

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**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**

**FATE OF HALOGENATED COMPOUNDS (EXCEPT CHLORINE)
AND FINE PARTICLES IN INCINERATORS**

**FORMATION AND REACTIONS OF THESE COMPOUNDS DURING
INCINERATION PROCESSES - ANALYTICAL METHODS AND
FLUE GAS CLEANING FOR THESE POLLUTANTS**

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 ($10 \mu m > d > 2.5 \mu m$) 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 ($PM_{2.5}$) and ultrafine particles ($PM_{0.1}$). 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 chainbrominated 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 Br₂ is present, a reducing agent such as Na₂S₂O₃ 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 µm > d > 2.5 µm) to nanosize (< 50 nm) range. However, according to some authors new ultrafine particles can be formed after the filtration process.

KEYWORDS

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

Contexte

Dans un esprit d'amélioration continue, les gestionnaires d'incinérateurs sont amenés à anticiper de futures réglementations et de futurs enjeux sanitaires potentiels. Ainsi, un certain nombre de nouvelles cibles à l'instar des composés halogénés et des particules fines méritent une attention particulière.

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.

CARTOGRAPHIE DES FLUX ENTRANTS DANS LES INCINERATEURS

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 particules fines ou ultrafines, émises par les incinérateurs, sont formées au cours du procédé d'incinération (particules d'origine thermique) et d'épuration des fumées. Cependant, les nanomatériaux ont fait leur apparition dans les dernières années et sont une source potentielle d'émissions de particules. La commission européenne les définit ainsi¹ : « Matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm ». Certains auteurs ont essayé d'estimer la quantité de nanomatériaux entrants dans les incinérateurs (directement via les boues de station d'épuration) en Suisse et aux États-Unis. En Suisse, la quantité de nanomatériaux entrant dans les incinérateurs est estimée à 240 tonnes/an (Ag, TiO₂, nanotubes de carbone) alors que la quantité entrante aux États-Unis est

Context

In a spirit of continuous improvement, incinerators managers are encouraged to anticipate future regulations and future sanitary issues. Therefore, a number of new target compounds deserve a special attention, like halogenated compounds and fine particles.

This study targets halogenated compounds (except Chlorine) which are Fluorine (F), Bromine (Br) and iodine (I) as well as fine particles (PM_{2.5}) and ultrafine particles (PM_{0.1}). The goal is to define the quantity of halogenated compounds (except chlorine) in incinerated waste stream, to describe 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.

QUANTITY OF HALOGENATED COMPOUNDS IN INCINERATED WASTE STREAM

Few publications give halogens concentration in waste. The BREF incineration specify fluorides concentration in German waste. The results are following (% on dry mass): 0.01 to 0.0035% in urban waste, 0 to 50% in dangerous waste and 0.1 to 1% in sewage sludge. For bromine concentration and for iodine concentration are respectively between 0 and 80% and between 0 and 50% in dangerous waste.

In France, according to the study on physico-chemical composition of average household waste, commissioned by the French environmental agency (ADEME), the fluorides concentration is about 0.01% on dry mass. Bromine and iodine concentration are not known.

In 2010, global demand for fluorinated compounds for 2015 had been estimated around 2 600 kt. Hydrofluoric acid (HF) is used for production of many fluorinated compounds as for cooling gases or directly in electronics, agro-chemicals and metallurgy industries.

Global bromine demand was around 575 kt in 2007. The main source of bromine in incinerated waste comes from brominated flame retardants which have many applications: electrical and electronic equipment, buildings and construction, transport and textiles. It is also used in industrial applications as hydrogen bromide or as intermediate for agrochemicals and pharmaceuticals products.

Finally, global iodine production was around 29 kt in 2012. It is particularly used in x-ray contrast media and can be found in hospital waste.

Fine and ultrafine particles, emitted by incinerators, are formed during the combustion process (thermal origin) and during flue gas treatment. However, nanomaterials appeared few years ago and they are a potential source of particle emissions. European commission defines them 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".

