



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 96-0208/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CONDITIONS ET MECANISMES DE
FORMATION A BASSES TEMPERATURES (200 A 400° C) DES
DIBENZODIOXINES, DIBENZOFURANNES POLYCHLORES**

juillet 1997

**G. TROUVE et L. DELFOSSE - Laboratoire Gestion des Risques et Environnement
ENSC Mulhouse**

OBJECTIFS ET PLAN DE L'ETUDE

Ce rapport fait le point sur les travaux publiés au cours des sept dernières années sur la formation des polyhalogénodioxines et dibenzofuranes dans les processus d'incinération. Le présent document fait le point sur les travaux qui s'étendent sur les sept dernières années. Il est fondé sur l'analyse d'environ 145 publications fournies à l'issue d'une recherche informatique.

Dans une première partie seront examinés les faits expérimentaux qui permettent de caractériser l'ensemble du phénomène de formation des dibenzodioxines et des dibenzofuranes (PCDD/Fs). On verra que ces molécules se forment suivant deux grandes classes de mécanismes qui sont : la synthèse à partir de précurseurs (soit en phase homogène soit en phase hétérogène), et la synthèse "De Novo". Ces questions formeront le sujet des deux chapitres suivants. Dans un quatrième chapitre, un aperçu des modèles de calculs existants est donné. On examine brièvement, dans le chapitre cinq, ce que contient la littérature sur les mécanismes d'inhibition. Enfin, en matière de conclusion une discussion essaie de dégager les résultats importants pouvant avoir un impact sur le terrain.

EXPOSE DES RESULTATS DE LA RECHERCHE

I. Rappels des faits expérimentaux

Les Dibenzofuranes et Dibenzodioxines polychlorés sont formés principalement au cours de procédés thermiques. Leur découverte par Hutzinger dans les gaz de combustion et les particules solides (cendres volantes) issus de l'incinération d'ordures ménagères remonte à 1977.

Ces molécules ne résistent pas à des températures supérieures à 850°C. On les retrouve cependant dans les gaz et dans les particules solides piégées par les systèmes de traitement des fumées comme les filtres électrostatiques. Il a été observé un enrichissement systématique lors du passage des gaz de la sortie de la chambre de combustion à travers les zones de refroidissement dans la chambre de postcombustion.

Les PCDD/Fs sont donc formés à basses températures, la température optimale étant proche de 300°C.

S'il est difficile de comparer les quantités obtenues de PCDD/Fs dans les gaz et les cendres volantes issues d'incinérateurs industriels ou au cours d'un grand nombre d'expériences de laboratoire, l'empreinte de ces molécules, c'est à dire le rapport PCDD/PCDF ainsi que la répartition des différents isomères, est identique d'un incinérateur à un autre. La proportion de Dibenzofuranes est toujours supérieure à celle des Dibenzodioxines.

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

II. Synthèse des PCDD/Fs à partir des précurseurs organique

1. Introduction

Les dibenzodioxines et les dibenzofuranes, apparaissent dans les processus de combustion à partir de précurseurs, de structure voisine. Une molécule sera d'autant plus

considérée comme telle, que sa structure sera proche de celle des dibenzodioxines et des dibenzofuranes. C'est le cas des molécules comportant déjà dans leur squelette le noyau aromatique, (benzène et autres hydrocarbures de cette famille), le noyau aromatique déjà substitué par des halogènes (chlorobenzènes et composés voisins), le noyau aromatique non chloré mais comportant de l'oxygène (quinones et hydroquinones), ou mieux encore, le noyau aromatique substitué par des halogènes mais possédant aussi un ou plusieurs atomes d'oxygène. En ce qui concerne la synthèse hétérogène, les phénols et les hydroquinones possèdent une qualité supplémentaire: leur groupement OH facilite leur adsorption sur les sites actifs.

Cette étroite définition des précurseurs n'est pas réaliste. De nombreuses molécules de structure bien éloignée de celle des dibenzodioxines et des dibenzofuranes, démunies du noyau aromatique, ont été mises en cause par nombre d'auteurs. Il s'agit alors d'hydrocarbures aliphatiques ou insaturés et de leurs dérivés plus ou moins fonctionnalisés.

