



HAL
open science

Simulation du comportement des métaux lourds dans les procédés d'incinération d'ordures ménagères

Stéphane Abanades, Gilles Flamant, Daniel Gauthier

► To cite this version:

Stéphane Abanades, Gilles Flamant, Daniel Gauthier. Simulation du comportement des métaux lourds dans les procédés d'incinération d'ordures ménagères. *Environnement, Ingénierie & Développement*, 2002, N°26 - 2ème Trimestre 2002, pp.14-19. 10.4267/dechets-sciences-techniques.2369 . hal-03178419

HAL Id: hal-03178419

<https://hal.science/hal-03178419>

Submitted on 23 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

SIMULATION DU COMPORTEMENT DES MÉTAUX LOURDS DANS LES PROCÉDÉS D'INCINÉRATION D'ORDURES MÉNAGÈRES

Stéphane Abanades, Gilles Flamant et Daniel Gauthier
Institut de science et de génie des matériaux et procédés (IMP-CNRS), UPR 8521,

Ce travail présente une étude du comportement des métaux lourds (ML) pendant l'incinération des déchets ménagers. Afin de mesurer le rôle des conditions de fonctionnement des incinérateurs sur la genèse des vapeurs métalliques, l'étude expérimentale menée en lit fluidisé bouillonnant a permis de simuler le processus de vaporisation des ML. Des méthodes analytiques en phases solide et gazeuse (analyse élémentaire des gaz réalisée en ligne par ICP-OES) ont été développées afin d'établir la cinétique de vaporisation des ML à partir de différentes matrices modèles. La modélisation de la dynamique de vaporisation des ML a été réalisée à l'aide d'une approche de génie des procédés.

The main objectives of this study are to understand the physico-chemical phenomena that control heavy metal (HM) behaviour during municipal solid waste incineration, and to define the role of operating conditions on the HM release from the waste load.

The experimental study, using a bubbling fluidised bed, addresses the vaporisation of HM included in a model matrix. The analysis of solid samples and on-line analysis of the gaseous phase by ICP-OES have determined experimentally the vaporisation kinetics of HM. The involved metallic species were compounds of lead, cadmium and zinc. The different parameters included temperature, residence time, gas composition (air or synthetic gas simulating the conditions in the incineration process), contents in chlorine and water vapour, support matrix (mineral and organic), and initial HM speciation.

A mathematical model allows to predict the HM vaporisation dynamics from a porous mineral matrix as long as its physical properties are known. It takes into account the thermal transfer phenomena, the chemical reactions and the mass transfer coupled with the adsorption of the metallic vapours inside the pores. Theoretical results obtained from simulations were satisfyingly compared with experimental vaporisation kinetics.

INTRODUCTION

Une des préoccupations majeures dans le domaine de l'incinération des déchets ménagers est la limitation des émissions de métaux toxiques dans l'environnement. Les contraintes réglementaires actuelles et les futures normes européennes sont dans ce sens de plus en plus sévères. Les métaux lourds (ML) sont introduits dans la chambre de combustion sous des formes physiques et chimiques variées. Ils sont souvent présents sous la forme de composés inorganiques, mais ils peuvent aussi être liés chimiquement à l'intérieur de structures organiques (composés organométalliques). Pendant l'incinération, les ML présents dans les déchets brûlés subissent des transformations physico-chimiques conduisant à leur dispersion dans les différents rejets solides (mâchefers, REFIOM...) et dans l'effluent gazeux. La répartition des ML dans les effluents (mâchefers, REFIOM, fumées) dépend de leur nature (formes physique et chimique), mais aussi de la nature des déchets qui les contiennent ainsi que des paramètres opératoires du four d'incinération (température, composition de l'atmosphère et régime hydrodynamique)^[1].

Lorsque le métal est libéré pendant la combustion de la matrice dans laquelle il était inclus, il peut, en fonction de ses propriétés physiques et chimiques, soit rester dans les mâchefers (présentant ensuite un risque de lixiviation néfaste pour l'environnement lors de leur stockage), soit se vaporiser puis se condenser sur des particules de cendres volantes, soit réagir pour former des nouveaux composés, soit enfin se condenser sous forme de microgouttelettes. Quelle que soit la forme sous laquelle le métal quitte l'installation, sa teneur dans le résidu où il est le plus concentré est très supérieure à sa teneur dans les déchets d'origine. La figure 1 représente les différentes voies qu'un métal est susceptible de suivre.