Some authors have tried to estimate the quantity of nanomaterials entering into incinerators (directly or by sewage sludge) in Swiss and in United-States. According to these authors, in Swiss the estimated quantity of nanomaterials incoming in incinerators is around 240 tons/year (Ag, TiO₂, Carbon nanotubes) and in United-States the estimated quantity is around 500 tons/year (Ag, TiO₂, nanotubes de carbone et ZnO).

estimée à 500 tonnes/an (Ag, TiO₂, nanotubes de carbone et ZnO).

Selon la *Royal Society and Royal Academy of Engineering*, la production mondiale serait de 1000 tonnes/an en 2003/2004 et doublerait en 2010.

Les applications sont diverses : les biotechnologies, les technologies de l'information et de la communication (nanoelectronique, opto-électronique, diode électroluminescente organique), l'environnement (nanofiltration), les cosmétiques (oxydes métalliques), la construction (films et revêtements, métaux composites), etc...

REVUE REGLEMENTAIRE

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, les réglementations locales (valeurs limite d'émissions par Préfecture) 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 textes équivalents 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.

FORMATION ET SPECIATION DES HALOGENÉS (HORS CHLORE) AU SEIN DE L'INCINERATEUR

Une vue d'ensemble schématique de la spéciation et de la partition du brome et du fluor dans les incinérateurs de déchets est présentée dans la Figure 1.

Le brome et le fluor présents dans les déchets proviennent principalement de composés organiques bromés et fluorés, les principaux étant les retardateurs de flamme bromés, les CFC et les PFOS. Dans la première phase du procédé de combustion, ayant lieu dans le four avec une atmosphère pauvre en oxygène et une température typiquement entre 600 °C et 800 °C, ces 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 (Vehlow et al., 2003; Ni et al., 2012; Wang et al., 2013). Dans la seconde phase du procédé de combustion, ayant typiquement lieu dans des conditions riches en oxygène avec une température 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 se combinent 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 procédé de refroidissement des gaz de combustion, durant les étapes de récupération d'énergie et de traitement des gaz, ayant lieu à une température 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). La formation de PBDD/F peut être minimisée en diminuant la quantité de déchets incinérés contenant du brome, en maintenant un temps de résidence des gaz de combustion d'au moins 2 secondes dans la zone ayant une température au-dessus de 850 °C, en appliquant un refroidissement rapide entre 800 et 200 °C et particulièrement en limitant le temps de résidence des gaz de combustion dans les zones avec une température entre 400 et 200 °C. Lorsque la température diminue une partie des sels métalliques se condense ou subit une sublimation inverse sur les particules de

According the *Royal Society and Royal Academy of Engineering*, the global production was around 1000 tons/year in 2003/04 and it would have doubled in 2010.

There is many applications like biotechnologies, Information and communications technology (nanoelectronic, and optoelectronic materials, and organic light emitters), environment (nanofiltration), Skincare products (metal oxides), construction (films and coatings and composite metals), etc.

REGULATION REVIEW

National legislation is screened for this review. National emission limit values are related in this section. Local legislation can be more restrictive than national level, as well as Japan with emission limit values by Prefecture. Moreover, emission limit values can also be defined at the level of one installation like with prefectural decrees in France. It is the case for some incinerators in Germany with emission limit value of 3 mg of HBr/Nm³.

FORMATION OF HALOGENS (EXCEPT CHLORINE) 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 1.

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 organohalogenes 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

¹ Recommandation de la commission du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux (2011/696/UE)