Les origines de précurseurs sont diverses. Ces molécules peuvent être amenées par le combustible lui même. Les précurseurs peuvent aussi se former au cours du processus de combustion lui même. Ce sont alors des intermédiaires réactionnels issus soit d'une réaction en phase gazeuse, soit d'un processus catalytique.

On distingue deux voies d'importances inégales : la réaction de phase gazeuse pure que nous qualifierons de "synthèse homogène" et la réaction catalytique sur divers supports que nous appellerons "synthèse hétérogène".

2. Synthèse homogène des PCDD/Fs

Les précurseurs peuvent réagir en phase gazeuse, s'y former et s'y détruire. La formation des PCDDs et des PBDDs est possible par un mécanisme de phase gazeuse pure. Il faut cependant remarquer que la concentration des précurseurs à l'entrée d'un incinérateur sera bien plus petite que dans ces expériences.

3. Synthèse hétérogène des PCDD/Fs

En réalité, la formation des dioxines et des furanes par voie exclusivement homogène est d'importance mineure. Un nombre considérable d'observations, tant en laboratoire que sur installation réelle a permis de constater que ces molécules étaient surtout formées à la surface des divers supports solides présents dans les incinérateurs et notamment sur les cendres volantes.

a. Domaine de température

Le domaine de température caractéristique de ce type de synthèse est plus bas qu'en synthèse homogène. Il se situe entre 127 et 427 °C. Certains auteurs signalent encore une formation significative jusqu'à 600°C.

b. Echelle de temps

Les échelles de temps caractéristiques sont de l'ordre de la minute, quelquefois de la seconde. Ce sont donc des mécanismes qui intéressent les cendres dites non collectées, c'est à dire, qui ne sont pas retenues dans le dispositif, ou sur les parois de l'installation.

Dans le cas de la synthèse hétérogène par le biais des précurseurs, de trop longs temps de séjour sont de nature à faire baisser la concentration en PCDD/PCDF. Dans ce cas aussi, la réaction de déchloration est toujours compétitive avec la synthèse et prend le pas sur elle chaque fois que le permettent les conditions paramétriques.

c. Nature du support

Dans la synthèse hétérogène, les particules les plus fines jouent un rôle capital. Ce sont celles d'un diamètre inférieur à 10 μm qui sont les plus efficaces. S'agissant d'une réaction catalytique, la nature de cette surface est naturellement déterminante. Par exemple, les fines poussières de quartz ne catalysent absolument pas la synthèse des produits organiques chlorés, alors que le sable, à cause de ses impuretés nombreuses, particulièrement, des oxydes de métaux de transition, participe à cette catalyse. La réaction catalytique forme les congénères les moins chlorés à la surface du support. Il y a ensuite désorption, suivie de chloration en phase gazeuse. Il est à remarquer que si le support intervient, ils ne fonctionnent vraiment que s'il y a présence simultanée d'un catalyseur. En laboratoire, les modèles étudiés (Al_2O_3 , laine de roche, SiO_2NaOH , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, MgSiO_2 , MgAlSiO_2 , SiO_2 , et le tenax) sont beaucoup moins efficaces que les cendres volantes.

d. Nature des catalyseurs

Les catalyseurs sont le plus souvent des composés de métaux de transition ou alcalins et alcalino-terreux.

Le degré d'oxydation du métal semble jouer un rôle important. La spéciation est aussi capitale aussi bien par l'influence qu'elle peut avoir sur le rendement de formation que sur la répartition des congénères entre eux. Les composés métalliques qui ont un effet catalytique semblent agir à deux niveaux : sur le processus de chloration d'une part, et sur la condensation des noyaux aromatiques d'autre part.

