



**RE.CO.R.D.**

**ETUDE N° 97-0210/4A**

**SYNTHESE DE L'ETUDE**

**FRANÇAIS**

**METAUX LOURDS ET INCINERATION DES DECHETS INDUSTRIELS :  
SPECIATION ET LOCALISATION DES ELEMENTS METALLIQUES DANS  
LES DIFFERENTES PHASES (LIQUIDES, SOLIDES, GAZEUSES), ISSUES  
DU TRAITEMENT**

**avril 1998**

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

## 1. Contexte de l'étude

La société actuelle est de plus en plus confrontée au problème de la gestion de ses déchets. En France, sur les 580 millions de tonnes de déchets produits en 1992, environ 150 millions de tonnes sont des déchets industriels. Ils sont souvent assimilés à des déchets spéciaux toxiques alors que ceux-ci ne représentent que 5% de la production de ce secteur.

Actuellement ces quantités importantes de déchets subissent deux modes d'élimination: soit un stockage; soit une élimination par traitements physico-chimiques ou incinération. La loi du 13 juillet 1992 prévoit que "les installations d'élimination des déchets par stockage ne seront autorisées à accueillir que des déchets ultimes à compter du 1<sup>er</sup> juillet 2002", le déchet ultime étant défini comme "résultant du traitement ou non d'un déchet qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment"[1].

Les professionnels se tournent donc vers des traitements adéquats, permettant de réduire les volumes et de neutraliser les déchets, ceci au coût le plus rentable bien entendu. L'incinération apparaît comme un procédé très satisfaisant répondant à ces critères et qui permet, de plus, une valorisation des déchets par récupération d'énergie.

## 2. Objectif et plan de l'étude

Il est acquis que la combustion de déchets de quelles que sortes qu'ils soient entraîne la formation de polluants. Parmi les polluants susceptibles d'être générés, nous avons choisi d'étudier les **métaux lourds**. Le but de ce travail est plus précisément d'obtenir des renseignements sur leur **répartition** et leur **spéciation** (c'est à dire leurs formes chimiques) dans les différents effluents issus d'un processus d'incinération. Pour mener à bien cette étude, nous avons conçu et réalisé une unité proche du lit fixe se situant à mi-chemin entre l'installation de laboratoire et le pilote.

Des déchets de type sciures imprégnées de solvants, chargées en métaux lourds, sont brûlés dans ce four à deux températures fixées à 850°C et 1050°C. Nous avons ainsi effectué 6 séries d'essais dans différentes conditions.

Les effluents issus de ces essais, à savoir les cendres volantes, les mâchefers et les solutions placées dans des barboteurs pour le piégeage des volatils, ont été ensuite récupérés, étiquetés et stockés avant d'être soumis à l'analyse. Nous avons utilisé pour cela différentes techniques d'analyses qui seront décrites précisément dans le chapitre 4 de ce rapport.

Ces techniques nous ont permis de faire dans un premier temps, un bilan approximatif pour chaque élément étudié, afin de voir sa répartition entre les différentes phases analysées. Nous avons tenté également d'obtenir des informations sur les formes chimiques des éléments contenus dans les cendres et mâchefers. Pour cela, nous avons effectué des lixiviations à l'eau (afin de remonter aux formes chimiques solubles) et nous avons procédé également à des analyses directes des solides.

Dans ce rapport final, nous faisons le récapitulatif de trois années d'étude. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les déchets et les métaux lourds. Dans le deuxième chapitre, nous décrivons le déchet type qui a été choisi pour être brûlé, ainsi que

l'unité d'incinération. Un descriptif du four et des procédures de fonctionnement y est détaillé. Puis les essais de combustion et les résultats de ces essais (températures, analyses de gaz...) sont donnés dans le chapitre 3.

