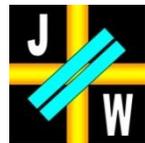


# Formation de dibenzo-p-dioxines et de dibenzofuranes polychlorés (PCDD / PCDF) dans des fours à ciment modernes



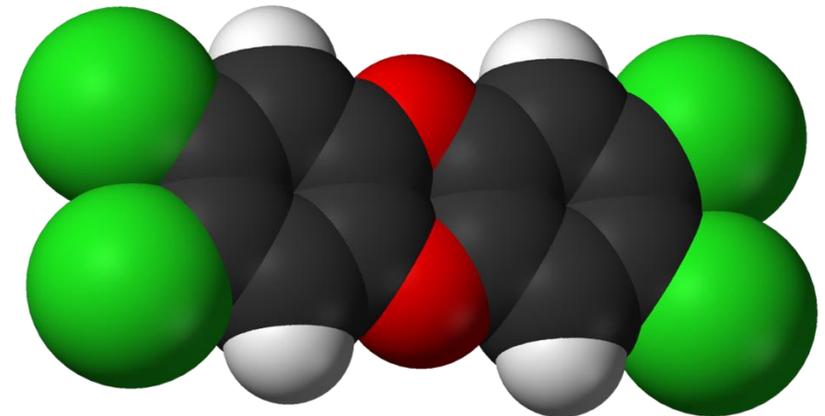
**Josef Waltisberg**

dipl.Ing. ETH

Eichhaldenweg 23

CH-5113 Holderbank / Switzerland

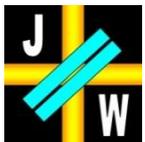
josef@waltisberg.com



PCDD/PCDF = Polychlorinated  
Dibenzo-p-Dioxins and  
Dibenzofurans

1

**Four à ciment  
≠  
Incinérateur de déchets**



# Cimenterie ≠ Incinérateur de déchets

- La théorie et les conclusions de la formation PCDD / PCDF dans les incinérateurs de déchets ne peuvent pas simplement être transformées.  
→ Les usines de ciment fonctionnent différemment.
- Différences:
  - ▶ Comportement au chlore (cycle du chlore dans les cimenteries)
  - ▶ Les températures des flammes (flamme principale, combustion secondaire / calcination)
  - ▶ Influence de la matière première (par exemple l'expulsion de substances critiques de matières premières alternatives)
  - ▶ Ad- / absorption de PCDD / PCDF sur le flux de matières premières
  - ▶ Recyclage des poussières (cycle PCDD / PCDF à l'intérieur du four)
  - ▶ ....



# Mécanisme de formation et mon approche

- «De-Novo-Synthesis»: La théorie parle d'une réaction hétérogène de composés organiques et de chlore dans la plage de température de 200 à 400 [° C]. Un paramètre important est la température dans cette zone de réaction.
- Combustion incomplète: Développement direct de précurseurs à partir du combustible.
- Réaction en phase gazeuse de précurseurs (par exemple benzènes chlorés, phénols chlorés) dans la plage de températures de 400 à 800 [° C]

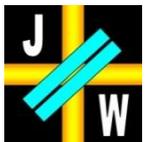
## Mes réflexions

- Existe-t-il une zone dans les fours à ciment où le mécanisme susmentionné est possible?
- Chlore dans la plage de température entre 200 et 400 [° C]?
- Combustion incomplète dans la flamme principale ou la cuisson secondaire / calcinateur?
- Présence de précurseurs dans la zone de température 400 à 800 [°C]?



