) waste incineration

IV.5.1. Introduction

In recent years, the regulation of particle emission in the ambient air and at stack has been an important issue in pollution control. An increasing number of epidemiological studies showed that atmospheric particulates may have adverse effects on human health. In Europe alone, exposure to particulate matter would decrease life expectancy on the average by almost 1 year, mostly due to increased risk of cardiovascular and respiratory diseases and lung cancer (WHO, 2013; Annesi-Maesano, 2007; Ballester et al., 2008; Pope, 1995, 2002, Dockery, 1993). Moreover, fine particles are the main cause of reduced visibility. They can be carried over long distances by wind and then settle on land or water. Particle pollution can damage stone and other materials, and has thus a negative impact on culturally important objects such as statues and monuments.

Particle concentrations in air and flue gas streams are often expressed as total suspended particulates (TSP). TSP consists of coarse particles ($10 \mu\text{m} > d > 2.5 \mu\text{m}$), which upon inhalation, precipitate in the nose or throat region, and fine particles ($d < 2.5 \mu\text{m}$) which can penetrate into the lungs. TSP is thus not an adequate measure for the particulate fraction that penetrate into the lungs. More suitable are measurements of fine and more recently also ultrafine ($d < 100 \text{ nm}$) and nanoparticle ($d < 50 \text{ nm}$) fractions. The latter 2 fractions are of special concern with respect to human health, because upon inhalation, they may penetrate the lungs as far as the alveolar region. Furthermore their high specific surface area may increase the transport of surface enriched toxic trace species with respect to larger particles. In industrialized areas, the major part of fine and ultrafine particles originates from

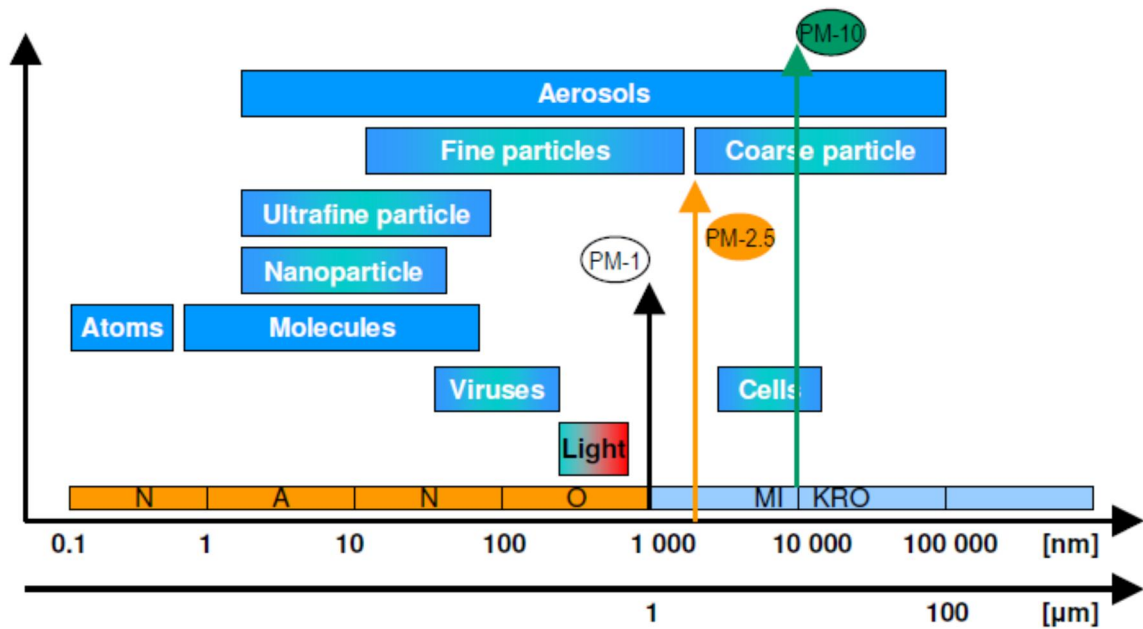
anthropogenic activities, the most important being stationary combustion processes and traffic-related emissions. Also waste incineration is a source of particle emission but its contribution is small compared to this of other anthropogenic source. In 2010, only 1.0 % of the anthropogenic TSP emission in the EU27 was emitted by the incineration of waste. Of the total anthropogenic PM_{2.5} and PM₁₀, resp. 1.6 and 1.5% was emitted by waste incineration, the largest contributions being from small waste incinerators (domestic and private waste combustion and cremation) (1.1 and 0.9% resp.) (CEIP, 2014). As a consequence of a growing interest for engineered nano-objects (ENO) applications in the last few years, attention was paid to the fate of nanoparticles into waste streams and their residues after treatment. Since incineration is a favorable technique for waste treatment especially in densely populated areas, not only combustion generated nanoparticles but also a significant flow of engineered nano-objects (ENO) will end up via waste and sludge incineration into fly ash and bottom ashes. The efficiency for the removal of suspended particulates from flue gas streams has increased tremendously over the last decades. As a consequence, also the concentrations in flue gases of combustion processes are much lower than in the past. For waste incinerators, particle concentrations decreased in 40 years with a factor of about 1000: from 300-1000 mg/Nm³ in 1960-1970, to 0.05-3 mg/Nm³ in 2000. Nowadays waste incineration in Western countries is considered as a relatively clean process. A mass-based threshold limit value of 10 mg/m³ has been imposed by the EU (European Parliament and Council, 2010).

Different sampling and measurement techniques are available for the measurement of “mass particle” and “number particles” distributions. Different measurement procedures can give rise to significant difficulties in their comparative evaluation. The following parameters are important: sample temperature and relative humidity, sample dilution ratio and residence time, flow measurement and control, particle deposition and sampler material and speciation of particulate materials.

IV.5.2. Définitions

Suspended particulates (or particles) consist of groups with different diameters. *Total Suspended Particulates (TSP)* refer to all aerosol particles suspended in the air. *PM₁₀* and *PM_{2.5}* are particulates with an aerodynamic diameter smaller than 10 and 2.5 µm resp. The aerodynamic diameter of a particle is defined as the physical diameter of the unit density sphere that settles through the air with a velocity equal to that of the considered particles. Particulates smaller than 10 µm penetrate the nasopharynx area (nose and mouth), while particulates below 2.5 µm travel down below the tracheobronchial region (into the lungs). The fraction of particles between PM₁₀ and PM_{2.5} is called *coarse* fraction; the PM_{2.5} fraction is called *fine* fraction. In most locations in Europe, PM_{2.5} constitutes 50–70% of PM₁₀.

Figure IV-15 : Dimensional size of particles

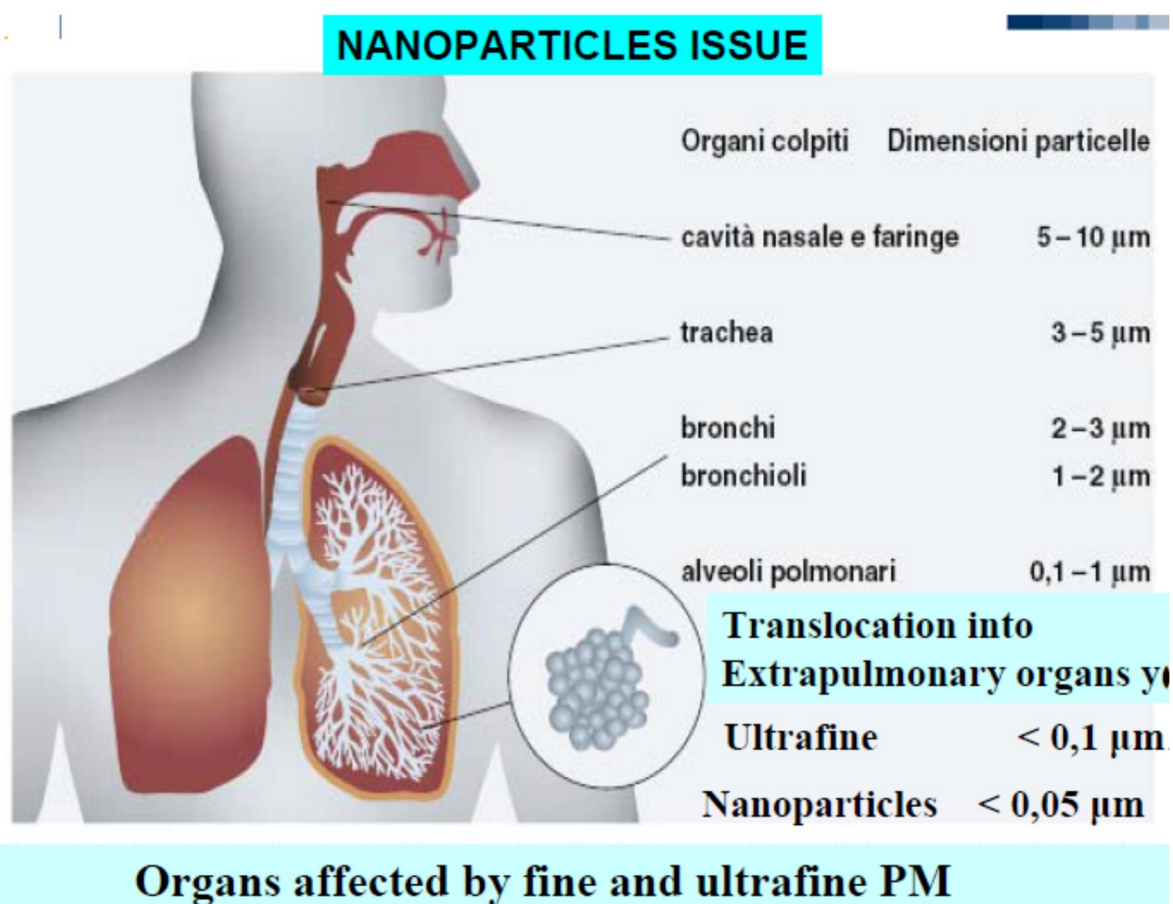


(source: GRIMM, 2015)

Ultrafine particles or nanoparticles are particulates with an aerodynamic diameter less than 100 nm [Some authors make a difference between ultrafine particles (UFP), < 100 nm) and nanoparticles (NP), < 50 nm) (Buonanno et al., 2009; Cernuschi et al., 2012; Ozgen et al., 2012; Consonni, 2013)]. In recent years these size fractions have come into focus due to the link between these particles and health effects in form of respiratory problems such as asthma, inflammatory diseases and reduced oxygen uptake efficiency. Fine particles can remain in the atmosphere for days or weeks and thus be subject to long-range transboundary transport in the air. *Figure IV-15* gives an overview of the size ranges of particles from different sources. It shows also the range spans of the particle groups.

Figure IV-16 gives the relationship between particulate size and penetration in different parts of the respiratory system. Coarse particles are stopped in the nose and trachea; fine particles penetrate into the lungs; particles < 100 nm reach the lung alveoli.

Figure IV-16 : Particulate size and their penetration into the respiratory system



(source: Consonni, 2013)

Table IV-2 gives EU and WHO air quality standard values for PM₁₀ and PM_{2.5}. Both PM₁₀ standards (WHO and EU) have the same (day) value of 50 µg/m³. The EU limit value for PM_{2.5} is 25 µg/m³; the WHO target value 10 µg/m³.

Table IV-2 : EU and WHO air quality standard values values for PM₁₀ and PM_{2.5}

PM ₁₀		
EU (1/1/2005)	50 µg/m ³ (day)	Limit value; to be exceeded at most 35 %/y
2008/50/EG	40 µg/m ³ (year)	
WHO (2005)	50 µg/m ³ (day)	To be exceeded at most 3 times/y
	20 µg/m ³ (year)	
PM _{2.5}		
EU (1/1/2005)	25 µg/m ³ (year)	Limit value; 1/1/2015
2008/50/EG		Not to be exceeded
	20 µg/m ³ (year)	Target value; 1/1/2020
WHO (2005)	10 µg/m ³ (year)	Target value
	25 µg/m ³ (day)	To be exceeded at most 3 times/y

(source: VMM, 2012)

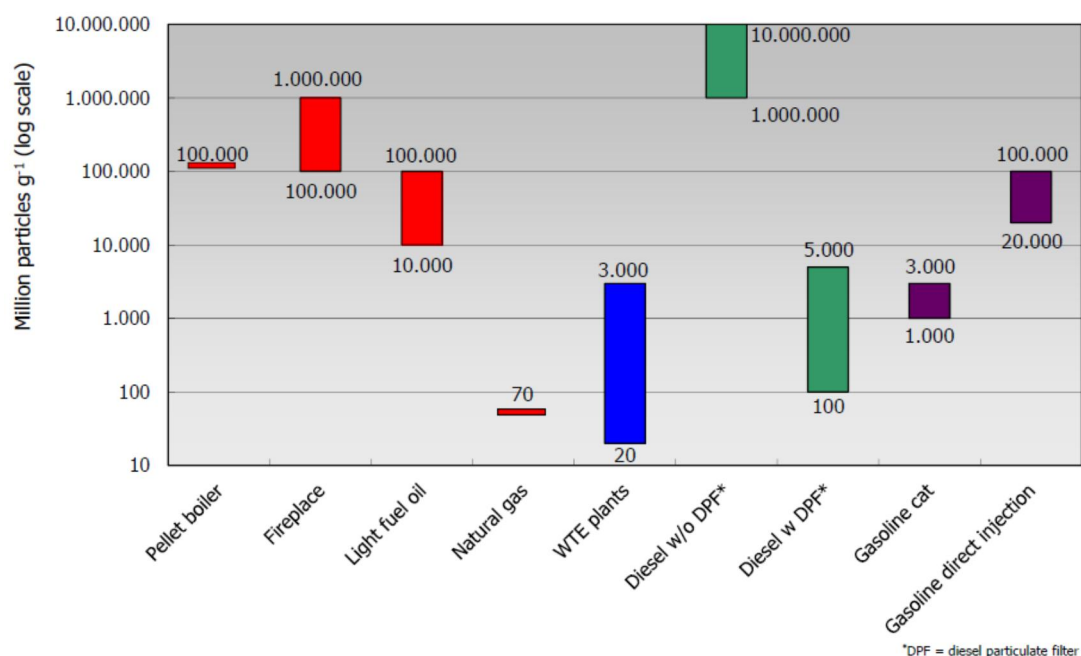
Shy et al. (1995) studied the air quality, and the effects on respiratory functions, for populations living near 3 waste incinerators (a biomedical waste incinerator, a municipal waste incinerator and a liquid hazardous waste incinerator) in North Carolina (USA) during a 35 days campaign. PM₁₀ concentrations were between 15 and 33 µg/m³; for PM_{2.5} concentrations varied between 13 and 29 µg/m³. The lowest PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations were measured for the incineration of hazardous waste. Buonanno et al. (2010) determined number and mass based concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5}, sampled 200 m downwind a large WtE incineration plant for MSW in Italy. Annual mean values of $(8.6 \pm 0.4)10^3$ particles/cm³ and (31.1 ± 9.0) µg/m³ were found. Cernuschi et al. (2012) measured ambient particle concentrations in the neighborhood of waste incinerators between $1.3 \cdot 10^3$ and $3.8 \cdot 10^3$ per cm³. Particulate emissions of a medium size waste incinerator are in the range of these for a rural/urban site and 500 to 10000 times lower than the emissions of combustion of wood and of the emissions of traffic (*Table IV-3*). Twenty vehicles classified as EURO 6 [threshold value $6.0 \cdot 10^{11}$ particles/km, imposed by the Commission Regulation (EC N.692/2008)], emit the same amount of articles < 100 nm as one medium size waste incinerator. According to table IV-3 even indoor emissions are higher than these of medium size incinerators. High indoor concentration are due to the presence of indoor sources such as cooking and smoking activities (*Table IV-3*).

Table IV-3 : Number particles/cm³ in air and in emissions of combustion of wood, diesel engines and waste (particles < 100 nm) (Cernuschi et al., 2012; Buonanno and Morawska, 2015)

Ambient air	Number particles/cm ³ (particles < 100 nm)
Rural and oceanic areas	100-10 ³
Urban areas	10 ⁴ -10 ⁵
Heavy traffic roads	1 10 ⁵ -2 10 ⁵
Indoor at home median concentration	3.9.10 ⁴
Emissions	Number particles/cm ³ (particles < 100 nm)
Controlled combustion of wood Diesel engines	ca. 4.10 ⁷
Controlled incineration of waste	ca. 3 10 ³ -7 10 ⁴
Median value medium size incinerator	5.5 10 ³
	Number particles/min (particles < 100 nm)
Medium size incinerator	9.1 10 ¹²
Heavy duty vehicle	5.4 10 ¹⁵
Fleet	6.1 10 ¹⁴

According to Cernuschi et al. (2012) emission factors for particulate matter from waste incineration range from $2 \cdot 10^{13}$ to $3 \cdot 10^{14}$ particles/ton waste. Consonni (2013) compares particulate emission factors for the incineration of waste in WtE plants ($2 \cdot 10^{13}$ and $3 \cdot 10^{14}$ particles/ton waste) with emission factors for other sources of particulate matter (*Figure IV-17*). Particulate emission factors for waste incineration are comparable to these for the incineration of diesel with particulate filter and gasoline with catalyst but lower than for pellet boilers, fire places and the incineration of light fuel. Emission factors for total particulates at stack, both for hazardous waste (3 plants) and MSW (2 plants) incinerators in Europe (Indaver, 2011) are ca. 4g/ton waste.

Figure IV-17 : Particulate emission factors for incineration processes



(source: Consonni, 2013)

IV.6. Nanomaterials (NM)

IV.6.1. Definition

Nanomaterials (NM) are defined by the EU Commission (EU, 2011) as: “natural, incidental or manufactured materials containing particles, in an unbound state, as an aggregate or as an agglomerate and where, for 50% or more of the particles in the number size distribution, one or more external dimensions is in the size range 1 - 100 nm. In specific cases and where warranted by concerns for the environment, health, safety or competitiveness the number size distribution threshold of 50% may be replaced by a threshold between 1 and 50%. By derogation from the above, fullerenes, graphene flakes and single wall carbon nanotubes with one or more external dimensions below 1 nm should be considered as nanomaterials (European Commission, 2011)”. “Nano-objects”, the building blocks of nanomaterials, have at least one external dimension between 1 and 100 nm. The term “engineered nano-objects” (ENO) restricts the nano-objects to intentionally produced materials such as nanoparticles, nanofibers, nanotubes, and nanowires.

IV.6.2. Production

The use of engineered NMs in commercially available products is increasing exponentially and covers a wide variety of applications and products. The majority of NM manufacturing and use occur in the United States (49%); the European Union is responsible for 30% and the rest of the world for the remaining 21%. Within the European Union, the UK accounts for nearly one-third of the market (Aitken et al., 2006). Piccinno et al. (2012) estimated global production levels ranging from 0.6 to 5500 tons per year, depending upon the material. The production of SiO₂ and TiO₂ are estimated at several thousand tons per year, followed by ZnO and CNT with several hundred tons per year. The production of nanoparticles in France is larger than 1.2 million ton, of which 40 % of is SiO₂, 39% Al₂O₃, 20% carbon black and 1 % TiO₂ (Ademe, 2014). *Table IV-4* gives the estimated global production of nanoparticles and materials for 2003/4; 2010 and 2020.

Table IV-4 : Estimated global production of nanoparticles and materials

Application	Nanomaterial / device	Estimated global production (ton/year)		
		2003/4	2010	2020
Structural application	Ceramics, catalysts, films and coatings, composite metals	10	10 ³	10 ⁴ -10 ⁵
Skincare products	Metal oxides, (e.g. TiO ₂ , ZnO)	10 ³	10 ³	10 ³
ICT	Nanoelectronic, and optoelectronic materials, organic light emitters and electronics, nanophosphors	10	10 ²	>10 ³
Biotechnology	Nanocomposites, encapsulates, targeted drug delivery, diagnostic markers, biosensors	<1	1	10
Environmental	Nanofiltration, membranes	10	10 ²	10 ³ -10 ⁴

(Source: Royal Society and Royal Academy of Engineering Report, 2004)

IV.6.3. Applications

Table IV-5 gives the main applications of the nanotechnology sector by 2007 (Musee, 2011)

Table IV-5 : Main applications of the nanotechnology sector by 2007

Sector	%	Sector	%
Health sector and life sciences	18	Construction	6
Chemicals	12	Household products	5
Communication	9	Defense and security	5
Environmental applications	9	Aerospace industry	5
Energy	8	Personal care	3
Transport	8	Textiles	3
Consumer goods	8	Food industry	1

(Source Musee, 2011)

The technology for large-scale production of nanosized metals, clay, ceramics, and SiO₂ is already well-developed; most important applications are listed below:

- Polymers containing nanoparticles used as fillers [clay, SiO₂, TiO₂, carbon nanotubes (CNT)], to improve the mechanical, electrical, magnetic, and thermal properties of polymers.
- Plastics and packaging materials containing metal and metal oxides nanoparticles as pigment or to prevent color degradation.
- Composites containing TiO₂ and clay nanoparticles to minimize oxygen penetration (highbarrier packaging PET bottles).
- Composite foams containing metal oxides such as Al₂O₃, SiO₂, clay, and polystyrene latex, used in insulators, batteries, scaffolds, catalyst supports, and sensors.
- Scrap tires, containing nanoscale amorphous silica, carbon black, clay and CNT, that are processed into rubber crumb and used as fuel in cement kilns, utility boilers, pulp and paper mills, industrial boilers, and dedicated scrap tire-to-energy facilities.

- Personal care products, containing ZnO, TiO₂, fullerenes.
- Ag-nanoparticles incorporated into fabrics. They can be washed off into wastewater during laundering. About 95% of Ag and TiO₂ nanomaterials used in personal care products and fabrics is estimated to end up in wastewater. Considering that anywhere from 19% to 100% of WWTP sludge is incinerated and assuming that almost all nanomaterials partition to the sludge rather than the liquid effluent, a considerable portion of nanomaterials entering the wastewater stream may eventually end up into an incinerator (Holder et al., 2013).

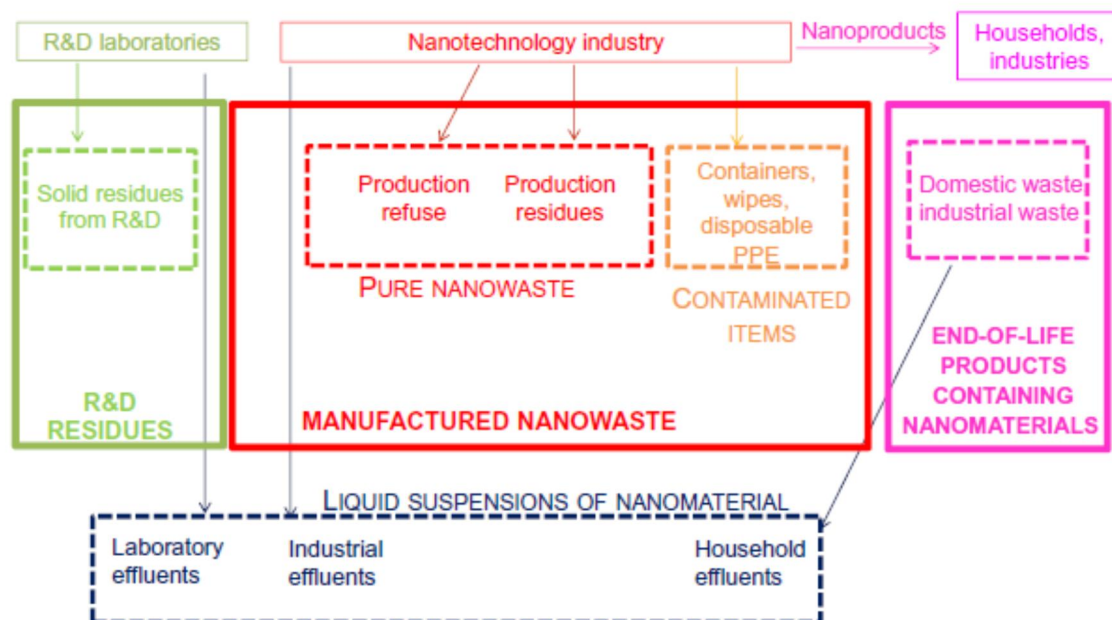
IV.6.4. Nanowaste sources and fluxes

The British Standards Institute (BSI, 2007) defines nanowaste as waste containing nanomaterials and differentiates among several types depending on the nanoparticle concentration in the waste:

- pure nanomaterials (i.e., nanoparticles and rods),
- items contaminated by nanomaterials such as containers, wipes and disposable personal protective equipment,
- liquid suspensions containing nanomaterials,
- solid matrices containing nanomaterials (end-of-life products containing nanomaterials).

Boldrin et al. (2011) proposes to make a distinction between production/refuse waste of manufacturing, and end-of-life products containing nanomaterials. Nanowaste sources and fluxes are summarized in *Figure IV-18*.

Figure IV-18 : Nanowaste sources and fluxes



(source : Marcoux et al., 2009)

IV.6.5. Mass flow of nanomaterials in waste treatment compartments

Different authors (Gottschalk and Nowack, 2011, Mueller and Nowack, 2008) tried to estimate the mass flow of nanomaterials in waste treatment compartments, WWTP, incinerators, and landfills. For example, cosmetics (TiO₂, ZnO, Ag), coatings and cleaning agents (TiO₂, ZnO, Ag), and dietary supplements (TiO₂, ZnO, Ag) are assumed to be released into the wastewater stream, while composites

(CNT and fullerenes), plastics (TiO₂, ZnO, Ag), light bulbs (TiO₂), and glass and ceramics (TiO₂, Ag) are assumed mainly to end in incinerators and landfills.

Table IV-6 shows estimated mass flows of nanomaterials to incinerators from production, manufacturing and consumption for Switzerland and the USA. A distinction is made between waste that goes directly to the incinerator and waste that passes through WWTPs (i.e., first disposed into wastewater, partitioned to the sludge during treatment, and then incinerated as part of the sludge). The amount of TiO₂ is much higher than that of Ag, CNT, and ZnO. For both Ag and TiO₂, over half of the input to incinerators arrives via WWTPs, while for CNT, almost all input to incinerators is direct (Gottschalk et al. 2009; Mueller and Nowack, 2008).

Table IV-6 : Estimated nanomaterial flow (ton/year) for Switzerland and USA to incineration, direct from production, manufacturing and consumption and via waste water treatment plant (WWTP)

Region	Source	Ag	TiO ₂	CNT	ZnO
Switzerland	Direct	0.63	30.2	1.75	/
	Via WWTP	2.65	201.9	0	/
	<i>Total</i>	<i>3.28</i>	<i>232.1</i>	<i>1.75</i>	<i>/</i>
USA	Direct	1.2	212.9	12.5	5.2
	Via WWTP	2.7	229.3	0.14	33.2
	<i>Total</i>	<i>3.9</i>	<i>442.2</i>	<i>12.6</i>	<i>38.4</i>

(Source : Gottschalk et al. 2009; Mueller and Nowack, 2008).

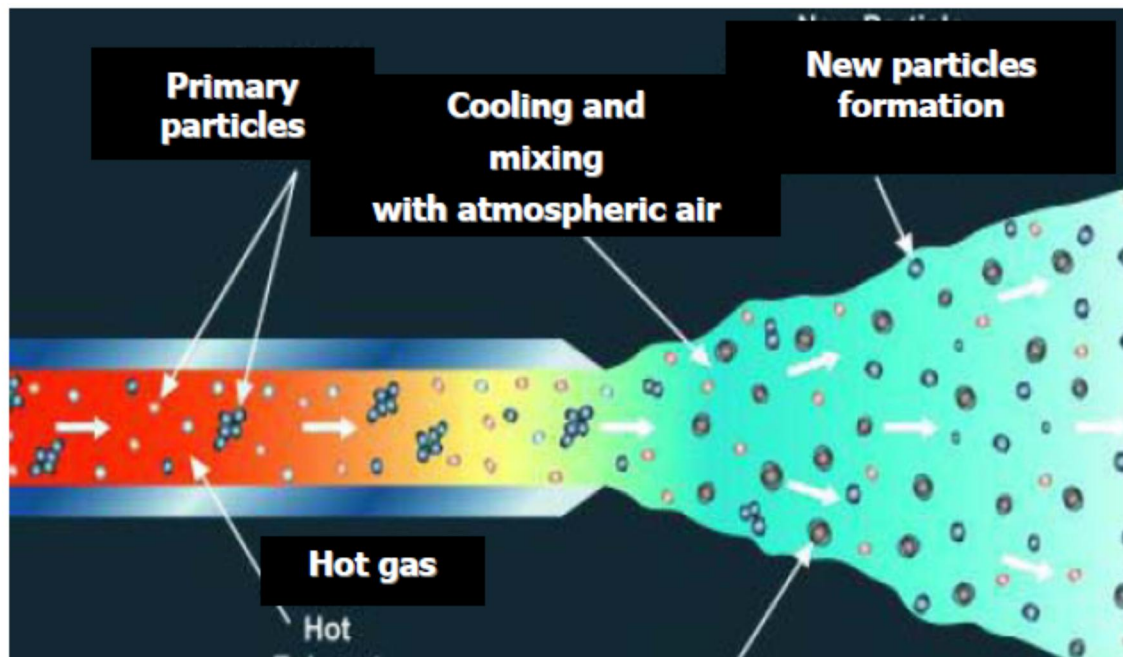
IV.7. Particle formation mechanism

IV.7.1. General

The formation mechanism of particles in the submicron (diameter <1 µm) size range in waste incineration is similar to that observed for other solid fuels such as coal (Biswas and Wu, 2005; Lighty et al., 2000; Helble, 2000). Basically, particles are produced from initial nucleation of vapor precursors present in the combustion zone: organic components due to incomplete combustion (soot particles), and metals and metal compounds such as Hg, Sb, Pb, PbO, CdO, CdCl₂... Nucleation can be “homogeneous”, meaning that particles consist of one component or “heterogeneous”, meaning that particles consist of different components. Particles grow through coagulation and surface deposition on aggregates (seed particles) at the nano-scale while transiting to the post-flame. High availability of chlorine in the fuel feed enhances the volatilization of metals during combustion: consequently, main classes of aerosols formed from vaporized species at high temperatures include inorganic salt containing particles (Pedersen et al., 2009; Gretscher and Schaber, 1999). Particle emissions are subjected to further changes caused by nucleation and heterogeneous condensation of low vapor pressure precursor gases due to supersaturation conditions reached in the cooler zones of the flue gas cleaning system or upon release into the atmosphere; sulfuric acid, condensable organics and metals act as the main vapor species involved. Particles < 100 nm can thus be formed after the flue gas cleaning system especially in case of an efficient particle removal: if the particle removal is very efficient, the remaining particle concentration is very low. Therefore, the overall particle surface, which acts as “acceptor” for the condensation of the remaining low- and semivolatile gas-phase species, is also very low. Under these conditions, nucleation processes of saturated gas-phase species occur resulting in freshly formed ultrafine particles (Maghun et al. 2003; Zeuthen et al., 2007; Wiesner and Plata, 2012). The nucleation and condensation processes that take place in the plume due to atmospheric dilution, may alter both particle number concentration and size distribution, with the effects of dilution basically dependent on primary particulate matter concentrations and semivolatile compounds content in the flue

gas (Lipsky and Robinson, 2006; Chang et al., 2004). The formation mechanism of particles is given in Figure IV-19.

Figure IV-19 : Formation mechanism of particles



(source : Consonni, 2013)

IV.7.2. Incineration of nanomaterials

IV.7.2.1. Experiments

In the NANOFLUEGAS project (Ademe, 2014) three types of hazardous waste, containing nanoparticles and having different physical properties, a carbon residue (finely divided solid), an organo-silicon residue (viscoelastic polymer), and a residue of water-based paints (liquid), were incinerated in a lab-scale tubular horizontal furnace, equipped for sampling and measurement of the gas and particulate phases. The experimental incineration conditions were similar to those of a grate furnace incinerator. Varying amounts of nanoparticles were observed in the primary incineration chamber during normal operation (excluding start-up and shutdown), depending upon the tested waste type:

- the carbon residue was for more than 90% transferred into the gaseous phase from which particles were formed.
- the combustion of the polymer waste, characterized by a fast ignition (probably influenced by the VOC content) and an important release of particles. The nanoparticles released mainly consisted of amorph nano-Si, indicating an transformation of organic Si into nano-Si during incineration
- the ignition of the paint waste was also characterized by a fast ignition; the particles formed during combustion also mainly consisted of amorph nano-Si.