III. La synthèse "De Novo"

La formation de PCDD/Fs par la synthèse "De Novo" utilise comme précurseur des sources de carbone non extractible par les procédés classiques utilisés en chimie organique. Les différentes sources de carbone sont des charbons (charbons actifs, charbons bitumineux), des structures cristallisées prégraphitiques, des suies ou encore du carbone résiduel. La formation des dioxines et furanes polychlorés a lieu dans une plage de température comprise entre 250 et 400°C.

Dans la synthèse "De Novo", le temps de réaction, c'est à dire, le temps de séjour des particules solides dans la phase gazeuse sont longs de quelques minutes à quelques heures en comparaison des temps de séjour des gaz (quelques secondes). Si les quantités formées sont très variables d'un cas à l'autre, il existe une constante dans le rapport $[\text{PCDD}] / [\text{PCDF}]$. $[\text{PCDD}]$ et $[\text{PCDF}]$ représentent respectivement la totalité des tétra aux octa chlorodibenzodioxines et dibenzofuranes mesurée dans les cendres volantes. Ce rapport est inférieur à 1, compris entre 0.2 et 0.75 observé au cours de la synthèse "De Novo" quelque soit la nature du mélange support solide. Ce rapport est le plus souvent proche de 0.3, valeur que l'on retrouve dans des cendres collectées d'incinérateurs.

Si le rôle des cendres volantes comme promoteurs ou catalyseurs dans la formation des polychlorodibenzodioxines et dibenzofuranes a largement été démontré dans les années 80, on

ne connaît pas quels sont les acteurs principaux et quels sont leur part respective dans les différents mécanismes proposés. La synthèse "De Novo" est l'une des voies proposée dans laquelle le carbone présent dans la cendre, en présence d'oxygène, d'un agent de chloration et de métaux, donne lieu à la formation d'un grand nombre de molécules organiques chlorées dont les PCDD/Fs.

La formation des polychlorodibenzodioxines et dibenzofuranes nécessite la présence d'une source de chlore. La synthèse "De Novo" utilise des sels inorganiques comme KCl, CuCl ou encore CuCl₂. Ce fait a été récemment démontré par Stieglitz.

La formation des PCDD/Fs dans la synthèse "De Novo" nécessite la participation d'un catalyseur sous forme d'ions métalliques. Un grand nombre d'ions des métaux de transition ont été testés, Cu⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, mais aussi des alcalins et alcalino-terreux, K⁺, Na⁺, Mg²⁺

De l'ensemble des études de laboratoire citées précédemment, on en retient que le cuivre au degré d'oxydation (+II) et le fer au degré d'oxydation (+III) sont les plus actifs

IV. Modèles

1. Synthèse à partir de précurseurs

Les modèles de calculs existants sont encore très peu nombreux et ils restent relativement rudimentaires. Mis à part le modèle de Shaub et ses dérivés (modèle fondé sur un mécanisme à treize réactions élémentaires), les autres essais de modélisation sont ponctuels et relativement empiriques. Des cinétiques formelles et globales ont été établies qui permettent de rendre compte des résultats expérimentaux pour lesquels elles ont été développées. Seul le modèle de Shaub, déjà ancien contient les potentialités d'une portabilité future. Il reste qu'il faut encore accumuler une quantité considérable de données tant thermodynamiques que cinétiques. Les mécanismes ne sont toujours pas élucidés dans leur détail, et lorsqu'ils le seront il restera à associer aux différentes réactions élémentaires les constantes cinétiques nécessaires.

Le modèle de Shaub complété par Shidu ou Altwicker, a néanmoins donné des résultats qui sont d'un ordre de grandeur compatible avec la réalité des systèmes industriels. Ce modèle permet aussi de donner aux divers modes de formation la place qui leur revient, la voie de formation en phase homogène paraissant actuellement être la moins importante.

2. Synthèse "De Novo"

La formation de PCDD/Fs par le mécanisme "De Novo" met en jeu des réactions en phase hétérogène (échanges solide-gaz). Trois étapes principales articulent ce mécanisme au cours duquel il y a création d'un chlorure métallique (Cu, Fe) qui va agir comme source de chlore sur une macromolécule de carbone de structure prégraphitique. Ce sont essentiellement des particules de carbone comme les noirs de carbone ou les suies, formés par combustion incomplète qui sont les principales sources des noyaux aromatiques nécessaires à la constitution des structures de type dibenzodioxine et dibenzofurane.