**2**

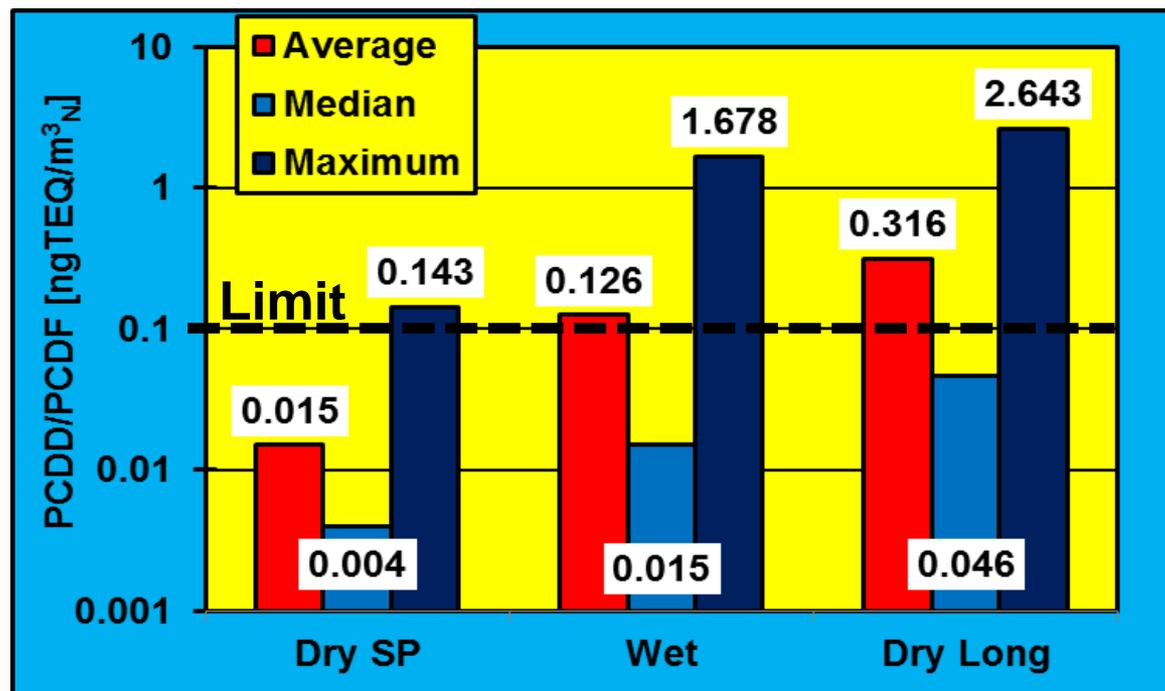
## **Emission de PCDD/PCDF**



Toutes les valeurs de concentration dans cette présentation sont indiquées  
par [ngTEQ/m<sup>3</sup>]  
(1013 [mbar], 0 [°C], gas sec, 10 [%] O<sub>2</sub>)

# Niveau d'émission des types de four

- Les fours modernes (Dry SP = four à voie sèche, avec préchauffeur, avec ou sans cuisson secondaire/calcinateur) ont en général un niveau d'émission très bas.
- Ancien système de four (four a voie humide «Wet» ou long four sec «Dry Long») ont un niveau d'émission beaucoup plus élevé. La plupart de ces fours ne sont plus en service