Dans le chapitre 4, nous présentons les différentes techniques utilisées pour l'analyse des effluents, puis, dans le chapitre 5, nous donnons les résultats des analyses des différents effluents récupérés lors des six essais d'incinération. Nous présentons d'abord la mise en évidence de la base chimique des résidus solides; puis nous donnons des bilans de la répartition des éléments ciblés dans les différentes phases issues du traitement; et nous terminons en donnant quelques éléments de réponse quant aux formes chimiques de certains éléments, à partir des résultats obtenus par lixiviation à l'eau des résidus solides.

Les éléments ciblés sont : **Ca, Na, K, Cl, Cd, Cr, Cu, Sn, Pb, Ni et Zn.**

### **3. Etude bibliographique**

Nous présentons la notion de déchets industriels : définition, production, notion de déchets dangereux, modes de traitements... D'une manière générale, ces déchets subissent soit un traitement physico-chimique, soit une élimination par incinération. C'est cette deuxième méthode qui nous intéresse plus particulièrement.

La deuxième partie de l'étude bibliographique est consacrée aux métaux lourds. La pollution atmosphérique par les métaux lourds peut être de diverses origines : naturelles ou humaines, ces dernières étant responsables de la majeure partie des métaux présents dans l'air.

La présence de ces métaux sur des particules atmosphériques et leur possible assimilation par le corps humain, pose des problèmes en raison de leur toxicité. Nous précisons quelques troubles plus ou moins graves, provoqués par certains métaux, notamment le mercure, le plomb et le cadmium qui sont considérés comme particulièrement dangereux en raison de leur toxicité élevée et de leur abondance dans l'environnement. Il est également rappelé l'importance de connaître les formes chimiques des métaux, celles-ci influant sur leur toxicité.

L'aspect réglementaire est également développé. Il est rappelé les principaux textes de loi liés à l'élimination des déchets, et les normes d'émissions en vigueur. Nous citons quelques exemples de technologies employées pour respecter ces normes. Ainsi, certains auteurs ont étudié l'utilisation d'adsorbants in-situ pour limiter le départ des métaux vers l'atmosphère; d'autres ont cherché le moyen de stabiliser ces métaux dans les résidus d'incinération.

Afin de mieux comprendre le comportement des métaux lourds au cours d'un processus d'incinération, nous rapportons différents travaux portant sur les mécanismes de dispersion des métaux, sur leur volatilité, sur les mécanismes de formation des particules véhiculant ces métaux. Les études menées sur site (cas réels) ou par simulation à partir de logiciels thermodynamiques, nous renseignent sur le devenir de certains métaux dans une installation d'incinération, sur leur répartition entre les différents effluents : cendres volantes, mâchefers et phase gazeuse, et sur l'influence de certains paramètres comme la présence de chlore, de soufre et d'eau..... Nous présentons également le cas du chlore dans les installations

industrielles. Les études sont également détaillées pour la caractérisation des résidus d'incinération par différentes techniques d'analyse.

## 4. Caractérisation des déchets - Descriptif de l'unité d'incinération

### 4.1. Les déchets

Nous rappelons dans le rapport, la façon dont nous avons choisi les déchets à incinérer dans notre four. Dans un premier temps, nous avons pris contact avec les partenaires industriels du contrat pour connaître la nature des déchets qu'ils étaient amenés à rencontrer. Chaque industriel s'est chargé de nous faire parvenir un ou plusieurs échantillons. Parmi ceux-ci, nous avons ciblé 6 déchets qui ont été analysés afin de définir le **déchet type** qui serait brûlé dans notre installation et dont la matrice et les teneurs métalliques seraient représentatifs de ces déchets réels.

Nous avons porté notre choix sur une matrice cellulosique : les sciures de bois. L'incorporation des métaux lourds est faite par imprégnation des sciures par des solvants chargés. La composition chimique de ces déchets, que nous avons fait préparer par une société de traitement de déchets, est donné en page 46 du rapport. Nous avons également préparé, à partir de ces sciures, un deuxième déchet dopé en cadmium et en chlore.