The particle size distributions, during the incineration phase for the three materials, were dominated by particles <100 nm. In a next project, INNANODEP, the impact of nanocomposites characteristics on the structure and composition of particles < 100 nm released during incineration, will be investigated. Also the influence of the dispersion states of nanoparticles contained in polymer matrices on the composition as well as on the granulometry of the released fractions will be studied.

Walser et al. (2012) introduced CeO₂-nanoparticles into a full-scale MSW incinerator (200 kton waste/y) equipped with an ESP, a SNCR and a wet scrubber. The nanoparticles were introduced either directly onto the waste before incineration (case 1) or into the gas stream exiting the furnace (case 2). In case 1, nanoparticles were introduced by spraying a 0.2 m³ volume of CeO₂ suspension in H₂O (5 wt%; 10 kg CeO₂) onto ca. 7 t of waste in the furnace entrance over 1 h. In case 2, 0.1 m³ of diluted nano-CeO₂ suspension in H₂O (1 wt%; 1 kg CeO₂) were injected directly into the space above the furnace over 2.75 h. These settings represent worst-case scenarios, with an exceptionally high input of unattached nanoparticles (case 1) or an extremely high particle transfer to the gas phase, to test the removal efficiency of the flue gas treatment (case 2). The overall flue gas system removed the nano-CeO₂ from the flue gas with >99.9% efficiency in case 1 and with >99.6% in case 2. In both experiments the majority of the recovered CeO₂ was found in the combustion residues. In case 1 most of the nano-CeO₂ was transferred in the slag via the furnace grate; in case 2, the recovered amounts in the slag and in the fly ash were equal.

Mueller et al. (2013) modeled the incineration of four nanomaterials, TiO₂, ZnO, Ag and CNT. The mass-based modeling showed that – despite the differences in behavior for the different nanomaterials (stability of TiO₂ due to its high melting point and low solubility, partial dissolution of ZnO in acid washing solution of the flue gases, partial oxidation of Ag, complete oxidation of CNT) – the flows for TiO₂, ZnO, Ag mainly ended up in the bottom ash (58-61%); 3 to 15 % ended up in the fly ash and 23 to 29 % was landfilled. Between 0.01 and 0.02 % were discharged in the WWTP; < 0.0001 % were emitted into the air. A different nanomaterial distribution was found for CNTs that are expected to burn to a large extent (94%) so that only insignificant amounts remain in the system.

IV.7.2.2. Formation of nanoparticles during incineration

Four opportunities exist for the (re-)formation or destruction of nanoparticles during incineration (*Figure IV-20*):

- *(engineered) nanoparticles are destroyed in the incinerator* (for example CNT to CO₂). Complete combustion may depend on the particle size and aggregation state. Reduced nanoparticles, such as Al will incinerate if the temperature is high enough.
- *(engineered) nanoparticles are not destroyed* (stable at high temperature, not reactive) in the incinerator. They penetrate through the combustion zone largely unchanged and leave with the fly ash or end up in the bottom ash.
 - nanoparticles that are already oxidized, especially those with high melting points, belong to this group. Walser et al. (2012) found that crystalline CeO₂ were unchanged after incineration and that they were loosely bound to the surface of the solid combustion residu. CeO₂ has a melting point of ca. 2400 °C and is thus expected to be stable at the incinerator temperature.
 - nanoparticles may exist in the waste as free particles (i.e. a powder), dispersed in a liquid, or embedded in a solid material. They can be aerosolized and in the post-combustion region, mixed with other particles produced inside the combustion zone. Particle aggregation may occur, shifting the original size distribution toward larger diameters. Other species may condense on nanoparticles, changing their composition, which may increase the health hazard of these particles. Aggregation state and particle size are key factors for the capture efficiency of nanoparticles by pollution control devices. According to Walser et al. (2012) nanoparticles are released in the environment either from the disposal of filtered material and waste residues rather than from the incineration directly.
- *(engineered) nanoparticles are destroyed* (e.g. by oxidation or reaction with HCl) but form new nanoparticles (e.g. oxides, chlorides). For example CaCO₃ can be decomposed into CaO and CO₂ with CaO as new nanoparticle,

- *new nanoparticles, called incidental nanoparticles* (metals oxides, salts, soot particles) are formed from the incineration of any type of waste by incomplete combustion or condensation after the filtration process (Figure IV-21). Incidental nanoparticles may be formed in greater numbers and may present a greater risk than engineered nanoparticles. It is thus important to track the source of nanoparticles from incinerators, whether incidental or engineered (Wiesner and Plata, 2012).

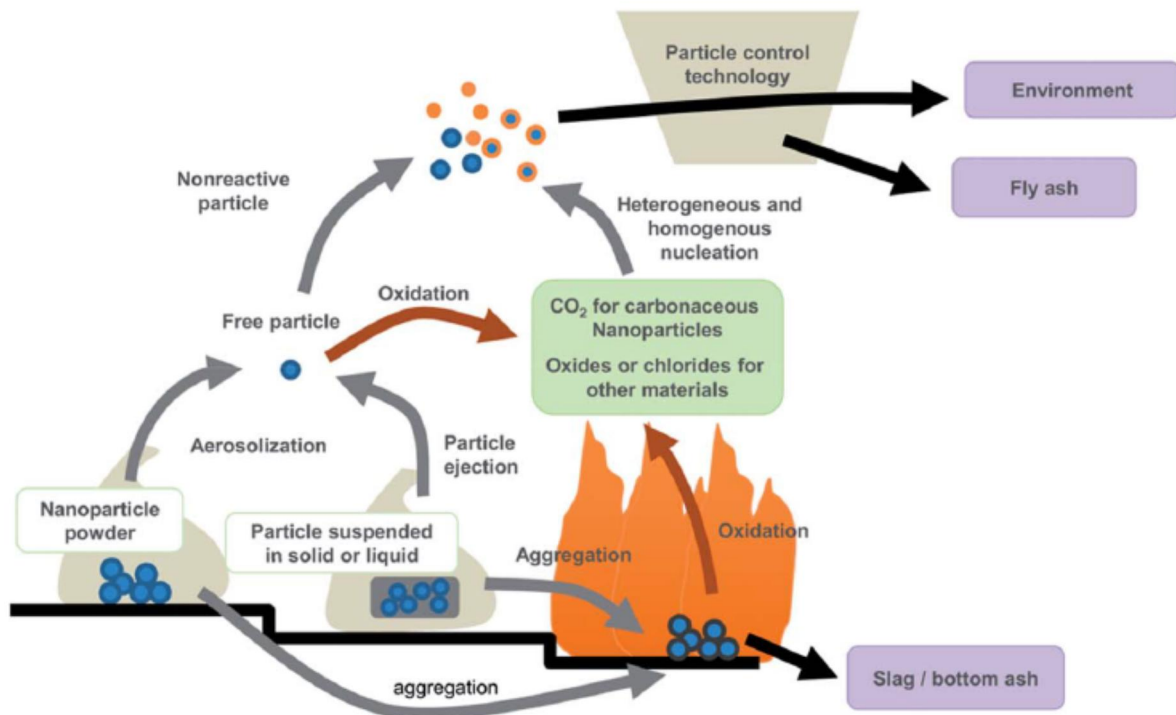
Table IV-7 summarizes the combustion behaviour for several common nanomaterials.

Table IV-7 : Combustion behaviour for several common nanomaterials

Nanomaterial	Production level	Combustible	Fire retardant	Persist through combustion zone	Increased pollutant emission
SiO ₂	High	-	+	+	?
TiO ₂	High	-	+	+	+
CNT	Medium	+	+	-	?
CeO ₂	Low	-	+	+	+
Ag	Low	?	?	?	+
Fullerene	Low	+	?	?	+

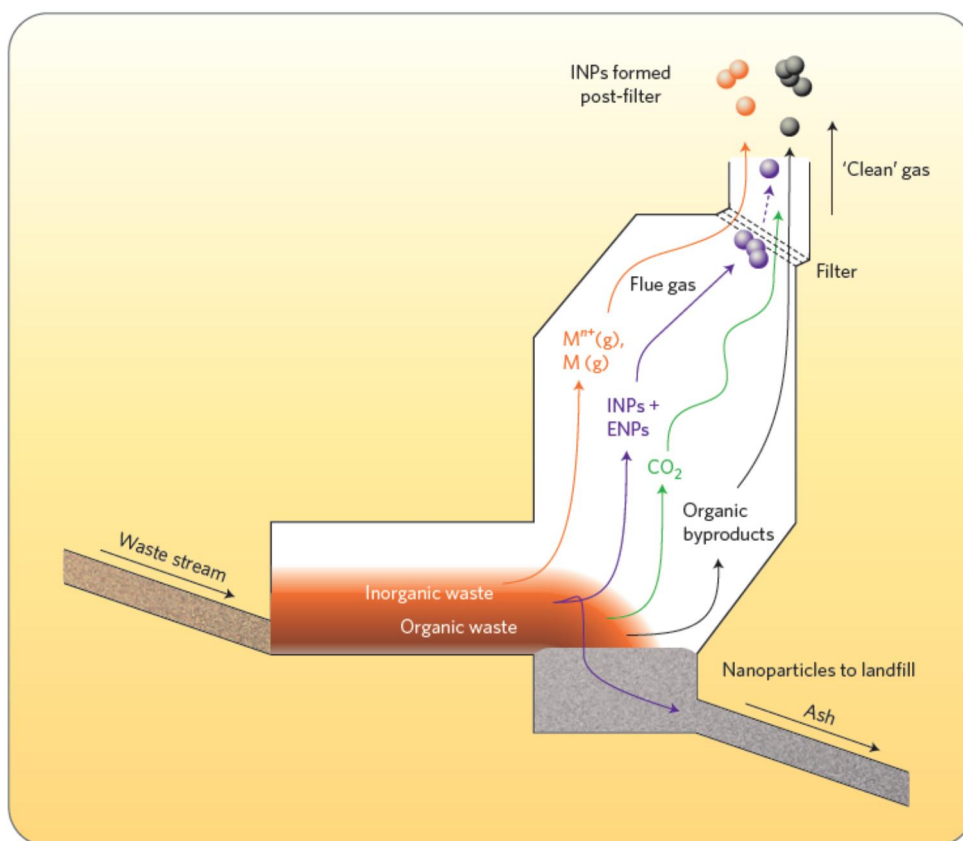
(source: Holder et al., 2013)

Figure IV-20 : Possible pathways for nanoparticles inside the incineration system



(source: Holder et al., 2013)

Figure IV-21 : Whereabouts of engineered (ENP) and incidental (INP) nanoparticles



(source: Wiesner and Plata, 2012)

IV.7.2.3. Nanoparticles as catalyst for the reduction/formation of other pollutants

Nanoparticles can reduce the emission of other pollutants; in other cases they enhance pollutant formation or particle emission.

Chivas-Joly et al. (2014) investigated the influence of multiwall carbon nanotubes incorporated in two polymeric matrices poly(methyl methacrylate) (PMMA) and polyamide-6 (PA-6) on their thermal stability and fire behavior and on the characteristics of the corresponding aerosols released during combustion.

The main conclusions issued from the experiments were:

- the fire behavior of the polymer matrix is influenced by the addition of carbon nanotubes
- the incorporation of carbon nanotubes into PMMA seems to reduce the proportion of larger particles emitted (0.6 to 2.5 μm), compared to the polymer without carbon nanotubes

Font et al. (2010) investigated in a bench-scale experiment, the impact of zero-valent iron nanoparticles on the emission of hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons, and PCDD/F from PVC combustion. They carried out a two-stage reaction scenario in a furnace and found that at low temperature (375 °C), the addition of the iron nanoparticles (ca. 40% by mass) resulted in a substantial increase in hydrocarbon, chlorinated hydrocarbon, and PCDD/F emissions compared to the case when only PVC was present. However, in the second combustion phase at a higher temperature (850 °C), the effect of the nanoparticles was not clear. Emissions of hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons were low, and PCDD/F formation was lower than in the absence of nanoparticles. The yields of the light hydrocarbons were very low at 850 °C, which means that the conditions of temperature and oxygen mixture were good enough to achieve an almost complete combustion. However, at 375 °C conditions were not harsh

enough to completely oxidize the volatile compounds. Furthermore, the presence of iron nanoparticles in the runs at 375 °C seemed to favor cracking reactions that lead to the formation of light hydrocarbons, although, on the other hand, there was a decrease in benzene and PAH yields. The presence of iron (or iron oxide) during the thermal decomposition of PVC can form iron chloride as a result of the interaction between HCl and iron. Iron chloride can subsequently react as a Lewis acid which favors intermolecular cyclization of polyene chains instead of the intramolecular cyclization, thus avoiding the formation of unsubstituted aromatic compounds such as benzene and some PAHs.

The authors thus hypothesized that the iron was oxidized during the first phase to Fe₂O₃, which then acted as a catalyst to increase the oxidation of PCDD/F precursors, thus reducing their formation in the second stage.

Another bench-scale experiment by Vejerano et al.(2013) investigated PAH and PCDD/F emissions from the incineration (850°C) of paper and PVC waste spiked with various nanomaterials, Ag, NiO, TiO₂, CeO₂, Fe₂O₃, CdSe/ZnS quantum dots and C₆₀-fullerene (concentrations of 0.1 to 10%). The presence of the nanoparticles enhanced PAH emissions, particularly of those with medium vapor pressure. PAH emission factors on average for samples containing nanomaterials of Ag, NiO, and CeO₂ were 4–7 times higher than for the non-spiked samples; for TiO₂ the ratio was only 1.6. Moreover, the increase was larger when the material was added in the nanoparticle phase compared to the same mass added in bulk form. Emissions of chlorinated dioxins from pure PVC waste were not detected; however, chlorinated furans were formed at elevated concentrations with wastes containing Ag and TiO₂ nanomaterials. Samples containing Ag and TiO₂ had the highest total PCDF emission factors, ca.3 times higher than those for CeO₂, iron oxide, and CdSe/ZnS quantum dots. The combination of high specific surface area and catalytic, including electrocatalytic, properties of nanomaterials affect the formation of toxic pollutants during incineration.

Kim et al. (2008) investigated the influence of the addition of TiO₂ nanoparticles on the dioxin formation during PVC decomposition at 350 °C. Increased TiO₂ concentration and dispersion within the polymer resulted in greater reductions in dioxin emissions compared to the combustion of pure PVC.

IV 6.2.4. Mass balance

Incidental particles (metals oxides, salts, soot particles) are formed from the incineration of any type of waste by incomplete combustion or condensation of condensable compounds; these particles are not present in the waste. Elaborating a mass balance make thus no sense.

Of the nanoparticles, present in the waste, mainly with inorganic composition, 58-61% ends up in the bottom ashes, 3 to 15 % in the fly ash and 23 to 29 % is landfilled. The fraction discharged into waste water is between 0.01 and 0.02 %; emissions to air are smaller than 0.0001 %.

IV.8. Parameters affecting the characteristics of flue gas particles

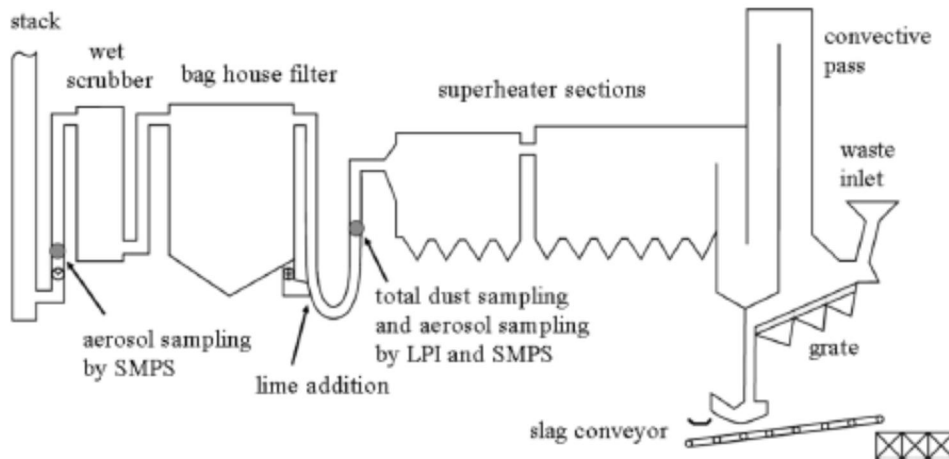
Different parameters have an influence on the characteristics of the particles leaving the stack of a waste incinerator: type of waste, type of incinerator, operational conditions and flue gas cleaning system.

IV.8.1. Type of waste incinerated

Zeuthen et al. (2007), studied the particulate emission from a 22 MW MSW incinerator (equipped with an wet scrubber and fabric filter; *figure IV-21*) where different waste fractions (PVC, impregnated wood, shoes, NaCl, batteries, and ASR) were added in concentrations ranging from 0.5 to 14%, to a base-load waste (80% household waste; reference run). The respective mixing ratios were defined in order to obtain a substantial increase in heavy metals and/or NaCl in the combustions residues, while ensuring at the same time an acceptable heating value of the mixed fuel. Aerosol measurements (mass-based

particle size and number-based size distributions) were performed before and after the flue gas cleaning. An overview of the plant and the location of the measuring points are shown in Figure IV-22. **The particle mass-load was very stable when no changes in fuel composition were introduced ($PM_{2.5}$: 252 ± 21 mg/m^3) and increased significantly during combustion of waste when automotive shredder residue, impregnated wood, and NaCl were included ($PM_{2.5}$: 313, 320, and 431 mg/m^3 resp.).**

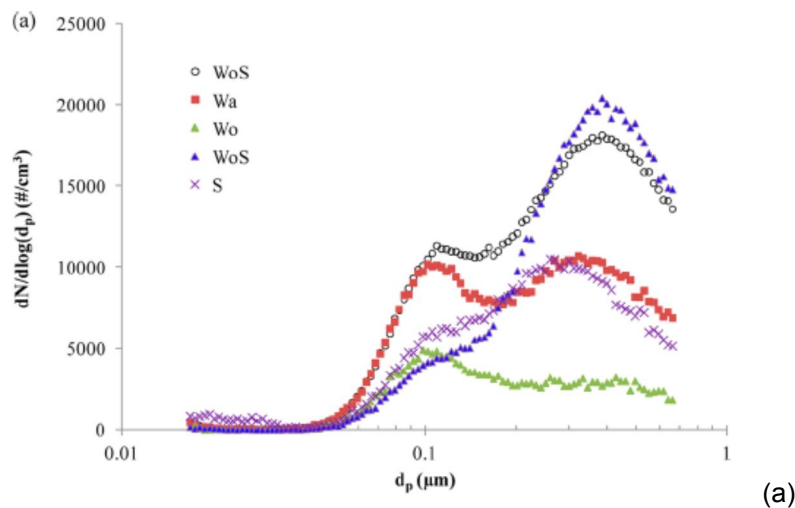
Figure IV-22 : 22 MW MSW incinerator FASAN. The two positions for aerosol sampling are marked on the figure

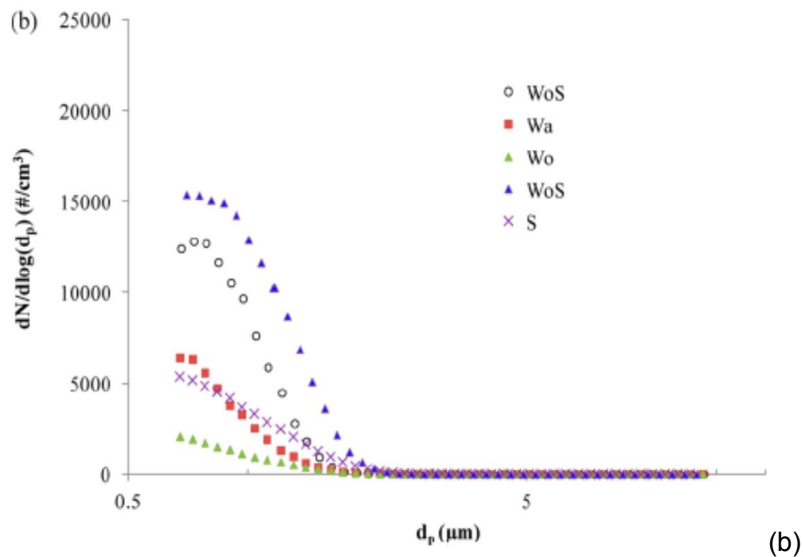


(source: Zeuthen et al., 2007)

Buha et al. (2012) collected fly ash from Swiss waste incineration plants with different input: waste (Wa), waste + sludge (WaS), wood (Wo), wood + sludge (WoS) and sludge (S). The fly ash samples were fractionated in a coarse fraction ($> 2 \mu m$) and a fine fraction ($< 2 \mu m$). The number size distribution from the fine fraction was determined by an aerodynamic particle sizer (APS, model 3321, TSI, USA) and a scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI, USA) (see chapter V). The results are presented in Figure IV-23 (a) and (b). The APS results show a main peak at 400 nm and minor peak around 100 nm. The APS measurements identified the largest particle fraction below 1 μm . The largest number of particles are measured for the samples containing a mixture of sludge with waste (\circ) or with wood (\blacktriangle). The lowest number of particles are measured for the incineration of wood (\blacktriangle).

Figure IV-23 (a) Number size distribution from SMPS; (b) number size distribution from APS





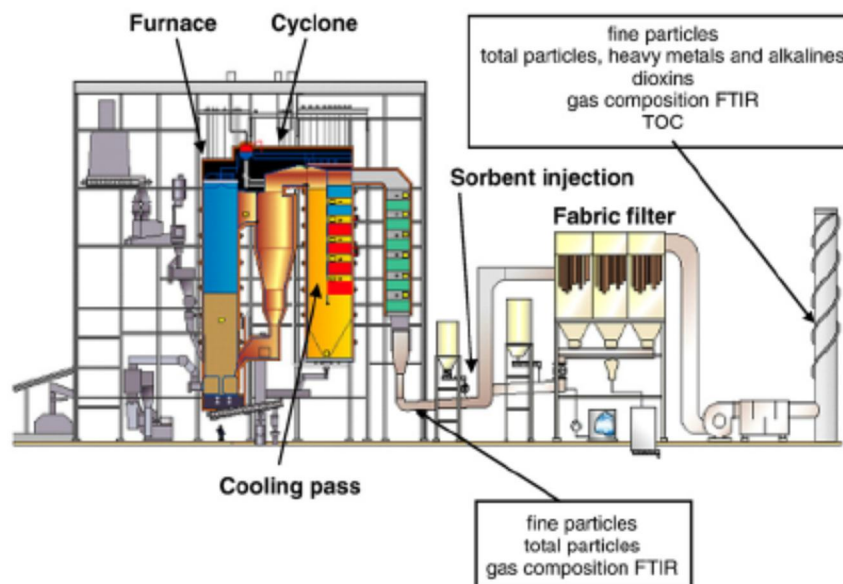
IV.8.2. Type of incinerator

Lind et al. (2007), determined fly ash particle characteristics – particle size, concentration and composition – as well as particle and trace element emissions- during waste incineration in two full-scale plants using different combustion technologies and different waste streams [grate-fired, 70% source separated household waste + 30% presorted industrial waste; circulating fluidized bed (CFB), 30-50% household waste + 50-70% industrial waste], but similar gas cleaning technology [cyclone, selective non-catalytic reduction (SNCR) for NO_x control, integrated flue gas desulfurization and fabric filter]. The experimental set-up for particle sampling was made as similar as possible at both plants, and in all measurement sites. Total mass concentration and concentrations of particles < 100 nm (PM_{1.0}) and of particles < 2.5 µm (PM_{2.5}) were measured at the fabric inlet upstream of the sorbent injection and at the stack. A schematic diagram of the circulating fluidized bed combustor (CFBC) plant showing the furnace and the cyclone, empty cooling pass, the gas channel superheaters, and the fabric filter, is given in *Figure IV-24*. **Fine particle concentration was much higher at the grate-fired plant than at the fluidized bed plant.** Total particle mass concentration at the inlet of the fabric filter upstream of the sorbent injection for the grate furnace plant was 1.2 g/Nm³ with 80 % particles of particles < 100 nm; for the fluidized bed plant the total particle mass concentration at the fabric filter inlet upstream of the sorbent injection was 4.6 g/Nm³ with only 6.4 % of particles < 100 nm (*Figure IV-25*). The average concentrations of particles < 100 nm (PM_{1.0}) at the inlet of the fabric filter inlet was thus 1.1 and 0.30 g/m³, for the grate fired and fluidized bed plant respectively. The average size of particles < 100 nm (PM_{1.0}) was larger at the grate-fired plant than at the CFBC plant, with an average D_p of 0.6 and 0.4 µm at grate-fired and CFBC plant, respectively.

The different PM_{1.0} (< 100 nm) concentration at the fabric filter inlet for both plants was most likely due to the different combustion conditions. Due to higher peak temperatures in the grate firing, a larger fraction of the ash-forming compounds was released to the gas phase during combustion, and then nucleated and condensed, forming fine particles. In the fluidized bed, the temperature in the furnace is lower and more uniform, and therefore, smaller amounts of ash-forming compounds are released during combustion. In addition, in the fluidized bed, a fraction of the released ash-forming compounds reacts with coarse fly ash particles and with bed particles, transporting the released species to the bottom ash fraction. Coarse particles were similar in composition to fine particles at the grate-fired plant; the major components were Na, K, Cl and SO₄. This indicates that the particles were formed by the same mechanisms, i.e. first, by gas-to-particle conversion of alkali chlorides and sulfates, followed by the formation of coarse particle by coagulation and agglomeration of the fine particles. At the fluidized bed plant, however, the composition of the coarse particles was distinctly different from PM_{1.0} (< 100 nm) composition. Only 13% of the coarse particles consisted of Na, K, Cl, and SO₄. Another 13% of these

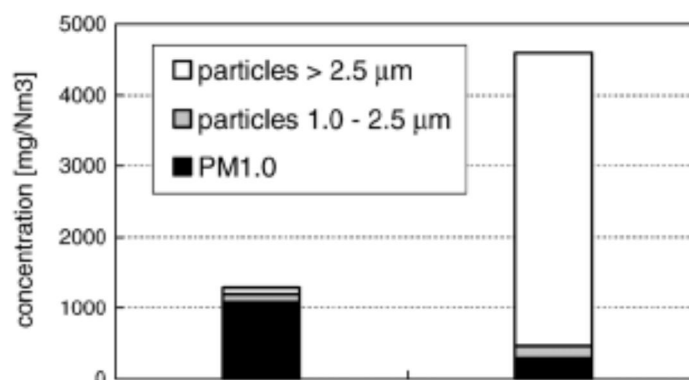
particles consisted of Al- and Fe-compounds, indicating the presence of aluminosilicates and iron oxides and other refractory compounds. Coarse fly ash particles in the fluidized plant are thus formed from non-volatile ash compounds as well as from attrition of the bed material. Due to the formation of the coarse fly ash particle mode from the non-volatile ash compounds, the total fly ash particle mass concentration was 3-4 times higher at the fluidized bed plant compared to the grate-fired plant.

Figure IV-24 : Schematic diagram of the circulating fluidized bed plant



(source: Lind et al., 2007)

Figure IV-25 : Mass concentration of particles upstream of the particle cleaning at grate fired plant (left) and the fluidized bed plant (right)

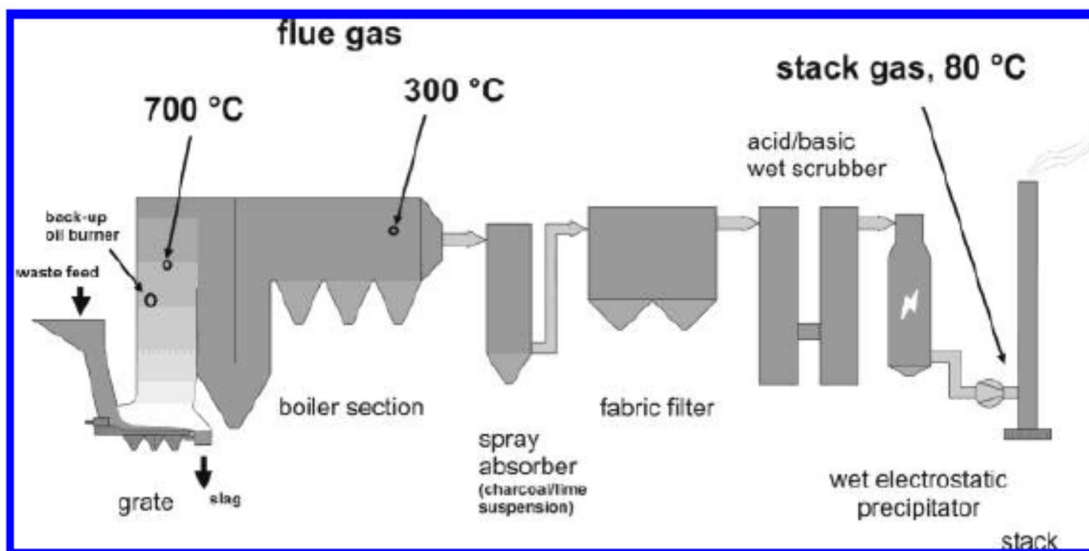


IV.8.3. Temperature decrease upon travel of the flue gas through the flue-gas duct

Maguhn et al., (2003), measured the size distribution of particles in the waste gas of a MSW plant (23 MW) at two sampling points in the flue-gas duct (700 and 300 °C) as well as in the stack gas (80 °C). A scheme of the 23 MW MSW incineration plant is given in Figure IV-26, with measuring points indicated. The measurements were performed during both stable combustion conditions and transient operating conditions. The particle measurements were performed for the particle size ranges 17-600 nm and 500 nm-30 µm. Maghun et al. (2003) observed particle growth with decreasing temperature or upon traveling through the flue-gas duct. At 700 °C (see Figure IV-26a) a bimodal size distribution was observed with

the main maximum being at about 80 nm and a minor one at 40 nm. At the 300 °C sampling point (see *Figure IV-27 (b)*), the typical size distribution showed the main maximum being shifted to a larger particle size of about 140 nm. The observed growth of particles upon the travel through the boiler section is in line with the assumption that gas-phase species are captured by particles due to condensation and chemical bonding.

Figure IV-26 : Scheme of the 23 MW MSW incineration plant. The measuring points are indicated



(source: Maguhn et al., 2003)

IV.8.4. Process-control measures

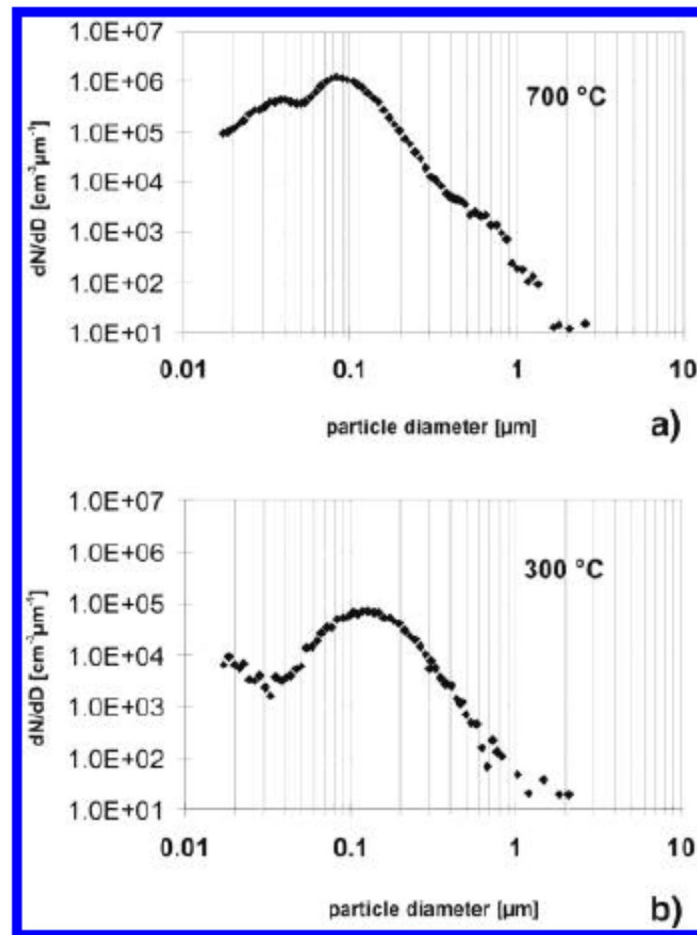
Zeuthen et al. (2007) investigated the influence of operational conditions on the characteristics of flue gas particles, by *varying the amount of primary and secondary air*, by *decreasing the primary air (oxygen level in the stack unchanged)*, and by *extending the combustion zone*. Not much differences were observed between the different runs apart from **an increase of the geometric mean particle diameter** from ca. 160 nm to 191 nm **with minimal primary air and an increase of the particle concentration** from ca. $50 \cdot 10^6/\text{cm}^3$ to ca. $90 \cdot 10^6/\text{cm}^3$ **for an extended combustion zone**.