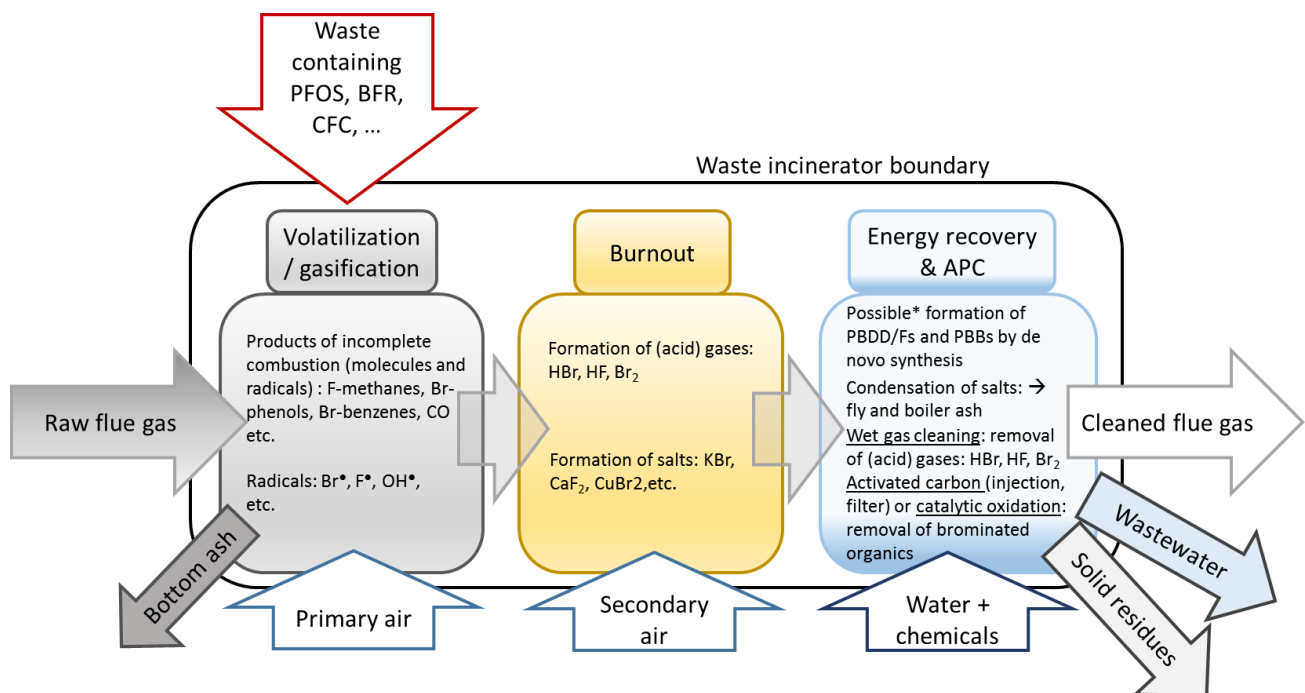
cencre et est retenue en tant que cendres de chaudière ou cendres volantes. Les sels bromés et fluorés se déposent également sur la surface des échangeurs de chaleur et par conséquent ne quittent pas directement l'incinérateur. Les espèces bromées et fluorées sont enlevées des gaz de combustion par l'unité de lavage des fumées par voie humide. Si du Br_2 est présent, des agents réducteurs, tels que le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, doivent être ajoutés aux eaux de lavage (Vehlow et al., 2003). Cet agent réducteur modifie le brome élémentaire en acide bromhydrique HBr, qui est contrairement au Br_2 soluble dans l'eau, et est facilement extrait des fumées par les eaux de lavage dans le laveur. Les composés organiques bromés sont éliminés des gaz de combustion en injectant du charbon actif et en enlevant par la suite les particules injectées ou en filtrant les gaz de combustion à travers un filtre fixe de charbon actif. Il est également possible d'appliquer une oxydation catalytique pour éliminer les composés organiques bromés présents dans les gaz de combustion. La répartition des halogènes entre les différentes sorties de l'incinérateur (mâchefers, gaz de combustion, cendres sous chaudière, cendres volantes, eaux de lavage) dépend largement de la température de combustion, du contenu en halogènes dans les déchets, de la présence de métaux (provenant des déchets) dans les gaz de combustion non-traités et de la conception thermique et de dynamique des fluides de l'installation (Vehlow et al., 2003; Ni et al., 2012; De Greef et al., 2013). Par conséquent, aucun coefficient de partitionnement n'est indiqué dans la Figure 1. Le temps de résidence et l'excès d'oxygène (tant que le facteur d'excès est > 1.3) ne semblent avoir qu'une faible importance sur le partitionnement et la spéciation.

Les expériences en laboratoire et à échelle pilote montrent qu'avec une température de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, avec un facteur d'excès d'air au-dessus de 1.3 et un temps de résidence supérieur à 0.75s (conditions présentes dans les incinérateurs de déchets dangereux), une efficacité d'élimination et de destruction supérieure à 99.9% peut être obtenue pour les composés organiques fluorés et bromés (Rittmeyer et al., 1994; Ni et al., 2012).