Les différents résidus résultant de la combustion des déchets contiennent tous des ML dans des proportions variables, certains à l'état de traces, et sous des formes potentiellement toxiques pour l'environnement. Les métaux émis sont souvent concentrés sur des particules de diamètre inférieur au micron^[4]. Une fraction de ces particules peut échapper aux différents systèmes de traitement des gaz, elle se retrouve

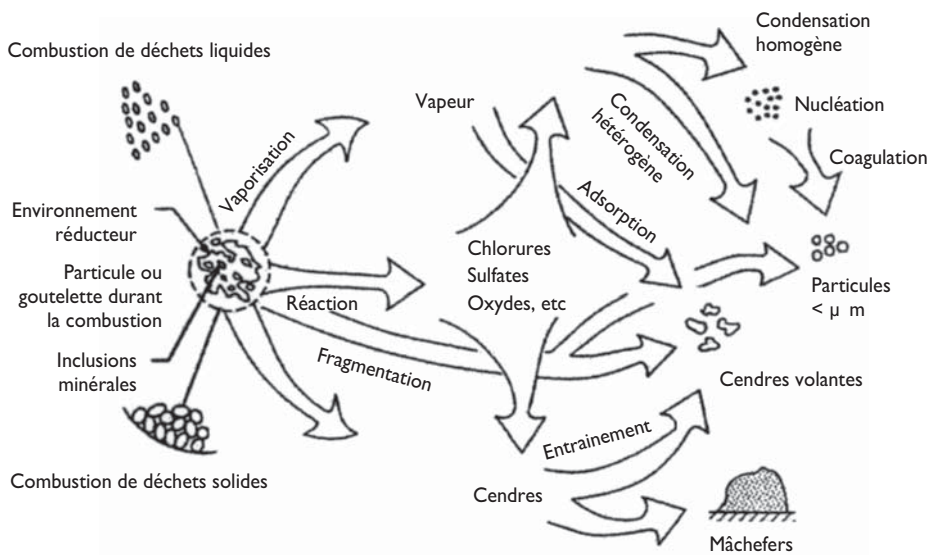


Figure 1 : Évolution des ML pendant l'incinération [2-3]

donc dans l'atmosphère et présente un risque potentiel de toxicité. Les conditions de combustion peuvent avoir une influence sur la spéciation finale des ML dans les résidus. Il est donc nécessaire de savoir prédire leur comportement pendant l'incinération des OM en fonction des conditions opératoires, et de comprendre les phénomènes physico-chimiques qui gouvernent leur largage dans la zone de combustion.

L'objectif de ce travail est d'étudier le rôle des conditions de fonctionnement des incinérateurs sur la genèse des vapeurs métalliques issues du lit de déchets. L'étude expérimentale développée a permis de simuler la cinétique de vaporisation des ML à partir de différentes matrices modèles (minérales, organiques et dérivées de déchets réels), afin de déterminer les mécanismes dominants dans des cas simplifiés, puis dans des conditions représentatives de celles régnant dans les incinérateurs. Le dispositif expérimental mis au point (lit fluidisé à haute température) est couplé à un système d'analyse des émissions de métaux lourds (en phases solide et gazeuse) par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy). La modélisation de la dynamique de vaporisation des ML à l'échelle de la particule a été effectuée. Les résultats théoriques ont été comparés aux cinétiques expérimentales.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA VAPORISATION DES MÉTAUX LOURDS

Dispositif expérimental et méthodes

Afin de mettre en évidence le rôle des divers paramètres opératoires, mais aussi de mesurer l'importance des phénomènes de transferts et cinétiques, nous avons cherché à simuler le phénomène de vaporisation des ML. Le disposi-

tif expérimental (lit fluidisé à haute température dans lequel les transferts de chaleur et de matière sont optimaux), représenté sur la figure 2, permet d'étudier le largage des ML à partir d'une matrice modèle. Le réacteur à lit fluidisé cylindrique (\varnothing 10,5 cm) est chauffé électriquement par l'intermédiaire de deux demi-coquilles radiatives. Le gaz de fluidisation (air ou mélange de gaz neutres) est préchauffé par passage à travers deux éléments résistifs de forte puissance montés en série. Afin de simuler la composition des gaz d'incinérateur, des composés corrosifs (HCl, H₂O et SO₂) sont introduits dans le cône

de distribution, en aval des résistances pour ne pas les endommager. Le lit constitué de sable ($d_p = 700 \mu m$) est chauffé à la température désirée ($T_{max} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$). Lorsque les conditions opératoires sont stables, une quantité donnée de déchet modèle est injectée dans le lit.