According to Maguhn et al. (2003) process control measures, such as *firing the backup burners* or *cleaning the grate with pressurized air*, can cause dynamic changes of the particle-size distribution.

The back-up oil burners, usually fired during the start up and close down of the waste incineration process and in the case of process instabilities, are responsible for the emission of soot particles and organic gas-phase constituents (small particles). In the considered MSW incinerator, the burners are located 8 m above the grating level and about 3 m below the 700 °C sampling point (see *Figure IV-26*).

When the oil burners were fired, an additional very pronounced maximum in the particle-size distribution showed up. This new maximum (*Figure IV-28*) lies in the nucleation mode at about 30 nm and leads to a clear and stable bimodal size distribution, compared to the unstable and weak second maximum of ultrafine particles at about 40 nm observed at 700 °C during normal operation of the incinerator. This new stable maximum can be attributed to soot particles < 100 nm newly formed in the flame of the oil burner.

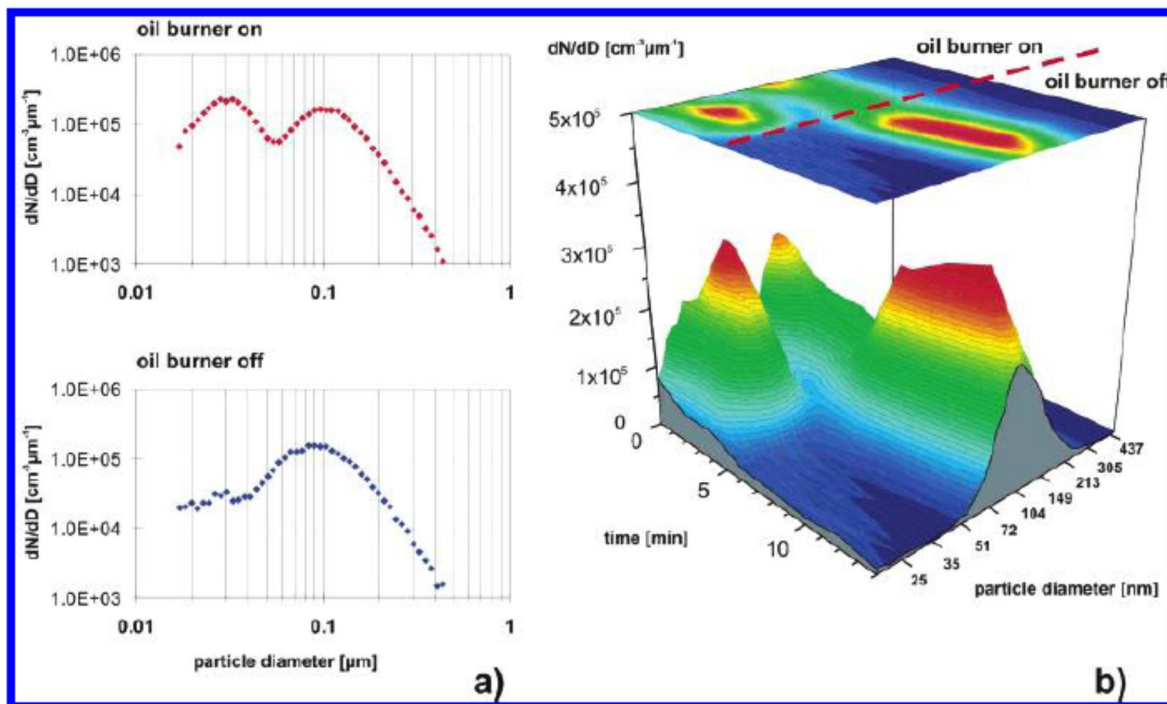
Figure IV-27 : Change of particle-size distribution upon the travel of the flue gas through the boiler section of the incinerator plant. Particle-size distribution measured in the flue gas (a) at 700 °C (above) and (b) at 300 °C (below).



(source: Maghun et al., 2003)

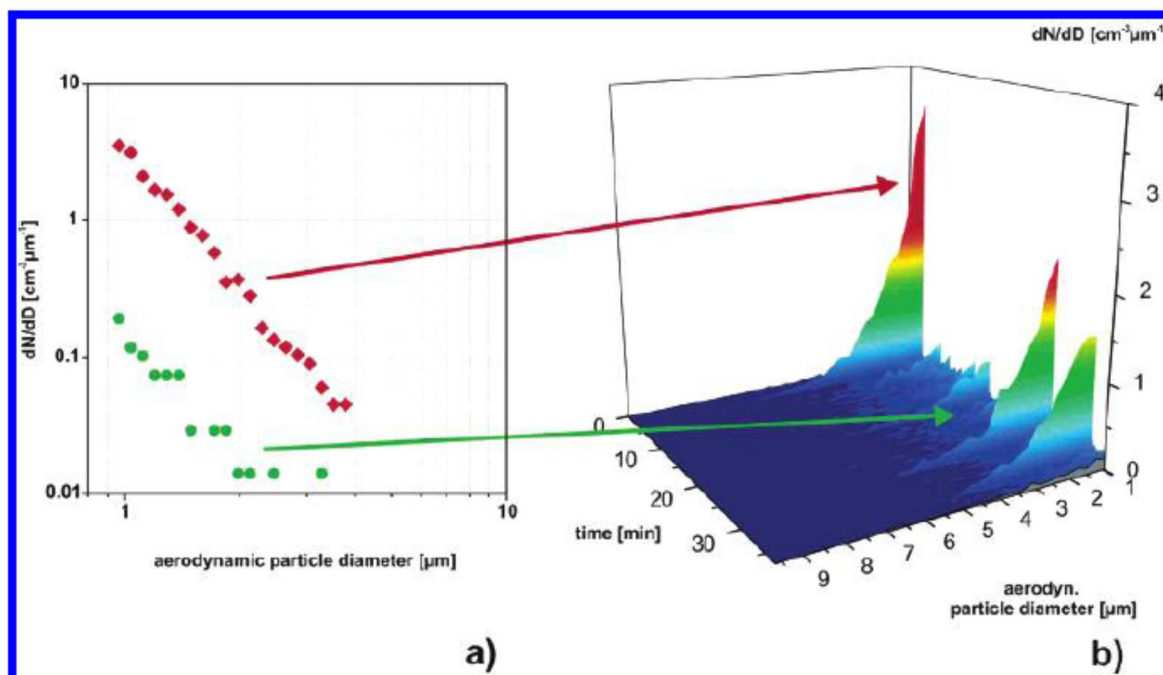
Cleaning of the grate predominantly increases the amount of resuspended mineral particles (large particles). In *Figure IV-29*, the effect of the pneumatic cleaning of the grate on the size distribution is depicted. Ash particles that fell through the rods of the grating (grate riddlings) are reintroduced into the combustion chamber by pressurized air. The ashes consist of a large quantity of fine dust particles which may be predominantly composed of inorganic material. They are periodically reintroduced into the combustion chamber by opening the cleaning flaps and blowing pressurized air through them from the ash-bin side of the grating. This cleaning procedure is performed every 30 min for a time span of approximately 20 s. The increased air flow induced by the cleaning procedure also discharges additional particles from the fuel bed. During this cleaning procedure, a very different particle-size distribution was observed. The reintroduced particles are much larger than newly formed soot particles as demonstrated in *Figure IV-29*.

Figure IV-28 : Influence of the back-up oil burners at the flue-gas measuring point at 700 °C: (a) particle-size distribution with burners switched on (above) and off (below) and (b) 3D plot of the temporal course of the particle-size distribution



(source: Maghun et al., 2003)

Figure IV-29 : Effect of cleaning operation to remove the ashes from the grate on particle-size distribution (APS) at the flue-gas measuring point at 300 °C: (a) APS spectra at normal operation (green) and during cleaning operation (red) and (b) 3D plot of the temporal course



(source: Maghun et al., 2003)

IV.8.5. Flue gas cleaning system and flue gas sampling conditions

Flue gas cleaning system and flue gas sampling conditions also affect the characteristics of flue gas particles. These topics are discussed in chapter V.

IV.9. Chemical composition of particulate matter

IV.9.1. Elemental concentrations

Zeuthen et al. (2007) incinerated different kinds of waste. In all runs consisting of different waste fractions, the major elements in the particles sampled at the inlet of the flue gas cleaning system, were Na, S, Cl, K, Zn, and Pb. The ratio Na/K increased significantly when NaCl salt (+67%) or shredder waste (+112%) was added to the base-load waste. The concentrations of Zn and Pb increased significantly in the flue gas particles when ASR was added to the base-load, with a factor 7 for Zn and 40 % for Pb. Fe and Cu were found as major elements in the smallest particles during shredder waste and batteries combustion. Cr was found in the smallest particles during combustion of batteries, shoes, and shredder waste while Mn was mainly found during combustion of ASR, batteries, and PVC. As was found in the smallest particles during combustion of shredder waste. During combustion of batteries and ASR resp 2.8 % and 4.6 % of Hg was found on the smallest particles; for the reference run it was only 0.5 %.

Lind et al., (2007) analyzed the composition of fly ash particles at the inlet of the flue gas cleaning system and at the stack of 2 plants incinerating MSW and pre-sorted industrial waste (*Table IV-8*). One plant was equipped with a grate furnace incinerator and the other with a fluidized bed; both plants had the same flue gas cleaning system (SNCR and integrated flue gas desulfurization). Also here, the high trace element concentration in the waste fuels were reflected in the element concentration in fly ash particles sampled at the inlet of the flue gas cleaning system, upstream of the sorbent injection. The highest concentration of heavy metals was found for PM_{1.0} particles at the fluidized bed plant, with Cu concentrations of 5.4 % and Pb concentrations of 7.4 %. Heavy metal concentrations in the fly ash collected at the fabric filter inlet and in the particulate matter collected at the stack are given in *Table IV-8* for both plants. Lind et al. (2007) divided metals in fly ash into three groups according to their enrichment in particles < 100 nm (PM_{1.0}).

- Group 1: Cd, Cu and Pb enriched in particles < 100 nm at both plants
- Group 2: As and Sb abundant in particles < 100 nm at the grate-fired plant but not in the fluidized bed plant. Due to their high volatility at combustion temperatures, they have also been found to be enriched in submicron particles during coal combustion, but the extent of enrichment depends on the postcombustion transformations (Senior et al., 2000). In a grate-fired furnace, due to the high incineration temperature, As and Sb are transported into the gas phase. As the coarse fly ash particle fraction for grate-fired furnaces is small, As and Sb condense mainly onto the submicron size particles and occur in the flue gas stream. In a fluidized bed, the lower incineration temperature limit the release of As and Sb into the gas phase. Moreover as the coarse fly ash particle fraction is high, ample surface for chemical reactions with gasphase As and Sb species is available, carrying As and Sb into the coarse ash fraction.
- Group 3: Co, Cr, Mn and V were depleted in PM_{1.0} in both plants, in consistency with their non-volatile behavior.

Querol et al. (1995) distinguished elements with volatile behavior that (partially) condense in flue gases and thus enrich in fly ash (e.g., As, B, Bi, Pb, S, Cd), elements that are concentrated in the slag (e.g., C, Fe and elements with iron oxide affinity such as Cu, or Mn) and elements that show no fractionation between fly ash and slag (e.g., Al, Ca, Na, Mg, Li, Cr, Co, Ni, Zn).

Table IV-8 : Heavy metal concentration in fly ash particles and at stack of a grate furnace and a fluidized bed incinerator (MSW + IW) (particles < 100 nm; PM_{1.0})

Element	Fly ash particles						Particulate matter at stack			
	Grate furnace			Fluidized bed			Grate furnace		Fluidized bed	
	Total (g/m ³)	PM _{1.0} (g/m ³)	PM _{1.0} (%)	Total (g/m ³)	PM _{1.0} (g/m ³)	PM _{1.0} (%)	Total (µg/m ³)	PM _{1.0} (µg/m ³)	Total (µg/m ³)	PM _{1.0} (µg/m ³)
As	350	230	64	240	3.0	1.3	0.002	nd*	0.01	0.003
Cd	730	620	86	330	200	60	0.003	0.0006	0.01	0.005
Co	21	6.3	30	280	4.0	1.4	0.04	0.003	0.02	0.007
Cr	1200	520	42	2300	310	13	5.3	1.7	2.5	1.2
Cu	5300	4600	88	75000	16000	21	0.2	0.03	0.9	0.4
Mn	780	330	42	12000	55	0.5	0.7	0.03	0.3	0.05
Ni	600	110	18	420			<0.1	<0.1	1.0	0
Pb	30000	26000	88	34000	22000	63	0.06	0.02	0.8	0.4
Sb	5700	3700	66	2700	13	0.5	0.007	0.002	0.05	0.007
Tl	6.0	5.1	84	2	2.0		<0.002	<0.002	<1	nd
V	31	6.6	21	230		0.9	0.03	0.004	0.02	0.01
Hg							n.d.		1.5	

(source: Lind et al., 2007)

*nd: < detection limit

Table IV-9 gives concentrations for heavy metals emitted at the stack for 2 grate furnaces, 2 fluidized bed MSW incinerators (Lind et al., 2007; Indaver, 2011) and 3 rotary kiln incinerators for hazardous waste (Indaver, 2011); also the limit values for the European Waste Incineration Directive (WID) are included. **All reported concentrations are far below the European Waste Incineration Directive limit values (WID). The lowest concentrations are obtained for hazardous waste incineration, due to the use of high performance flue gas cleaning systems.**

Table IV-9 : Pollutant emissions for heavy metals flue gases of MSW (grate furnace and fluidized bed incinerator) and hazardous waste incinerators (rotary kiln) compared with the limit values for the European Waste Incineration Directive (WID)

Pollutant	WID µg/m ³	Lind et al., 2007 (µg/Nm ³)		Indaver, 2011 (µg/Nm ³)		
		Grate furnace	Fluidized bed	Grate furnace	Fluidized bed	Rotary kiln
Cd+Tl	50	0.002	<1	0.1	<16	0.1-0.6
As+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+ Sb+V	500	12	4.6	90	50	10-40
Hg	50	0.05	6.4	<0.5	13	0.2-0.5

(Source : Lind et al., 2007; Indaver, 2011)

IV.9.2. Comparison between chemical composition of particles emitted at stack and in ambient air

Cernuschi et al. (2012) determined the chemical composition of the UFP and NP fraction of particulate matter emitted at stack of plants incinerating MSW and industrial waste (clinical waste, ASR) and compared it with concentrations in ambient air at an urban background site of the area where the plant is located (*Table IV-10*). Within the NP size fraction (< 50 nm) emitted at stack, the anionic components account for about 43% of the corresponding mass: chlorides result in the highest contribution (21%) followed by nitrates (13%) and ammonium (9%), while sulfates are not detected (detection limit = 1 µg). Metals account for nearly 17%, with Cr, Fe, Ni, Zn and Pb as the main contributors and with Ti, V, Mn, and Co overall below 0.2%. Total carbon accounts for nearly 25%. In the UFP fraction (< 100 nm), the ionic components account for about 46% of the corresponding mass, with very similar contributions among single species as for the NP fraction: chlorides are again the most abundant species (28%) followed by nitrates (10%) and ammonium (8%), whereas no sulfates are detected. Trace metals account for almost 22%, mainly Cr, Fe, Ni, Zn, and Pb, and an overall contribution of less than 1% is observed for Al, Ti, V, Mn, Co, Cu and Cd. Total carbon accounts for about 18% and the unidentified mass is found to be nearly 13%. Similar results for chloride and some trace metals (Fe, Zn and Pb) in UFP are reported in the study by Zeuthen et al. (2007) on size fractions between 30 nm and 100 nm, sampled from raw untreated flue gas downstream the energy recovery boiler.

The major significant difference between the composition of UFP particles emitted at stack of a WtE plant and in ambient air (Cernuschi et al., 2012) (see *Table IV-9*) are the high concentrations of metals (particularly Fe, Zn, Ni and Cr) and chloride ion in WtE particles, mostly negligible or not detected at all in ambient air samples. Although UFP and NP emitted at the stack are subject to significant modifications during plume dispersion processes (Biswas and Wu, 2005), the findings point to the potential significance of chlorine and metals as markers of the source impact on *atmospheric particles < 100 nm UFP and particles < 50 nm (NP)*.

Table IV-10 : Chemical composition of particles < 100 nm (UFP) and particles < 50 nm (NP) sampled at the stack of a WtE plant and UFP particles sampled in ambient air.

Component	WtE plant (at stack)		Ambient air
	NP (%)	UFP (%)	UFP (%)
Cl ⁻	20.6	27.4	0.7
NO ₃ ⁻	13.0	10.5	11.7
NH ₄ ⁺	8.8	8.4	3.0
SO ₄ ²⁻	< DL	< DL	4.6
Total carbon	24.9	17.6	37.4
Fe	6.2	11.1	n.d.
Ni	1.3	2.0	n.d.
Zn	7.8	5.9	0.2
Pb	0.4	0.1	0.1
Cr	2.1	3.3	n.d.
Cu			0.2
Other elements*	0.2	0.7	
Unidentified	14.6	13	42.1

*Other elements in UFP: Al, Ti, V, Mn, Co, Cu, Cd; in NP: Ti, V, Mn, Co

(source: Cernuschi et al., 2012)

Mineralogical investigations performed by SEM and TEM-imaging of particles reveals a broad variety of shapes and structures (Zeuthen et al., 2007; Buonanno et al., 2011). Particle shape is different when sampled at the stack or before the filtration process, in particular, particles sampled before the fabric filter are predominantly rounded and spherulitic (size between 50 and 4000 nm), whereas, particles collected at the stack are typically platelets and transparent thin plates with rectangular or rhombic section and their rims are regular or indented (Buonanno et al., 2011).

In terms of mineralogical and morphological analysis, the most abundant compounds found in samples collected before the fabric filter are Na–K–Pb oxides followed by phyllosilicates, otherwise, different oxides of comparable abundance were detected in the samples collected at the stack.

IV.10. Conclusions

Particles in flue gases of incineration processes are produced from initial nucleation of vapor precursors present in the combustion zone followed by growth through coagulation and surface deposition on aggregates at the nano-scale while transiting to the post-flame zone. High availability of chlorine in the fuel feed enhances the volatilization of metals during combustion. In the cooler zones of the combustor, the metal seed nuclei can catalyze the particle growth by condensation of gas-phase organic species causing the emission of nano-sized metal-organic complexes (Cormier et al., 2006; Cernuschi et al., 2012). Particle emissions are subjected to further changes caused by nucleation and heterogeneous condensation, in the cooler zones of the flue gas cleaning system or upon release into the atmosphere. The nucleation and condensation processes that take place in the plume due to atmospheric dilution may alter both particle number concentration and size distribution (Lipsky and Robinson, 2006; Chang et al., 2004). According to some authors (Maghun et al. 2003; Zeuthen et al., 2007; Wiesner and Plata, 2012) particles < 100 nm can be formed after the flue gas cleaning system especially in case of an efficient particle removal: if the particle removal is very efficient, the remaining particle concentration is very low. Therefore, the overall particle surface, which acts as “acceptor” for the condensation of the remaining low- and semivolatile gas-phase species, is also very low. Under these conditions, nucleation processes of saturated gas-phase species occur resulting in freshly formed particles < 100 nm.

As a consequence in the last few years, of a growing interest for engineered nano-objects (ENO) applications, attention was paid to the fate of nanoparticles into waste streams and their residues after treatment. Four opportunities exist for the (re-)formation or destruction of nanoparticles during incineration:

- Engineered nanoparticles are destroyed in the incinerator
- Engineered nanoparticles are not destroyed (stable at high temperature, not reactive) in the incinerator. They penetrate through the combustion zone largely unchanged and leave with the fly ash or end up in the bottom ash
- Engineered nanoparticles are destroyed but form new nanoparticles.
- New nanoparticles, called incidental nanoparticles are formed from the combustion of any type of waste by incomplete combustion or condensation after the filtration process

Nanoparticles may enhance pollutant formation (hydrocarbons PAHs and PCDD/F compounds) especially at low incineration temperature.

Particulate concentration and size depends on different parameters such as type of waste incinerated, type of incinerator, operational conditions and flue gas cleaning system.

- type of waste: particle mass-load increases during incineration when automotive shredder residue, impregnated wood, and NaCl are included in the waste. Elements with a boiling point below 1200°C (As, Cd, Cu, Pb, Zn) are enriched in the fly ash particles.
- type of incinerator: fine particle concentration is higher in a grate-fired plant than in a fluidized bed plant due to the different combustion conditions. Due to higher peak temperatures in the

grate firing, a larger fraction of the ash-forming compounds is released to the gas phase during combustion, and then nucleated and condensed, forming fine particles. In the fluidized bed, the temperature in the furnace is lower and more uniform, and therefore, smaller amounts of ash-forming compounds are released during combustion. In addition, in the fluidized bed, a fraction of the released ash-forming compounds reacts with coarse fly ash particles and with bed particles, transporting the released species to the bottom ash fraction

- the temperature decreases upon travel of the flue gas through the flue-gas duct
- operational conditions: the back-up oil burners, usually fired during the start up and close down of the waste incineration process and in the case of process instabilities, are responsible for the emission of soot particles and organic gas-phase constituents. Cleaning of the grate predominantly increases the amount of resuspended mineral particles.
- flue gas cleaning system: in most literature studies, removal efficiencies of state-of-the-art flue gas cleaning systems for fine, particles < 100 nm and even particles < 50 nm larger 99.5 % are reported. Fabric filters have a higher removal efficiency than ESPs. Dilution of the flue gas and flue gas cleaning systems using *wet scrubbing* result in new particle formation, as a consequence of an increase in flue gas humidity. Data of the SO₂ concentration in the flue gases suggest that condensation of sulfuric acid or other sulfur species, such as ammonium sulfate, may contribute to the formation of ultrafine particles. The newly formed ultrafine particles, will serve as “acceptors” for a variety of different low- and semi-volatile gaseous species on the last meters prior to the release of the flue gas.

V. Étude des techniques analytiques et d'abattage

Objectifs :

- Identifier les méthodes et techniques analytiques appropriées, actuelles et futures, pour le suivi du fluor, du brome, de l'iode, du chlore et des particules fines et ultrafines ;
- Identifier les limites des méthodes et techniques analytiques ;
- Identifier les méthodes et techniques d'abattage appropriées, actuelles et futures des flux étudiés ;
- Évaluer les méthodes et techniques d'abattage utilisées actuellement dans les UIDD et UIDND.

V.1. Échantillonnages et méthodes d'analyses de la matière particulaire en laboratoire ou en conditions expérimentales

Le texte intégral, en anglais, du chapitre «Échantillonnages et méthodes d'analyses de la matière particulaire en laboratoire ou en conditions expérimentales » est en Annexe 1 de ce rapport

La liste des techniques analytiques investiguées est présentée en *Annexe 3*.

V.1.1. Introduction

Lorsque des particules de fumées provenant d'une source de combustion entrent dans l'atmosphère, des transformations atmosphériques surviennent (ex : condensation). Une distinction doit être faite entre les particules filtrables primaires, et les particules secondaires, formées via la nucléation homogène ou hétérogène de gaz ou par leur condensation sur les particules préexistantes. Les méthodes d'échantillonnages à haute température *Hot temperature, particulate sampling methods*, US-EPA Method 201/202A et 205), 5 à 10 °C au-dessus de la température des fumées, ont tendance à sous-estimer la fraction de particules fines et ultrafines, car les espèces condensables ne sont pas prises en compte. Dans l'échantillonnage par dilution (*source dilution sampling*), les émissions atmosphériques sont simulées en diluant, refroidissant l'échantillon et en le laissant vieillir. L'objectif est de favoriser les transformations atmosphériques et d'imiter des conditions réelles similaires à celles présentes dans le panache de fumées, proche et sous le vent de la sortie de la cheminée. Le gaz de fumée est extrait de manière isocinétique et mélangé à un gaz de dilution propre. Le cyclone dans la cheminée installé sur la sonde d'échantillonnage détermine la taille des particules (PM₁₀, PM_{2.5}) devant être mesurées (Lee, 2010).

La croissance des particules par condensation dans un panache de fumée dilué dépend de :

- **la température** : habituellement située entre 20 et 42 °C. Cette température est obtenue en variant le volume du gaz de dilution, à température ambiante, ajouté pour refroidir les gaz de cheminée.
- **l'humidité relative** : habituellement elle est de 40%. La limite maximale est de 70%.
- **la dilution de l'échantillon** : de larges ratios de dilution permettent de refroidir les gaz prélevés
- **le temps de résidence** qui doit être suffisamment long pour assurer une simulation proche des phénomènes de transformation atmosphérique. Un temps de résidence minimum entre 10 et 20 secondes est appliqué.
- **le contrôle et la mesure du flux** : pour obtenir un échantillon représentatif, l'échantillonnage doit se faire de manière isocinétique (vitesse et la direction du gaz entrant dans la buse de prélèvement identiques à celles du gaz dans le conduit).
- **le dépôt des particules et le matériel d'échantillonnage** : la charge électrostatique des particules, les propriétés de sédimentation, la dureté, les surfaces adhésives et les formes irrégulières ont toutes une influence sur la dynamique des particules durant l'échantillonnage.

Il n'est pas suffisant d'uniquement mesurer le nombre total de particules (sans différenciation au niveau de la taille) ou la masse totale des particules (sans différenciation au niveau de la taille). En effet, la taille des particules est très importante. Par conséquent, les équipements sont développés pour faire des mesures de la masse et du nombre de particules basées sur la distribution de taille de celles-ci. Non seulement la distribution mais également la masse et le nombre de particules d'une taille donnée sont mesurées.

Des mesures de particules ayant une taille entre 5 nm et 5µm, avec des ratios de dilution entre 1/5 et 1/10000 ont été rapportées dans la littérature (*Buonanno and Morawska, 2015*).

Il est important de remarquer que les méthodes de mesure des particules ne sont pas normalisées et que différentes procédures de mesure et d'arrangement des instruments sont décrites par différents auteurs. Ces différences rendent difficile l'interprétation et la comparaison des résultats.

V.1.2. Méthodes mesurant la distribution de taille basée sur la masse

V.1.2.1. Le cyclone

Un cyclone (*Figure V-1*) extrait les particules en les soumettant à une force d'inertie qui les sépare du gaz porteur. Le gaz porteur entre dans la chambre du cyclone dans une direction tangentielle à la paroi extérieure et forme un vortex. Les grosses particules, bougeant vers l'extérieur, sont forcées de rentrer en collision avec la paroi et sont recueillies dans le bas du cyclone. Le gaz nettoyé tourbillonne vers le haut dans une spirale étroite, vers une sortie au sommet. Les cyclones sont plus efficaces pour l'élimination de particules relativement grossières et conviennent mieux pour les gaz avec des concentrations de particules entre 1 et 50 mg/m³.

V.1.2.1. L'impacteur dichotomique virtuel

Un impacteur dichotomique virtuel (*Figure V-2*) est un impacteur en deux étages (d'où le « dichotomique ») divisant les particules en deux plages de tailles. Le flux d'air est divisé en deux sous-flux :

1. Un sous-flux allant tout droit (10% du flux total) : filtre des PM_{10-2.5}. Il faut soustraire, à la masse dans ce filtre, un neuvième de la masse du filtre des PM_{2.5} pour obtenir la masse réelle des PM_{10-2.5}
2. Un sous-flux allant à 90° du flux entrant (90% du flux total) : filtre des PM_{2.5}

Le désavantage de cette méthode est la difficulté de conserver un ratio 9/1 entre les deux flux d'air malgré le colmatage des filtres. L'impacteur dichotomique virtuel permet de plus faibles rebonds des particules par rapport à l'impacteur en cascade. Un exemple d'impacteur à deux étages est l'impacteur Dekati® PM₁₀ modèle no. PMS-510 (Dekati, 2014).

V.1.2.2. L'impacteur en cascade

Un impacteur en cascade (*Figure V-3*) est impacteur disposant d'un certain nombre d'étages connectés en série, avec un diamètre de coupure de plus en plus faible. Le diamètre de coupure dans chaque étage dépend de la vitesse de l'air et de la géométrie de l'étage (c'est-à-dire la distance entre le bec d'entrée et la plaque d'impact de l'étage). Les impacteurs en cascade contiennent souvent jusqu'à 10 étages avec un diamètre de coupure allant de 10-30 µm pour le premier étage à 0.1 µm. Cela permet de réaliser des analyses (par exemple chimiques ou gravimétriques) sur un certain nombre d'intervalles de petite taille. Certains désavantages sont le risque de rebond d'un étage vers le suivant (ainsi les particules de « mauvaise taille » se retrouvent au mauvais étage) ainsi que le problème d'obtenir un diamètre de coupure net dans le dernier étage. Par conséquent les plaques d'impact sont recouvertes d'huile ou d'une autre substance collante. Le prélèvement d'échantillons à plus faible pression permet

de collecter des particules de plus faible taille (impacteur à faible pression de Berner) (Hillamo and Kauppinen, 1991).

Le DLPI+ (Dekati® Low Pressure Impactor) est un impacteur en cascade largement utilisé pour les analyses détaillées de distribution de taille des particules. Il fournit des informations sur la distribution de taille des particules dans 14 fractions granulométriques allant de 16 nm à 10 µm. Les particules classées selon leur taille peuvent être collectées sur différents matériaux de support, tels que l'aluminium ou le polycarbonate, pour réaliser des analyses gravimétriques ou chimiques. La haute température du DLPI+ permet le prélèvement d'échantillons jusque 180 °C, faisant de celui-ci un choix idéal pour les mesures d'émissions provenant de sources stationnaires et pour les applications où l'échantillonnage doit être réalisé à haute température (Dekati, 2014).

Figure V-1 : Cyclone

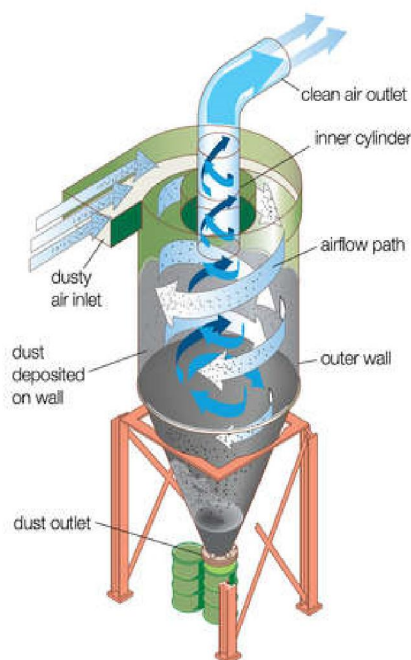


Figure V-2 : Impacteur dichotomique virtuel

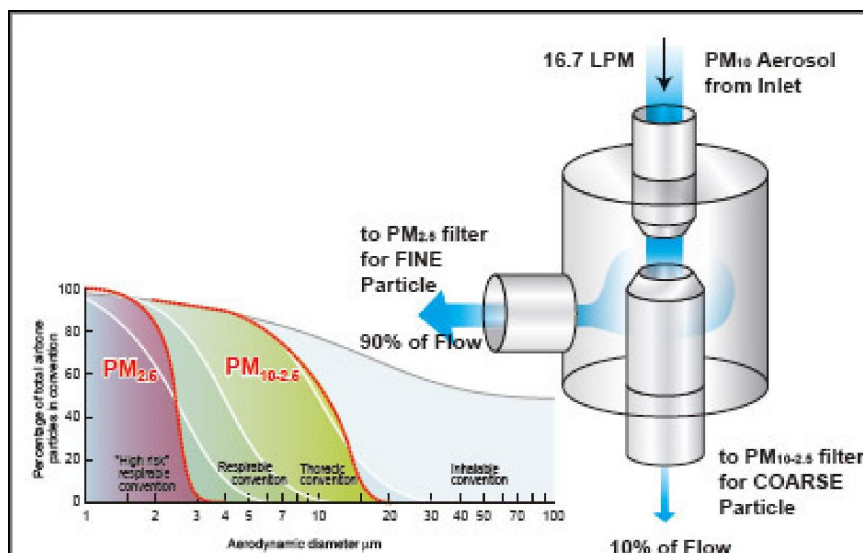
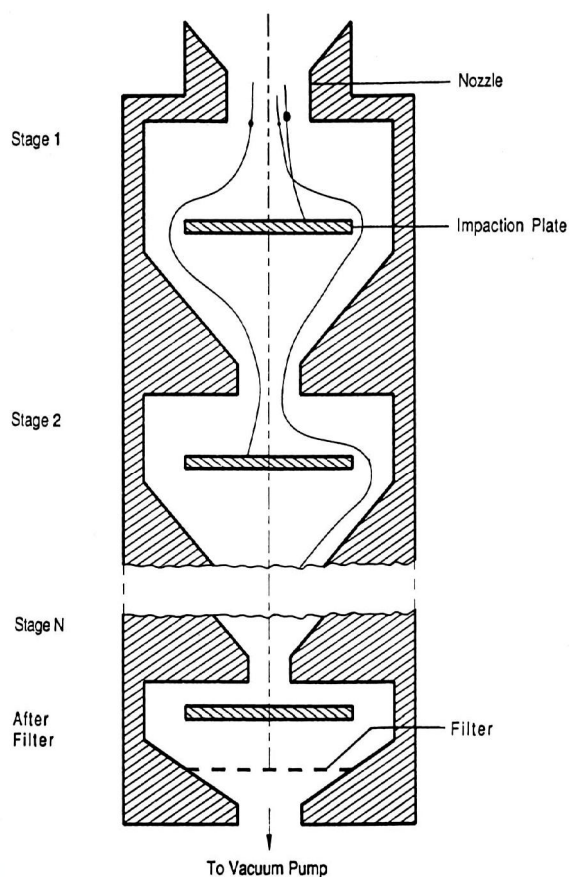


Figure V-3 : Impacteur en cascade



Schematic Diagram of Cascade Impactor.