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 1, 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 $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 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 1 : Schematic overview of the speciation and partitioning of bromine and fluorine in waste incinerators



(BFR = Retardateurs de Flamme Bromés; PFOS = Acide perfluorooctanesulfonique; CFC = Chlorofluorocarbure; APC = Contrôle de la pollution de l'air)

* Les conditions pour une formation minimale de composés organiques bromés sont : diminuer la quantité de déchets incinérés contenant du brome, maintenir un temps de résidence des gaz de combustion d'au moins 2 secondes dans la zone ayant une température au-dessus de 850 °C, appliquer un refroidissement rapide entre 800 et 200 °C et limiter le temps de résidence des gaz de combustion dans les zones avec une température entre 400 et 200 °C.)

FORMATION ET SPECIATION DES PARTICULES AU SEIN DE L'INCINERATEUR

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 post-combustion, par une croissance des particules par coagulation et via le dépôt en surface² de particules de taille nanométrique. Une haute disponibilité des chlorures dans les combustibles d'alimentation augmente la volatilisation des métaux lors de l'incinération. Dans la zone de refroidissement de la chambre de combustion, les éléments métalliques peuvent catalyser la croissance des particules en condensant des espèces organiques de la phase gazeuse causant l'émission de complexes organométalliques de taille nanométrique (Cormier et al., 2006; Cernuschi et al., 2012). Les émissions de particules sont sujettes à d'autres changements causés par nucléation et condensation hétérogène, dans les zones plus froides du système de traitement des gaz de combustion ou lors de la libération dans l'atmosphère. Les procédés de nucléation et de condensation, ayant 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 (Lipsky and Robinson, 2006; Chang et al., 2004). Selon certains auteurs (Maghun et al., 2003; Zeuthen et al., 2007; Wiesner et Plata, 2012) les particules < 100nm peuvent être formées après le système de traitement des gaz de combustion, particulièrement dans le cas où le système est efficace (système de traitement des gaz, utilisant des technologies les plus récentes)³. Dans ce cas, la surface totale de particules, qui agit comme un « accepteur » pour la condensation des espèces peu volatiles ou semi-volatiles de la phase gazeuse, est limitée. Dans ces conditions, le procédé de nucléation des espèces saturées en phase gazeuse se produit et forme de nouvelles particules ultrafines. Le mécanisme de formation des particules est présenté sur la figure 2.

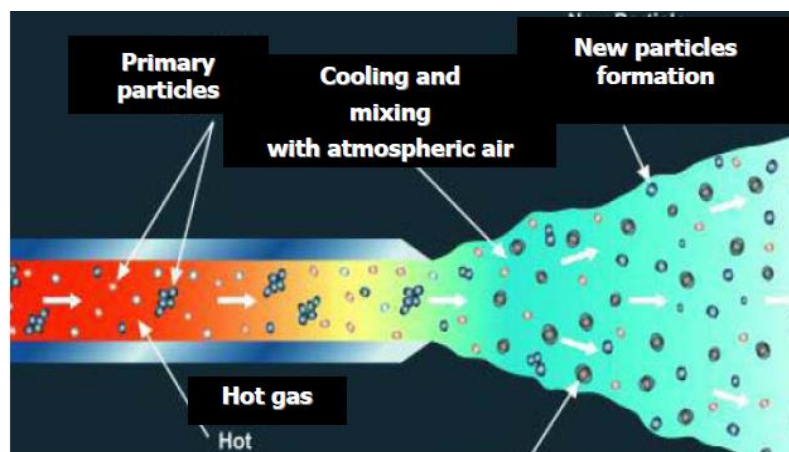
(BFR = Brominated Flame Retardants; PFOS = perfluorooctane sulfonate; CFC = chlorinated fluorinated carbon; APC = Air Pollution Control;

* 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).

FORMATION AND SPECIATION OF PARTICLES DURING WASTE INCINERATION PROCESSES

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. 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 (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 (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 < 100nm 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 semivolatiles 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.