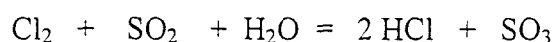
La dégradation oxydante de structures prégraphitiques désordonnées génère comme sous-produits des molécules aromatiques chlorées comme des polychlorobenzènes, polychlorophénols, polychloronaphtalènes et polychlorodibenzodioxines et dibenzofuranes. Cette dégradation oxydante est la dernière étape de ce mécanisme. Elle est catalysée par la

présence d'ions métalliques. La part entre l'oxygène introduit dans des fonctions de type hydroxy (OH) ou de type carboxylique (COOH) dans les suies et l'oxygène moléculaire présent dans la phase gazeuse ou adsorbé à la surface des suies, est encore mal définie.

Si les PCDD/Fs peuvent se former par des réactions de condensation sur les cendres à partir de fragments aromatiques chlorés issus de la macromolécule de carbone, elles sont préexistantes dans les suies et peuvent subir des réactions de chloration sur support solide.

V. Inhibition de la synthèse des PCDD/Fs dans les incinérateurs.

Un certain nombre d'observations ont permis de constater des faits intéressants. Toutes les études sur ce sujet vont en réalité dans un même sens: les composés du soufre ont un effet inhibiteur certain sur la formation des dibenzodioxines et des dibenzofuranes. SO₂ agit vraisemblablement par déplétion de la quantité de chlore disponible par la réaction bilan:



Cette réaction remplace un bon agent chlorant, le chlore, par HCl qui est à cet égard, beaucoup moins efficace. Une autre possibilité évoquée, est qu'il y a empoisonnement des sites catalytiques. Les auteurs, considérant que le charbon est rarement exempt de soufre, recommandent de procéder à des co-combustions d'O.M. et de charbon pour abaisser le taux des dibenzodioxines et des dibenzofuranes.

Des bases comme NH₄OH permettent de réduire fortement (70 %) la formation des PCDD/Fs. NH₄OH peut, par exemple, bloquer en tant que base les sites acides actifs de la cendre volante et/ou il peut neutraliser le caractère acide des chlorophénols.

Des agents complexants organiques comme l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) peuvent piéger par complexation les métaux de transition catalysant la formation des PCDD/Fs dans la synthèse "De Novo". Ces composés donnent de bons résultats pouvant atteindre 80 % de réduction.

Les principaux dispositifs utilisés dans les incinérateurs permettant de réduire le taux de PCDD/Fs à l'émission sont:

- * le Réacteur à Filtre de Charbon (CFR). Il permet d'adsorber les gaz de réaction sur du charbon ou du coke.

- * La tour de traitement par voie sèche contenant un mélange de chaux (Ca(OH)₂) et de charbon actif (5-30 %) enlève par adsorption également les acides et les PCDD/Fs dans les gaz.

- * Le dernier procédé utilisé a été mis au point par Hagenmaier (20). C'est l'entreprise BASF qui en est le propriétaire. Il s'agit de la destruction catalytique des PCDD/Fs sur un catalyseur appelé TiO₂-DENOX à base d'oxyde de titane. Ce catalyseur utilisé à l'origine dans l'épuration des oxydes d'azote, s'est avéré très efficace dans la réduction des dibenzodioxines et dibenzofuranes, permettant d'atteindre et de descendre en dessous du seuil réglementaire de 0.1 ng TEQ. m⁻³.

CONCLUSION GENERALE

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

* A partir de molécules organiques appelées "précurseurs" Ces molécules précurseurs donnent des PCDD/Fs par des réactions en phase homogène ou en phase hétérogène en présence d'un support solide comme les cendres volantes.

* A partir de particules de carbone natif présentes dans les cendres volantes ou dans les suies. Cette voie de synthèse est communément appelée synthèse "De Novo".