### 4.2. Le four

Afin de mener à bien cette étude, nous avons conçu et réalisé une unité d'incinération. Il s'agit d'un four de type lit fixe dont les dimensions se situent entre celles d'une installation de laboratoire et celles d'une unité pilote. Différents essais d'incinération des sciures imprégnées de solvants ont été menés dans cette installation. Nous avons ainsi produit différents types de cendres et mâchefers qui vont être analysés.

Un descriptif détaillé de l'installation est donné dans le chapitre 2. Le four est divisé en trois zones principales :

- **La zone foyer** : Elle est constituée du système de chauffage de l'air, de la grille de support des déchets, du système d'alimentation.

- **La zone de refroidissement des fumées** : Il s'agit d'un tube à ailettes qui permet d'abaisser la température en sortie de four pour l'amener à environ 400°C pour la récupération des cendres. Dans le coude de ce tube, nous avons placé un piquage pour la mesure du taux de poussières totales. L'isocinétisme du prélèvement est respecté.

- **La zone de récupération des cendres volantes et de divers piquages** : Un impacteur se situe en sortie du tube à ailettes. Il s'agit d'un séparateur mécanique à chicanes permettant de séparer les particules solides du gaz porteur. Nous avons placé différents piquage sur le tube en sortie de l'impacteur, notamment pour les analyses de gaz CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, COV... Un autre piquage est mis en place pour le prélèvement des poussières fines et pour le piégeage des espèces volatiles. Les chlorures volatils sont piégés dans des solutions de soude, tandis que les métaux lourds volatils le sont dans des solutions acides.

Nous suivons également les températures en différents endroits : sur la grille, au niveau de l'alimentation en déchets, en sortie du four, à l'entrée de l'impacteur. Les

thermocouples sont reliés à un système d'acquisition permettant l'enregistrement des données de température. Un schéma global de l'installation est donné en dernière page de ce résumé.

Nous décrivons également dans cette partie, le protocole expérimental respecté pour chaque essai d'incinération. Au total, nous avons réalisé 6 essais productifs d'effluents pouvant être analysés. Il s'agit en fait de trois séries réalisées chronologiquement dans les conditions décrites ci-dessous. Pour chacune de ces trois séries, nous avons fait deux essais : un à des températures sur grille comprises entre 800°C et 850°C, l'autre à des températures entre 1000°C et 1050°C.

- *première série* : Elle a été effectuée avant que les modifications du four concernant l'alimentation en air soient réalisées. Il n'y avait notamment pas l'alimentation en air II sur la grille. --> **Essais 1 et 2**

- *deuxième série* : Celle-ci a donc été réalisée après modifications des systèmes de ventilation en air primaire et apport d'air secondaire. --> **Essais 3 et 4**

- *troisième série* : Elle est effectuée avec la même configuration de l'installation que la série précédente, mais avec les déchets dopés en chlore et en cadmium. --> **Essais 5 et 6**

Les conditions observées pour chacun des six essais sont décrites dans le rapport : conditions d'acquisition des données, débits d'air mesurés, températures avant et durant un essai, analyses des gaz de combustion, récupération des poussières totales et des fines, masses de déchets brûlés et quantités d'effluents récupérés. Ceux-ci, qu'il s'agisse des solutions de piégeage des espèces volatiles ou des résidus solides, ont été stockés dans des flacons étiquetés, avant d'être soumis à l'analyse.

## 5. Résultats de l'analyse des effluents

Ce chapitre est consacré à l'analyse des effluents provenant de notre installation. Nous avons utilisé les techniques d'analyse suivantes : La Diffraction X, la Spectroscopie Infra-Rouge et la microanalyse X pour l'analyse directe du solide; la Spectroscopie d'Absorption Atomique, les Méthodes électrochimiques et l'Electrophorèse capillaire pour l'analyse des éléments en solution.

### 5.1. Mise en évidence de la base chimique des résidus solides

Afin de mettre en évidence les composés majoritaires des résidus solides d'incinération, nous avons procédé à trois types d'analyses : diffraction X, spectroscopie infra-rouge et microanalyse X.