V.1.3. Mesure de la distribution de taille basée sur le nombre

V.1.3.1. Impacteur électrique à basse pression (ELPI)

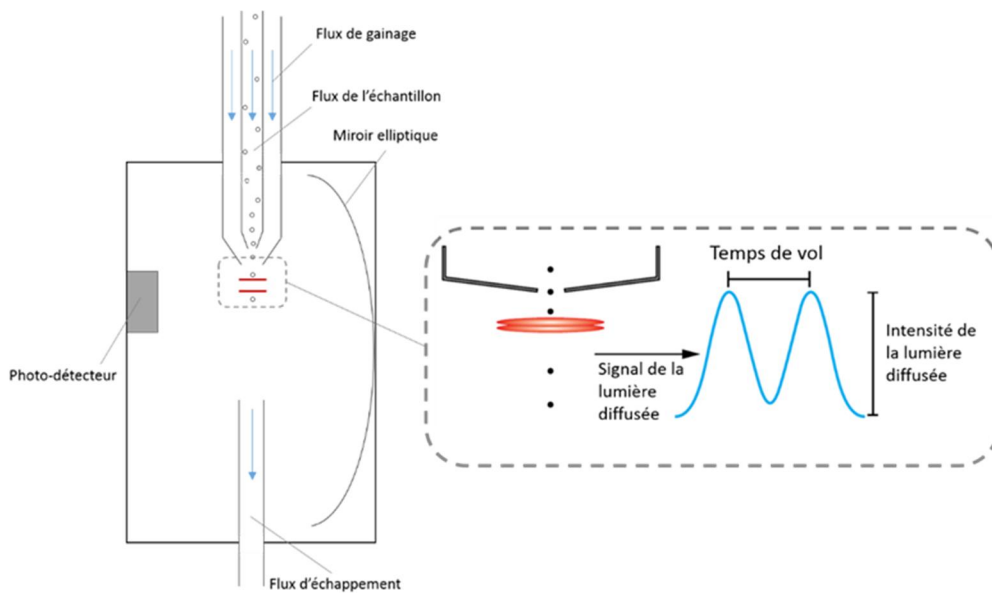
Un ELPI est capable de mesurer simultanément la concentration numérique et la distribution de taille dans une gamme de taille allant de 7nm à 10µm. Le principe de fonctionnement de l'ELPI peut être décrit en 3 étapes. Premièrement, les particules sont chargées dans un chargeur Corona²³ et entrent ensuite dans un impacteur basse pression composé d'étages de collection isolés électriquement. Dans une seconde étape, les particules sont collectées dans les différents étages de l'impacteur selon leur diamètre aérodynamique, et finalement, la charge électrique transportée par les particules dans chaque étage de l'impacteur est mesurée en temps réel par un électromètre multicanaux de haute sensibilité. Ces signaux de courant mesurés sont directement proportionnels à la concentration numérique et à la taille des particules. Les signaux de courants mesurés sont convertis en distribution de taille (aérodynamique), en utilisant la loi de charge du chargeur et les propriétés de l'impacteur mettant en relation la taille d'une particule et le courant mesuré (Dekati ELPI+™ instrument, Dekati, 2014).

²³ L'effet corona, aussi nommé « effet couronne » est une décharge électrique entraînée par l'ionisation du milieu entourant un conducteur, elle se produit quand le potentiel électrique dépasse une valeur critique mais dont les conditions ne permettent pas la formation d'un arc (source : Electrosup.com)

V.1.3.2. Spectromètre de mesure du diamètre aérodynamique des particules (APS)

Le principe de mesure de cet appareil est basé sur l'inertie des particules, en fonction de leur taille. L'échantillon est accéléré dans un tuyau grâce à un flux de gainage, ainsi chaque particule est accélérée, mais cette accélération dépend de la taille de la particule. Ensuite les particules passent une embouchure après laquelle deux rayons laser consécutif sont pointés. Les particules traversent les deux lasers et la lumière diffusée est concentrée par un miroir elliptique dans un photo-détecteur. Ainsi pour chaque particule un double signal est obtenu permettant de compter les particules et de déterminer leur taille qui dépendra de leur vitesse c'est-à-dire du temps écoulé entre les deux signaux (temps de vol).

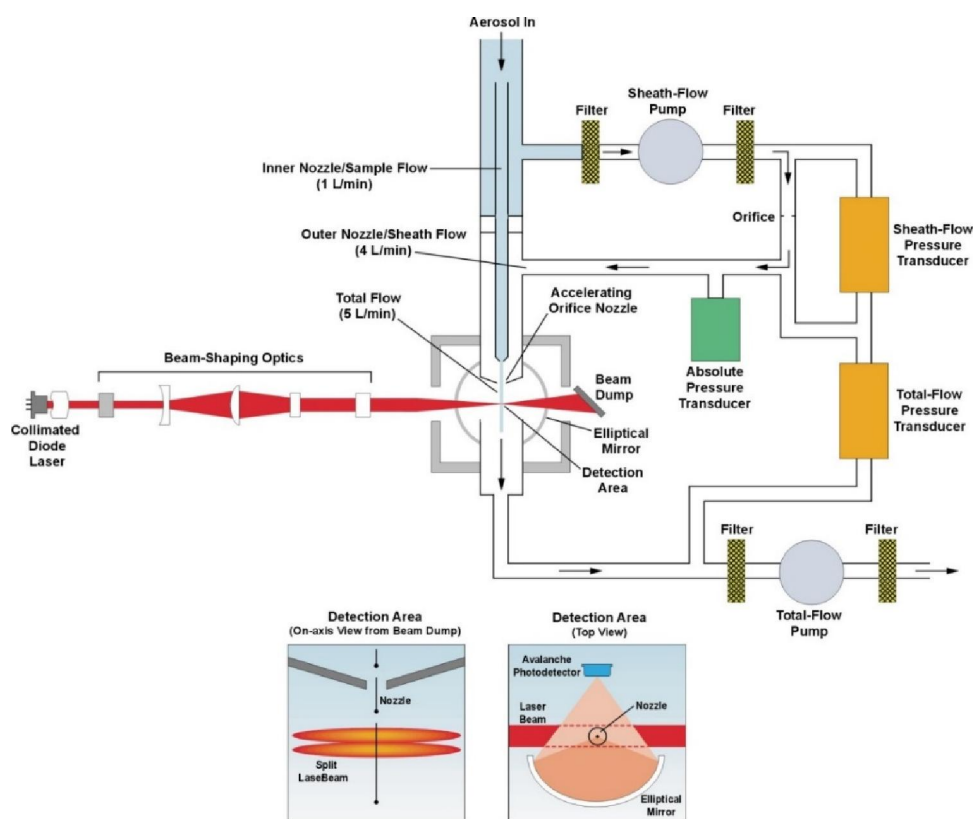
Figure V-4 : Schéma du fonctionnement d'un APS



(source : basé sur TSI, 2014)

Cette méthode de mesure permet d'obtenir des mesures précises de la concentration de particules avec une taille entre 0.5 et 20 μm

Figure V-5 : Schéma du spectromètre de mesure du diamètre aérodynamique des particules TSI 3321 APS



(source: TSI, 2014)

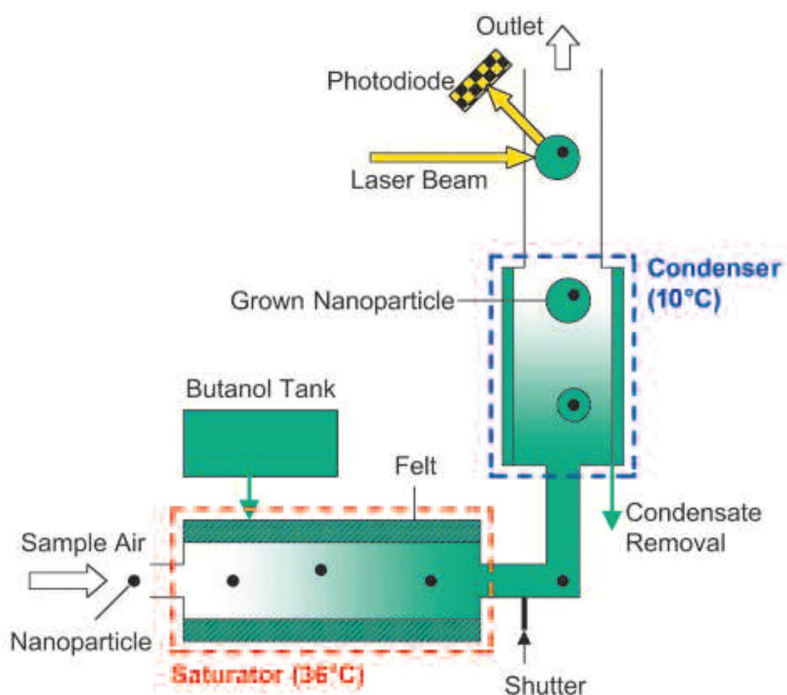
L'APS accélère le débit de l'échantillon d'aérosol à travers un orifice d'accélération. Le diamètre aérodynamique d'une particule détermine son taux d'accélération, avec les particules plus larges accélérant plus lentement en raison d'une plus grande inertie. Lorsque les particules quittent l'embout, elles traversent deux faisceaux laser se superposant dans la zone de détection. La lumière est diffusée lors de chaque passage d'une particule dans la zone de superposition des lasers. Un miroir elliptique, placé à 90 degrés de l'axe du faisceau lasers, recueille la lumière et la concentre sur une photodiode à avalanche (APD) qui convertit les impulsions de lumière en impulsions électriques. En raison de l'utilisation de deux faisceaux laser, chaque particule génère un signal unique à double crête. Le temps de vol entre les deux crêtes, pour le dimensionnement aérodynamique, est mesuré avec une résolution de 4 nanosecondes. L'amplitude du signal est calibrée pour l'intensité de la diffusion de la lumière.

V.1.3.3. Compteur de particules à condensation (CPC)

Le CPC (Figure V-6 et Figure V-7) détecte les particules plus larges ou ayant une taille de 7 nm avec une concentration de 10^7 particules par cm^3 , utilisant à la fois un comptage individuel et une détection photométrique. Le CPC profite du principe que les vapeurs sursaturées se condensent sur les petites particules. Lorsqu'il rentre dans l'instrument, l'échantillon traverse un saturateur chauffé à 36 degrés, où du butanol s'évapore et sature le flux d'air. L'échantillon d'aérosol passe ensuite dans un condensateur tubulaire à 10 degrés, dans celui-ci la vapeur devient sursaturée et se condense sur les particules. Ce phénomène produit des particules (gouttes) plus grandes et plus facilement détectables. Elles passent dans un détecteur optique immédiatement après avoir quitté le condensateur. Pour les concentrations en-dessous de 10^4 particules par cm^3 , le détecteur compte les pulsations individuelles produites par chaque particule passant dans la zone de détection (mode de comptage individuel). Les concentrations plus importantes, allant jusqu'à 10^7 particules par cm^3 , sont évaluées en mesurant la lumière diffusée par les particules passant dans la zone de détection à un temps donné et en comparant

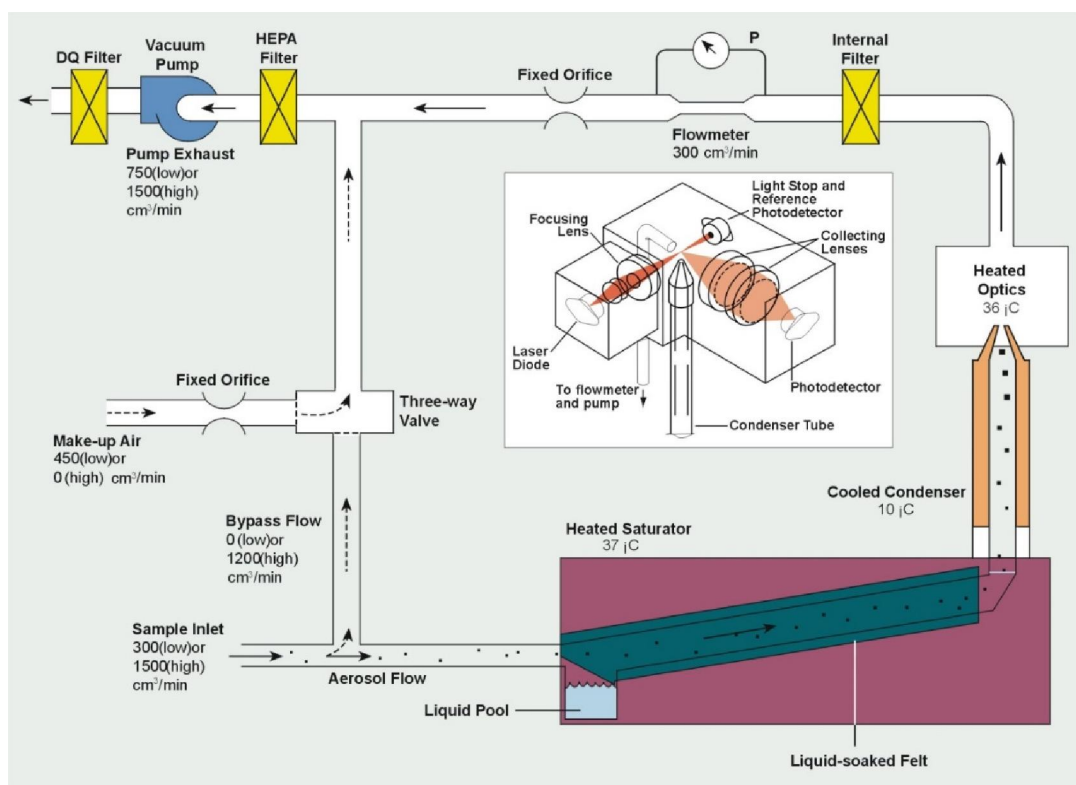
l'intensité de la lumière diffusée avec les niveaux de calibration (méthode photométrique). La croissance incontrôlée des particules durant l'étape de condensation rend impossible toute classification selon la taille (cf. Condensation Particle Counter TSI 3022A CPC, TSI 2014 et CPC 5.410 to 5.421 GRIMM models, Grimm 2015).

Figure V-6 : Modèles CPC 5.410 to 5.421 GRIMM



(source: Grimm 2015)

Figure V-7 : Schémas du compteur de particules à condensation TSI 3022A CPC



(source : TSI, 2014)

V.1.3.4. Spectromètres Granulomètres à mobilité électrique (SMPS)

Les systèmes de SMPS peuvent mesurer les particules avec une taille allant de 3 à 10^3 nm pour des concentrations entre 1 et 10^8 particules par cm^3 , en utilisant un classificateur électrostatique pour déterminer la taille des particules et un compteur de particules à condensation pour déterminer les concentrations de particules. Un ou deux analyseurs différentiels de mobilité (DMA), pour mesurer la distribution de taille et la concentration des particules, sont disponibles. Premièrement, les particules passent par un impacteur à un étage pour enlever les particules plus larges que la plage de mesure. Ensuite, les particules passent dans un neutraliseur d'ions bipolaires, produisant un niveau élevé d'ions positifs et négatifs. Les particules chargées et neutres rentrent dans le DMA, où elles sont séparées selon leur mobilité électrique. Un champ électrique à l'intérieur du DMA influence la trajectoire des flux de particules chargées. Le DMA contient un cylindre intérieur directement connecté à une alimentation négative fournissant un potentiel négatif. Les particules avec une charge négative sont repoussées en direction du mur extérieur où elles se déposent. Les particules avec une charge neutre sortent avec la sortie d'air. Les particules avec une charge positive se déplacent rapidement en direction de l'élément avec une charge négative. Seules les particules avec une mobilité électrique se situant dans une gamme précise ont la trajectoire nécessaire pour passer dans une fente ouverte proche de la sortie du DMA. La mobilité électrique est inversement proportionnelle à la taille des particules. Après avoir quitté le DMA, les particules classées selon leur taille entrent dans un compteur de particules à condensation qui détermine la concentration de particules. La distribution de taille des particules peut être mesurée par un changement d'étape de la tension du DMA. Si la tension du DMA est fixée, le DMA agit comme un générateur de particules avec une distribution précise et bien définie (TSI, 2014; GRIMM, 2015).

V.1.4. Configurations utilisées réellement

Des études ont été réalisées en conditions réelles sur différents appareils présentés dans ce chapitre.

Le *Tableau V-1* donne une vue d'ensemble des différentes méthodes de mesure utilisées et de leurs caractéristiques.

Tableau V-1: Vue d'ensemble des différents équipements de mesure

Equipements de mesure	Taille des particules	Configuration réelle
Distribution de taille basée sur la masse		
Cyclone	Particules grossières	
Impacteur dichotomique	2 fractions: < 2.5 µm et 2.5-10 µm	
Impacteur en cascade	Différentes fractions entre 0.1 et 30 µm	Maghun et al., 2003 Zeuthen et al., 2007 Buonanno et al., 2009
Distribution de taille basée sur le nombre		
Impacteur électrique à basse pression (ELPI)	30 nm-10 µm	Lind et al., 2007 Zeuthen et al., 2007 Buonanno et al., 2009
Spectromètre de mesure du diamètre aérodynamique des particules (APS)	Compte et mesure les particules entre 0.3 et 20 µm	Maghun et al., 2003 Buha et al., 2014
Compteur de particules à condensation (CPC)	Particules > 7 nm; jusque 10 ⁷ particules/cm ³	Maghun et al., 2003 Buonanno et al., 2011
Spectromètres granulomètres à mobilité électrique (SMPS)	Particules 3-10 ³ nm; 1-10 ⁸ particules/cm ³ Particules < 1 µm	Maghun et al., 2003 Zeuthen et al., 2007 Buonanno et al., 2011

V.1.5. Conclusions

Une distinction doit être faite entre les méthodes d'échantillonnage mesurant « la distribution de taille basée sur la masse » et celles mesurant « la distribution de taille basée sur le nombre ». Une vue d'ensemble des équipements de mesure les plus importants est donnée dans le tableau ci-dessous. Le choix de la prise d'échantillon des gaz de combustion est également important. Avec une prise d'échantillons à haute température (5 à 10 °C au-dessus de la température des fumées), les émissions de particules primaires (ou filtrables) sont recueillies mais pas la fraction condensable (secondaire). Des émissions de particules dans l'atmosphère plus réalistes peuvent être simulées avec un échantillonnage par dilution. Dans ce dernier les émissions atmosphériques sont simulées en diluant et refroidissant l'échantillon.

En ce qui concerne les mesures de particules dans l'air ambiant, Ecomesure commercialise un dispositif de prélèvement nommé MPS® (Mini Particle Sampler). Développé en partenariat avec l'INERIS, ce dispositif vise à collecter les nanoparticules et nanomatériaux. Le MPS® dispose d'un « porte-filtre » qui accueille des grilles de prélèvement spécifiques aux analyses physico-chimiques par des Microscopes à Transmission Electronique (MET). Le système collecte des échantillons permettant de réaliser la caractérisation chimique, physique, morphologique de particules à l'échelle nanométrique. Le MPS® autorise un prélèvement en quelques minutes (entre 0,3 et 1,5 l/mn). Le système échantillonne une large gamme de particules, de 0.001 à 1 µm. Selon, Ecomesure, une étude réalisée par l'Institut a montré des performances de collecte supérieures à celles des techniques conventionnelles, avec un niveau d'efficacité minimum de 18% pour des particules de 30 nm.

V.2. Technologies d'analyses de la matière particulaire en condition d'exploitation

Ce sous-chapitre est issu d'une enquête réalisée auprès de fournisseurs de technologies d'analyses de particules. Les fiches descriptives des technologies ont été recherchées sur le site internet du fournisseur de ces technologies et un entretien téléphonique a été réalisé lorsque cela a été possible. La liste des entreprises enquêtées est présentée en *Annexe 2*.

La finalité de l'enquête était d'identifier les technologies permettant de mesurer les particules fines.

À l'issue de cette enquête, il apparaît que les méthodes de mesures des particules fines en condition d'exploitation²⁴ d'un incinérateur se font rares. Comme vu dans le chapitre précédent, la mesure des particules selon leurs tailles nécessite au préalable de les séparer. Un autre enjeu est l'échantillonnage avec notamment l'influence de la dilution sur les résultats de la mesure.

Les techniques adaptées pour la mesure de faibles concentrations sont les mesures optiques en diffusion directe ou rétrodiffusion. La mesure par jauge bêta permet de détecter des concentrations allant du microgramme au à quelques microgrammes par mètre cube de fumées. Elle est plus adaptée aux traitements humides par rapport aux mesures optiques qui peuvent considérer des gouttelettes d'eau comme des poussières. Le problème de la mesure gravimétrique est le temps de prélèvement nécessaire pour pouvoir mesurer de faibles concentrations comme c'est le cas dans l'incinération. Enfin la tribo-électricité, facile à installer et à faible coût présente tout de même des difficultés pour la détection de très faibles quantités.

- La **mesure optique par diffusion** consiste à interpréter la diffusion d'un faisceau laser par les particules à l'aide d'une cellule photo-réceptrice. On distingue deux méthodes : par diffusion directe et par rétrodiffusion.
- La **jauge bêta** avec laquelle on réalise une mesure approchée par décroissance d'un rayonnement Bêta appliqué sur l'épaisseur d'un échantillon de poussières prélevé isocinétiquement sur un papier filtre (avec une valeur approchée de la densité de cette matière). La gestion de cette source radioactive rend cet appareil plus contraignant du fait des contraintes réglementaires.
- La **mesure par tribo-électricité** consiste à mesurer le transfert de charge entre deux matériaux de charges différentes. Lorsque les particules touchent la sonde (barreau électrique), la modification de la charge électrique du barreau est interprétée. Pour éviter les problématiques de colmatage du barreau métallique, il existe des sondes électrodynamiques qui fonctionnent sur le même principe mais sans contact.

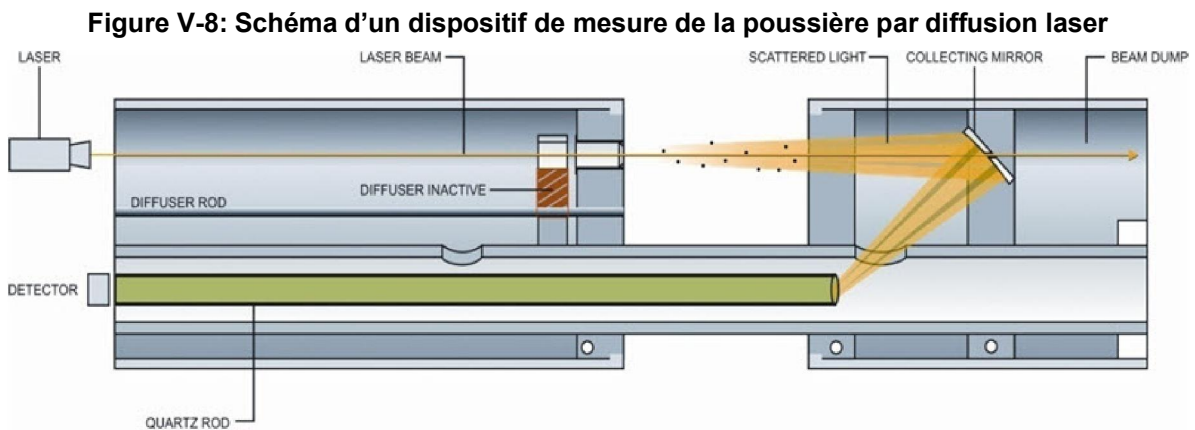
Enfin, il apparaît qu'une technologie de mesure, permettant de différencier particules fines et grossières fait son apparition sur le marché. Le « *PPS²⁵ stack* » est une technologie dérivée de la mesure des particules dans l'industrie automobile et adaptée pour la mesure en continu des émissions en cheminées. Son principe de fonctionnement est basé sur la charge électrique des fumées et la détermination de la concentration en particules en mesurant la charge accumulée sur ces particules. La justesse de mesure est fonction de la calibration de l'appareil. Ce dernier a prouvé sa fiabilité pour les gaz d'échappement automobile issu de la combustion d'un mono-combustible et devra prouver sa fiabilité dans le cadre de la mesure de fumées d'incinération. En effet, c'est une technologie nouvelle pour l'incinération qui est encore peu répandue dans le monde.

²⁴ Mesures à la cheminée en continu ou semi-continu

²⁵ Pegasor Particle Sensor

V.2.1. Mesure de poussière par diffusion laser

La mesure de la concentration de la poussière par diffusion laser se déroule en 3 étapes. Premièrement un faisceau laser est envoyé dans le volume utile de la sonde contenant le gaz échantillonné. Dès lors, le faisceau laser est partiellement diffusé par les particules contenues dans le gaz. Deuxièmement la lumière diffusée vers l'avant est déviée par un miroir de focalisation vers dans un quartz récepteur permettant de mesurer son intensité. Finalement, la lumière diffusée vers l'avant est directement proportionnelle à la concentration de particules. Un schéma d'un dispositif de mesure de la poussière par diffusion laser est présenté dans la *Figure V-8*.



Source : LAND AMETEK

Cette technique d'analyse permet d'obtenir la concentration de matière particulaire (g/m^3), mesurant ainsi les PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$, mais ne fait pas d'analyse de distribution de la taille ou de composition des particules.

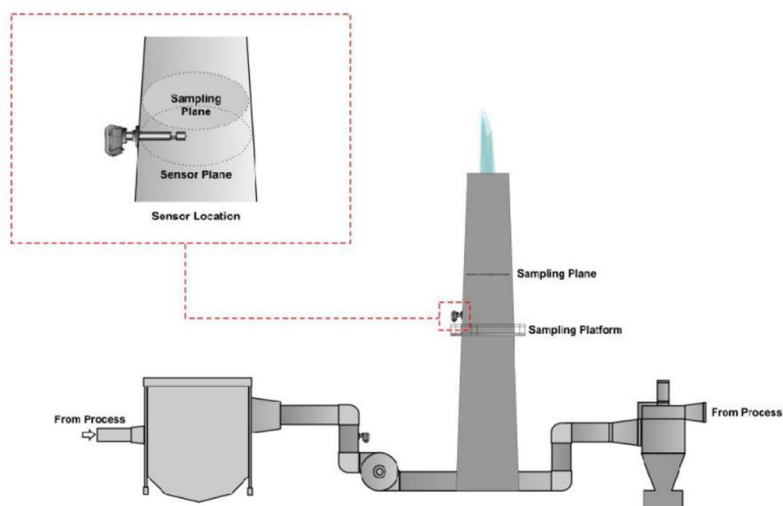
Mesure en continu in situ

Une canne de prélèvement est installée dans la cheminée et mesure directement la concentration des composants présents dans les fumées, tel qu'illustré dans la *Figure V-9*. L'appareil peut fonctionner à des températures élevées (en générale entre 0 et 250°C , mais peut aller jusque 500°C si nécessaire).

Mesure en continu extractive

Les mesures extractives sont notamment utilisées pour les traitements humides. L'échantillon prélevé doit être chauffé pour éviter la condensation de la vapeur d'eau dans la cellule de mesure.

Figure V-9 : Localisation habituelle du capteur



Source : PCME STACK 181 Installation Guide

Les limites et gammes de détection certifiées sont :

Gamme certifiée : 0 – 5/10/15 mg/m³ (varie selon les modèles)

Échelle de mesure : 0 –200 mg/m³ (varie selon les modèles)

Minimum détectable : selon les appareils : 0.05 mg/m³ (varie selon les modèles)

En fonction de l'application, l'entretien doit être réalisé tous les 3 mois à tous les ans.

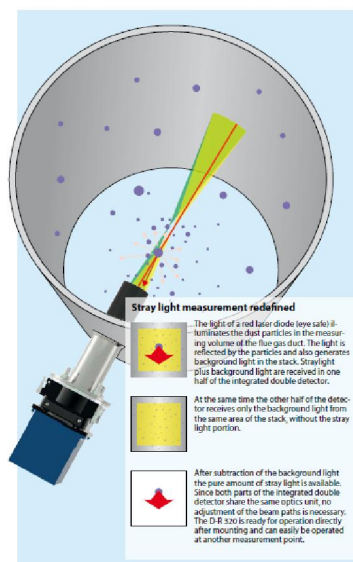
Prix

L'ordre de grandeur de prix de cette technologie est de 10 000 à 60 000€ HTVA en fonction de divers paramètres mesure extractive ou non, besoin en certifications, besoin de calibration ect...

V.2.2. Mesure de la poussière par rétrodiffusion

Un rayon lumineux est émis par une diode ensuite la lumière qui est rétrodiffusée (diffusée vers l'arrière) est recueillie et mesurée. La quantité de lumière rétrodiffusée permet de déterminer la concentration de poussière dans les gaz de combustion.

Figure V-10 : Schéma du D-R 320



Source : Durag - DR 320

Ce type d'appareil permet de mesurer la poussière ayant un impact sur la lumière, aucune distinction n'est faite entre les différentes tailles de poussières. Les mesures basées sur la rétrodiffusion permettent d'avoir des gammes de mesures plus faibles que celles effectuées à partir de l'opacimétrie.

Mesure en continu in situ

De manière générale l'émetteur est placé sur le côté de la cheminée pour mesurer la poussière présente dans le gaz passant dans la cheminée. Les mesures peuvent être réalisées à haute température allant jusqu'à 600°C.

Fiabilité de la mesure/fiabilité technique

Les limites et gammes de détection indiquées sont :

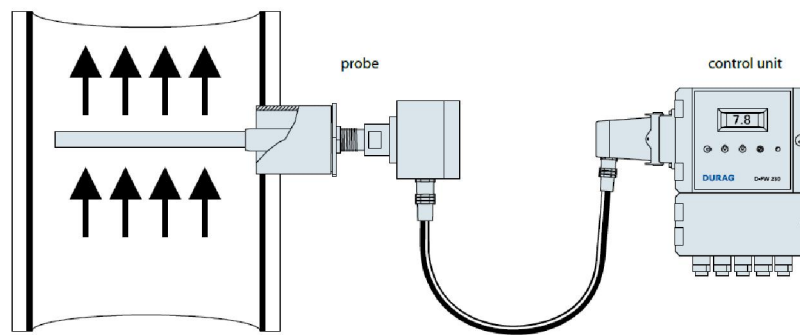
- Gamme minimale : 0-5 mg/m³ (varie selon les modèles)
- Gamme maximale : 0-300 mg/m³ (varie selon les modèles)
- Minimum détectable : selon les modèles 0.07 mg/m³

V.2.3. Mesure de la poussière par sonde triboélectrique ou électrodynamique

Le principe de mesure de ces appareils est basé sur l'effet triboélectrique, c'est-à-dire le transfert de charge entre deux matériaux de charge différente lorsque ceux-ci sont en contact. Le capteur, une tige métallique, est introduit dans le tuyau (la cheminée) où passent les gaz de combustion et lorsque ceux-ci passent des particules de gaz chargées entre en contact avec le capteur et un transfert de charge a lieu. La mesure de la charge transférée au capteur permet d'obtenir la concentration de poussières. La Figure V-11 illustre l'installation d'un appareil de mesure par effet triboélectrique.