Les échantillons sont préparés par imprégnation de matrices poreuses minérales ou organiques dans des solutions aqueuses contenant un excès du composé métallique étudié. Les particules sont ensuite séchées (à 80 °C pendant 24 heures), puis la concentration élémentaire initiale en ML (q_0) est déterminée par ICP-OES, après mise en solution par attaque acide dans un système de minéralisation par micro-ondes.

Des méthodes et systèmes d'analyse complémentaires en phases solide et gazeuse ont été développées, afin d'établir les cinétiques de vaporisation des ML en fonction des conditions opératoires. L'analyse élémentaire des échantillons solides prélevés du réacteur au cours du temps est réalisée par ICP-OES après minéralisation, afin de déterminer l'évolution temporelle de la concentration du métal dans la matrice $q(t)$.

Par ailleurs, un diagnostic en ligne des ML peut être effectué sur le gaz de sortie du réacteur. La méthode d'analyse en ligne (en temps réel) consiste à injecter directement le gaz à analyser dans le plasma inductif d'argon^[5]. Ce système, représenté sur la figure 3, permet de mesurer en continu l'évolution temporelle de la concentration du métal dans le gaz issu du réacteur.

Les différents paramètres étudiés sont la température (650-850 °C), le temps de séjour du solide, la composition du gaz de combustion (air ou gaz de synthèse simulant les conditions dans les incinérateurs), les teneurs en chlore et vapeur d'eau, la nature de la matrice support (minérale et organique) ainsi que la spéciation initiale des ML.