Figure 2 : Formation mechanism of particles



² Phénomène d'agglomération

³ La concentration en particules émises à la cheminée reste très faible malgré ce phénomène de reformation

Au cours des quelques dernières années, en raison d'un intérêt croissant pour les applications des nano-objets manufacturés (NOM), une attention particulière a été portée au devenir des nanoparticules dans les flux de déchets et de leurs résidus après traitement. Quatre possibilités existent pour la (re-)formation ou la destruction de nanoparticules durant l'incinération :

- Les nanoparticules manufacturées sont détruites dans l'incinérateur
 - Les nanoparticules manufacturées ne sont pas détruites (stables à haute température, pas réactives) dans l'incinérateur. Elles quittent l'incinérateur avec les cendres volantes ou sont écartées avec les mâchefers.
 - Les nanoparticules manufacturées sont détruites mais forment de nouvelles nanoparticules.
 - De nouvelles nanoparticules sont formées via la combustion de n'importe quel type de déchets, via une combustion incomplète ou par condensation après le procédé de filtration.
- Les nanoparticules pourraient augmenter la production de polluants (PAH et PCDD/F) particulièrement avec des températures faibles des fumées (375°C).

La concentration de particules et leur taille dépendent de différents paramètres tels que le type de déchets incinérés, le type d'incinérateur, les conditions de fonctionnement et le système de traitement des gaz (Maghun et al. 2003 ; Zeuthen et al., 2007).

- **Type de déchets** : la charge massique de particules augmente durant l'incinération lorsque des résidus de broyage automobile, du bois imprégné et du NaCl sont introduits dans les déchets. Les éléments avec une température de fusion inférieure à 1200 °C (As, Cd, Cu, As, Zn) sont majoritairement présents dans les particules de cendres volantes.
- **Type d'incinérateur** : la concentration en particules fines est plus grande dans un incinérateur à four à grille que dans un incinérateur à lit fluidisé en raison des conditions d'incinération. Comme la température maximale est plus haute dans un incinérateur à four à grille, une plus grande fraction de composants formant des cendres est libérée avec la phase gazeuse lors de l'incinération, ces composants forment ensuite des particules fines via la nucléation et la condensation. Dans le lit fluidisé la température dans le four est plus faible et plus uniforme, par conséquent une plus petite quantité de composants formant les cendres est libérée durant l'incinération. Par ailleurs, dans l'incinérateur à lit fluidisé, une fraction des composants formant les cendres, réagit avec les particules grossières de cendres et avec les particules du lit, transférant les espèces libérées dans les mâchefers.
- **La température** qui diminue lors du transport des gaz de combustion dans les conduits des gaz de combustion
- **Conditions opératoires** : les brûleurs à mazout/gaz naturel de secours, habituellement utilisés au démarrage et à l'arrêt du procédé d'incinération des déchets et dans le cas d'instabilités durant le procédé, sont responsables de l'émission de particules de suie et de constituants organiques dans la phase gazeuse. Le nettoyage de la grille augmente majoritairement la quantité de particules minérales remises en suspension.
- **Le système de traitement des gaz de combustion** : dans la majorité des études, une efficacité d'élimination des systèmes ultra-modernes de traitement des gaz pour les particules < 100 nm supérieure à 99.5 % est mesurée. Les filtres à manches ont une plus grande efficacité que les précipitateurs électrostatiques. La dilution des gaz de combustion et les systèmes de traitement des gaz de combustion utilisant un épurateur à voie humide provoquent la formation de nouvelles particules, en raison d'une augmentation de l'humidité des gaz de combustion. Les données sur la concentration de SO₂ dans les gaz de

As a consequence in the last few years, of a growing interest for engineered nano-objects (ENO) applications, attentions 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 (Maghun et al., 2003; Zeuthen et al. 2007).

- **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, As, 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/natural gas 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.*

combustion suggèrent que la condensation d'acide sulfurique ou d'autres espèces soufrées, telles que le sulfate d'ammonium, pourraient contribuer à la formation de particules ultrafines. Les particules ultrafines nouvellement formées, serviront « d'accepteur » pour une variété d'espèces peu volatiles ou semi-volatiles de la phase gazeuse, sur les derniers mètres précédant la libération des gaz de combustion.

TECHNIQUES ANALYTIQUE ET D'ABATTAGE DES HALOGÉNÉS (HORS CHLORE)

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 furanes 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).

La mesure de la concentration des gaz acides halogénés 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 alors que la technologie FTIR, plus récente, permet de mesurer une soixantaine de composés.