Il apparaît que les composés détectés majoritairement par ces trois techniques sont les mêmes, principalement sous formes d'amorphes et de mélanges de solutions solides très hétérogènes.

En recoupant les résultats obtenus par ces trois techniques d'analyse, nous constatons donc que les éléments majoritaires sont le **baryum** sous forme de **sulfate**; le **calcium**, le **titane** et le **silicium** sous forme d'**oxydes**; et le **baryum** et **titane** sous forme d'**oxydes mixtes**. Peu de métaux lourds sont détectés au vu des limites de détection des trois techniques d'analyses employées. Si le chlore est présent dans l'ensemble des résidus d'incinération, il l'est à l'état de traces. L'enrichissement du déchet en chlore pour les essais 5 et 6, n'a pas entraîné, comme souhaité, un taux de chlore plus élevé dans les résidus d'incinération qui aurait pu favoriser sa détection.

En recoupant les résultats obtenus par ces trois techniques d'analyse, nous constatons donc que les éléments majoritaires sont le **baryum** sous forme de **sulfate**; le **calcium**, le **titane** et le **silicium** sous forme d'**oxydes**; et le **baryum** et **titane** sous forme d'**oxydes mixtes**. Peu de métaux lourds sont détectés au vu des limites de détection des trois techniques d'analyses employées. Si le chlore est présent dans l'ensemble des résidus d'incinération, il l'est à l'état de traces. L'enrichissement du déchet en chlore pour les essais 5 et 6, n'a pas entraîné, comme souhaité, un taux de chlore plus élevé dans les résidus d'incinération qui aurait pu favoriser sa détection.

## 5.2. Répartition des éléments métalliques dans les différentes phases issues du traitement d'incinération

Nous présentons des bilans, permettant de rendre compte des tendances pour chaque élément de se retrouver préférentiellement dans l'un ou l'autre effluent. Les résultats sont présentés dans le rapport, sous forme de tableaux et d'histogrammes. Nous donnons en page suivante les représentations sous formes d'histogrammes, de la répartition en % des éléments ciblés dans les quatre effluents principaux de l'incinération. Les résultats concernant les résidus solides sont obtenus à partir des analyses des teneurs totales. La phase gazeuse est estimée par différence.