Les expériences ont permis d'étudier la cinétique de vapo-

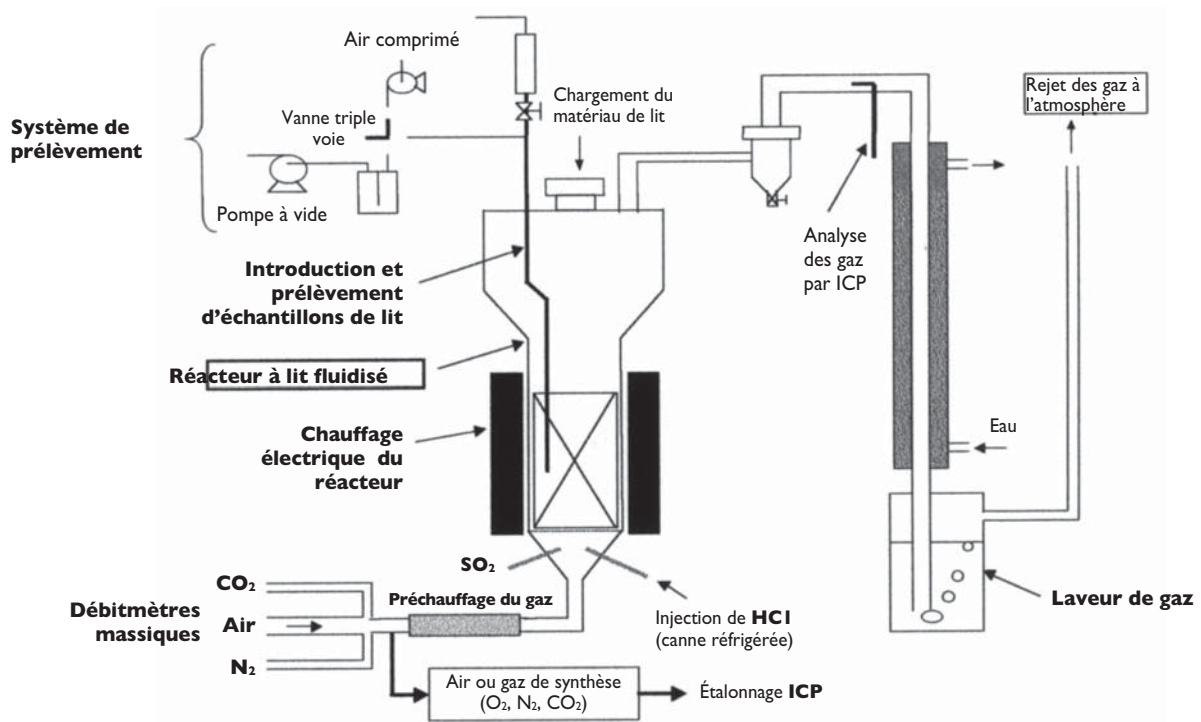


Figure 2 : Schéma général du dispositif expérimental

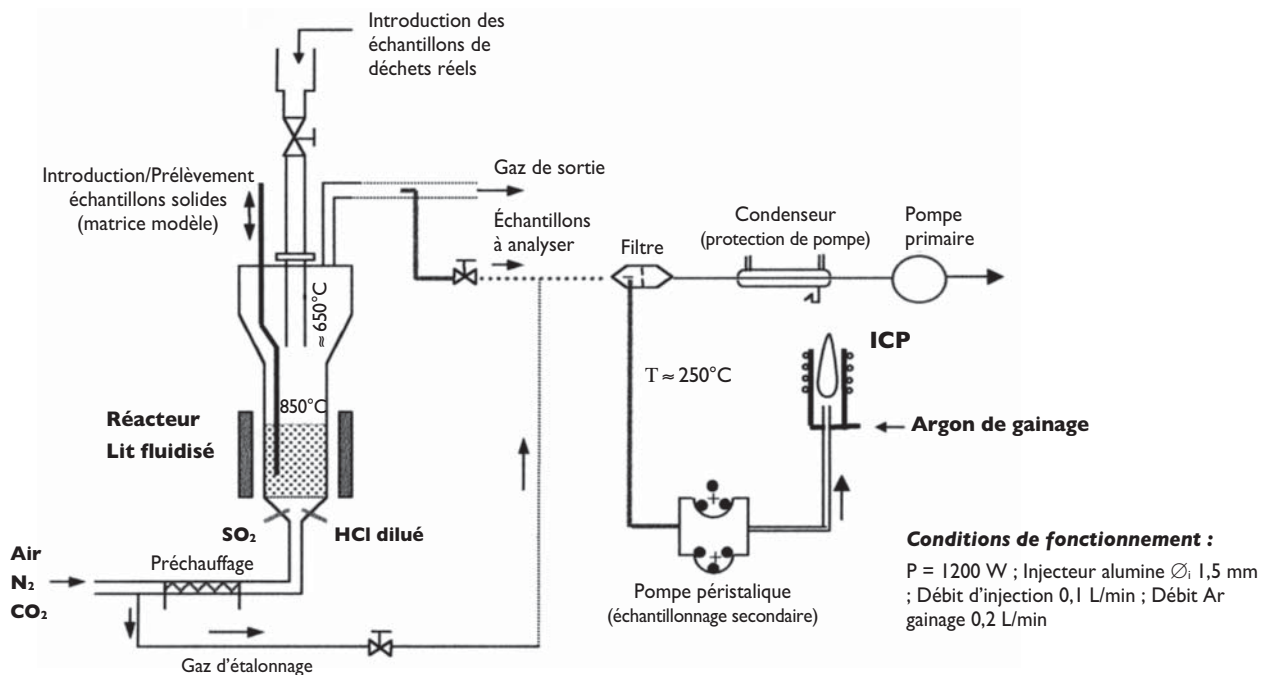


Figure 3 : Schéma de principe de l'analyse en ligne de la phase gazeuse par ICP-OES