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

TECHNIQUES ANALYTIQUES ET D'ABATTAGE DES PARTICULES FINES ET ULTRAFINES

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 collectées. Dans l'échantillonnage par dilution (source dilution sampling), les émissions atmosphériques sont simulées en diluant, refroidissant l'échantillon et le laissant vieillir. L'objectif est de favoriser les transformations atmosphériques et d'imiter des conditions réelles similaires à celles présentes dans le panache

ANALYTICAL METHODS AND FLUE GAS CLEANING FOR HALOGENS

To determine the concentration of halogenated dioxins, furans and biphenyls in the gas phase, flue gas is typically sampled using equipment of the AMESA (Adsorption Method for Sampling) type, according to the EN 1948-1 standard. Flue gas is extracted isokinetically from the stack with a watercooled titanium probe, passed through an XAD II resin and through a condenser. The resin is then treated as described below for the solid residues.

Solid residues of waste incinerator, including boiler ash, fly ash and flue gas cleaning residue are sampled from their respective collection recipients on site of the installation.

To determine the concentration of halogenated dioxins and furans and biphenyls in the solid residues of waste incinerators, these lipophilic components have first to be extracted from the solid phase with a suitable solvent such as acetone or hexane after doping the sample with internal standards. The extracts are then purified by column chromatography. Clean-up for PCDD/Fs is typically performed over a multi-layer column of modified silica gel, followed by an aluminum oxide and activated carbon column, whereas for PCBs usually a combined acid-base silica column suffices. The purified extracts are concentrated by evaporation and then analyzed by gas chromatography combined with mass spectrometry (GC-MS) (Van Caneghem et al, 2010; Emis, 2008).

Analytical methods for gaseous halide hydrogens is performed with infrared technology: especially with Infra-Red Gas Filter Correlation technology or with interferometry technology. Interferometry (IR) is limited to a dozen of compounds whereas Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), more recent, allows measurement about sixty compounds.

There is very little accumulated experience and feedback from analytical technologies providers and from operators.

ANALYTICAL METHODS AND FLUE GAS CLEANING FOR FINE AND ULTRAFINE PARTICLES

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, PM2.5) to be measured (Lee, 2010).

Particle measurement depends on the following sampling conditions:

- **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.

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 mesure des particules dépend des conditions d'échantillonnage suivantes:

- **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 5 µm, 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.

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.

- **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.
- **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.

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.

A distinction must be made between "mass based particle size distribution" and "number based size distribution" determination methods. An overview of the most important measurement equipment are given in the Table 1. Also the choice of the flue gas sampling is important. With hot sampling primary (or 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 travelled by a moving particle between successive impacts), increasing the difficulty of measuring nanoparticles.

Table 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 Particles < 1 µm	Maghun et al., 2003 Zeuthen et al., 2007 Buonanno et al., 2011

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'INERIS 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.

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 massiques allant du microgramme à quelques milligrammes 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 triboélectricité, facile à installer et à faible coût présente tout de même des difficultés pour la détection de très faibles quantités.

Enfin, il apparaît qu'une technologie de mesure, permettant de différencier particules fines et grossières fait son apparition sur le marché. Le « PPS⁴ 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 issus de la combustion d'un mono-combustible et

In regards to particle measurements in ambient air, Ecomesure commercialize the Mini Particle Sampler (MPS®). It was developed by INERIS especially for nanoparticles and nanomaterials collection and analysis. A new approach consists in using a TEM (Transmission Electron Microscopy) grid as a filter to collect particles. The collected samplers allows to perform chemical, physical and morphological characterisation of particles at a nanometric scale. The sampling can be performed in several minutes (between 0,3 et 1.5 l/mn). The range of sampled particles is from 0.001 µm to 1 µm. According to Ecomesure, a study conduct by INERIS has shown collection performances higher than conventional techniques with a minimum efficiency level of 18% for particles of 30 nm.

Technologies adapted to measurement of low concentrations are optical measurement by direct scattering or backscattering. Beta gauge measurement method allows to detect concentrations between microgram and few milligrams per cubic meter of flue gas. It is especially adapted to wet treatments in comparison with optical technologies which are disturb by water droplets. Gravimetric measurement is limited by the sampling duration that is quite long for the measurement of low concentrations. Finally, triboelectric effect technologies, easy to set up and low cost, are unreliable for very low concentrations.