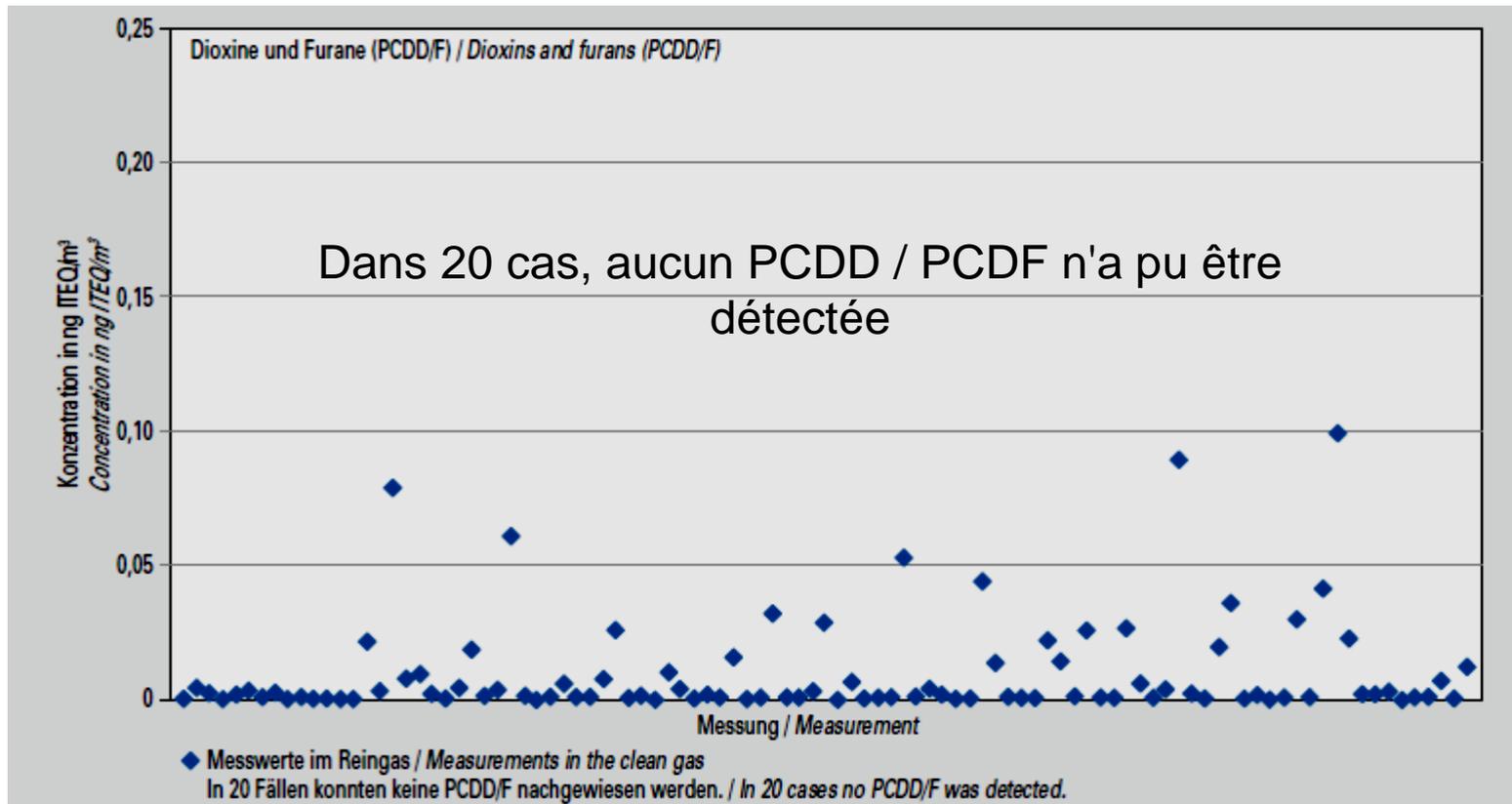
Statistique  
2002

Average = Moyenne  
Median = Médian  
Maximum = Maximum



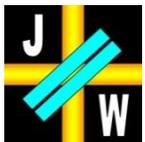
# Émission PCDD/F des fours à ciment allemands (2015)