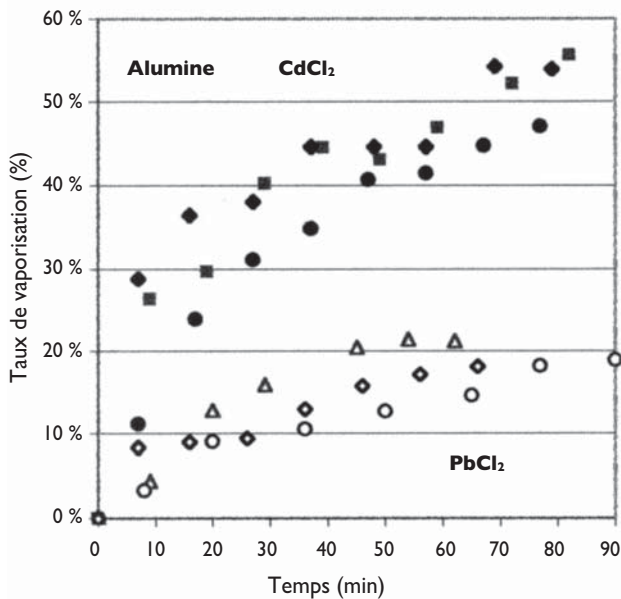
risation de trois ML représentatifs (Cd, Pb, Zn) inclus dans des particules poreuses minérales (alumine, sépiolite, silice), puis organiques (charbon actif et polyacrylamide).

Résultats et discussion

La vitesse de vaporisation des ML à partir d'une matrice minérale décroît de façon exponentielle. D'après nos résul-

tats, la température, le temps de séjour du solide, le type de matrice contenant le métal, et la composition de l'atmosphère gazeuse (conditions réductrices ou oxydantes, teneur en HCl) sont des paramètres qui ont un effet significatif sur la cinétique de vaporisation des ML.

En l'absence de chlore dans le gaz de fluidisation, la vaporisation des métaux n'est pas détectée car ils sont stabilisés



- Air + HCl - CdCl₂ ; q₀ = 3317 ppm ; C_{HCl} = 6000 mg/Nm³
- Air + HCl - CdCl₂ ; q₀ = 836 ppm ; C_{HCl} = 1496 mg/Nm³
- ◆ Gaz de synthèse - CdCl₂ ; q₀ = 736 ppm ; C_{HCl} = 1454 mg/Nm³
- △ Air + HCl - PbCl₂ ; q₀ = 3644 ppm ; C_{HCl} = 9000 mg/Nm³
- Air + HCl - PbCl₂ ; q₀ = 5480 ppm ; C_{HCl} = 6000 mg/Nm³
- ◇ Gaz de synthèse - PbCl₂ ; q₀ = 2708 ppm ; C_{HCl} = 1378 mg/Nm³

Figure 4 : Dynamiques de vaporisation de CdCl₂ et PbCl₂ à partir d'alumine (130 g) à 850°C

dans la matrice sous forme d'oxydes simples ou binaires. L'injection de vapeur contenant HCl favorise la formation des chlorures métalliques et provoque alors la vaporisation partielle du métal.

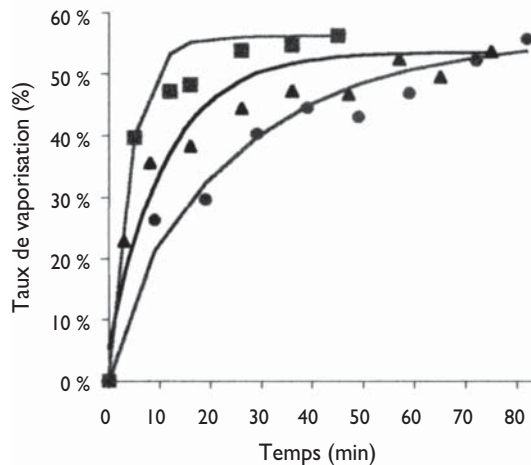
Les résultats permettent en particulier de mettre en évidence la forte influence de la matrice support et de proposer globalement un classement des ML suivant leur tendance à la vaporisation : Cd > Pb >> Zn.

– la vaporisation de Cd est relativement aisée, même lorsque le métal est inclus dans une matrice minérale présentant des interactions chimiques favorables avec Cd (cas de l'alumine),

– le taux de vaporisation de Pb est modéré, comme constaté dans les incinérateurs industriels.

– la vaporisation de Zn est très faible (en raison des interactions fortes qui peuvent potentiellement stabiliser l'ensemble de Zn sous forme d'aluminates et de silicates^[6]).