Il existe également des sondes dites « électrodynamiques » qui fonctionnent sur le même principe mais sans contact avec la sonde.

Figure V-11 : Schémas de fonctionnement d'une sonde triboélectrique



Source : Durag - D-FW 231

Cet appareil détecte aussi bien les particules grossières que fines à très fines mais ne permet pas d'analyse de distribution de la taille ou de composition des particules.

Mesure en continu in situ

De manière générale le capteur est placé dans la cheminée pour mesurer la poussière présente dans le gaz passant dans celle-ci. Les mesures peuvent être réalisées à haute température allant jusqu'à 200°C (avec des options montant jusqu'à 500°C) mais l'humidité doit être inférieure à 80%.

Les limites et gammes de détection indiquées sont :

Capacité de mesure : 0 à 1000 mg/m³

Minimum détectable : selon les modèles : 2 mg/m³

Cette technologie ne peut pas être utilisée après un électrofiltre qui modifie la charge des particules et fausse les résultats de la mesure.

Les sondes triboélectriques, fonctionnant par contact ou à distance, présentent un risque d'encrassement voire de colmatage qui peut interférer fortement sur la mesure de poussières. Les sondes sans contact permettent, cependant, de réduire ce risque de colmatage. Fréquence d'entretien tous les 6 mois à 1 an.

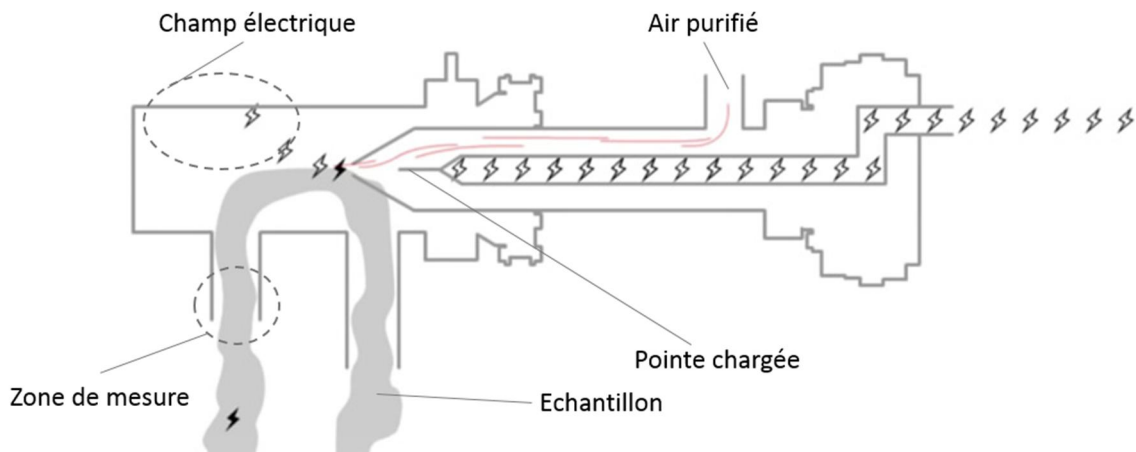
Prix

L'ordre de grandeur de prix de cette technologie est de 3 000 à 10 000€ HTVA

V.2.4. Pegasor Particle Sensor (PPS)

La mesure de la concentration des particules via le PPS se fait en plusieurs étapes. Premièrement de l'air purifié (sans particules) est ionisée en passant à grande vitesse près d'une pointe chargée. Ensuite cet air est mélangé à l'échantillon (qui est entraîné par le mouvement de l'air ionisé). Les particules présentes dans l'échantillon sont chargées par les ions et un champ électrique sépare les ions restant du flux de gaz. Ensuite les charges sont comptées permettant d'évaluer la quantité de particules dans les gaz de combustion. Il est possible de régler le champ électrique pour attirer les particules les plus petites (nanoparticules ou ultrafines), permettant de mesurer les différentes fractions. La *Figure V-12* présente un schéma du fonctionnement du PPS.

Figure V-12 : Schéma d'un capteur de particules Pegasor



Source : <https://www.youtube.com/watch?v=yMe7k9NTDQI>

Cet appareil permet de mesurer la concentration des particules ayant une taille supérieure à 0.005 μm . Lors d'une utilisation standard seule la concentration totale de particules est mesurée sans différenciation entre les particules grossières, fines ou ultrafines. Cependant il est possible de régler le champ électrique pour filtrer les particules les plus fines permettant alors de déduire les différentes fractions.



PPS installé sur une cheminée industrielle (Source : ADDAIR)

Mesure en continu extractive

L'appareil peut être placé au niveau de la cheminée avec une sonde pour extraire les gaz. Les mesures peuvent avoir lieu à haute température, c'est-à-dire jusque 600°C, mais l'appareil doit rester à une température entre -20 et 60°C. Il est possible de réaliser les mesures à une fréquence de 10Hz, c'est-à-dire 10 mesures par seconde.

Les limites et gammes de détection indiquées sont :

Gamme de concentration : 0.001 - 1000 mg/m^3 ou 10^2 - 10^9 particules/ cm^3

Gamme de mesure des particules : 0,005 à 10 μm

La justesse de mesure est fonction de la calibration de l'appareil. Ce dernier a prouvé sa fiabilité pour les gaz d'échappement automobile issu de la combustion d'un mono-combustible et devra prouver sa fiabilité dans le cadre de la mesure de fumées d'incinération. En effet, c'est une technologie nouvelle pour l'incinération qui est encore peu répandue dans le monde.

V.3. Technologies d'abattage des particules

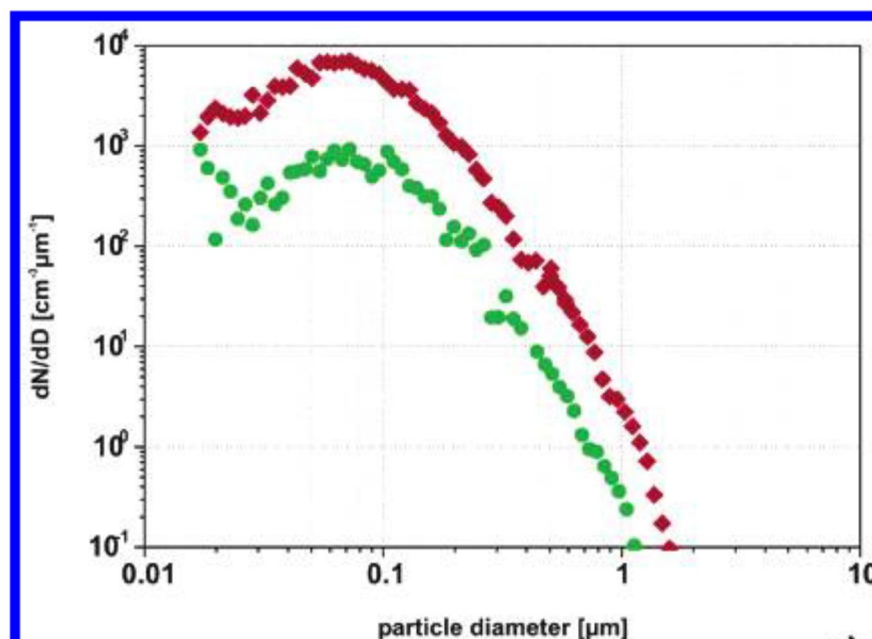
Un résumé en français de cette partie est proposé dans la synthèse accompagnant le rapport.

V.3.1. Flue gas cleaning systems

To decrease the amount of dust and heavy metals from flue gases from waste incinerators, electrostatic precipitators (ESPs) and fabric filter (FF) are used. 54% of the incinerators for hazardous waste in the EU are equipped with an ESP, 70% with a fabric filter and 25% combine the 2 techniques. ESP systems are normally installed in front of wet scrubber systems; in combination with dry and semi-dry systems fabric filters are used. The application of two fabric filter in series provides benefits in terms of additional pollutant control (a 24 hour average level of below 1 mg/m^3 can be achieved in nearly all situations) but requires higher power fans to overcome the pressure drop and thus a higher electrical consumption (BREF, 2006).

Maguhn et al. (2003), studied the emission of particulates in an incinerator plant equipped with a flue-gas cleaning system consisting of a spray absorbing unit (slurry of active carbon/ lime), a fabric filter, acid and alkaline scrubbers and finally a wet ESP. A modern wet ESP operates with water vapor saturated air streams and allows the collected moisture and particulates to form a moving slurry that helps to keep the collection surfaces clean. The high efficiency of the wet-ESP regarding the scavenging of fine particles was demonstrated by deactivation of the wet-ESP (switching off the high voltage for the spray electrode). In *Figure V-13*, the particle-size distribution as typically measured in the stack gas with deactivated wet-ESP (red), is compared to this with operating wet-ESP (green). **It can be seen that the wet-ESP efficiently precipitates fine and ultrafine particles.** Down to approximately $0.05 \mu\text{m}$ a reduction of about 1 order of magnitude is visible. In the ultrafine size region below a particle diameter of 50 nm, the efficiency seems to become slightly weaker.

Figure V-13 : Effects of shutting down the wet electrostatic precipitator (ESP) on particle-size distribution: particle-size distribution in the stack gas (80 °C) with ESP operating (green) and ESP shut off (red)



(source: Maguhn et al., 2003)

Cernuschi et al. (2012), determined number based and mass based size distributions in a size range extended to the evaluation of particle fractions with diameters smaller than 100 nm (named UFP in the publication) and 50 nm (named NP in the publication) in 4 large-scale MSW incinerators. Flue gas cleaning system configurations included different process designs based on dry (2 plants) and combined dry/wet technologies (2 plants), all followed by fabric filters. Dilution of the sampled flue gas was observed to increase the number of particles per cm³ in these plants equipped with wet flue gas cleaning systems, **suggesting the influence of wet scrubbing processes on increased new particle formation**. Particle number concentration ranged between 6.6 10³ and 6 10⁴ and between 1.3 10⁴ and 5.1 10⁶ for resp. the 2 dry plants and the 2 combined dry/wet plants. The enhancement of nucleation effects of residual semivolatile vapor species arises from the increase in flue gas humidity, confirming the forming of particles of condensable origin. This was also observed by Cernuschi et al., (2012); Buonanno et al., (2012) and Ozgen et al., (201). Zeuthen et al. (2007) observed a penetration of a flue gas cleaning system consisting of a wet scrubber followed by a fabric filter, of less than 2% for particles between 0.4 and 1.0 µm, but up to 25 % for particles between 0.01-0.1 µm. This high penetration of small particles is not typical for fabric filters and was also explained by the formation of new particles caused by the evaporation of droplets in the wet scrubber.

Buonanno et al. (2012) measured ultrafine particle number distributions and total concentrations at the stack of five incineration plants. The flue gas treatment sections are different in terms of acid removal (dry, semi-dry, wet process), NO_x removal (SNCR, SCR) and particle removal (FF, ESP); their characteristics are summarized in *Table II-1*.

For plant 1, 2 and 4 (semi-dry/dry system) particle concentrations between 0.5 10³ and 1 10³ particles/cm³ were measured. For the plants 3 (wet system) and 5 (ESP) particle concentrations were higher, resp. up to 6 10³ and 3 10⁵ particles/cm³. These last figures show that **wet flue gas cleaning systems influence the formation of particles** as stated before **and that an ESP do not assure particle levels as low as the ones measured in plants where a fabric filter is used. This was also observed by** Chang et al.(2000). Zeuthen et al. (200 and Buha et al. (2014). Further experimental campaigns were performed by Buonanno et al. (2012) to characterize particle levels before the *fabric filters* in two of the analyzed plants (plant 1 and 2) in order to deepen their particle reduction effect; particle concentrations higher than 1 x 10⁷ particles per cm³ were measured before the fabric filter, leading to filtration efficiencies for the fabric filter larger than 99.99%. Therefore, even so the baghouse filters are usually used to meet regulatory requirements in terms of total dust at the stack (mass-based treshhold limit value), they have in addition a high filtration efficiency also in terms of particle number concentration.

Table V-1 : Characteristics of the 5 incineration plants and their flue gas treatment system as described by Buonanno et al., (2012).

Plant	Furnace type	Waste	Flue gas cleaning
1	Grate	RDF	SNCR/ semi-dry spray absorber/FF*
2	Grate	RDF	SNCR/dry absorber/FF
3	Grate	MSW	FF/wet scrubber/SCR
4	Grate	MSW	Semi-dry spray absorber/FF/dry spray absorber/FF/SCR
5	Fluidized bed	Biomass	Wet-ESP

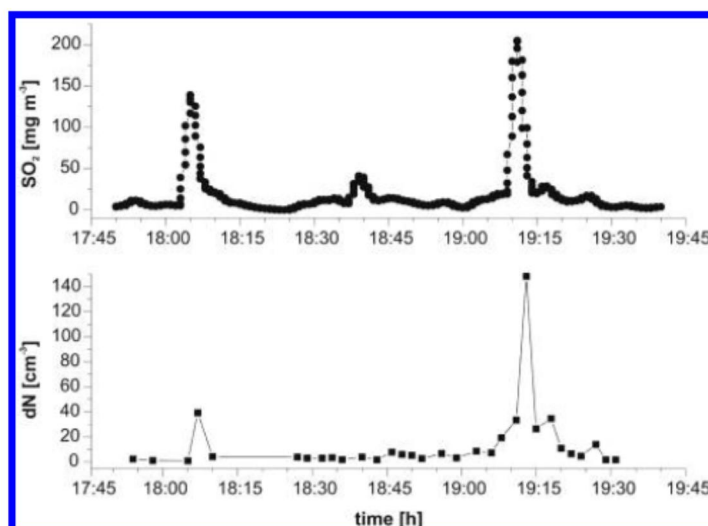
*FF=fabric filter

Data of the SO₂ concentration in the flue gases of the plant described by Maghun et al. (2003) suggest that condensation of sulfuric acid or other sulfur species, such as ammonium sulfate, may contribute to the formation particles < 100 nm after the wet-ESP. In Figure V-14Error! Reference source not found., the SO₂ concentration is plotted together with the concentration of the 19-21 nm particles as measured in the stack gas. The figure shows a correlation between phases of increased SO₂ concentration and the occurrence of peak concentrations of particles < 100 nm Sulfur dioxide is known to be rapidly oxidized to sulfur trioxide in the flue-gas duct which is then hydrated to sulfuric acid in the presence of water. Residues of ammonia, which can be formed as combustion byproduct and/or from the urea solution sprayed into the combustion chamber for nitrogen oxide reduction (DeNOx) and passing the flue-gas cleaning, will cause formation of ammonium sulfate. The newly formed ultrafine particles, will serve as “acceptors” for a variety of different low- and semi-volatile gaseous species on the last meters prior to the release of the flue gas. This is confirmed by Buonanno et al. (2009) who also measured an increase in number concentration of particles (particles/cm³) with an increasing concentration of SO₂ and NH₃.

Removal efficiencies for different flue gas cleaning systems >99.5 % are reported in the papers considered in these studies (Table V-2). Fabric filters give the best performance. Five mechanisms can be effective for the removal of particles by fabric filters. The largest particles experience a *gravity* force. Smaller particles will be removed by *impaction*, not being able to follow the trajectory of the gas These particles may also be collected by *interception* by the filter. The finest particles are removed by a fourth mechanism, which is *diffusion* as a result of Brownian motion. A fifth mechanism may be effective when *electrostatic forces* are generated between the particles and the collector. The highest removal efficiencies are obtained for the large particles at high gas velocities and for the finest particles at low velocities. The removal efficiency of the intermediate size range of 0.2 to 2 μm, roughly, depends much more on the particle size/collector diameter ratio, and shows a minimum in the size *versus* efficiency curve shown in Figure V-15.

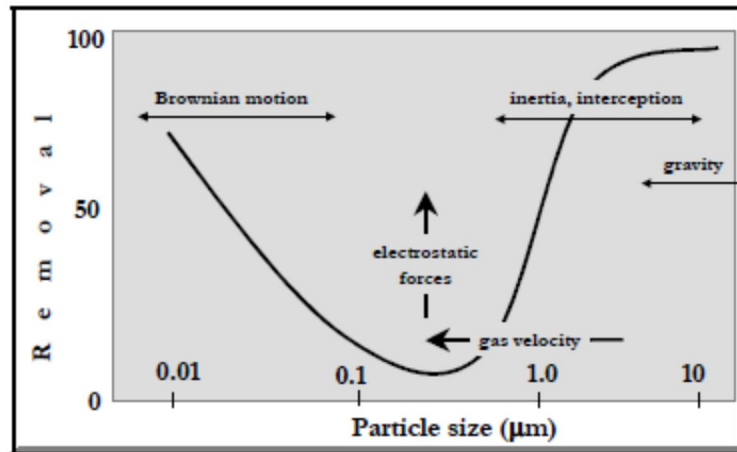
Removal efficiencies of fabric filters of resp. >99.5 % and >99.9999% are reported for particles of 0.01 μm and >100 μm in literature. Fabric filters lead to the formation of a filter cake on the fabric which gives rise to an increased pressure on the filter. This pressure favors particle aggregation. Hence, the particles caught in the filter cake (cleaned by back pulse) are more likely to be in an aggregated status and in the larger size fraction. UFP removal efficiency occurs by interception and diffusion phenomena, involving very low diameter particles (Friedlander, 2000). When 2 fabric filters are used in series 24 hour particulate emissions levels of below 1 mg/m³ can be achieved, but higher power fans, and thus additional electrical energy consumption, is required to overcome the pressure drop (BREF 2006).

Figure V-14 : Course of the concentration of 19-21 nm particles (lower plot) and of SO₂ (upper plot) in the stack gas (80°C)



(source: Maghun et al., 2003)

Figure V-15 : Filter efficiency of a fabric filter as a function of the particle size



(Source: Zevenhoven and Heiskanen, 2000)

ESPs have a lower removal efficiency (>99%) than a fabric filter (>99.99%) for particles of 0.01 µm to >100 µm (Chang et al., 2000; Burtscher et al., 2002; Maghuhn et al., 2003; Lind et al., 2007; Zeuthen et al., 2007; Walser et al. 2012; ADEME, 2014).

V.3.2. Flue gas sampling conditions

Another issue affecting measured particle emissions is related to flue gas sampling conditions, namely the dilution frequently required for achieving proper sample characteristics at the inlet of the counting instrument: sampling at or close to the sampled flue gas temperature (*hot sampling*, 5 a 10 °C higher than stack gas temperature), keeps the sampled gas free from the influence of nucleation and/or volatilization phenomena, thus measuring the effective primary (or filterable) particle emission but not the condensable (secondary) fraction. In *source dilution sampling*, atmospheric like particulate emissions is simulated by diluting, cooling, and aging the hot exhaust prior to sampling. The rapid cooling and dilution promote gases to nucleate homogeneously and heterogeneously or condense on pre-existing particles, as in the ambient environment. Cernuschi et al, 2012 and Ozgen et al. (2012) compared hot and dilution sampling and measured particle concentrations 1.1 to 5 times higher for high dilution (dilution ratio of 20 to 40) than for hot sampling.

V.3.3. Particle concentrations in MSW and hazardous waste incinerators

Table V-2 gives an overview of the concentrations and characteristics of particles emitted at the inlet of the flue gas cleaning system and at the stack of different waste incinerators. At the inlet of the flue gas cleaning system concentrations between 2.3 to 4.6 g/m³ PM_{tot} are measured, corresponding with 2.4 to 6.3 10⁷ particles/cm³. Concentrations at stack between 0.3 and 1.5 mg/m³ and 0.01 and 0.6 mg/m³ are reported for resp. modern MSW and hazardous waste incinerators; particles/cm³ vary between 1 10³ and 5.1 10⁶. For most waste incinerators with a state-of-the-art flue gas cleaning system, emissions at stack are thus 10 to 1000 times lower than the limit value of 10 mg/m³ set by the European Waste Incineration Directive (Directive 2000/76/EC). At the inlet of the flue gas cleaning system, 6 to 25 % of the mass is < 2.5 µm; Lind et al. (2007) measured 80% PM_{1.0} at the inlet of the fabric filter for a grate furnace waste incinerator with a mixture of MSW and industrial waste. According to Lind et al. (2007), Buonanno et al. (2009), Cernuschi et al. (2012) and Ozgen et al. (2012), the fraction of particles < 100 nm prevails in number (80-99%) at the stack with average diameters in the particle size range of 50 nm

(65-88 %). Buha et al. (2014) report lower number % for particles < 100 nm, from 11 to 17%. The particle concentration at the stack is function of the type of flue gas system: an ESP leads to higher concentrations at the stack than an fabric filter; wet scrubber systems result in higher concentrations than dry and semi-dry spray absorbers. It must be remarked that according to some authors (Zeuthen et al., 2007; Maghun et al., 2003; Wiesner and Plata, 2012) new particles < 100 nm and < 50 nm can be formed after the filtration process.

Finally it must be remarked that the experimental results considered to come to the conclusions in this report mostly relate to waste incinerators for MSW or a combination of MSW and industrial waste; data for hazardous waste incinerators are scarce. Extrapolation to hazardous waste incinerators must thus be done with caution.

Table V-2 : Concentrations and characteristics of particles at the inlet of the APC and at the stack

Waste	FGS	Concentration at inlet FGS (g/m ³ ; particles/cm ³)	Concentration at stack (mg/m ³ ; particles/cm ³)	Removal efficiency %	Reference
MSW	Cyclone + dry lime scrubber + FF	2.3-3.07	1.5	99.93	Chang et al., 2000
MSW	(ESP)+dry bsorber+FF		$1.4 \cdot 10^3 - 1.6 \cdot 10^{43}$ [(>90% = NP (18-35 nm))]		Cernuschi et al., 2012
MSW	Dry absorber+FF		$5 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^3$ [> 90%= NP (17-29 nm)]		Cernuschi et al., 2012
MSW	Dry absorber + FF+wet absorber		$2.7 \cdot 10^4 - 5.6 \cdot 10^4$		Cernuschi et al., 2012
MSW	Spray dryer + FF+wet scrubber		0.84		Indaver, 2011
MSW + IW + sludge	ESP, spray absorber (dry), FF		$1 - 2 \cdot 10^5$		Buonanno et al. 2009
RDF	Spray absorber (semi-dry), FF		$< 1 \cdot 10^3$		Buonanno et al. 2011
MSW/RDF	(Semi)dry absorber+FF	$2.4 \cdot 10^7$	$0.4 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$		Buonanno et al. 2012
MSW/RDF	Wet absorber/FF		$7 \cdot 10^3$		Buonanno et al. 2012
Biomass	Wet absorber + ESP		$2.8 \cdot 10^5$		Buonanno et al. 2012
MSW	Dry absorber		$8 \cdot 10^3 - 1.4 \cdot 10^4$		Ozgen et al. 2012
MSW	Dry/wet absorber		$3 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^4$		Ozgen et al. 2012
70 % MSW + 30 % IW, GF*	FF*	1.4 (PM _{tot}); 80%=PM _{1.0} 1.0-1.4 (PM _{1.0}) 1.1-1.6 (PM _{2.5})	0.3 (PM _{tot}) <0.1(both for PM _{2.5} and PM _{1.0})	99.98	Lind et al., 2007

MSW (FB)			0.6 (PM _{tot})		Indaver, 2011
30-50% MSW + 50-70% IW; FB*	FF*	4.6 (PM _{tot}) 6.4%=PM _{1.0} 0.25-0.31 (PM _{1.0}) 0.45-0.49 (PM _{2.5})	0.6 <0.1(both for PM _{2.5} and PM _{1.0})	99.99	Lind et al., 2007
80% MSW + 20% IW	FF* + wet scrubber	2.2 (PM _{tot}) 0.23-0.43 (PM _{2.5}) <i>6.2 10⁷</i> (PM _{tot})	<i>7 10⁴</i> (PM _{tot})		Zeuthen et al., 2007
HWI	ESP* + 4 steps washing + dioxin filter		0.01-0.5		Indaver, 2011
MSW + nanoparticles	Wet scrubber + ESP			>99.6-99.9	Walser et al., 2012

GF= grate furnace; FB = fluidized bed, FF=fabric filter; ESP=electrostatic precipitator

Note: numbers in italic and in blue are expressed in *particles/cm³*

V.3.4. Conclusions

The efficiency for the removal of suspended particulate matter has tremendously increased over the last decades; as a consequence, concentrations in flue gases of waste incineration decreased with a factor of ca. 1000 in 40 years. Modern waste incinerators for MSW and for hazardous waste emit 10^2 to 10^5 times less particles than small waste incinerators without emission control system; this illustrates the effectiveness of modern flue gas cleaning systems installed in waste incineration plants. Concentrations at stack between 0.3 and 1.5 mg/m^3 and 0.01 and 0.6 mg/m^3 are reported for resp. modern MSW and hazardous waste incinerators; this is far below the limit value of 10 mg/m^3 set by the European Waste Incineration Directive (Directive 2000/76/EC). According to Buonanno and Morawska (2015) particulate emissions of a medium size waste incinerator are $5.5 \cdot 10^3$ particles/cm³; this is in the range of particulate emissions for a rural/urban site and 500 to 10000 times lower than the emissions of traffic. Even indoor emissions are higher than these of medium size incinerators. At the stack the fraction of particles < 100 nm prevails in number (11-99%) with average diameters in the particle size range < 50 nm (65-88 %). The particle concentration at the stack depends on the type of flue gas system as given in *Table V-3*. The lowest emissions are obtained for the fabric filter (>99.99%). Waste incinerators equipped with a fabric filter (as part of the flue gas cleaning system), not only meet regulatory requirements in terms of total dust at the stack, but show in addition a high filtration efficiency in terms of particle number concentration.

Table V-3 : Concentration at inlet of flue gas system and at the stack as a function of the flue gas system

Before flue gas cleaning	At stack	Flue gas cleaning system
2.3 to 4.6 g/m ³ PM _{tot} 2.4 to 6.3 10 ⁷ particles/cm ³	0.3 and 1.5 mg/m ³ PM _{tot} 11-99 number % < 100 nm 65-88 number % < 50 nm 1 10 ³ to 5.1 10 ⁶ particles/cm ³ .	Dry/semi dry absorber/FF 5 10 ² -1.4 10 ³ particles/cm ³
		Wet absorber/FF 3 10 ⁴ - 4 10 ⁴ particles/cm ³
		Wet -ESP 3 10 ⁵ particles/cm ³

It can be concluded that a modern (hazardous) waste incinerator, equipped with a state of the art flue gas cleaning system has a high effectiveness for the removal of particles in the coarse ($10 \mu\text{m} > d > 2.5 \mu\text{m}$) to nanosize (< 50 nm) range. However, according to some authors new (ultrafine and nano)particles can be formed after the filtration process.

Finally it must be remarked that the experiment results considered to come to these conclusions mostly relate to waste incinerators for MSW or a combination of MSW and industrial waste; data for hazardous waste incinerators are scarce. Extrapolation to hazardous waste incinerators must thus be done with caution.

V.4. Technologies d'analyse des halogénés en condition d'exploitation

V.4.1. Échantillonnage des dioxines/furannes et biphényles

Pour déterminer la concentration de dioxines halogénées, de furanes et de biphényles dans la phase gazeuse, les fumées sont généralement échantillonnées via un équipement de type AMESA (Adsorption Method for Sampling), en respect de la norme EN 1948-1. On extrait les fumées de façon isocinétique depuis la cheminée avec une sonde de titane refroidie à l'eau. La fumée est passée à travers une résine XAD II et à travers un condenseur. La résine est ensuite traitée comme décrit ci-dessous pour les résidus solides.

Les résidus de l'incinération des déchets, y compris les cendres de chaudière, les cendres volantes et les résidus de lavage des fumées sont échantillonnés à partir du lieu où ils sont collectés dans l'incinérateur.

Pour déterminer les concentrations de dioxines et furannes halogénés ainsi que les biphényles dans les résidus solides d'incinération, ces composants lipophiles doivent d'abord être extraits de la phase solide avec un solvant approprié (comme l'acétone ou l'hexane) après dopage avec des étalons internes. Les extraits sont ensuite purifiés par Chromatographie sur colonne. L'extraction de PCDD / F est typiquement réalisé sur une colonne multi-couche de gel de silice modifié, suivi d'un oxyde d'aluminium et d'une colonne de charbon actif, tandis que pour les PCB, une colonne de silice acide-base combiné suffit. Les extraits purifiés sont concentrés par évaporation, puis analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) (Van Caneghem et al, 2010; Emis, 2008).

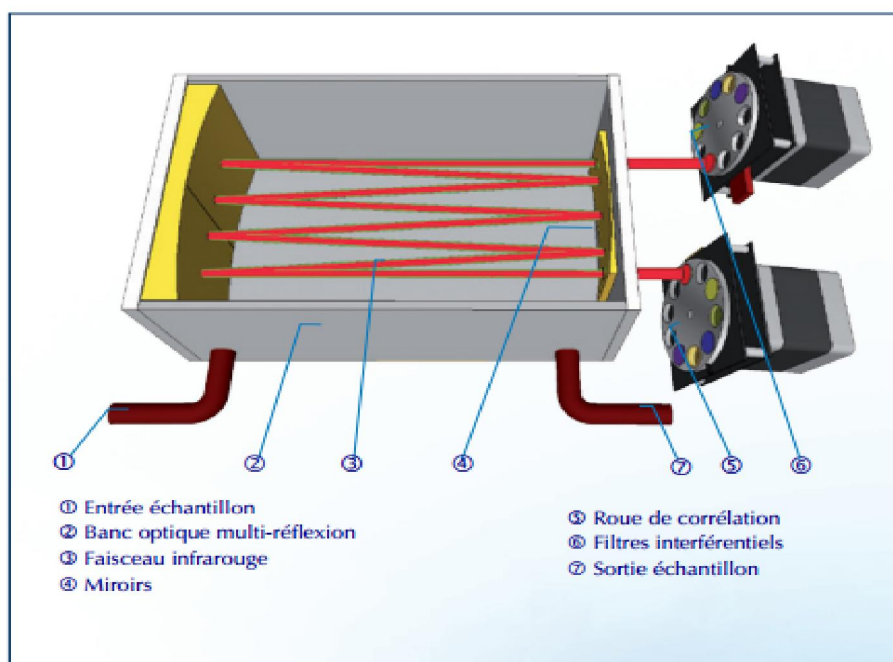
V.4.2. Technologie infrarouge

La mesure de la concentration des gaz acides halogénée s'effectue via la technologie infrarouge : la méthode à corrélation par filtres gazeux et la méthode par interférométrie. L'interférométrie IR reste limitée à la mesure d'une dizaine de composés pour un appareil calibré alors que la technologie FTIR, permet de mesurer une soixantaine de composés. Le principe de fonctionnement de ces deux méthodes de mesure est similaire : une lumière infrarouge est envoyée dans un échantillon de gaz et en fonction de la quantité d'infrarouge absorbée les concentrations des différents éléments dans le gaz peuvent être déterminées.

Les spectroscopies infrarouges traditionnelles comme celle à transformée de Fourier (FTIR) mettent en œuvre une cuve de mesure avec des miroirs réfléchissants afin d'augmenter la longueur du trajet optique (la distance traversée par le faisceau infrarouge dans l'échantillon) jusqu'à une dizaine de mètres (ou jusqu'à 50 mètres en laboratoire). La sensibilité des mesures est proportionnelle à la longueur du trajet optique. La spectrométrie laser permet d'aller jusqu'à des longueurs de plusieurs kilomètres afin d'accroître fortement la sensibilité de la mesure et atteindre une limite de détection de l'ordre de 1 ppb pour l'HF.