Concentration mesurée dans 36 fours à ciment

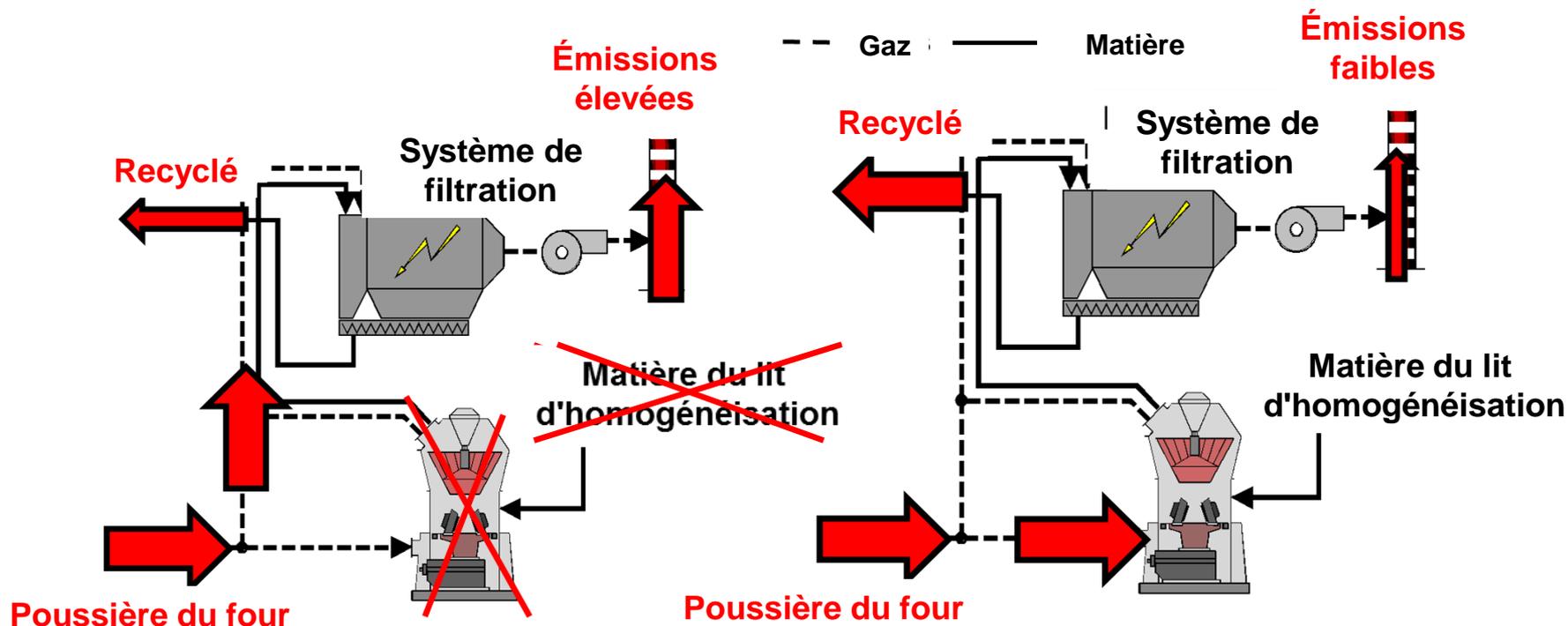


**3**

**Ad- / Absorption  
Le cycle extérieur**



# Différence entre l'opération directe et composée



## Opération directe

Poussières: 3 - 7 [%]

(Base: clinker)

Température gaz: 140 - 170 [° C]

**Émission élevée**

**Recyclage: faible**

## Opération composée

Poussière du four mélangée avec la matière première: 160 - 200 [%]

Température: 100 - 130 [° C]