Les figures 4 à 6 représentent l'évolution du taux de vaporisation (défini par $1 - q/q_0$) en fonction de la durée de traitement pour différentes compositions gazeuses (air + HCl, N₂ + HCl, et gaz de synthèse : 70,8 % N₂, 4,8 % O₂, 8,8 % CO₂, 400 mg/Nm³ SO₂, 15,6 % H₂O, HCl). q₀ désigne la concentration initiale en ML et C_{HCl} représente la teneur gazeuse en HCl.



- N₂ + HCl (0 % O₂) ; q₀ = 788 ppm ; C_{HCl} = 1190 mg/Nm³
- ▲ Gaz de synthèse (5 % O₂) ; q₀ = 856 ppm ; C_{HCl} = 1374 mg/Nm³
- Air + HCl (21 % O₂) ; q₀ = 836 ppm ; C_{HCl} = 1496 mg/Nm³

Figure 5 : Influence de la fraction volumique d'oxygène sur le taux de vaporisation de Cd à partir d'alumine à 850°C

Dans le cas de l'alumine, les taux de vaporisation maximums obtenus à 850 °C s'élèvent à environ 55 % pour Cd, 20 % pour Pb, et moins de 3 % pour Zn après 80 min de traitement (fig. 4). La vaporisation des ML est peu sensible à la teneur du gaz en HCl dans la gamme de concentration étudiée. Par contre, lorsque le taux d'oxygène dans le gaz diminue, la vitesse initiale de vaporisation du métal augmente fortement (fig. 5).

Les différences de comportement constatées selon les matrices indiquent un effet important du type d'adsorption et de la nature des interactions qui en résulte. Le type de recouvrement (monocouche ou multicouche) est un paramètre important à considérer^[7-8] : les interactions surface-contaminant sont plus importantes dans le cas d'une adsorption en monocouche (adsorption chimique), ce qui ne favorise pas la vaporisation des ML. Par contre, une adsorption physique multicouche des ML en surface des particules (cas de la silice du fait de sa faible surface spécifique^[9]) entraîne leur vaporisation élevée (par désorption à haute température).

• Dans le cas de l'alumine, la teneur gazeuse en HCl n'a pas d'effet apparent. Par contre, l'influence de la température sur la dynamique de vaporisation des ML est importante (fig. 6). La variation asymptotique de la vaporisation des ML avec le temps s'explique en grande partie par le processus d'adsorption chimique qui se développe à haute température (adsorption activée). Cette adsorption résulte d'une interaction chimique qui se traduit par la formation de liaisons fortes entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique stable (aluminat de Cd ou Zn) à la surface des pores de l'alumine.

• Dans le cas de la sépiolite, la température n'affecte apparemment pas la cinétique de vaporisation des ML sauf pendant les premières minutes. Par contre, l'influence de la teneur du gaz en HCl est très marquée^[9].

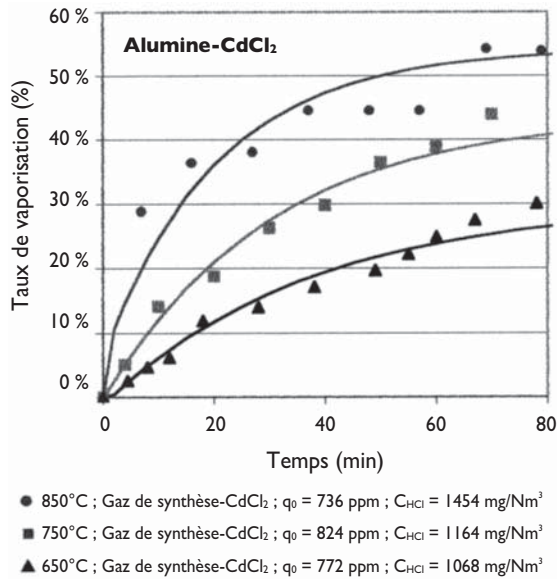


Figure 6 : Influence de la température sur la dynamique de vaporisation de CdCl₂ à partir d'alumine (130 g)