En noir = cendres

En gris foncé = mâchefers

En gris clair = fines

En blanc avec ? = gaz + ultrafines

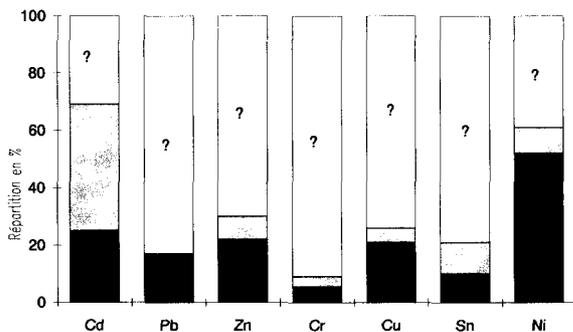


Figure 35 : Répartition pour l'essai 1

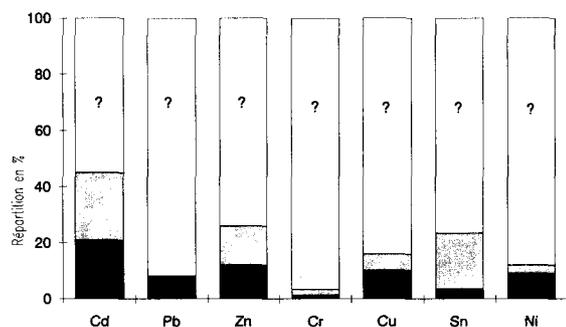


Figure 36 : Répartition pour l'essai 2

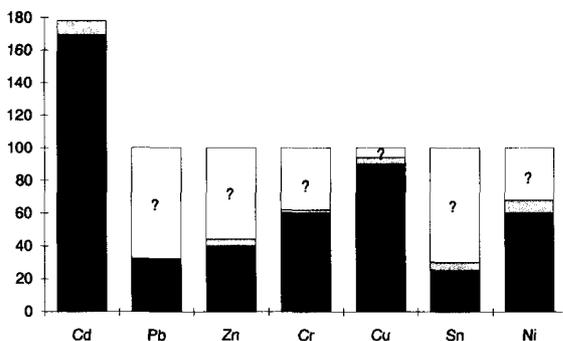


Figure 37 : Répartition pour l'essai 3

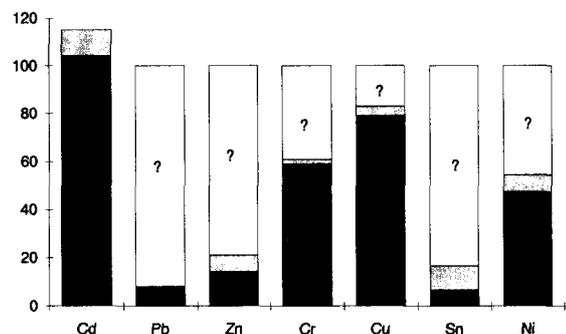
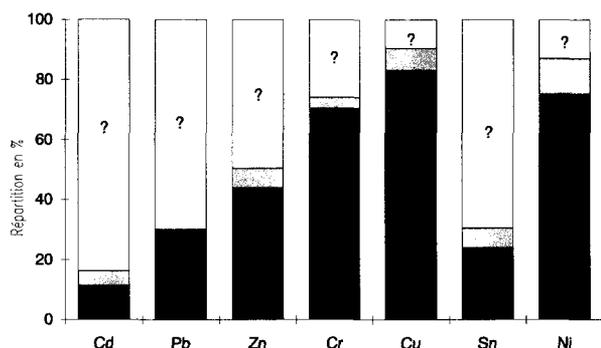
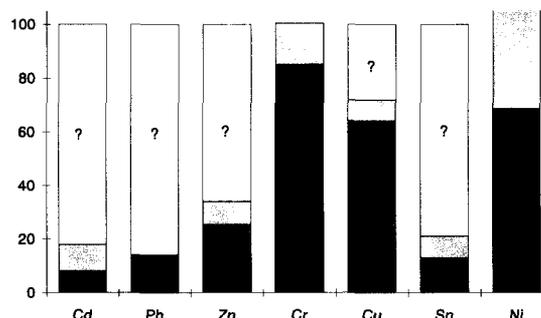


Figure 38 : Répartition pour l'essai 4



**Figure 39 : Répartition pour l'essai 5**



**Figure 40 : Répartition pour l'essai 6**

Au regard de l'ensemble des valeurs données dans les tableaux, un très grand nombre de métaux (alcalins, alcalino-terreux et métaux lourds) se trouvent répartis équitablement entre les cendres et les mâchefers. Exceptés quelques cas particuliers les ordres de grandeur entre les bilans dans les cendres et dans les mâchefers sont respectés. Cette tendance est à rapprocher des résultats obtenus par les analyses du solide qui avaient suggéré peu de différence de composition et de structure entre les cendres et les mâchefers.

Peu de métaux sont retrouvés dans les fumées. Nous estimons, au vu des résultats concernant le piégeage du chlore volatil, que le système de piégeage des gaz n'a pas été optimisé. Certains bilans sont donc sûrement très largement sous-estimés, surtout concernant les éléments volatils comme le cadmium, le plomb, l'étain ou le zinc.

Nous donnons également les résultats de l'analyse des solutions placées dans des barboteurs pour le piégeage des espèces volatiles. Rappelons que nous avons des solutions de soude pour le piégeage des chlorures volatils, des solutions acides pour le piégeage des métaux lourds volatils et des barboteurs d'eau pour le piégeage des alcalins et alcalino-terreux.