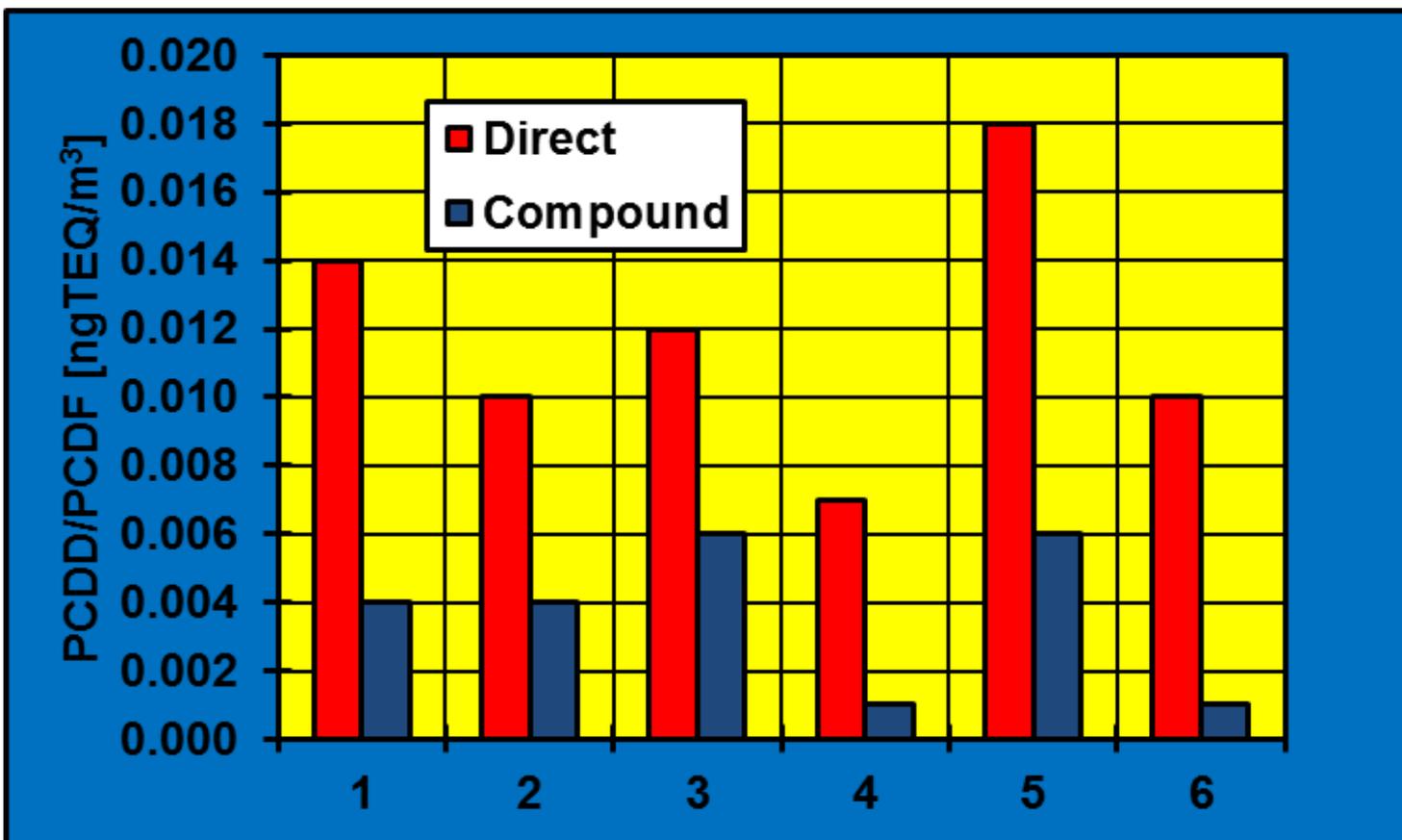
**Émission faible**

**Recyclage élevé**



# Différence entre l'opération directe et composée

Mesure dans un four; Intervalle: entre 30 et 60 jours