Comme la concentration en métal décroît de la surface vers le centre des grains de sépiolite (d'après des mesures par microanalyse X^[9]), une simple adsorption physique (phénomène réversible) résultant des forces intermoléculaires d'attraction entre le solide et l'espèce métallique peut se produire en périphérie des particules. Une élévation de la température entraîne alors la désorption de l'espèce, donc son largage. C'est pourquoi nous proposons l'interprétation suivante en deux étapes :

1 : Durant les premières minutes, la cinétique est dominée par les phénomènes de surface : le largage du métal présent

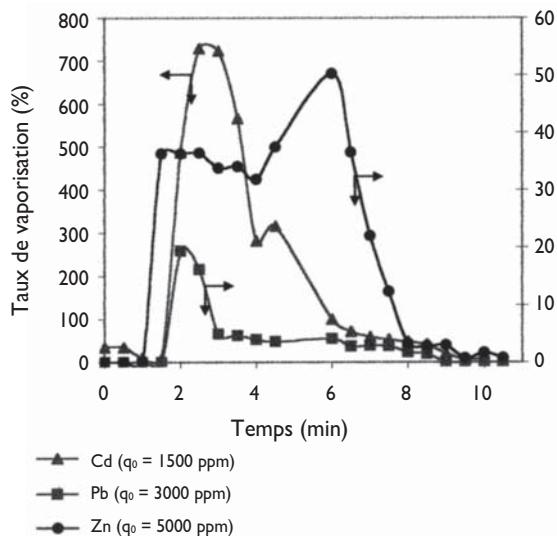


Figure 7 : Diagnostic en ligne de Cd, Pb et Zn (20 g de charbon actif pour chaque test ; gaz de synthèse - 850°C ; C_{HCl} = 1425 mg/Nm³)

sur le pourtour des grains (directement en contact avec l'atmosphère gazeuse) se produit en partie par simple désorption de l'espèce métallique, mais il est également gouverné par la cinétique de formation du chlorure (régime chimique expliquant l'influence de la concentration en HCl et de la température) ;

2 : Après environ 10 min, la cinétique est contrôlée par la diffusion interne (peu sensible à la température).

Dans le cas des matrices organiques, Cd, Pb et Zn se vaporisent très rapidement dès l'injection de l'échantillon (fig. 7). La figure 7 représente l'évolution de l'intensité nette de la raie d'émission de Cd, Pb et Zn mesurée en ligne par ICP-OES. Les cinétiques de vaporisation des ML très rapides obtenues avec les matrices organiques sont liées à leur combustion (la libération des ML n'est pas limitée par les transferts internes) et aux conditions réductrices internes (stabilisation des ML thermodynamiquement défavorable^[10-11]).

MODÉLISATION DE LA VAPORISATION DES MÉTAUX LOURDS

Parallèlement à l'étude expérimentale, un modèle mathématique prédictif décrivant la dynamique de vaporisation des ML à l'échelle d'une particule minérale a été développé^[12]. Ce modèle de grain permet de simuler la dynamique de vaporisation des ML (par calcul de l'évolution du taux de vaporisation en fonction du temps), et de comparer les

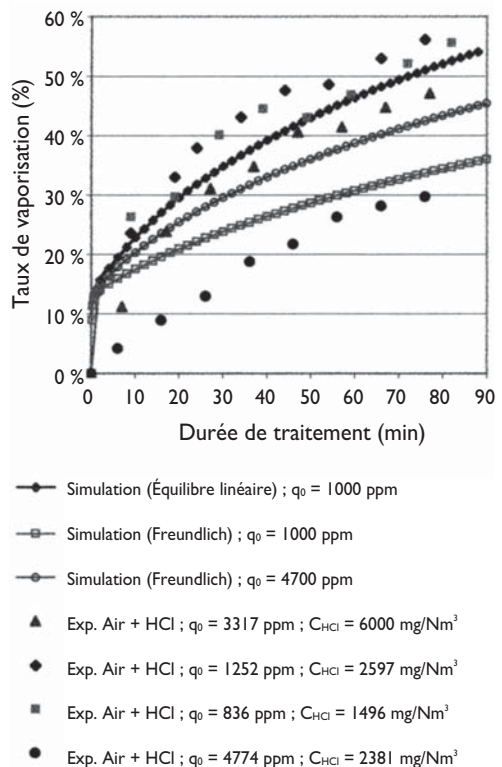


Figure 8 : Cinétiques de vaporisation de CdCl₂ à partir d'alumine à 850°C

résultats avec les cinétiques expérimentales. Il prend en compte les phénomènes de transferts thermiques (profil de température dans la particule), les réactions chimiques (composition du système à l'équilibre thermodynamique), et les transferts de matière (diffusion des vapeurs métalliques dans la particule, flux de vaporisation en surface) couplés à l'adsorption des vapeurs métalliques dans les pores.