A new product, derived from the measurement of particles in the automotive industry, has been adapted for the continuous measurement of stack emissions. The "PPS⁵ stack" differentiates fine and coarse particles. Its operation principle is based on the electrical charging of flue gas and determination of particle concentration by measuring the charge accumulated on the particles. The accuracy of measurement is based on the calibration of the device. This technology has proved its reliability for the measurement of exhaust gas coming from mono-fuel combustion and it will have to prove its reliability in measurement of incineration flue gas. At the moment, this technology is not widespread for stack emissions.

⁴ Pegasor Particle Sensor

⁵ Pegasor Particle Sensor

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.

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 de l'incinération de déchets a diminué d'environ un facteur 1000 au cours des 40 dernières années. Les incinérateurs modernes de déchets municipaux solides et de déchets dangereux émettent 10^2 à 10^5 fois moins de particules que les petits incinérateurs sans système de contrôle des émissions. Cette différence illustre l'efficacité des systèmes modernes de traitement des gaz installés dans les incinérateurs de déchets. Des concentrations au niveau de la cheminée entre 0.3 et 1.5 mg/m³ et entre 0.01 et 0.6 mg/m³ ont été respectivement mesurées pour des incinérateurs modernes de déchets municipaux solides et de déchets dangereux. Ces concentrations sont bien en-dessous de la valeur limite de 10 mg/m³ imposée par la directive européenne.

Selon Buonanno et Morawska (2015) les émissions de particules d'un incinérateur de taille moyenne sont de $5.5 \cdot 10^3$ particules/cm³. Cette valeur est dans la gamme d'émissions de particules d'une zone rurale/urbaine, et est 500 à 1000 fois plus faible que les émissions causées par le trafic. Même les émissions à l'intérieur sont plus importantes que les émissions d'un incinérateur de taille moyenne. Au niveau de la cheminée, les fractions de particules < 100 nm dominent en termes de nombre (11-99%) avec un diamètre moyen dans la gamme des particules < 50 nm (65%-88%). La concentration de particules au niveau de la cheminée dépend du type de système de traitement des gaz de combustion tel qu'illustré dans le tableau 2. Les plus faibles émissions sont obtenues avec un filtre à manches (>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 matière de concentration numérique des particules.

Table 2 : 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}	Dry/semi dry absorber/FF 5 10 ² -1.4 10 ³ particles/cm ³
	11-99 number % < 100 nm 65-88 number % < 50 nm 1 10 ³ to 5.1 10 ⁶ particles/cm ³	Wet absorber/FF 3 10 ⁴ - 4 10 ⁴ particles/cm ³
		Wet -ESP 3 10 ⁵ particles/cm ³

On peut conclure qu'un incinérateur moderne de déchets (dangereux), équipé avec un système de traitement de gaz de combustion à la pointe de la technologie, a une efficacité d'élimination élevée des particules dans une gamme de taille allant des particules grossières (10 µm > d > 2.5 µm) aux nanoparticules (<50 nm). Cependant, selon certains auteurs, de nouvelles particules (ultrafines) peuvent se former après le procédé de filtration (Zeuthen et al., 2007; Maghun et al., 2003; Wiesner and Plata, 2012).

Finalement, il faut garder à l'esprit que les résultats expérimentaux amenant aux conclusions de ce rapport sont principalement liés à des installations incinérant des déchets municipaux solides ou à un mélange de déchets municipaux solides et de déchets industriels. Les données sur l'incinération de déchets dangereux sont rares. L'extrapolation de ces conclusions à l'incinération des déchets dangereux doit donc se faire avec précaution.

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 10² to 10⁵ 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/m³ and 0.01 and 0.6 mg/m³ are reported for resp. modern MSW and hazardous waste incinerators; this is far below the limit value of 10 mg/m³ 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 5.5 10³ 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 2. 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.

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 µm > d > 2.5 µm) to nanosize (< 50 nm) range. However, according to some authors new (ultrafine and nano) particles can be formed after the filtration process (Zeuthen et al., 2007; Maghun et al., 2003; Wiesner and Plata, 2012).

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.