V.4.2.1. Analyseurs multi-gaz infrarouge

Figure V-16 : Principe de fonctionnement d'un analyseur multi-gaz à infrarouge par la méthode à corrélation par filtres gazeux



Source : Environnement SA (Analyseur multi-gaz chauffé infra-rouge GFC – MIR 9000H)

Cette technologie fournit une mesure en continu de nombreux gaz. La méthode à corrélation par filtres gazeux permet uniquement la mesure des gaz utilisés dans les filtres de corrélation, c'est-à-dire ceux qui font l'objet d'une obligation de contrôle selon la réglementation européenne. Au contraire la méthode par interférométrie permet de mesurer tous les types de molécules absorbant dans l'infrarouge (Environnement SA). Théoriquement l'ensemble des composés bromés, iodés et fluoré absorbant dans les infrarouges pourraient être détectés par les deux méthodes, bien que dans la méthode à corrélation par filtres gazeux des composés spécifiques devraient être choisis et la roue de corrélation devrait être adaptée pour ceux-ci. Actuellement les appareils sur le marché proposent, parmi les gaz d'intérêt de cette étude, uniquement la détection d'HF.

Mesure en continu extractive

Ce type d'échantillonnage peut être utilisé avec les deux méthodes de mesure. L'échantillonnage, à débit constant, se fait via une sonde de prélèvement placée au centre du conduit des fumées.

Les limites et gammes de détection certifiées pour HF sont :

Méthode à corrélation par filtres gazeux :

Gamme minimale : 0 – 20 mg/m³

Gamme maximale : 0 – 300 mg/m³

Minimum détectable : /

Méthode par interférométrie :

Gamme minimale : 0 – 5 mg/m³

Gamme maximale : /

Minimum détectable : 2% de pleine échelle

Mesure en continu in situ

Ce type d'échantillonnage peut être utilisé uniquement avec la méthode de corrélation par filtres gazeux. Une canne de prélèvement est installée dans la cheminée et les concentrations des composants présents dans les fumées sont mesurées directement.

Les limites et gammes de détection certifiées pour HF sont :

- Gamme minimale : 0 – 20 mg/m³
- Gamme maximale : 0 – 300 mg/m³
- Limite de détection : 2% de la pleine échelle

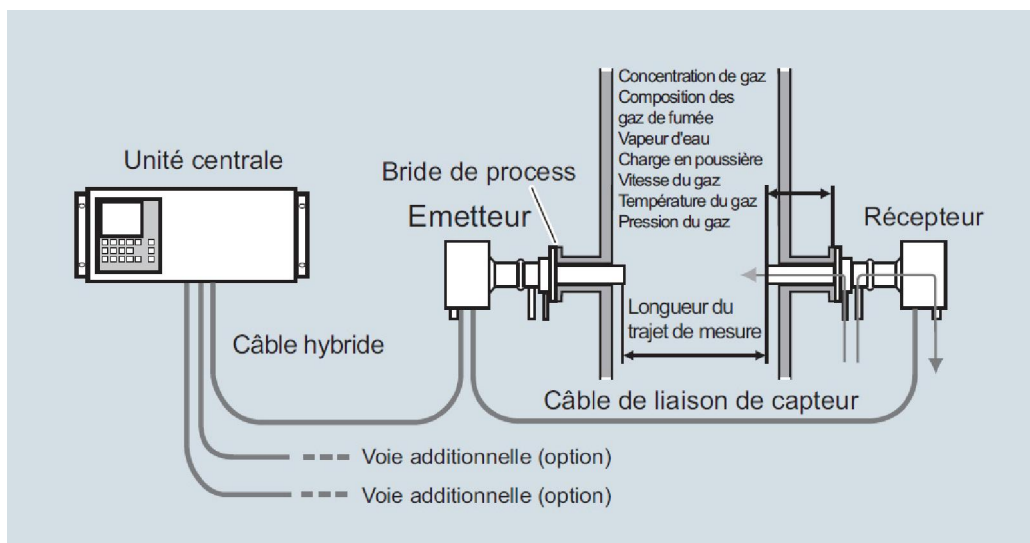
Les analyseurs multi-gaz infrarouge sont des technologies très répandues. Le fonctionnement est assuré pour des débits de fumées supérieurs à 20l/h. Il existe plusieurs niveaux d'entretiens, ces appareils nécessitent, à minima, un entretien annuel pour le nettoyage des filtres²⁶ et de la cellule optique. Les appareils avec échantillonnage demandent plus d'entretien.

L'ordre de grandeur de prix de cette technologie est de 80 000 à 120 000€ HTVA.

V.4.2.2. Analyseur de gaz à diode laser

L'analyse de gaz à partir de diode laser se déroule en 2 étapes. Premièrement, la diode laser, placée dans l'unité d'émettrice, envoie une lumière laser dans l'infrarouge proche, accordée sur une raie d'absorption du composant dont on mesure la concentration, vers le récepteur. Ensuite, en comparant l'intensité du laser envoyé et du laser reçu il est possible de savoir exactement la concentration du composant pour lequel le laser est réglé. Cette mesure est très précise mais ne peut être réalisée en général que pour un ou deux composants à la fois. Il est possible d'avoir l'émetteur et le capteur dans la même unité en installant un miroir dans l'unité réceptrice (le laser fait alors un aller-retour). La Figure V-17 présente un schéma de l'analyseur de gaz à diode laser LSD6.

Figure V-17 : Schéma de l'analyseur à diode laser LSD6



Source : Siemens - LDS6

²⁶ Le nettoyage des filtres est dépendant du niveau de concentration en poussières émises

Ce type d'appareil est en général utilisé pour mesurer la concentration de différents gaz notamment celle de HF.

Mesure en continu in situ

De manière générale l'émetteur et le récepteur sont placés des deux côtés de la cheminée pour mesurer certains composants présents dans le gaz passant dans la cheminée. Les mesures peuvent être réalisées à haute température allant jusqu'à 450 °C.

Les limites et gammes de détection pour HF sont :

- Gamme minimale : 0-5 ppmv ou 0-2 ppm
- Gamme maximale : 0-1500 ppmv ou 0-2000 ppm
- Minimum détectable : 0.1 ppmv

Mesure en continu extractive

L'échantillonnage, à débit constant, se fait via une sonde de prélèvement placée au centre du conduit des fumées. La chambre de mesure est chauffée à une température de 200°C.

Les limites et gammes de détection certifiées pour HF sont :

- Gamme minimale : 0-1 ppm
- Gamme maximale : 0-2000 ppm
- Minimum détectable : 0.1 ppmv

Intervalle de maintenance de 6 à 12 mois

V.4.2.3. Spectrométrie laser OCEAS

L'OCEAS²⁷, commercialisée par la société AP2E et issu des travaux du laboratoire de spectrométrie physique de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, est un spectromètre laser infrarouge pour l'analyse des gaz (gaz de combustion, gaz naturel, air ambiant). Il fournit des mesures directes et absolues. La force de cette technologie est la très haute sensibilité des mesures effectuées grâce à la longueur du chemin effectué par le laser, dans la cuve, avoisinant les 15 km. Afin d'augmenter encore la précision de l'appareil, une partie de la lumière réfléchiée par la cavité et renvoyée vers le laser lui-même.

La cuve et l'ensemble du dispositif d'échantillonnage sont en basse pression (75 mbar absolus) ce qui permet de diminuer le point de rosée de l'échantillon.

Mesure en continu extractive

L'échantillonnage en basse pression est réalisé à un débit entre 3 et 6 l/h à une température maximum de 600°C. Ce faible débit permet d'éviter l'encrassement rapide de l'appareil.

Les limites et gammes de détection annoncées²⁸ pour HF sont :

- Gamme minimale : 10 ppm
- Gamme maximale : 1%
- Minimum détectable : 1 ppb

²⁷ Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy.

²⁸ Gamme ajustable sur demande

V.5. Efficacité des traitements des fumées sur l'abattage des halogénés

Les composés bromés et fluorés gazeux sont abattus par une unité de traitement humide. Si le Br_2 est présent, un agent réducteur tel que le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ doit être ajouté à l'eau de lavage (Vehlow et al., 2003).

Les composés organiques bromés sont abattus, quant à eux, par injection de charbon actif, lui-même abattu par un filtre à particule (filtre à manche) ou un filtre à charbon actif. De plus, l'oxydation catalytique peut être appliquée pour détruire les composés organiques bromés formés.

Selon *Karpf 2014*, les halogénures d'hydrogènes (type HBr, HI, HF, HCl) sont très facilement et quasi complètement absorbés par l'eau dans les traitements de fumées humides.

Dans les systèmes de traitement secs, les réactifs types bicarbonate de soude (NaHCO_3) ou l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), injectés dans le flux de gaz de combustion, se fixent aux polluants gazeux types HF, HCl ou SO_2 . Le ratio stœchiométrique utilisé avec le bicarbonate de soude est généralement compris entre 1.1 et 1.4 alors que le ratio stœchiométrique pour l'hydroxyde de calcium est supérieur à 2 pour les procédés de traitement des fumées de type sec. Toujours selon *Karpf 2014*, l'hydroxyde de calcium permet des plus faibles émissions d'HF que le bicarbonate de soude.

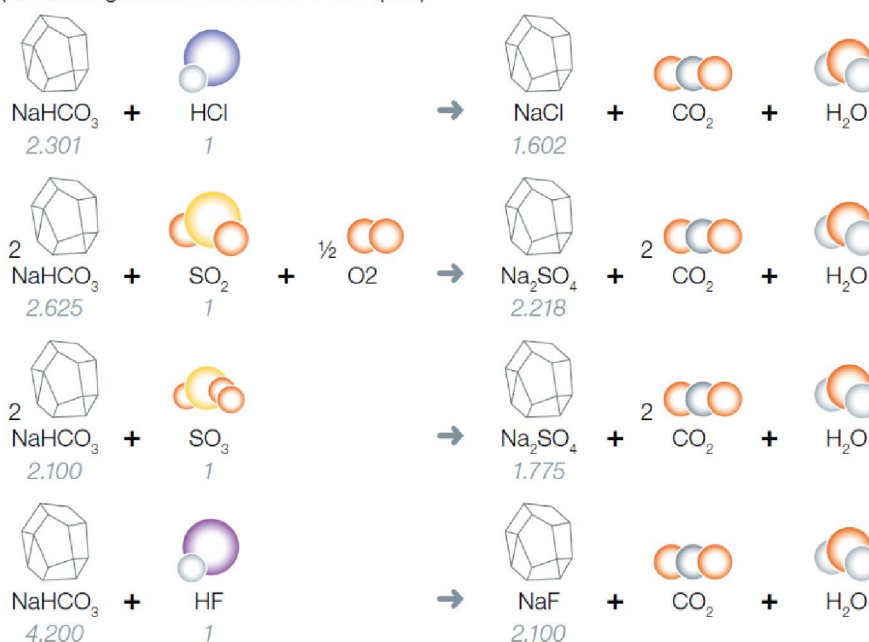
Trédi, du groupe Séché, a réalisé des tests sur l'abattement des PCB dans une unité d'incinération à four rotatif munie d'un traitement des fumées par voie humide. Un taux d'abattement (Destruction Removal Efficiencies) de 99.9999% a été constaté.

V.5.1. Focus sur le traitement au bicarbonate de soude

Le bicarbonate de soude est utilisé dans le traitement des gaz de combustion par voie sèche ou semi-sèche et permet, notamment, de neutraliser le SO_2 , le HCl et les gaz acides tels que HF, HI et HBr. Effectivement lorsque ces espèces sont mises en contact avec le bicarbonate de soude les réactions présentées dans la *Figure V-18* ont lieu, neutralisant ces composés en formant des sels, de l'eau et du CO_2 .

Figure V-18 : Réactions entre le bicarbonate de soude et HCL, SO₂, SO₃ et HF

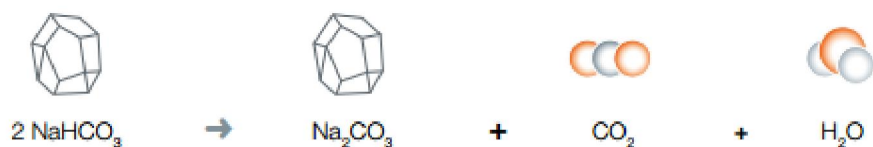
(réactions globales avec ratios massiques)



Source : SOLVAir SOLUTION : Un Air Pur Un Recyclage Durable

La neutralisation des acides au bicarbonate de sodium a une efficacité optimale en 140 et 300°C, plage de température optimale pour l'activation thermique du bicarbonate de sodium²⁹. Le bicarbonate devient un carbonate de sodium à haute surface spécifique :

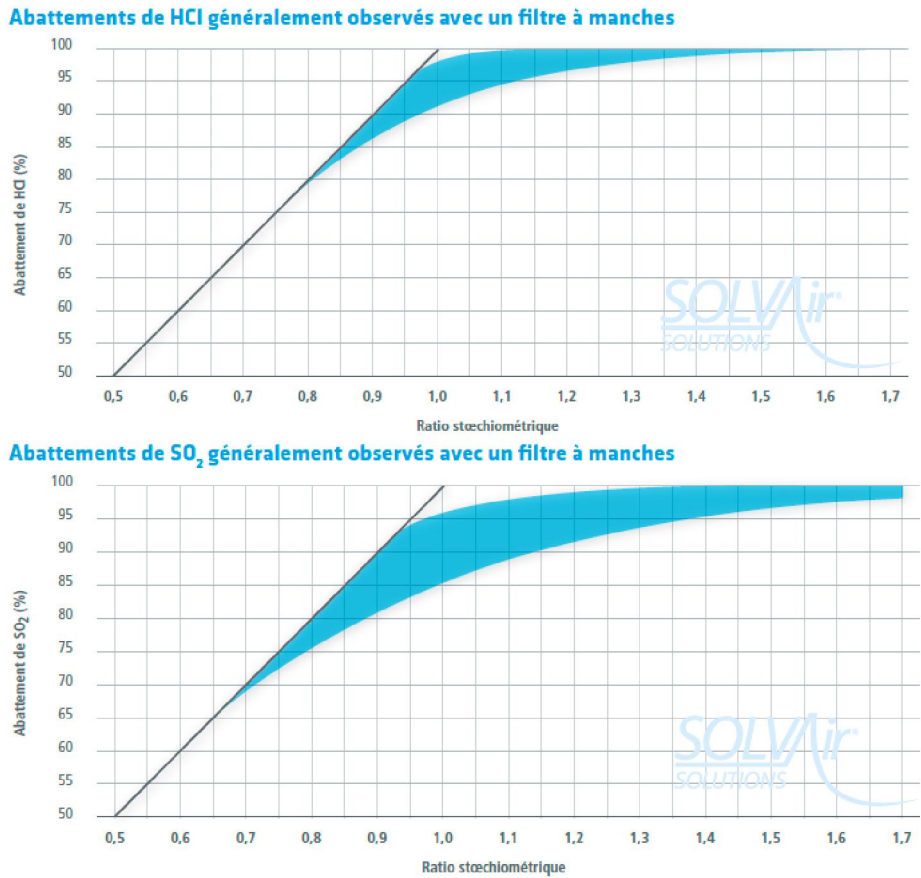
Figure V-19 : Activation thermique du bicarbonate de sodium



L'abattement de HCl et SO₂ dépend de l'excès de bicarbonate. La Figure V-20 présente les taux d'abattement observés par SOLVAir Solution en fonction de l'excès de bicarbonate.

²⁹ Avec la technologie BICAR® et le procédé SOLVAir®

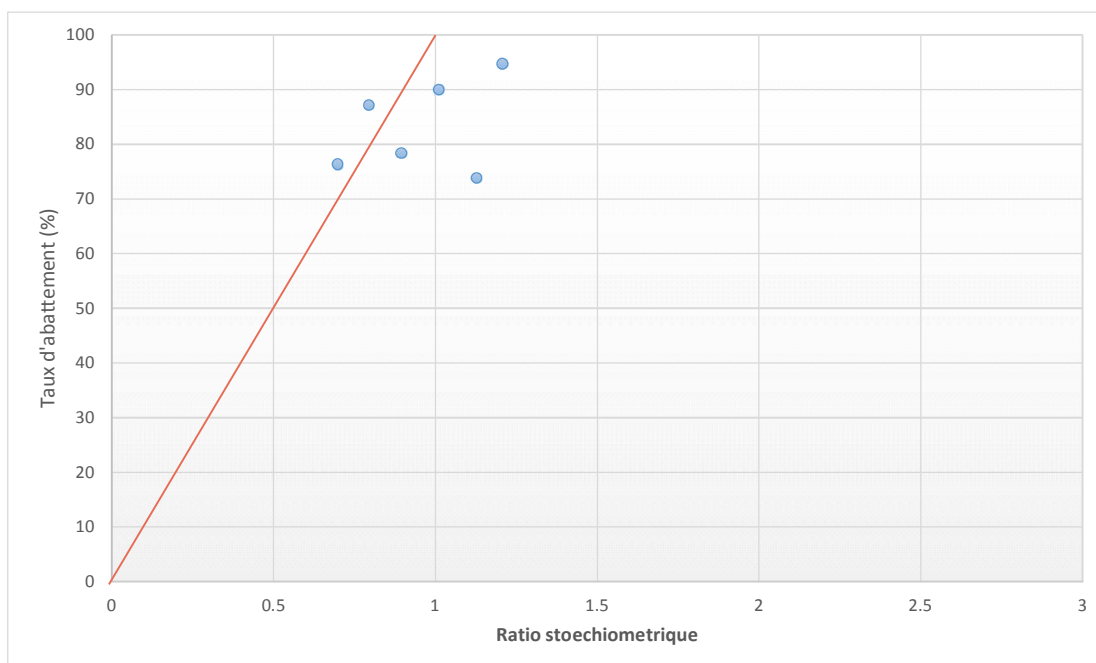
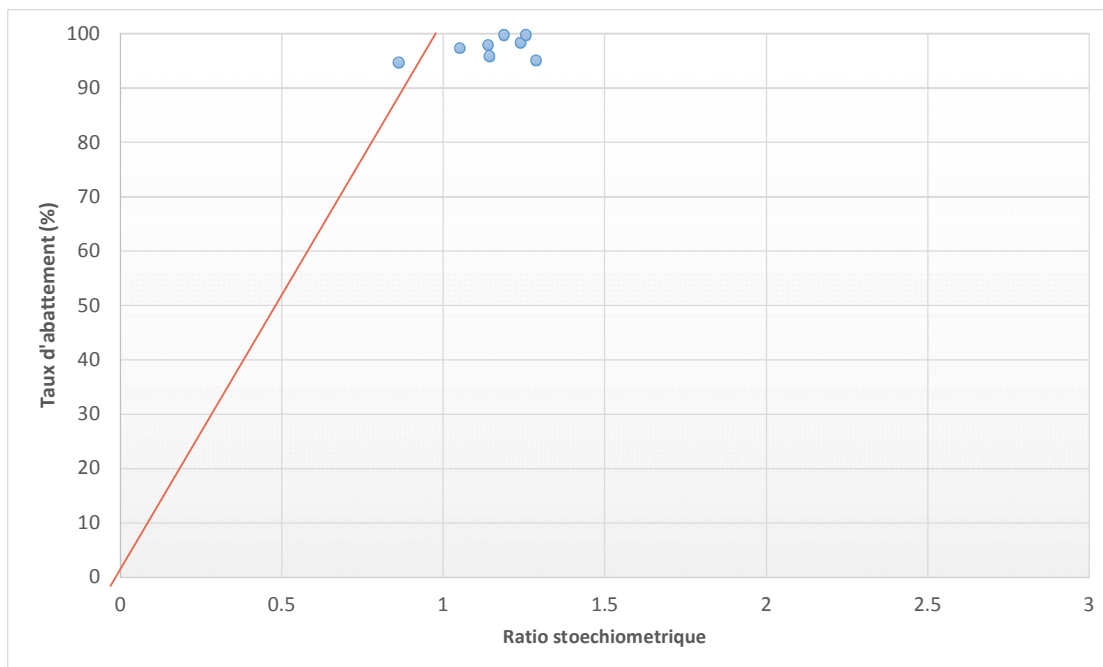
Figure V-20 : Taux d'abattement du HCl et du SO₂ obtenus avec un filtre à manches et un ajout de bicarbonate de soude



Source : SOLVAir SOLUTION : Un Air Pur Un Recyclage Durable

Il est donc nécessaire de mesurer les concentrations de SO_x et HX présent dans les gaz de combustion pour adapter l'ajout de bicarbonate de soude.

Des tests ont été réalisés par Solvay sur différents sites industriels d'incinérations émettant de l'HF suite à la combustion de composés fluorés. Ces tests ont consisté à définir le taux d'abattement (en %) de l'HF en fonction du ratio stoechiométrique de bicarbonate injecté dans le traitement.



Source : Solvay / graphiques reconstitués sur base d'une image de basse qualité

L'expérimentation a été menée sur un flux de déchet ne contenant pas uniquement du fluor, la présence d'autres gaz acides est donc important sur les résultats de l'expérience. De ces graphiques, il ressort cependant deux éléments :

- Le taux d'abattement est inférieur à 90% (sauf pour une mesure à 94%) lorsque le bicarbonate est injecté dans un ratio stœchiométrique inférieur à 1
- Pour un ratio stœchiométrique compris entre 1 et 1.3, le taux d'abattement (supérieur à 93%) est peu dépendant de ce ratio.

Note : Les stœchiométries dépendent grandement des paramètres du procédé (température, récupération plus ou moins poussée de chaleur, taux de recyclage des fumées, type de réactivation des résidus à recycler).

VI. Conclusions

L'analyse de la réglementation à travers plusieurs pays dans le monde n'a pas mis en lumière de législations beaucoup plus restrictives que la réglementation européenne. Quant à la révision du BREF incinération, démarrée début 2015, les émissions des molécules ciblées par cette étude ne semblent pas prioritaires vis-à-vis des travaux à mener.

Peu de sources indiquent la concentration de ces éléments dans les déchets. Ainsi, le BREF incinération indique des mesures de fluorures pour des compositions de déchets en Allemagne. Les résultats de ces mesures sur masse sèche de déchets sont les suivantes : 0.01 à 0.035% pour les déchets urbains, 0 à 50% pour les déchets dangereux et 0.1 à 1% pour les boues d'épuration. Il est également indiqué que la concentration en brome et en iode est respectivement entre 0 et 80% et 0 et 50% dans les déchets dangereux.

En France, le bilan de la composition physico-chimique moyenne des OMr, réalisé par l'ADEME, en 2007 indique une concentration en fluorure de 0.01 % sur masse sèche de déchets. Les concentrations en brome et en iode ne sont pas mesurées.

En 2010, la demande mondiale en composés fluorés pour l'année 2015 était estimée à 2 600 kt. L'acide fluorhydrique (HF) est le composé à la base de la production de nombreux composés fluorés. L'acide fluorhydrique est utilisé pour la production des gaz réfrigérants ou dans des applications directes telles que l'industrie électronique, agrochimique et la métallurgie

La demande mondiale en brome est estimée à 575 kt en 2007. La source principale de brome dans les déchets vient des retardateurs de flammes bromés dont les applications sont nombreuses : équipements électriques et électroniques, bâtiments et construction, transport et textile. Il est également utilisé dans des applications industrielles telles que le bromure d'hydrogène ou en intermédiaire de fabrication des produits agrochimiques et pharmaceutiques.

Enfin, la production mondiale d'iode brut est estimée à 29 kt en 2012. Il est notamment utilisé dans la radiographie de contraste et peut être retrouvé dans les déchets hospitaliers.

Dans la première phase du procédé de combustion oxydante, ayant lieu dans le four avec une atmosphère pauvre en oxygène et une température généralement comprise entre 600 °C et 800 °C, les halogènes organiques sont brisés en courtes chaînes bromés et en molécules et radicaux fluorés tels que des méthanes fluorés ou des phénols et benzènes bromés. Dans la seconde phase du procédé de combustion, ayant lieu dans des conditions riches en oxygène avec une température généralement comprise entre 850 °C et 1200 °C, les courtes chaînes de molécules sont brisées en CO₂ et H₂O, libérant le Br et des radicaux-F. Ces derniers peuvent se combiner ensuite avec d'autres éléments ou radicaux (hydrogène, éléments métalliques) pour former par exemple du Br₂, du HBr, du HF, du CuBr₂, du CaF₂, etc. Lors du refroidissement des gaz de combustion, durant les étapes de récupération d'énergie et de traitement des gaz, ayant lieu à une température généralement comprise entre 200 °C et 400 °C, des PBDD/F peuvent être produits. Ceux-ci se forment par bromation et oxydation de structures graphitiques dégénérées présentes dans les cendres volantes (mécanisme de synthèse de novo) ou par condensation de molécules ou radicaux, nommés précurseurs (tels que des phénols halogénés), dans la phase gazeuse ou solide (condensation hétérogène des précurseurs).

Les composés organiques bromés peuvent être éliminés des gaz de combustion soit par filtration assistée par injection de sorbants, soit en filtrant les gaz de combustion à travers un filtre fixe de charbon actif. Les composés bromés et fluorés gazeux sont abattus par une unité de traitement humide. Si le Br₂ est présent, un agent réducteur tel que le Na₂S₂O₃ doit être ajouté à l'eau de lavage.

La mesure des émissions de composés halogénés types HBr, HF ou HI peut être effectuée via les technologies déjà installées dans les incinérateurs (analyseurs infrarouge ou analyseurs à diode laser).

Peu de retour d'expérience sur les taux d'abattement des molécules halogénés ont pu être rapportés via les fournisseurs de technologies (hors molécules ciblées). Il en est de même pour les exploitants contactés.

Les particules dans les gaz de combustion bruts, non épurés du procédé d'incinération sont produites par une nucléation initiale de précurseurs en phase vapeur présents dans la zone de combustion, suivie, lors de la transition vers la zone de postcombustion, par une croissance des particules par coagulation et via le dépôt en surface d'agrégats de taille nanométrique.

A l'exhaure, des phénomènes de nucléation et de condensation, pouvant avoir lieu dans le panache de fumées en raison de la dilution atmosphérique, peuvent altérer à la fois la concentration numérique de particules et la distribution de taille.

Diverses méthodes d'analyses des particules fines en laboratoire ou à l'échelle industrielle existent à ce jour. Une distinction doit être faite entre les méthodes d'échantillonnage mesurant « la distribution des particules en taille basée sur la masse » et celles mesurant « la distribution des particules en taille basée sur le nombre ». Les conditions d'échantillonnage des gaz de combustion sont également importantes. Avec une prise d'échantillons à haute température les émissions de particules primaires (ou filtrables) sont recueillies mais pas la fraction condensable (secondaire). Des techniques par dilution favorisent la simulation de la transformation atmosphérique des fumées émises à la cheminée. À l'issue de l'enquête réalisée auprès des fournisseurs de technologies d'analyses, il apparaît que les méthodes de mesures des particules fines applicables en condition d'exploitation d'un incinérateur sont rares. Une technologie nouvelle, dérivée de la mesure des particules dans l'industrie automobile, a été adaptée pour la mesure en continu des émissions en cheminées. Celle-ci est encore peu répandue, les retours d'expériences sont donc encore faibles. En effet, la justesse de mesure est fonction de la calibration de l'appareil. Ce dernier a prouvé sa fiabilité pour les gaz d'échappement automobile issu de la combustion d'un mono-combustible et devra prouver sa fiabilité dans le cadre de la mesure de fumées d'incinération.

L'efficacité d'élimination de la matière particulaire en suspension a énormément augmenté au cours des dernières décennies. En conséquence, la concentration dans les gaz de combustion épurés issus de l'incinération de déchets a diminué d'environ un facteur 1000 au cours des 40 dernières années. Les plus faibles émissions sont obtenues avec un filtre à manches (abattement >99.99%). Les incinérateurs de déchets équipés d'un filtre à manches (dans le système de traitement des gaz de combustion), ne répondent pas seulement aux exigences réglementaires en termes de poussière dans la cheminée, mais possèdent également une efficacité de filtration très élevée en termes de concentration numérique des particules. Cependant, selon certains auteurs de nouvelles particules (ultrafines) peuvent se former après le procédé de filtration

VII. Bibliographie

Sources pour la cartographie des gisements contributeurs

ADEME 2013 – Projet de quantification des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) en France, Étude réalisée pour le compte de l'ADEME et OCAD3E, BIO Intelligence Service S.A.S, décembre 2013

ADEME 2014 - Rapport annuel sur la mise en œuvre de la réglementation relative aux Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE), Données 2013, octobre 2014

Blum A 2009 – Flame retardants, health, and environment : how peer-reviewed science impact regulatory decision making, Blum A, Department of Chemistry, University of California and Green Science Policy Institute, Berkeley, CA, 2009.

BREF 2006 – Document de référence sur les meilleures techniques disponibles – Incinération des déchets, Commission européenne, août 2006

BSEF 2004 – Brominated Flame Retardant, Factsheets for Deca-BDE, TBBPA, Edition 2004, BSEF (Bromine Science and Environmental Forum)

BSEF 2012 – Brominated Flame Retardant, Factsheets for Deca-BDE, HBCD, TBBPA, Edition 2012, BSEF (Bromine Science and Environmental Forum)

EFRA 2007 – Flame Retardants, Frequently Asked Questions, The European Flame Retardants Association (EFRA), janvier 2007

Eurofluor HF 2013 - Eurofluor HF, aperçu de l'industrie du fluor, deuxième édition, Comité Technique Européen du Fluor, www.eurofluor.org

Geo & Hydro 2011 – Pilot study of brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment (WEEE), produced for Ministry for the Environment of New Zealand and prepared by Geo & Hydro – K8 Ltd, October 2011.

Huber et al 2009 – Sandra Huber, Morten K. Moe, Norbert Schmidbauer, Georg H. Hansen and Dorte Herzke ; Emissions from incineration of fluoropolymer materials, A literature survey, Norwegian Institut for Air Research (NILU), décembre 2009.

ICL-IP 2008 - Global Bromine Industry And Its Outlook, Y. Hirayama, ICL-IP JAPAN, septembre 2008

INERIS 2006 – Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Deca bromo Diphenylethers, INERIS, août 2006

INERIS 2012 – Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES, DRC-12-126866-07631A, 89 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

JP Legroux et al, 2007 - Bilan de dix années d'application de la réglementation relative à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées, Jean-Paul Legroux (CGAAER) & Claude Truchot (CGEDD), octobre 2007

Kanto Natural Gas Development Co, LDt 2014 - Usage Extending to the Most Advanced Fields - <http://www.gasukai.co.jp/english/iodine/index.html> (aussi consulté : <http://www.iofina.com/mid-stream-iodine-business/iodine>)

Küpper FC et al. 2011 – Küpper FC, Feiters MC, Olofsson B, Kaiho T, Yanagida S, Zimmermann MB, Carpenter LJ, Luther GW, Lu Z, Jonsson M, Kloo L (2011) Commemorating two centuries of iodine research: an interdisciplinary overview of current research. Angewandte Chemie International Edition

Miri Kesner 1999 - Bromine and bromine compounds from the Dead Sea, Israel, Miri Kesner, Weizmann institute of science, 1999

Paul et al 2009 - Paul, A. G., K. C. Jones, et al. (2009). "A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate." Environmental Science & Technology 43(2): 386-392.

PlasticsEurope.org – Fluoropolymers - <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/fluoropolymers.aspx> (consulté en janvier 2015)

RB Energy INC 2012 – iodine industry – données 2012 - <http://www.rb-e.com/s/iodine-industry.asp> (consulté en janvier 2015)

Tatsuo Kaiho 2014 - IODINE Chemistry and Applications, Tatsuo Kaiho, édition WILEY, novembre 2014, 656 p.