Comme illustré sur la figure 8 (cas de la vaporisation de CdCl_2 à partir d'alumine), les tendances de vaporisation obtenues avec le modèle sont globalement en accord avec les cinétiques expérimentales. Les résultats des simulations montrent que la dynamique de vaporisation des ML est essentiellement contrôlée par la diffusion des espèces métalliques dans les pores et par l'équilibre d'adsorption.

CONCLUSION

Le dispositif expérimental mis au point permet de déterminer des cinétiques de vaporisation des ML à partir de différentes matrices et dans des conditions expérimentales proches de celles existant dans les incinérateurs. Les expériences ont permis de valider un modèle de vaporisation des ML à partir de matrices minérales : les tendances obtenues par le modèle (sans ajustement paramétrique) sont cohérentes.

Un système d'analyse en ligne a été développé et validé. Il présente un potentiel d'exploitation très important pour le futur, en particulier en vue d'étudier les interactions des ML avec des matrices complexes (organo-minérales) et les dynamiques de vaporisation associées. L'étude de la vaporisation des ML à partir d'une matrice plus complexe dérivée de déchets réels a été entreprise. Les cinétiques de vaporisation des ML établies expérimentalement pourront être intégrées dans un modèle global de combustion des OM dans un four à grille.

Stéphane Abanades, Gilles Flamant et Daniel Gauthier

Institut de science et de génie des matériaux et procédés (IMP-CNRS), UPR 8521 - B.P. 5 Odeillo, 66125 Font-Romeu (France)
E-mail : abanades@imp.cnrs.fr

Remerciements

Nous remercions Ecovdev/CNRS et l'Ademe pour leur soutien financier, ainsi que C. Trassy pour son aide sur l'analyse en ligne.

Bibliographie

- [1] Brunner P.H., Monch H., The flux of metals through municipal solid waste incinerators, *Waste Management & Research*, 1986, 4, pp. 105-119.
- [2] Barton R.G., Clark W.D., Seeker W.R., Fate of metals in waste combustion systems, *Combust. Sci. and Tech.*, 1990, 74, pp. 327-342.
- [3] Seeker W. R., Metals behavior in waste combustion systems, *Air Toxic Reduction and Combustion Modeling*, ASME, 1992, 15, pp. 57-61.
- [4] Linak W.P., Wendt J.O.L., Toxic metal emissions from incineration : mechanisms and control, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1993, 19, pp. 145-185.
- [5] Trassy C., Diemiaszonek R., Heavy elements in gaseous effluents : study of an on-line analytical method, *High Temp. Chem. Processes*, 1994, 3, pp. 449-458.
- [6] Jakob A., Stucki S., Kuhn P., Evaporation of heavy metals during the heat treatment of municipal solid waste incinerator fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, pp. 2429-2436.
- [7] Eddings E.G., Lighty J.S., Fundamental studies of metal behavior during solids incineration, *Combust. Sci. and Tech.*, 1992, 85, pp. 375-390.
- [8] Masseron R., Gadiou R., Delfosse L., Study of the adsorption of CdCl_2 vapor on various minerals using a drop tube furnace, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, pp. 3634-3640.
- [9] Abanades S., Comportement des métaux lourds dans les procédés d'incinération de déchets ménagers, *Thèse de doctorat en Sciences de l'Ingénieur*, Université de Perpignan, 2001.
- [10] Verhulst D., Buekens A., Spencer P.J., Ericksson G., Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30(1), pp. 50-56.
- [11] Frandsen F., Dam-Johansen K., Rasmussen P., Trace elements from combustion and gasification of coal - an equilibrium approach, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1994, 20, pp. 115-138.
- [12] Abanades S., Flamant G., Gauthier D., Modelling of heavy metal vaporisation from a mineral matrix, *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 88(1), pp. 75-94.