Les résultats et les conclusions sont présentés en page 149. Notons tout de même qu'il n'a pas été trouvé d'ions chlorures dans les solutions de soude. Le cas du chlore est alors traité en particulier. Il nous semble correct de penser qu'une grande partie du chlore est perdu sur les parois métalliques du four par des phénomènes de corrosion, opinion confortée par certaines recherches menées actuellement au sein d'un Laboratoire de l'Université de Nancy I. Ceci expliquerait les bilans fortement déficitaires lorsqu'on ne considère que les effluents solides de l'incinération.

### 5.3. Lixiviation des résidus solides

Les lixiviations à l'eau réalisées sur les 6 échantillons de cendres et de mâchefers suivant la norme AFNOR X31/210, nous ont permis d'émettre des hypothèses quant aux formes chimiques de certaines espèces.

Ainsi, le **calcium**, le **sodium** et le **potassium** existeraient dans nos résidus sous formes de **chlorures**, **sulfates** et **oxydes**. Le **fluorure de potassium** est également probable.

et aux ions **sulfates**. Le **chrome** et le **plomb** dosés dans les solutions de lixiviation seraient essentiellement associés aux **halogénures**, les espèces sulfatées de ces deux métaux étant très peu solubles. Les formes fluorures des éléments métalliques sont moins probables, du fait des faibles solubilités de ces espèces.

Il n'en reste pas moins que très peu d'éléments métalliques sont passés en solution. Les pertes en masse après lixiviation ne dépassent pas 3 % de la masse initiale du résidu solide d'incinération. Les métaux, dont les teneurs sont parfois importantes si l'on se rapporte aux tableaux donnés en annexe 5, existent donc principalement sous des **formes chimiques insolubles à l'eau**. Certains oxydes ont d'ailleurs été détectés par microanalyse X : des oxydes de plomb notamment.

Il convient également de tenir compte d'une source d'erreur liée aux produits de solubilité des espèces. Il est en effet tout à fait possible que certaines espèces, existant dans le solide sous formes solubles, et mises en solution par le lavage à l'eau, précipitent dans la solution à cause de l'apport de certains ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ...etc). Le précipité est alors éliminé lors de la filtration effectuée pour la récupération du lixiviat. Ceci montre bien que l'exploitation des résultats des analyses des lixiviats est complexe.

Moins d'informations sont obtenues à partir des solutions de lixiviation à l'eau des **mâchefers**, en comparaison avec les conclusions que nous avons pu tirer des lixiviations à l'eau des cendres. Il apparaît nettement que moins d'espèces métalliques sont mises en solution pour les 6 échantillons étudiés. Les **métaux lourds** présents dans les mâchefers existent donc en très grande majorité sous des **formes insolubles dans l'eau**, à moins que les formes solubles se trouvent encapsulées et donc protégées.

Pour les alcalins et alcalino-terreux, ils semblent être présents dans les mâchefers en quantités inférieures à celles des cendres dans le cas des échantillons obtenus à 1050°C. De plus le taux de ces espèces mises en solution est également plus faible que dans le cas des cendres. Il y en a donc moins sous formes solubles dans les mâchefers que dans les cendres.

Les conclusions obtenues pour les mâchefers sont donc assez proches de celles rendues pour les cendres, pour les éléments considérés. Une dernière comparaison est possible entre ces deux résidus : les solutions provenant des lixiviations des résidus des essais 1, 3 et 5 étaient de couleur jaunâtre. C'est uniquement dans ces solutions que du chrome a été identifié. La comparaison par UV visible, de ces solutions et de standards de chromates et bichromates a montré qu'il s'agit préférentiellement de chromates.