Valeurs < 0.001 → indiquées comme 0.001

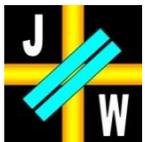
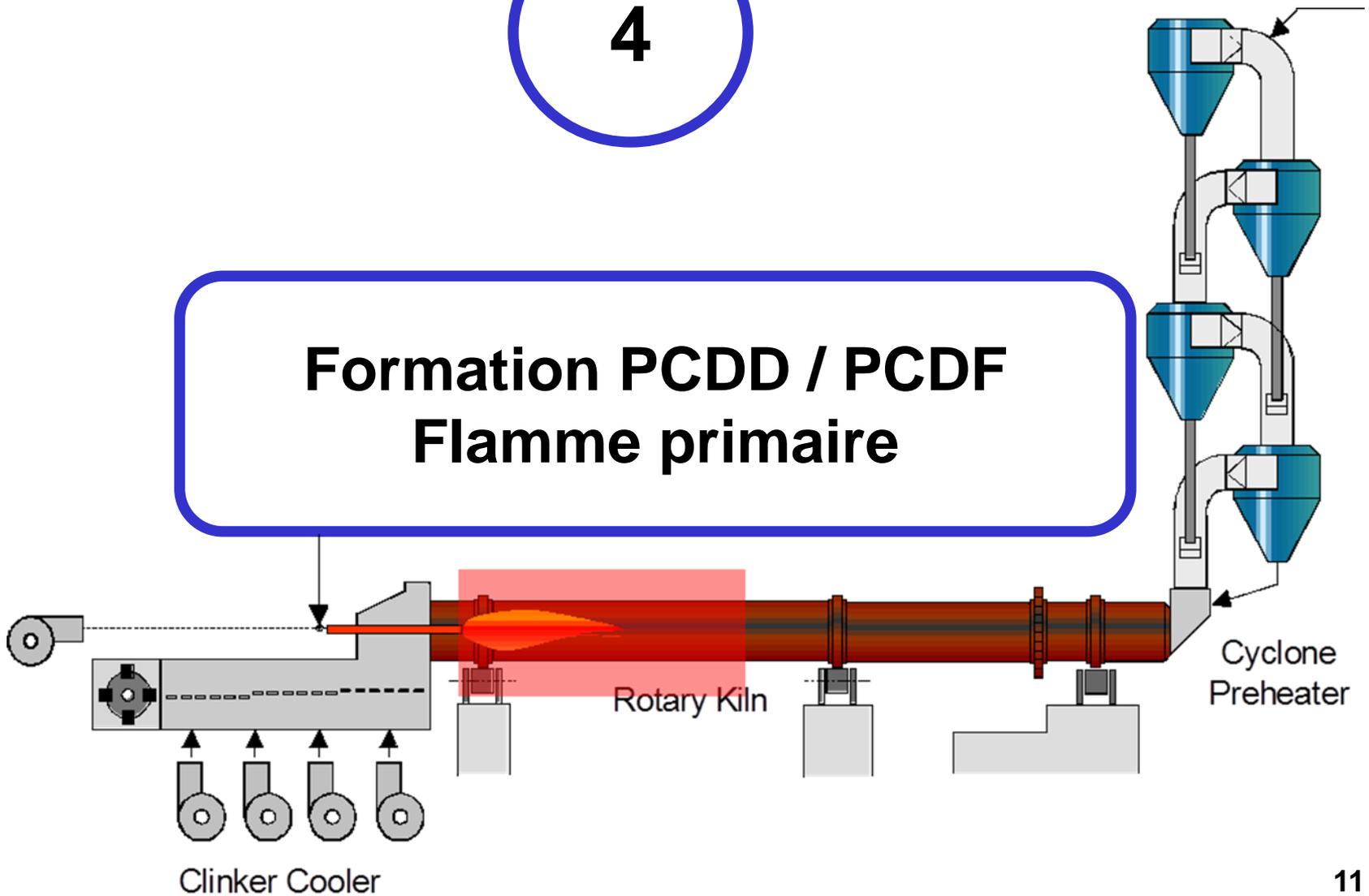
Direct → opération directe