USGS 2009 – Fluorspar Statistics and Information, U.S. REPORTED CONSUMPTION OF FLUORSPAR, BY END USE in 2008, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/fluorspar/>

VECAP 2013 – The Voluntary Emissions Control Action Programme, European annual progress report 2013 (Sound results from a proactive industry)

Sources pour les caractéristiques et les techniques d'abattages des halogènes et particules fines

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES (Composés halogénés)

Abad et al. 2003 - Abad E, Caixach J, Rivera J (2003) Improvements in dioxin abatement strategies at a municipal waste management plant in Barcelona. Chemosphere 50, 1175-1182

Adink and Altwicker 2004 - Addink R, Altwicker E (2004) Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on secondary combustor/boiler ash from a rotary kiln burning hazardous waste. Journal of Hazardous Materials B114, 53-57

Altarawneh et al. 2009 – Altarawneh M, Dlugogorski B, Kennedy E, Mackie J (2009) Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Progress in Energy and Combustion Science* 35, 245-274

Birnbaum et al. 2003 – Birnbaum L, Staskal D, Diliberto J. (2003) Health effects of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs). *Environment International* 29, 855-860

Blumenstock et al. 2000 – Blumenstock M, Zimmermann R, Schramm K, Kettrup A (2000) Influence of combustion conditions on the PCDD/F-, PCB-, PCBz- and PAH-concentrations in the post-combustion chamber of a waste incineration pilot plant. *Chemosphere* 40, 987-993

Cotton et Wilkinson 1967 - Cotton F, Wilkinson G (1967) *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, division of John Wiley, New York

De Greef et al. 2013 - De Greef J, Villani K, Goethals J, Van Belle H, Van Caneghem J, Vandecasteele C (2013) Optimising energy recovery and use of chemicals, resources and materials in modern waste-to-energy plants. *Waste Management* 33, 2416-2424

Dellinger et al. 2007 – Dellinger B, Lomnicki S, Khachatryan L, Maskos Z, Hall R, Adounkpe J, McFerrin C, Truong H (2007) Formation and stabilization of persistent free radicals. *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 521-528

Duan et al. 2011 – Duan H, Li J, Liu Y, Yamazaki N, Jiang W (2011) Characterization and inventory of PCDD/F and PBDD/F emissions from the incineration of waste printed circuit boards. *Environmental Science and Technology* 45, 6322-6328

Emis 2008 - Compendium for Sampling and Analysis (CMA). Method CMA/3/I: Organic Chlorinated Pesticides, PCBs and Higher Chlorinated Benzenes (in Dutch). (Available via http://www.emis.vito.be/EMIS/Media/referentielabo_bodem_CMA_2007_3-I.pdf)

Fängmark et al. 1995 - Fängmark I, Strömberg B, Berge N, Rappe C (1995) The influence of fly ash load and particle size on the formation of PCDD, PCDF, PCBz and PCB in a pilot incinerator. *Waste Management and Resources* 13, 259-272

Fiedler 1998 – Fiedler H (1998) Thermal formation of PCDD/PCDF: A survey. *Environmental Engineering Science* 15, 49-58

Hiroto et al. 2003 – Hirota M, Takashita H, Kato J, Fuwa A (2003) Elementary reaction path on polychlorinated biphenyls formation from polychlorinated benzenes in heterogenous phase using ab initio molecular orbital calculation. *Chemosphere* 50, 457-467

Huang and Buekens 1995 – Huang H, Buekens A (1995) On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. *Chemosphere* 31, 4099-4117

Lione et al. 1999 – Lione F, Imagawa T, Takeuchi M, Sadakata M, Weber R (1999) Formation rates of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins from polycyclic aromatic hydrocarbons, activated carbon and phenol. *Chemosphere* 39, 2749-2756

Jansson et al. 2011 – Jansson T, Lundin L, Grabic R (2011) Characterisation and fingerprinting of PCBs in flue gas and ash from waste incineration and in technical mixtures. *Chemosphere* 85,509-515

Lasagni et al. 2009 – Lasagni M, Collina E, Grandesso E, Piccinelli E, Pitea D (2009) Kinetics of carbon degradation and PCDD/PCDF formation on MSWI fly ash. *Chemosphere* 74, 377-383

Lemieux et al. 2001 – Lemieux P, Lee C, Ryan J, Lutes C (2001) Bench-scale studies on the simultaneous formation of PCBs and PCDD/Fs from combustion systems. *Waste Management* 21, 419-425

Liu et al. 2001 – Liu P, Zheng M, Zhang B, Xu X (2001) Mechanisms of PCB formation from the pyrolysis of chlorobenzenes. *Chemosphere* 43, 783-785

Lomnicki et al. 2008 – Lomnicki S, Truong H, Vejerano E, Dellinger B (2008) Copper oxide-based model of persistent free radical formation on combustion-derived particulate matter. *Environmental Science and Technology* 42, 4982-4988

Mousavi et al. 2009 – Mousavi M, Taymouri A, Ghaffarian V (2009) Transient mass transfer modeling and simulation of polybrominateddiphenyl ethers combustion in incinerators. *International Journal of Science and Technology* 6, 499-508

Nakahata, and Mulholland 2000 - Nakahata D, Mulholland J (2000) Effect of dichlorophenol substitution pattern on furan and dioxin formation. *Proceedings of the Combustion Institute* 28, 2701-2707

Ni et al. 2012 – Ni M, Xiao H, Chi Y, Yan J, Buekens A, Jin Y, Lu S (2012) Combustion and inorganic bromine emission of waste printed circuit boards in a high temperature furnace. *Waste Management* 32, 568-574

Pekárek et al. 2001 – Pekárek V, Grabic R, Marklund S, Punčochář M, Ullrich J (2001) Effects of oxygen on formation of PCB and PCDD/F on extracted fly ash in the presence of carbon and cupric salt. *Chemosphere* 43, 777-782

Rittmeyer and Vehlow 1993 - Rittmeyer C, Vehlow J (1993) Decomposition of organohalogen compounds in municipal solid waste incineration plants. Part I: Chlorofluorocarbons. *Chemosphere* 26, 2129 – 2138

Rittmeyer et al. 1994 – Rittmeyer C, Kaese P, Vehlow J, Vilhör W (1994) Decomposition of organohalogen compounds in municipal solid waste incineration plants. Part II: Co-combustion of CFC containing polyurethane foams. *Chemosphere* 28, 1455 – 1465

Schoonenboom et al. 1995 – Schoonenboom M, Tromp P, Olie K (1995) The formation of coplanar PCBs, PCDDs and PCDFs in a fly ash model system. *Chemosphere* 30, 1341-1349

Söderström and Marklund 2002 - Söderström G, Marklund S (2002) PBCDD and PBCDF from incineration of waste containing brominated flame retardants. *Environmental Science and Technology* 36, 1959-1964

B. R. Stanmore. The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame* 136 (2004) 398-427

Stieglitz et al. 1997 – Stieglitz L, Bautz H, Roth W, Zwick G (1997) Investigation of precursor reactions in the de-novo-synthesis of PCDD/PCDF on fly ash. *Chemosphere* 34, 1083-1090

Vainikka et al. 2013 – Vainikka P, Lindberg D, Moilanen A, Ollila H, Tiainen M, Silvennoinen J, Hupa M (2013) Trace elements found in the fuel and in-furnace fine particles collected from 80MW BFB combusting solid recovered fuel. *Fuel Processing Technology* 105, 202-211

Van Caneghem et al. 2010 - Van Caneghem J, Block C, Vermeulen I, Van Brecht A, Van Royen P, Jaspers M, Wauters G, Vandecasteele C (2010) Mass balance for POPs in a real scale fluidised bed combustor co-incinerating automotive shredder residue. *Journal of Hazardous Materials* 181, 827-835

Van Caneghem et al. 2012 - Van Caneghem J, Block C, Vermeulen I, Van Brecht A, Van Royen P, Jaspers M, Wauters G, Vandecasteele C (2012). Destruction and formation of PCDD/Fs in a fluidized bed combustor co-incinerating automotive shredder residue with refuse derived fuel and waste water treatment sludge. *Journal of Hazardous Materials* 207-208, 152-158

Van Caneghem et al. 2014 - Van Caneghem J, Block C, Vandecasteele C (2014) Destruction and formation of dioxin-like PCBs in dedicated full scale waste incinerators. *Chemosphere* 94, 42-47

Vehlow et al. 2002 – Vehlow J, Bergfeldt B, Hunsinger H, Jay K, Mark F, Tange L, Drohmann D, Fish H (2002) Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of-the-art combustion facilities. APME Technical Report

Vehlow et al. 2003 – Vehlow J, Bergfeldt B, Hunsinger H, Seifert H, Mark F (2003) Bromine in Waste Incineration. Partitioning and Influence on Metal Volatilisation. *Environmental Science and Pollution Research* 10, 329-334

Vermeulen et al. 2014 – Vermeulen I, Van Caneghem J, Vandecasteele C (2014) Indication of PCDD/F formation through heterogeneous precursor condensation in a full scale hazardous waste incinerator. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 16, 167-171

Wang et al. 2013 – Wang F, Shih K, Lu X, Liu C (2013) Mineralization Behavior of Fluorine in Perfluorooctanesulfonate (PFOS) during Thermal Treatment of Lime-Conditioned Sludge. *Environmental Science and Technology* 47, 2621-2627

Weber and Hagenmaier 1999 - Weber R, Hagenmaier H (1999) PCDD/PCDF formation in fluidized bed incineration. *Chemosphere* 38, 2643-2654

Weber et al. 2001 – Weber R, Lino F, Imagawa T, Takeuchi M, Sakurai T, Sadakata M (2001) Formation of PCDF, PCDD, PCB and PCN in de novo synthesis from PAH: Mechanistic aspects and correlation to fluidized bed incinerators. *Chemosphere* 44, 1429-1438

Weber and Kuch 2003 – Weber R, Kuch B (2003) Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated–chlorinated dibenzodioxins. *Environment International* 29, 699-710

Wickström et al. 2004 – Wickström E, Ryan S, Touati A, Gullett B (2004) In situ formed soot deposit as a carbon source for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environmental Science and Technology* 38, 2097-2101

Zhang et al. 2012 – Zhang G, Hai J, Cheng J (2012) Characterisation and mass balance of dioxin from large scale municipal solid waste incinerator in China. *Waste Management* 32, 1156 – 1162

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES (Particules)

ADEME - Nanofluegas, Caractérisation et réduction des émissions particulaires issues de l'incinération de déchets contenant des nanomatériaux manufacturés, rapport final, Convention n°1181C0088, juillet 2014

Annesie-Maesano et al. 2007 - Annesie-Maesano I, Forastiere F, Kunzli N and Brunekref B (2007) Particulate matter, science and EU policy, *European Respiratory Journal*, 39, nr3, 428-431

Aitken et al. 2006 - Aitken R, M. Q. Chaudhry M, Boxall A and Hull M (2006) Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends. *Occup. Med.*, 56, 300–306.

Ballester et al. 2008 - Ballester F, Medina S, Boldo E, Goodman P, Neuberger M, Iniguez C, Künzli N (2008) On behalf of the Apeis network, Reducing ambient levels of fine particles could substantially improve health: a mortality impact assessment for 26 European cities, *J. Epidemiol. Community Health*, 62, 98-105

Biswas and Wu 2005 - Biswas P and Wu C (2005) Nanoparticles and the environment. *J Air Waste Management*, 55: 708–46.

Boldrin et al. 2011 - Boldrin A, Hansen S, Baun, A, Hartmann, N, Astrup, T (2011). Nanowaste: business-as-usual or a new challenge for the waste industry? In: *Proceedings Sardinia 2011, 13th International Waste and Landfill Symposium, Cagliari, September 2011.*

BSI 2007 - BSI PD 6699-2, 2007. Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials

Buha et al. 2014 - Buha J, Mueller N, Nowack B, Ulrich A, Losert S and Wang J (2014) Physical and chemical characterization of fly ashes from Swiss waste incineration plants and determination of the ash fraction in nanometer range, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 4765-4773

Burtscher et al. 2002 - Burtscher H, Zürcher M, Kasper A, Brunner M, (2002) Efficiency of flue gas cleaning in waste incineration for submicron particles. In: Mayer, A. (Ed.), *Proc. Int. ETH Conf. on Nanoparticle Measurement. BUWAL.*

Buonanno et al. 2009 - Buonanno G, Ficco G and Stabile L (2009) Size distribution and number concentration of particles at the stack of a municipal waste incinerator, *Waste management*, 29 , 749-755

Buonanno et al. 2010 - Buonanno G, Stabile L, Avino P, and Vanoli R (2010) Dimensional and chemical characterization of particles at a downwind receptor site of a waste-to-energy plant, *Waste Management* 30, 1325–1333

Buonanno et al. 2011 - Buonanno G, Stabile L, Avino P and Belluso A (2011), Chemical, dimensional and morphological ultrafine particle characterization from a waste-to-energy plant, *Waste management* 31 (2011) 2253-2262

Buonanno et al. 2012 - Buonanno G, Scungio M, Stabile L and Tirler W (2012), Ultrafine particle emission from incinerators: the role of the fabric filter, *Journal of the air and waste management association*, 62: 103-111

Buonanno and Moraska 2015 – Buonanno G and Morawska L, (2015) *Waste Management* 37, 75-81

Cernuschi et al. 2012 - Cernuschi S, Giugliano M , Ozgen S, Consonni S, (2012) Number concentration and chemical composition of ultrafine and nanoparticles from WTE (waste to energy) plants, *Science of the Total Environment* 420, 319–326

Chang et al. 2000 - Chang M., C. Huang, H. Wu, J. Lin, S. Chang (2000) Characteristics of heavy metals on particles with different sizes from municipal solid waste incineration. *J Hazard Mater*, 56:229–39.

Chivas-Joly et al. 2014 - Chivas-Joly C, Motzkus C, Guillaume E, Ducourtieux S, Saragoza L, Lesenechal D, Lopez-Cuesta J-M, Longuet C, Sonnier R and Minisini B (2014) Influence of carbon nanotubes on fire behaviour and aerosol emitted during combustion of thermoplastics, *Fire Mater.* 38:46–62

Consonni S. 2013 - Consonni S (2013) Energy recovery; waste to energy plants, *Waste-to-Energy as an Integral part of Sustainable Waste Management*, Baku, Azerbaijan - 17-21 June

Cordioli et al. 2013 - Cordioli M, Vincenzi S and De Leo G (2013) Effects of heat recovery for district heating on waste incineration health impact: A simulation study in Northern Italy, *Science of the Total Environment* 444, 369–380

Cormier et al. 2006 - Cormier SA, Lomnicki S, Backes W, Dellinger B (2006) Origin and health impacts of emissions of toxic by-products and fine particles from combustion and thermal treatment of hazardous wastes and materials. *Environ Health Perspect*, 114(6):810–7

Dockery et al. 1993 - Dockery D and Pope C (1993) 3rd, Xu X, et al. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *N Engl J Med*, 329: 1753–1759.

EU 2011 - EU, Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU), O. J. L 275: 38–40.

Font et al. 2010 - Font R, Galvez A, Molto J, Fullana A, Aracil I (2010) Formation of polychlorinated compounds in the combustion of PVC with iron nanoparticles, *Chemosphere* 78, 152–159

Friedlander 2000 – Friedlander S (2000) *Smoke, dust, and haze: fundamentals of aerosol behavior*, second. Oxford University Press, New York.

Gretschner and Schaber 1999 - Gretschner H, Schaber K (1999) Aerosol formation by heterogeneous nucleation in wet scrubbing processes. *Chem Eng Process*, 38:541–8.

Gottscalk and Nowack 2011 - Gottscalk F and Nowack B (2011) The release of engineered nanomaterials to the environment, *J. Environ. Monit.*, 13, 1145

Helbe 2000 - Helble J (2000) A model for the air emissions of trace metallic elements from coal combustors equipped with electrostatic precipitators, *Fuel Process. Technol.* 63, 125–147.

Hillamo and Kauppinen 1991 - Hillamo R and Kauppinen E (1991), On the performance of the Berner Low Pressure Impactor, *Aerosol Science and Technology* 14, 33-47

Holder et al. 2013 - Holder A, Vejerano E, Zhou X and Marr L (2013) Nanomaterial disposal by incineration, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 15, 1652–1664

Kim et al. 2008 - Kim, S, Ahn, S, Kwak, S (2008) Suppression of Dioxin Emission in Incineration of Polyvinyl Chloride (PVC) as Hybridized with Titanium Dioxide Nanoparticles; *Appl. Catal. B.*, 79, 296-305.

Lee 2010 - Lee W (2010) Fine particulate matter measurement and international standardization for air quality and emissions from stationary sources, *Fuel* 89, 874-882

Lighty et al. 2000 - Lighty J, Veranth J, Sarofim A (2000) Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health. *J Air Waste Manage*, 50: 1565–618.

Lipsky and Robinson 2006 - Lipsky E, A. Robinson. Effects of dilution on fine particle mass and partitioning of semivolatile organics in diesel exhaust and wood smoke. *Environ Sci Technol*, 40: 155–62.

Lind et al. 2007 - Lind T, Hokkinen J, Jokiniemi J (2007) Fine particle and trace element emissions from waste combustion. Comparison of fluidized bed and grate firing, *Fuel Processing Technology*, 88, 737–746

Maghoun et al. 2003 - Maguhn J, Karg E, Kettrup A and Zimmermann R (2003) On-line Analysis of the Size Distribution of Fine and Ultrafine Aerosol Particles in Flue and Stack Gas of a Municipal Waste Incineration Plant: Effects of Dynamic Process Control Measures and Emission Reduction Devices, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4761-4770

Mao et al. 2007 - Mao I, Chen C, Lin Y and Chen M (2007) Airborne particles PM_{2.5}/PM₁₀ mass distribution and particle-bound PAH concentrations near a medical waste incinerator, *Atmospheric Environment* 41, 2467-247

Marcoux et al. 2013 - Marcoux M, Matias M, Olivier F and Keck G (2013) Review and prospect of emerging contaminants in waste – Key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: General aspects and focus on nanoparticles, *Waste Management* 33, 2147–2156

Mueller and Nowack 2008 - Mueller N and Nowack B (2008) Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4447–4453.

Mueller et al. 2013 - Mueller N, Buha J, Wang J, Ulrich A and Nowack B (2013) Modeling the flows of engineered nanomaterials during waste handling, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 15, 251

Musse 2011 - Musee N. Nanowastes and the environment: potential new waste management paradigm, *Environment International* 37, 2011, 112-128

Ozgen et al. 2012 - Ozgen S, Ripamonti G, Cernuschi S and Giugliano M (2012) Ultrafine particle emissions for municipal waste-to-energy plants and residential heating boilers, *Rev Environ Sci Biotechnol* 11; 407-415

Pedersen et al. 2009 - Pedersen A, Frandsen F, Riber C, Astrup T, Thomsen S, Lundtorp K (2009) A full-scale study on the partitioning of trace elements in municipal solid waste incineration, effect of firing different waste types. *Energy Fuels*, 23:3475–89.

Piccino et al. 2012 - Piccinno F, Gottschalk F, Seeger S, Nowack B (2012) Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *J Nanopart Res* 14: 1–11. doi: 10.1007/s11051-012-1109-9

Pope 1995 - Pope C (1995) 3rd, Thun MJ, Namboodiri MM, et al. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *Am J Respir Crit Care Med*; 151: 669–674.

Pope C2002 - Pope C (2002) 3rd, Burnett RT, Thun MJ, et al. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA*, 287: 1132–1141.

Querol et al. 1995 - Querol X, Fernandezturriel J, Lopezsofer A (1995) Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station. *Fuel*, 74 (3), 331–343.

Royal Society and Royal Academy of Engineering 2004 - Royal Society and Royal Academy of Engineering (2004) Report on Nanotechnology. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. The Royal Society and Royal Academy of Engineering

Senior et al. 2000 - Senior C, Helble J, Sarofim A (2000) Emissions of mercury, trace elements, and fine particles from stationary combustion sources, *Fuel Process. Technol.*, 65–66, 263–288.

Shy et al. (1995) - Shy C, Degnan D, Fox D, Mukerjee S, Hazucha M, Boehlecke B, Rothenbacher D, Briggs P, Devlin R, Wallace D, Stevens R and Bromberb P (1995) Do waste incinerators induce adverse respiratory effects? An air quality and epidemiological study of six communities, *Environmental Health Perspectives*, vol 103, number 7-8, 714-724

Vejerano et al. 2013 - Vejerano E, Holder A, and Marr L (2013) Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans from Incineration of nanomaterials, *Environ. Sci. Technol.* 47, 4866–4874

Walser et al. 2012 – Walser T, Limbach L, Brogioli R, Erismann E, Flamigni L, Hattendorf B, Juchli M, Krumeich F, Ludwig C, Prikopsky K, Rossier M, Saner D, Sigg A, Hellweg S, Günther D and Stark W (2012) Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant, *Nature Nanotechnology*, 20 MAY 2012 | DOI: 10.1038/NNANO.2012.64

Wiesner and Plata Wiesner 2012 - Wiesner R and Plata D (2012) Incinerator filters nanoparticles, *Nature Nanotechnology*, vol 7, 487-488

Zeuthen et al. 2007 - Zeuthen J, Pedersen A, Hansen J, Frandsen F, Livbjerg H, Riber C and Astrup T (2007) Combustion aerosols from municipal waste incineration. Effect of fuel feedstock and plant operation, *Combust. Sci. and Tech.*, 179: 2171–2198

Zevehoven and Heiskanen 2000 - Zevehoven, R., Heiskanen, K. (2000) A Particle technology for thermal power engineers@, course material ENE-47.200, Sept. 6-8, Helsinki Univ. of Technology, Espoo (Finland)

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES (Sites internet)

ATSDR 1998– Agency for toxic substances and disease registry. Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzop-dioxins (CDDs), www.atsdr.cdc.gov

BREF 2006 - Reference document on the best available techniques for waste incineration, august 2006 eippcb.jrc.ec.europa.eu

Britannica 2015 – Physical and chemical properties of iodine, www.britannica.com

CEIP 2014 - www.ceip.at/overview-of-submissions-under-clrtap/2012-submissions/, Center on Emission Inventories and Projections (CEIP), consulted November 2014

Dekati 2014, <http://www.dekati.com>, Electrical ELPI Low Pressure Impactor, consulted in May 2014

Directive 2000/76/EC - DIRECTIVE 2000/76/EC

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:332:0091:0111:EN:PDF>, consulted June 2014

EU 2014 - <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>, European Commission, Air quality standards, consulted October 2014

European Parliament and Council, 2010. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). <http://eur-lex.europa.eu>

GRIMM 2015 - GRIMM, <http://www.grimm-aerosol.com>, consulted January 2015

Indaver 2011 – <http://www.indaver.be>, Indaver, Duurzaamheidsrapport 2010, consulted February 2015

Karpf 2014 - <http://www.wtert.eu/default.asp?Menu=12&ShowDok=23>, Prof. Dr.-Ing. Rudi Karpf; Août 2014.

Lenntech 2015 – Properties of Iodine, www.lenntech.com

TSI-2014 - <http://www.tsi.com>, TSI Incorporated Particle Instruments, consulted in April 2014

VMM 2012 – <http://www.vmm.be>, Luchtkwaliteit in het Vlaamse gewest, Jaarverslag immisiemeetnetten, consulted June 2014

WHO 2013 - WHO (2013) Health effects of particulate matter: Policy implications for countries in Eastern Europe, Caucasus and central Asia
http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0006/189051/Health-effects-of-particulate-matter-final-Eng.pdf, consulted in February 2014

WHO 1998 – International programme on chemical safety. Environmental Health Criteria Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans
http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_alphabetical/en/

Autres sources

Kick-off meeting for the review of the reference document on the best available techniques for waste incineration, Seville 19-22 January, meeting report, EU COM – JRC, 29 avril 2015.

VIII. Annexe 1

Annexe 1 : version originale et complète du chapitre « Échantillonnages et méthodes d'analyses de la matière particulaire en laboratoire ou en conditions expérimentales »

VIII.1. Sampling and analytical methods for particulate matter

VIII.1.1. Introduction

When stack particles from a combustion source enter the atmosphere, atmospheric transformations e.g. condensation of low vapor pressure gases, occur. A distinction must be made in the flue gases between primary filterable particles, and secondary particles, formed from the homogeneously or heterogeneously nucleation of gases or their condensation on pre-existing particles. *Hot temperature, particulate sampling methods* (5 a 10 °C above stack gas temperature) (e.g. US- EPA Method 201/202A and 205) tend to underestimate the emitted fine and ultrafine particulate fraction because condensable species are not collected. In *source dilution sampling*, atmospheric like emissions are simulated by diluting, cooling, and aging the hot exhaust prior to sampling. The purpose is to promote atmospheric transformation and mimic actual conditions similar to conditions in a plume in close vicinity and down wind of a stack. The stack gas sample is isokinetically extracted and mixed with clean dilution gas. The in-stack cyclone, installed on the sampling probe predetermine the particulate size (PM₁₀, PM_{2.5}) to be measured (Lee, 2010). Condensational growth of particles in an diluted plume depends on:

- temperature, usually between 20 and 42°C. This is accomplished by varying the volume of diluting gas that is at ambient temperature to cool down the hot stack gas.
- relative humidity: usually 40 % RH. The maximum limit is 70% RH.
- sample dilution: large dilution ratio, ensures cooling of stack gas sample to realistic ambient temperatures.
- residence time, necessary to ensure close simulation of atmospheric transformation processes. Residence time of minimum 10 s to 20 s, are applied.
- flow measurement and control: to acquire a representative sample of flue gas particulate concentrations particulate sampling has to occur iso-kinetically. Iso-kinetic sampling means that the velocity and the direction of the gas entering the sampling nozzle, are the same as these of the gas in the duct/stack. This is accomplished by selection of an appropriate sampling probe with an appropriate nozzle and by maintaining a balanced flow for the dilution air and particulate matter sample collection. For given stack conditions and flue gas velocities, dilution air and stack sample volumes are determined based on the dilution ratio and residence time.
- particles deposition and sampler material: common particulate matter characteristics associated with the deposition during dilution sampling are particle electrostatic charge, settling properties, hardness, adhesive surfaces and irregular shape, all of which influence particle dynamics. Surface adhesion is possibly created by gravitational, inertial, diffusion or electrostatic attraction mechanisms. The errors contributed by the particulate matter diffusion and electrostatic attraction to the sampler surfaces are estimated to be more important than those from the non-isokinetic sampling and shorter residence times. The internal surfaces of the dilution sampler, i.e., mixing section, dilution tunnel and residence time section, should be inert to minimize aerosol condensation and surface reactions. Premature nucleation and condensation of aerosols can easily occur before reaching collection filters, on surfaces that are not clean or inert. Some kind of surface coating is recommended even though highly resistant stainless steel materials are used as construction material.

It is not very useful to just measure the number of particles (of any size) or the mass of particles (of any size). Indeed the size of the particles is very important. Therefore equipment is developed for the measurements of mass-based and number-based size distributions.

Measurement of particles ranging from 5 nm to 10 μm , and dilution ratios ranging from 1/5 to 1/10000, are reported in literature (Buonanno and Morawska, 2015).

It must be remarked that particle measurement methods are not normalized and that different measurement procedures and instrumentation set-ups are described by different authors. This makes it difficult to interpret and compare measurement results.

VIII.1.2. Mass based particle size distribution methods

Particles can be collected by impaction on a surface as in cyclones and impactors.

VIII.1.2.1. Cyclone

A cyclone (*Figure VIII-1*) removes particles by subjecting them to inertial forces which separate them from the carrier gas. The carrier gas enters the cyclone chamber from a tangential direction at the outer wall of the chamber and forms a vortex. The larger particles moving outward, are forced against the wall and are collected at the bottom. The cleaned gas stream swirls upward in a narrow spiral, towards an outlet at the top. Cyclones are most efficient for the removal of relatively coarse particles, and are suitable for gases with particulate concentrations between 1 and 50 mg/m^3 .

VIII.1.2.2. Virtual Dichotomous impactor

A Virtual Dichotomous impactor (*Figure VIII-2*) is a two-stage impactor (hence the name dichotomous) dividing the particles into two size ranges. The airflow is divided in 2 subflows:

1. a subflow going straight on (10 % of the total flow)
2. a subflow at 90° of the incoming flow (90 % of the total flow).

The small particles ($\text{AED} < 2.5 \mu\text{m}$) follow the respective flowlines: 90 % follows flow 2 and are collected on the $\text{PM}_{2.5}$ filter; 10 % follows flow 1 and are collected on the $\text{PM}_{10-2.5}$ filter. The larger particles ($\text{AED} > 2.5 \mu\text{m}$) are all going straight on to be collected on the $\text{PM}_{10-2.5}$ filter. The mass on this filter must be corrected by 1/9 of the mass on the $\text{PM}_{2.5}$ filter to give the mass $\text{PM}_{10-2.5}$. The disadvantage of the method is the difficulty of keeping a ratio of 9/1 between both air streams despite of the clogging of the filters. The advantage of the virtual dichotomous impactor compared to the cascade impactor, is a smaller bounce off and re-entrainment of particles. An example of a two-stage impactor is the Dekati® PM_{10} impactor model no. PMS-510 (Dekati, 2014).

VIII.1.2.3. Cascade impactor

A cascade impactor (*Figure VIII-3* *Figure II-5*) consists of a number of impactor stages with smaller and smaller cut-off diameter, connected in series. The cut-off diameter in each stage depends on the air velocity and geometry of the stage (i.e. the distance from the nozzle to the impaction plate). Cascade impactors often have up to some ten stages ranging from a cut-off diameter on the first stage of 10 – 30 μm to a diameter of 0.1 μm or lower on the backup filter at the end. This gives the opportunity to analyse (e.g. chemically or gravimetrically) a number of small size intervals. Some drawbacks are the risk of bounce off from one stage to the next (i.e. particles of wrong size get at wrong stage) as well as the problem of obtaining sharp cut-off diameters in the last stages. Therefore, the impaction plates are coated with oil or some other sticky substance. Sampling at reduced pressure extends the range of the collected particles to lower sizes (Berner Low Pressure Impactor) (Hillamo and Kauppinen, 1991).

DLPI+ (Dekati® Low Pressure Impactor) is a widely used and well characterized cascade impactor for detailed particle size distribution analysis. This impactor gives information on particle size distribution

in 14 size fractions from 16 nm – 10 µm. The size classified particles can be collected on different material substrates, such as aluminium or polycarbonate, for either gravimetric or chemical analysis. The High Temperature DLPI+ allows sampling from up to 180 °C making it an ideal choice for stationary source emission measurements and other applications where particle sample is at high temperature. (Dekati, 2014).

Figure VIII-1 : Cyclone

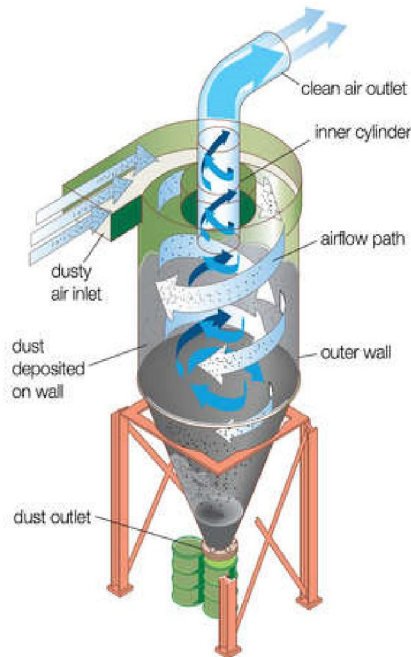


Figure VIII-2 : Virtual dichotomous impactor

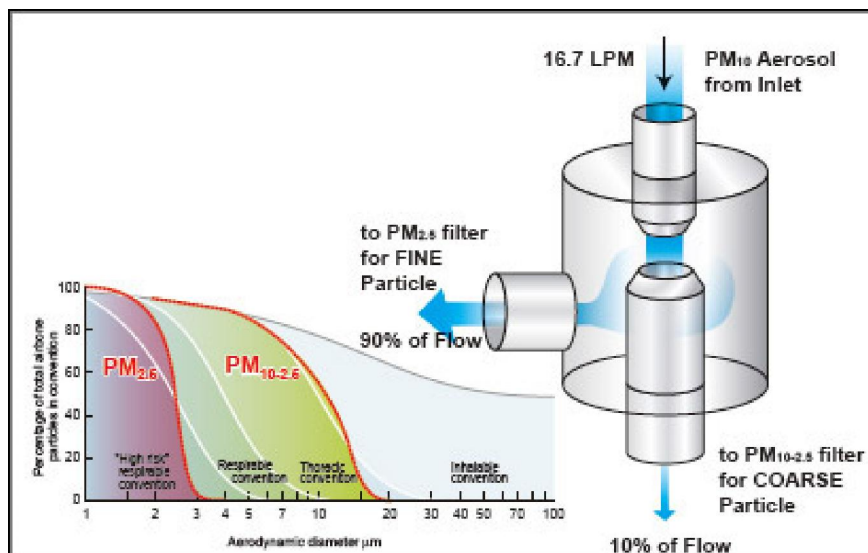
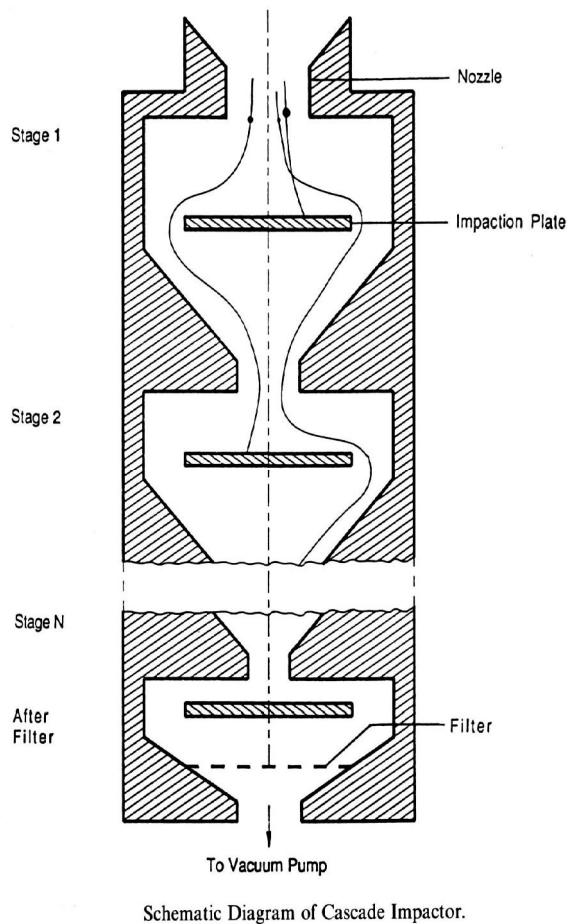


Figure VIII-3 : Cascade impactor



VIII.1.3. Measurement of number based size distribution

VIII.1.3.1. Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)

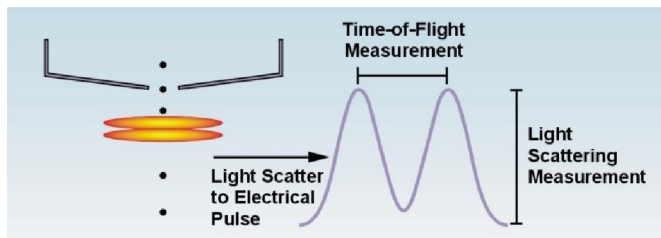
The ELPI is capable of measuring simultaneously number concentrations and particle size distributions in the size range 7 nm-10 μm . The ELPI operating principle can be divided into three steps. First particles are charged in the corona charger, and then enter a cascade low pressure impactor with electrically insulated collection stages. In a second step particles are collected in the different impactor stages according to their aerodynamic diameter, and finally, the electric charge carried by particles into each impactor stage is measured in real time by sensitive multi-channel electrometers. This measured current signal is directly proportional to particle number concentration and size. The particle collection into each impactor stage depends on the aerodynamic size of the particles. Measured current signals are converted to (aerodynamic) size distribution, using particle size dependent relations describing the properties of the charger and the impactor stages. The result is the measurement of particle number concentration and size distribution in real-time (Dekati ELPI+™ instrument, Dekati, 2014).