## 6. Conclusion

Le but de cette étude était d'obtenir des renseignements sur la localisation et la spéciation des métaux lourds au cours d'un processus d'incinération. Notre approche s'est faite en deux étapes : tout d'abord la conception et la réalisation d'une unité d'incinération. Cette installation est maintenant au point, et nous a permis d'effectuer 6 essais d'incinération dans des conditions différentes. La deuxième partie de l'étude consiste en l'analyse des résidus des essais de combustion. Ces résidus sont de deux natures : solides (cendres volantes et mâchefers) et gazeux (espèces volatiles piégées dans des solutions de différentes natures).

L'analyse des résidus solides par diffraction X, spectroscopie IR et microanalyse X, nous a permis dans un premier temps de mettre en évidence la base chimique des cendres et mâchefers. Les éléments majoritaires sont le baryum sous forme de sulfate; le calcium, le

titane et le silicium sous forme d'oxydes. Il a également été détecté un oxyde mixte de baryum et titane.

Les bilans réalisés à partir des analyses élémentaires des résidus solides et des analyses effectuées sur les solutions de piégeage des métaux volatils, n'ont pas la prétention d'exprimer une répartition très fine et précise des éléments contenus dans les différentes phases issues du traitement thermique. Ils permettent néanmoins de rendre compte d'un ordre de grandeur pour dégager certaines tendances. Globalement, les métaux lourds et les alcalins et alcalino-terreux se trouvent répartis équitablement entre les cendres et les mâchefers. Les bilans du chlore sont très déficitaires si l'on considère les résidus solides d'incinération. Ceci a été expliqué par la réaction de l'acide chlorhydrique et des chlorures contenu dans les fumées avec les parois métalliques du four, notamment dans les zones de refroidissement des fumées.

A partir des résultats obtenus par l'analyse des lixiviats à l'eau des résidus solides, nous avons pu émettre des hypothèses pour les formes chimiques de certains métaux. Ainsi, le calcium, le sodium et le potassium existeraient plutôt sous formes de chlorures, sulfates et oxydes. Le cadmium, le zinc et le manganèse semblent être associés aux ions bromure, chlorure et principalement sulfates. Le chrome et le plomb seraient essentiellement associés aux halogénures. Le chrome a également été identifié sous forme de chromate.

Il n'en reste pas moins que très peu de métaux lourds ont été mis en solution par le lavage à l'eau. Les métaux lourds existent donc majoritairement sous formes chimiques insolubles à l'eau (sans doute des oxydes), sauf encapsulation.

Les résultats expérimentaux se rapprochent assez de ceux obtenus par une simulation réalisée avec le logiciel HSC Chemistry for Windows. Il ressort en effet de la modélisation que la majorité des métaux lourds se retrouvent sous forme d'oxydes condensés; tandis que les alcalins et alcalino-terreux seraient sous forme de chlorures. Nous avons également pu constater l'influence du chlore. La simulation montre qu'à partir du déchet dopé en chlore, on obtient plus de métaux lourds sous forme de chlorures en phase gazeuse. L'exemple du cadmium est significatif : avec le déchet non dopé, on le retrouve à 97 % sous forme de CdO condensé; tandis qu'avec le déchet dopé en chlore, on obtient 99 % du cadmium sous forme de CdCl<sub>2</sub> gazeux.

Les perspectives de ce travail sont multiples. L'optimisation du piégeage du chlore sur notre installation serait très intéressante. En effet, nous avons constaté que nos systèmes de barboteurs pour le piégeage des volatils n'étaient pas efficace, du moins pour le piégeage du chlore. Il serait tout à fait intéressant de revoir les bilans et les répartitions des éléments métalliques (notamment concernant les fines), en ayant à disposition un bilan chlore correct. En ce qui concerne l'analyse des effluents, il nous aurait semblé intéressant de compléter nos résultats par d'autres techniques d'analyse, notamment des techniques d'analyse **directe** du solide, comme l'électrode à pâte de carbone, ou d'autres techniques spectroscopiques de type ESCA, par exemple. D'autre part, il serait également intéressant de comparer les résultats expérimentaux à ceux qui seraient obtenus par l'utilisation de logiciels de minimisation d'enthalpie libre.