Compound → opération composée



4

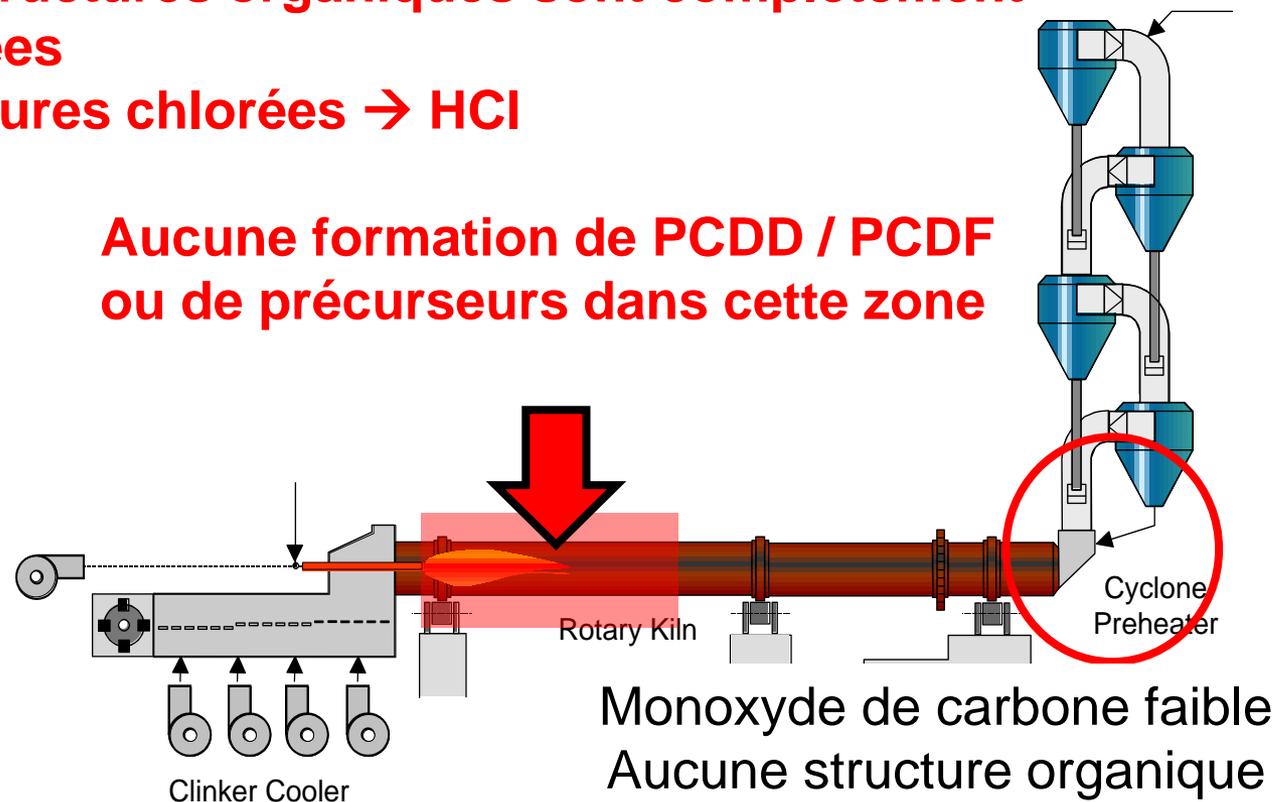
# Formation PCDD / PCDF Flamme primaire



# Principaux faits

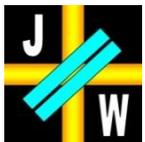
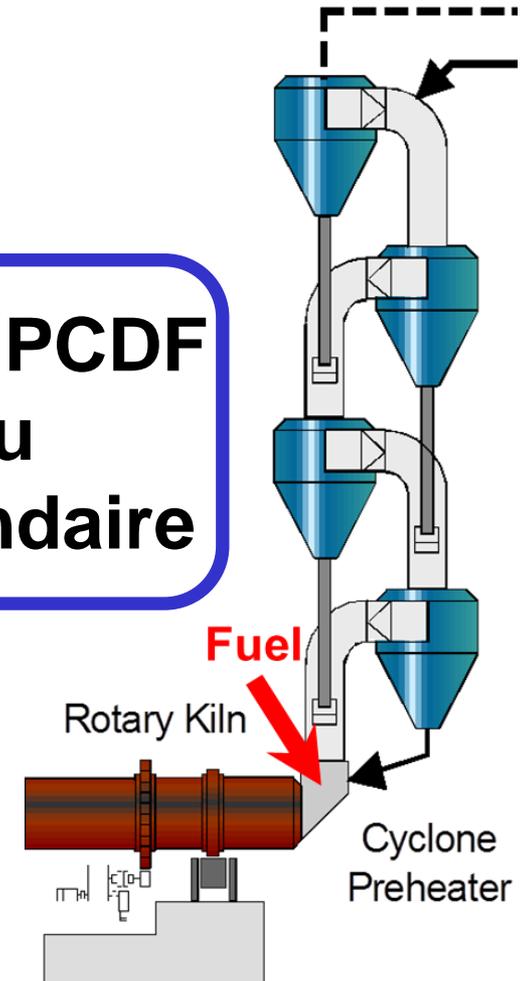
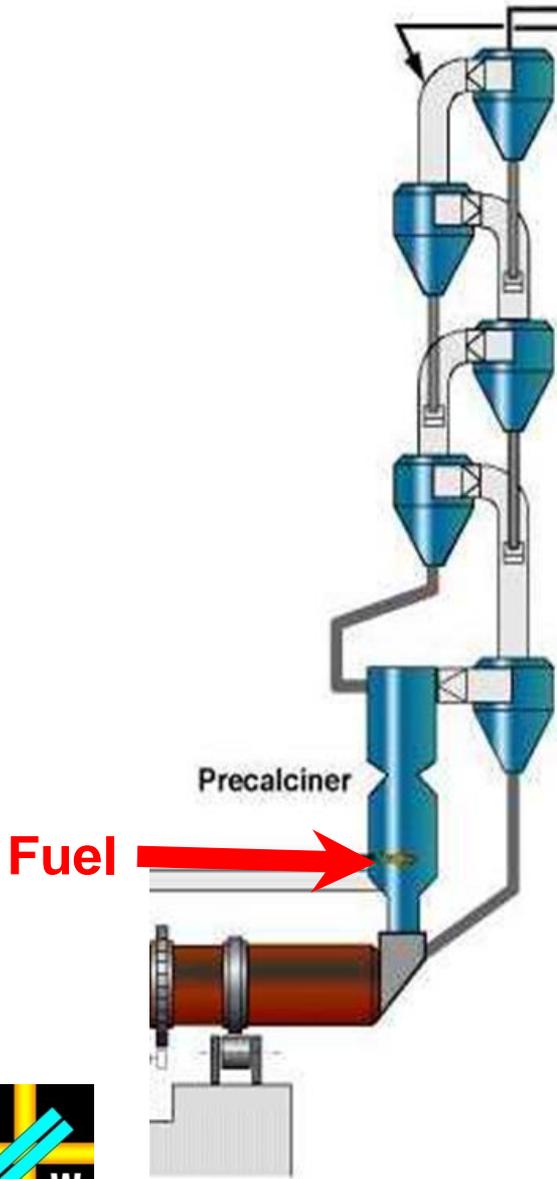
- En raison de la qualité du clinker, le processus de combustion dans la zone de cuisson doit être effectué avec un excès d'air
- Température de flamme maximale: ~ 2'000 [° C]
- La température du gaz dans la section du four rotatif est au moins 6 à 8 [sec] plus élevé que 1'200 [° C]
  - Les structures organiques sont complètement oxydées
  - Structures chlorées → HCl