Quelques soient les conditions paramétriques utilisées, les trois mécanismes ont lieu simultanément dans les incinérateurs. Les réactions mises en jeu dans les différentes voies de synthèse ont des échelles de temps qui leur sont propres.

La formation des PCDD/Fs nécessite la présence de chlore et d'oxygène ainsi que des ions métalliques et des particules de carbone de structures prégraphitiques comme les suies.

Ce sont des molécules organiques (hydrocarbures aliphatiques chlorés (CCl_4 , Cl_2CCCl_2) ou hydrocarbures aromatiques chlorés (polychlorobenzènes)) et/ou le chlore moléculaire Cl_2 qui sont les agents de chloration dans les voies de synthèses à partir des précurseurs.

Il s'avère que ce sont des composés minéraux présents dans les cendres, comme des chlorures métalliques (NaCl , KCl , CuCl_2 , etc...), qui agissent comme agent de chloration dans la synthèse à partir du carbone natif. Les sources de carbone, dans ce mécanisme sont des structures aromatiques présentes dans les particules de suie ou de charbon.

La synthèse des PCDD/Fs nécessite l'apport d'oxygène. Si l'oxygène moléculaire participe dans les mécanismes de synthèses en phase homogène et en phase hétérogène au processus d'oxydation, on invoque la participation de l'oxygène adsorbé à la surface des cendres et l'oxygène contenu dans des fonctions OH et COOH présentes dans la macromolécule de carbone. Par contre, la synthèse à partir des précurseurs ne nécessite pas obligatoirement de l'oxygène. L'oxygène moléculaire participe à la formation de Cl_2 en phase gazeuse, comme agent de chloration par le mécanisme de Deacon.

Les ions métalliques et plus particulièrement les ions cuivriques, cuivreux et les ions ferriques participent à la formation des PCDD/Fs. Ils sont actifs dans l'équilibre de Deacon. A ce titre, ils interviennent dans la formation de Cl_2 . Les chlorures métalliques sont reconnus comme agent de chloration dans le mécanisme "De Novo" et ils catalysent également la dégradation oxydante de la macromolécule de carbone. Les composés du cuivre et du fer catalysent aussi la condensation des noyaux aromatiques (synthèse biarylique).

Si la chloration de la source de carbone est l'une des étapes clé de ces mécanismes, les réactions de déchloration sont également présentes et simultanément aux réactions de chloration. Ceci permet de comprendre pourquoi l'ensemble des congénères des tétra aux octaCDD/Fs est présent dans la phase gazeuse et sur les particules.

Même si un grand nombre d'études de laboratoire portent sur les mécanismes de formation des PCDD/Fs à partir des précurseurs et insistent sur leur importance, ceci est minimisé dans des cas réels. En effet, les concentrations des molécules organiques précurseurs sont trop faibles dans la phase gazeuse pour être à l'origine des fortes quantités de PCDD/Fs retrouvées dans les cendres volantes piégées par les systèmes d'épuration de fumées. C'est le

mécanisme "De Novo" qui est la principale source de dibenzodioxines et dibenzofuranes.

RECOMMANDATIONS

La minimisation des rejets en dibenzodioxines et dibenzofuranes est possible. S'il n'existe pas de recettes miracles, des solutions de minimisation passent par un meilleur contrôle des paramètres de combustion. Il faut: éviter l'excès d'air pour diminuer la quantité d'oxygène présente dans la phase gazeuse; injecter à la source des hydrocarbures légers donneurs d'hydrogène, qui permettent aux atomes d'hydrogènes de consommer du chlore, enfin, minimiser la production de particules imbrûlées comme les suies.

Il existe des procédés permettant la réduction dans les gaz des taux de dibenzodioxines et de dibenzofuranes par des filtres à charbon actif, des adsorbants comme la chaux ou des catalyseurs comme les catalyseurs TiO_2 -DENOX.

Le principal inhibiteur de la formation de PCDD/Fs est le soufre sous forme de SO_2 , ce qui suggère la co-combustion avec du charbon comme une solution à préconiser.