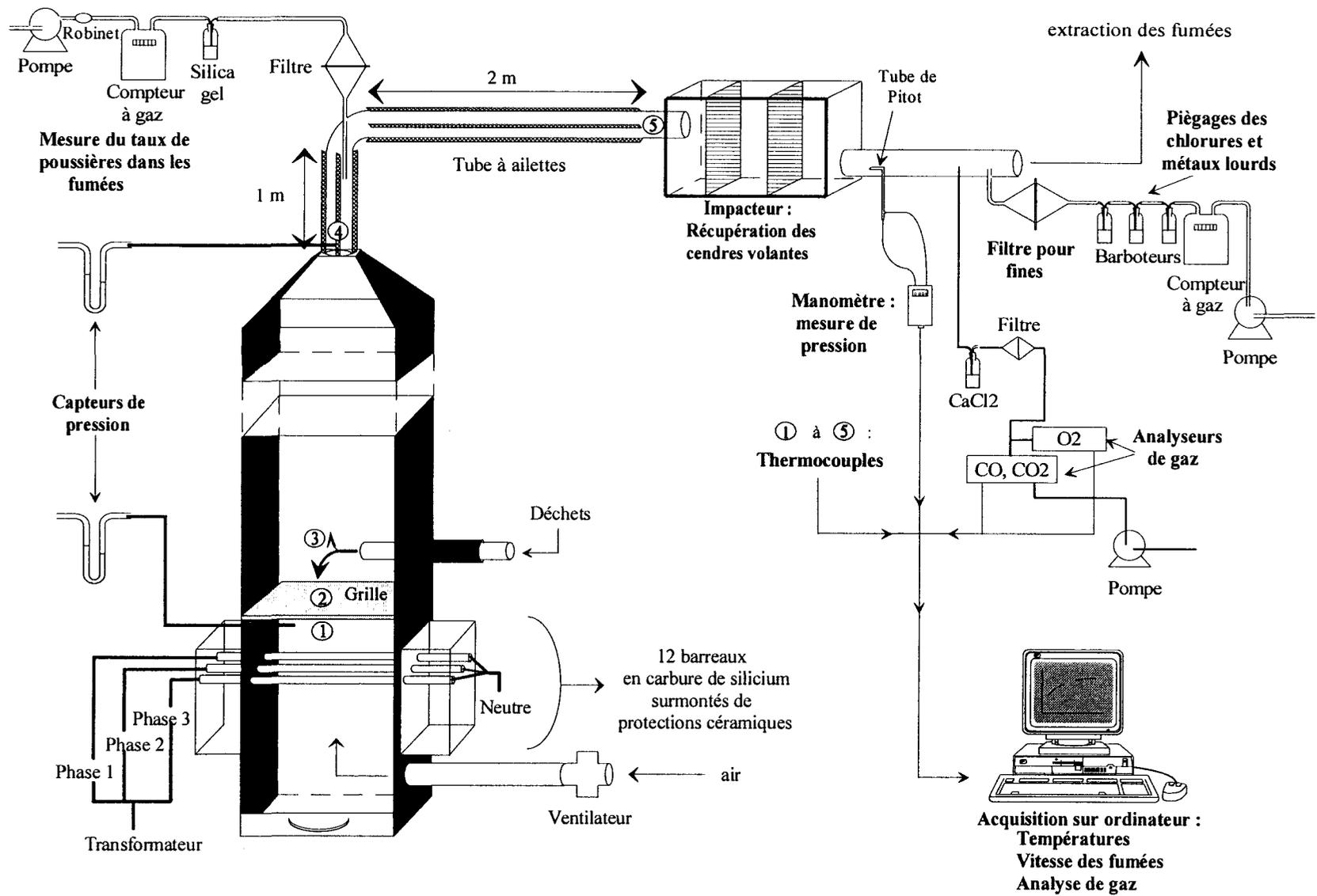


Schéma complet de l'unité d'incinération