VIII.1.3.2. Aerodynamic Particle Size Spectrometer (APS)

The Aerodynamic Particle Size Spectrometer (APS) counts particles in the 0.3-20 μm range (light scattering) and measures the size of the particles. Particles with the same airborne behavior have the same aerodynamic diameter regardless of their physical size, shape, density or composition. *Figure*

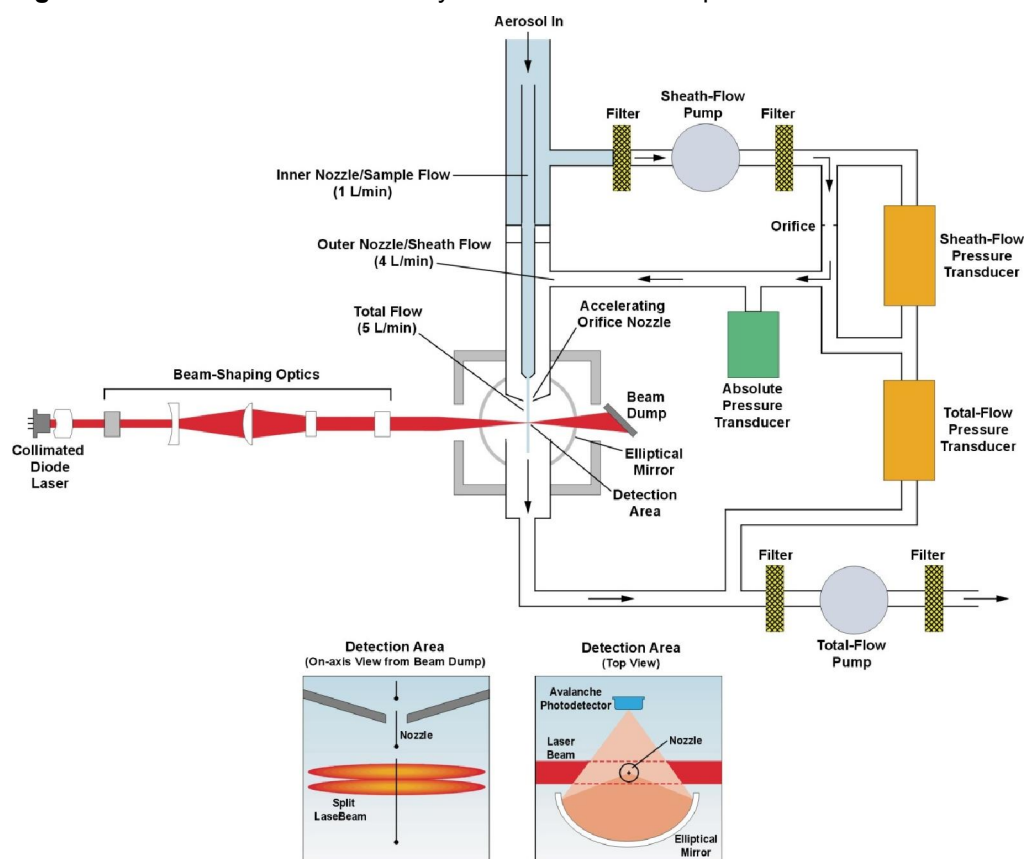
VIII-4 and Figure VIII-5 give a scheme of the Aerodynamic Particle Size Spectrometer TSI 3321 APS (TSI, 2014).

Figure VIII-4 : Optical system of the Aerodynamic Particle Size Spectrometer TSI 3321 APS



The Model 3320 uses a patented optical system to produce one double-crested signal for each particle, resulting in highly accurate measurements. (source : TSI, 2014)

Figure VIII-5 : Scheme of the Aerodynamic Particle Size Spectrometer TSI 3321 APS



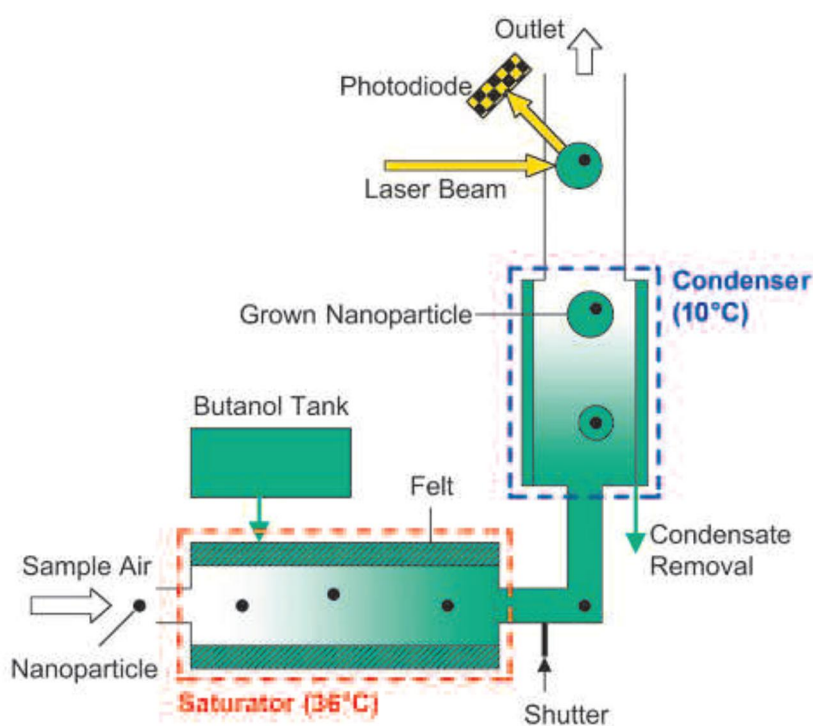
(source: TSI, 2014)

The APS accelerates the aerosol sample flow through an accelerating orifice. The aerodynamic size of a particle determines its rate of acceleration, with larger particles accelerating more slowly due to higher inertia. As particles exit the nozzle, they cross through two partially overlapping laser beams in the detection area. Light is scattered as each particle crosses through the overlapping beams. An elliptical mirror, placed at 90 degrees to the laser beam axis, collects the light and focuses it onto an avalanche photodetector (APD) that converts the light pulses into electrical pulses. The use of two partially overlapping laser beams results in each particle generating a single two-crested signal. Peak-to-peak time-of-flight is measured with 4-nanosecond resolution for aerodynamic sizing. The amplitude of the signal is logged for light-scattering intensity.

VIII.1.3.3. Condensation particle counter (CPC)

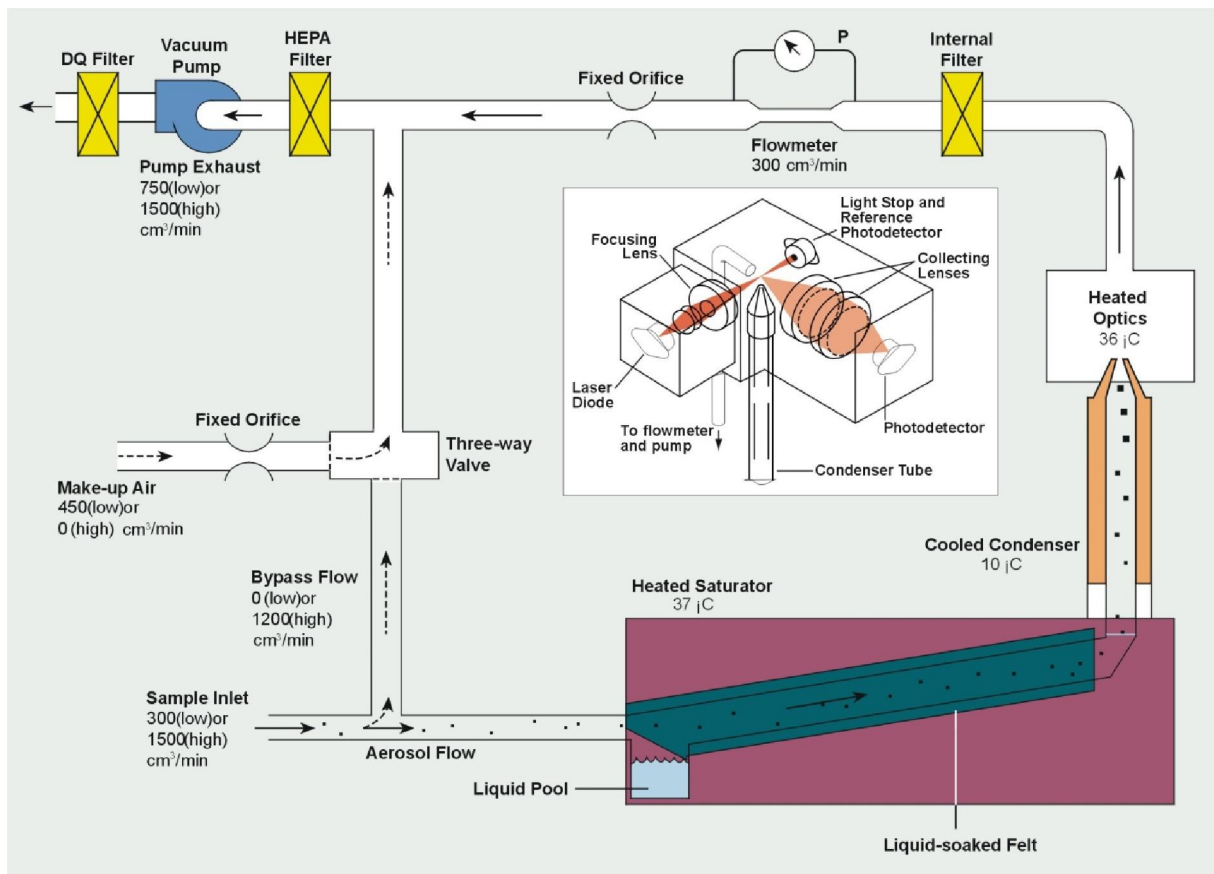
The CPC (*Figure VIII-6* and *Figure VIII-7*) detects particles larger than or equal to 7 nm in concentrations up to 10^7 particles/cm³, using both single-count and photometric detection. CPC takes advantage of the principle that supersaturated vapor condenses on small particles. Upon entering the instrument, the sample passes through a heated saturator, where butanol evaporates into the airstream and saturates the flow. The aerosol sample then passes into a cooled condenser tube, where vapor gets supersaturated and condenses onto the particulates. This produces larger, easily detectable droplets/particles. They pass into an optical detector immediately after leaving the condenser. For concentrations below 10^4 particles/cm³, the detector counts individual pulses produced as each particle passes through the sensing zone (single-count mode). Higher concentration up to 10^7 particles/cm³ are measured by detecting light scattered by all particles in the sensing zone at any one time and comparing the intensity of the scattered light with calibration levels (photometric method). The uncontrolled size increase of the particles during the condensation step makes it impossible to classify the particles during according to their size. (see Condensation Particle Counter TSI 3022A CPC; TSI 2014 and CPC 5.410 to 5.421 GRIMM models; Grimm 2015).

Figure VIII-6 : CPC 5.410 to 5.421 GRIMM models



(source: Grimm 2015)

Figure VIII-7 : Scheme of the Condensation Particle Counter TSI 3022A CPC



(source : TSI, 2014)

VIII.1.3.4. Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

SMPS systems measure submicron particles in the range from 3 to 10^3 nm for concentrations ranging from 1 to 10^8 particles/cm³, using an Electrostatic Classifier to determine particle size, and a Condensation Particle Counter (CPC) to determine particle concentrations. One or two Differential Mobility Analysers (DMA) to measure the size distribution and concentration of particles are available. Particles first pass through a single-stage inertial impactor, serving to remove large particles outside the measurement range. Next, the particles pass through a bipolar ion neutralizer, producing a high level of positive and negative ions. The charged and neutral particles now enter the Differential Mobility Analyser (DMA), where particles are separated according to their electrical mobility. An electric field inside the DMA influences the flow trajectory of the charged particles. The DMA contains an inner cylinder that is connected to a negative power supply providing a negative potential. Particles with negative charges are repelled towards and deposited on the outer wall. Particles with a neutral charge exit with the excess air. Particles with a positive charge move rapidly towards the negatively charged element. Only particles within a narrow range of electrical mobility have the correct trajectory to pass through a open slit near the DMA exit. Electrical mobility is inversely related to particle size. After leaving the DMA, the classified particles enter a Condensation Particle Counter (CPC) which provides a measurement of particle concentration. The size distribution of the particles can be measured by a stepwise change of the DMA voltage. If the DMA voltage is fixed, the DMA acts as particle generator with narrow well defined distribution (TSI, 2014; GRIMM, 2015).

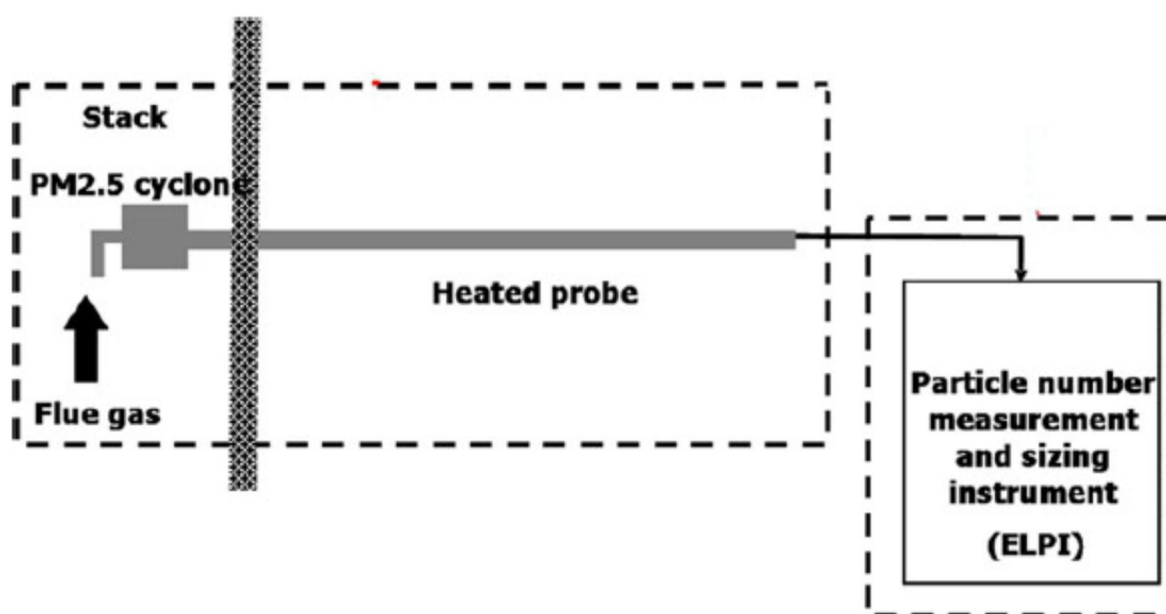
VIII.1.4. Actual set-ups

Stack field testing at four municipal waste-to-energy (WTE) plants was conducted by Cernuschi et al. (2012) to investigate total number concentrations and size distributions in a size range extended towards the evaluation of particles < 100 nm n(UFP) and particles < 50 nm (NP) fractions with diameters smaller than 100 nm and 50 nm, respectively. Measurements were performed with a specifically designed sampling line, equipped with a dilution system and a particle counting device for measuring both primary particles in raw flue gases at stack conditions and the contributions of condensable origin, arising from their cooling and dilution immediately following stack release into the atmosphere.

Hot undiluted gas sampling was performed with a standard filterable particulate matter stack sampling configuration (EN 13284-1:2003), modified by substituting the final filter for particulate collection with the particle number counting device (*Figure VIII-8*). Stack gas was isokinetically extracted with a stainless steel heated probe, equipped with a PM2.5 cyclone. Conductive tubing was used to transport the sampled flux to the particle measurement instrument, in order to minimize the electrostatic losses to the tubing wall. All parts of the system, including the particle counting device, were heated before sampling and kept slightly above (~10 °C) stack gas temperature (125–130 °C) to minimize thermophoretic losses and to hinder nucleation and condensation effects during sampling.

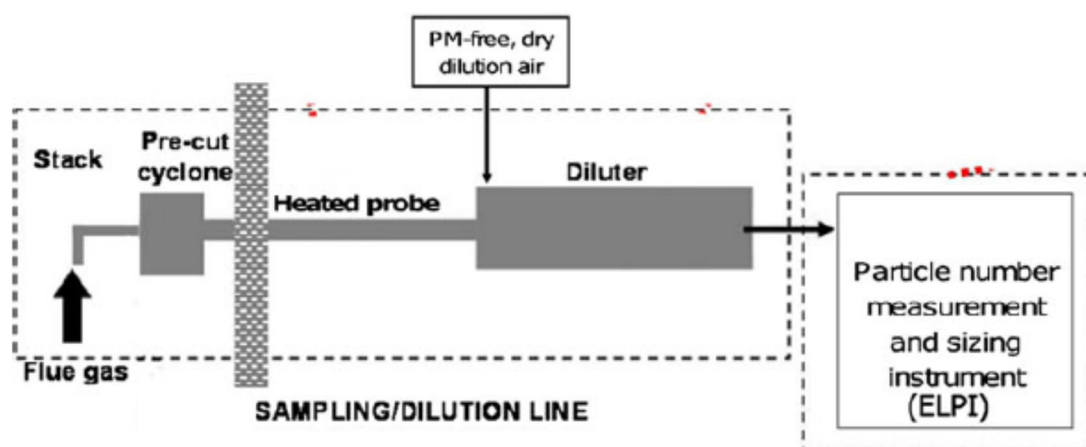
The dilution sampling system used in the study (*Figure VIII-9*), based on the EPA CTM-039 train (US-EPA, 2004), was specifically assembled for the evaluation of both primary and condensable UFP fractions through dilution techniques of sampled flue gas. Flue gas was extracted isokinetically from the exhaust stream through a heated line equipped with a PM10 and a PM2.5 cyclone positioned in series at the front end of the sampling probe. The sample gas passed then through a venturi into a conical mixing zone, where it was instantly cooled and diluted with HEPA filtered and dehumidified air prior to the entrance into a Teflon coated tubular residence chamber. Particle number measurement instrument was connected to the rear end of the chamber through conductive tubing for reducing electrostatic particle losses.

Figure VIII-8 : Hot sampling



(source : Cernuschi et al., 2012; Ozgen et al., 2012)

Figure VIII-9 : Dilution sampling



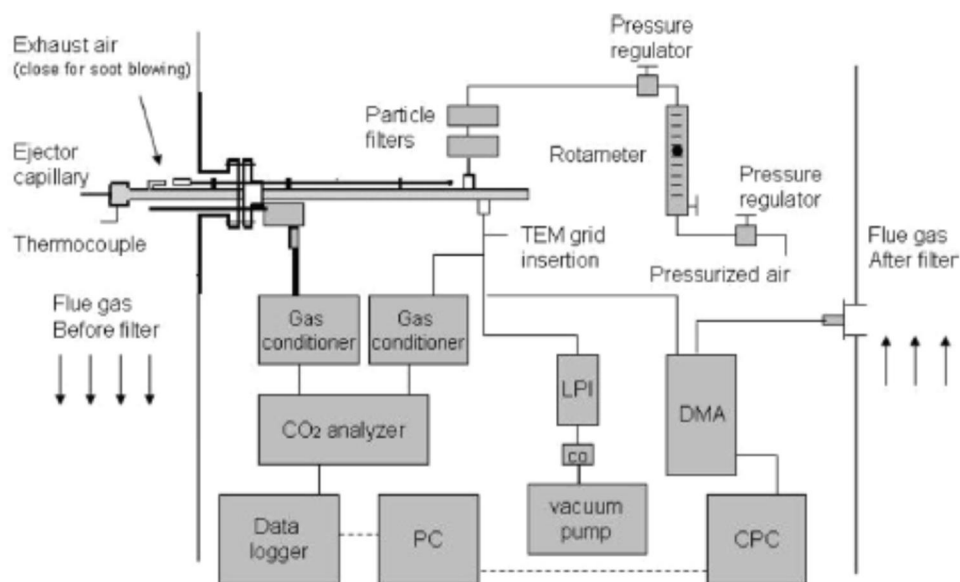
(source : Cernuschi et al., 2012; Ozgen et al., 2012)

The *particle number concentration* in the flue gases was determined with an electrical low pressure impactor (ELPI™-Dekati Ltd., Finland). The instrument consisted of 11 impactor stages and a final filter stage ($\phi = 47$ mm) for the measurement of particles with a aerodynamic diameter in the range of 0.007-10 μm . The impactor surfaces were coated with vacuum grease with high temperature resistance. A heated line equipped with a PM_{10} and a $\text{PM}_{2.5}$ cyclone was positioned at the front of the sampling probe. After the cyclones the sample gas was cooled and diluted.

Zeuthen et al. (2007), measured the *mass-based size distribution* in the flue gases of a MSW incinerator using a 10 stage Berner Low-Pressure cascade impactor (Hauke GmbH LPI). *Number-based size distributions* were obtained with a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), consisting of a Differential Mobility Analyzer (TSI 3071 DMA) and a Condensational Particle Counter (TSI 3010 CPC). A sample stream of flue gas was withdrawn from the duct and diluted with dry, filtered air to reduce the particle concentration to avoid overloading of the LPI, and more important, to keep the concentration in the Condensational Particle Counter of the SMPS system low to ensure counting of single particles. The dilution ratio was measured on-line by comparing the CO_2 concentration in the diluted flue gas with the concentration in the flue gas. Part of the diluted flue gas was fed to the Low Pressure Cascade Impactor (LPI), another part to a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS). A pre-filter (cut-off diameter ca. 3 μm) was used to avoid overloading of the impactor by large particles. The cascade impactor had an aerodynamic diameter range from 0.03 to 12.7 μm . Deposited particles in the impactor were collected on aluminum foils. To reduce re-bounce of the particles, the foils were coated with a thin film of Apiezon H grease. Sampling time was usually about 30 minutes. In the SMPS system the particles were classified by their mobile diameter in the DMA with a range from 14 to 800 nm. The particles were counted in the CPC with high accuracy giving a finely resolved number-based size distribution. A setup of the measurement equipment is given in *Figure VIII-10*.

The measurement system used by Maghun et al. (2003), to measure the particle size distribution in the flue gas of a 23 MW waste incineration plant, consisted of an *aerodynamic particle sizer* (APS 3310, TSI Inc., St. Paul, MN; measuring range: 0.5-30 μm) and a *scanning mobility particle sizer* (SMPS, TSI Inc; measuring range: 17-600 nm). The SMPS unit consisted of a *differential mobility analyzer* (DMA 3071, TSI Inc., St. Paul, MN) which separated the particles with respect to their mobility, and a *condensation particle counter* (CPC 3022, TSI Inc., St. Paul, MN). Large particles were precipitated by a heated pre-impactor (cut-off ca. 40 μm). The sampled flue gas was rapidly diluted by a factor of 10-10.000 with clean dry air.

Figure VIII-10 : Set-up of the measurement equipment



(source: Zeuthen et al., 2007)

VIII.1.5. Conclusions

Table VIII-1 gives an overview of the different measurement methods and their characteristics.

A distinction must be made between “mass based particle size distribution” and “number based size distribution” sampling methods. An overview of the most important measurement equipment are given in the Table VIII-1. Also the choice of the flue gas sampling is important. With hot sampling primary (or

Table VIII-1 : Overview of the particle measurement equipment

Particle size distribution	Particle size	Actual set-up
Cyclone	Coarse particles	
Dichotomous impactor	2 fractions: < 2.5µm and 2.5-10 µm	
Cascade impactor	Different fractions between 0.1 and 30 µm	Maghun et al., 2003 Zeuthen et al., 2007 Buonanno et al., 2009
Number based distribution	Particle size	Actual set-up
Electrical low pressure impactor (ELPI)	30 nm-10 µm	Lind et al., 2007 Zeuthen et al., 2007 Buonanno et al., 2009
Aerodynamic particle size spectrometer (APS)	Counts and measures particles in 0.3-20 µm range	Maghun et al., 2003 Buha et al., 2014
Condensation particle counter (CPC)	Particles > 7 nm; up to 10 ⁷ particles/cm ³	Maghun et al., 2003 Buonanno et al., 2011
Scanning mobility particles sizer (SMPS)	Particles 3-10 ³ nm; 1-10 ⁸ particles/cm ³	Maghun et al., 2003 Zeuthen et al., 2007

	Particles < 1 µm	Buonanno et al., 2011
--	------------------	-----------------------

filterable) particle emission are gathered but not the condensable (secondary) fraction. A more realistic atmospheric like particulate emission, is simulated by source dilution, cooling, and aging the hot exhaust prior to sampling. It must be remarked that particle measurement methods are not normalized; this makes it difficult to interpret and compare measurement results. Moreover, the size of nanoparticles is of the same order of magnitude as the mean free path (average distance traveled by a moving particle between successive impacts), increasing the difficulty of measuring nanoparticles.

IX. Annexe 2

Annexe 2 : Liste des entreprises et organisations enquêtées

Le tableau ci-dessous présente la liste des entreprises enquêtées et ayant répondu à nos sollicitations.

Entreprises	Nom Prénom	Adresse	Poste
Addair	David Le Dur	8, route de Chevreuse, 78117 CHÂTEAUFORT	CEO - ADDAIR
Air inovation	Maria Leibetseder	Espace Mirabeau Hall E 04100 Manosque	
AP2E	Arnaud Bourgeois	240 rue Louis de Broglie 13593 AIX-EN-PROVENCE	Commercial France
AMETEK Process Instruments	David Dominguez	Rond Point de l'Epine des Champs 78990 ELANCOURT	Technico-commercial
Durag France SARL	M. Durateau	Parc GIP Charles de Gaulle 49, rue Léonard de Vinci 95691 GOUSSAINVILLE	
Environnement SA	Alain Pommeppy	111, boulevard Robespierre BP 4513 78304 POISSY	Chef de Produits – Responsable Commercial
	Philippe Fayolle		Responsable technique produits émissions
	Stéphane Valette		Ingénieur Commercial France – Région Ouest
Lab	Bernard Siret	259 Avenue Jean Jaurès - CS 60410 69364 LYON CEDEX 07	Directeur R&D
Oldham			
Solvay	Jean Manuel Janisewsky	25, rue de Clichy F-75442 Paris cedex 09	Soda Ash & Derivatives Technical Marketing Manager SOLVAir®
	Neil BRETON	310, rue de Ransbeek B-1120 Brussels	GEC-Industrial Automation & Electricity Process Analytical Technologies
Tredi - Groupe SECHE	Sylvain Durécu		Directeur de la Recherche
VINCI Environnement	Mouloud Ouadhi	89, boulevard Franklin Roosevelt 92506 RUEIL MALMAISON cedex	Directeur Division Traitement des Fumées
Walhalla Kalk	Frank Hernitschek	Donaustauer Straße 207 93055 Regensburg ALLEMAGNE	Ingénieur chimiste

X. Annexe 3

Annexe 3 : Liste des technologies analytiques étudiées

Technique d'analyse	Marque	Modèle	Polluants et gammes de mesures associées	
			Polluants	Gamme de mesure
Analyseur multi-gaz infrarouge (Méthode corrélation)	Environnement-sa	MIR9000	HF	0-20 mg/m ³
Analyseur multi-gaz infrarouge (Méthode corrélation)	Environnement-sa	MIR9000H	HF	0-40 mg/m ³ 0-300 mg/m ³
Analyseur multi-gaz infrarouge (Méthode interférométrie)	ABB	ACF-NT	HF	0-5 mg/m ³
Analyseur multi-gaz infrarouge (Méthode interférométrie)	Environnement-sa	MIR FT	HF	0-15 mg/m ³
Analyseur multi-gaz infrarouge (Méthode corrélation)	Environnement-sa	MIR IS	HF	0-20 mg/m ³ 0-300 mg/m ³
Spectrométrie laser infrarouge	AP2E	Oceas gas analysers	HF	10 ppm max 1% (limite de détection 1 ppb à 10 ppm)
Infrarouge	SICK	MCS100FT	HF	0-3 ppm 0-10 ppm
Diode Laser	SICK	GM700	HF	0-2 ppm 0-2000 ppm
Diode Laser	SIEMENS	LDS6	HF	0-5 ppmv 0-200 ppmv
Diffusion laser	Environnement-sa	QAL 181	Particules - poussières	0-15 mg/m ³
Diffusion laser	SICK	DUSTHUNTER SP100	Particules - poussières	0-5 mg/m ³
Diffusion laser	Durag	DR 800	Particules - poussières	0-10 mg/m ³ 0-200 mg/m ³

Rétrodiffusion	Durag	DR 320	Particules - poussières	0-5 mg/m ³ 0-200 mg/m ³
Triboélectrique	Environnement-sa	PCME QAL991 FR	Particules - poussières	0-15 mg/m ³
APS	TDI	APS 3321	Particules - poussières	0.001-10000 particules/cm ³
Optical Particle Counter	TDI	3330	Particules - poussières	0.001-275000 µg/m ³
PPS	Pegasor	PPS-M	Particules - poussières	0.001-1000 mg/m ³
PPS	ADDAIR	PPS STACK	Particules - poussières	0.001-1000 mg/m ³
MPS	INERIS	MPS	Particules - poussières	0.001µm-1µm
Mobilité	TDI	FMPS 3091	Particules - poussières	5.6-560 nm
Mobilité	TDI	SMPS 3936	Particules - poussières	0.025-1µm
Mobilité	TDI	SMPS 3938	Particules - poussières	0.025-1µm
Mobilité	TDI	SMPS 3910	Particules - poussières	10-420 nm
CPC	TDI	3007	Particules - poussières	0-100000 particules/cm ³
CPC	TDI	3772	Particules - poussières	0-1000 particules/cm ³
CPC	TDI	3775	Particules - poussières	0-5000 particules/cm ³ 5000 - 10000000 particules/cm ³
CPC	TDI	3783	Particules - poussières	0-1000000 particules/cm ³
CPC	TDI	3776	Particules - poussières	0-300000 particules/cm ³
CPC	TDI	3788	Particules - poussières	0-400000 particules/cm ³