**Aucune formation de PCDD / PCDF ou de précurseurs dans cette zone**



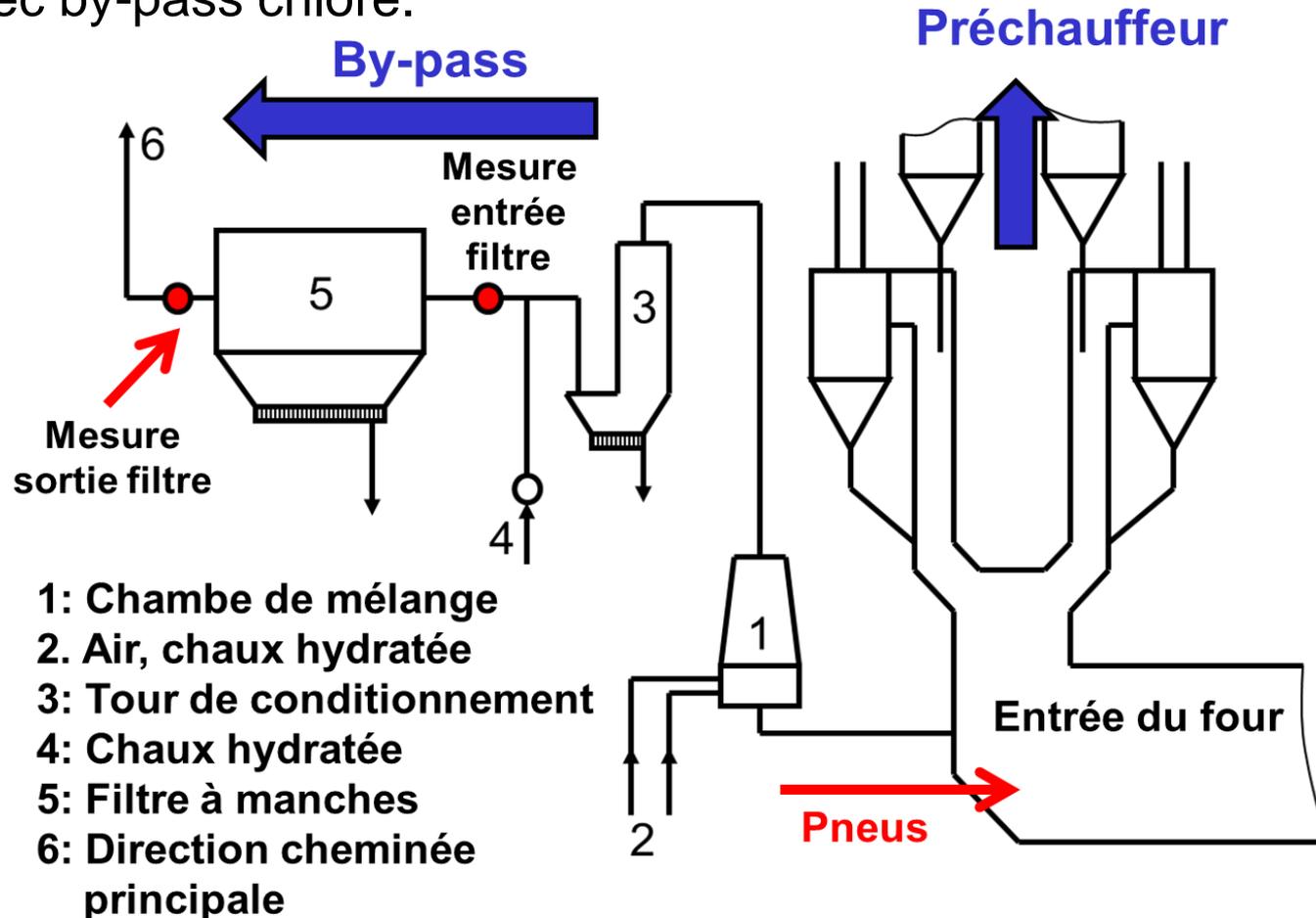
5

**Formation PCDD / PCDF  
Calcinateur ou  
combustion secondaire**



# Mesure d'un by-pass de chlore

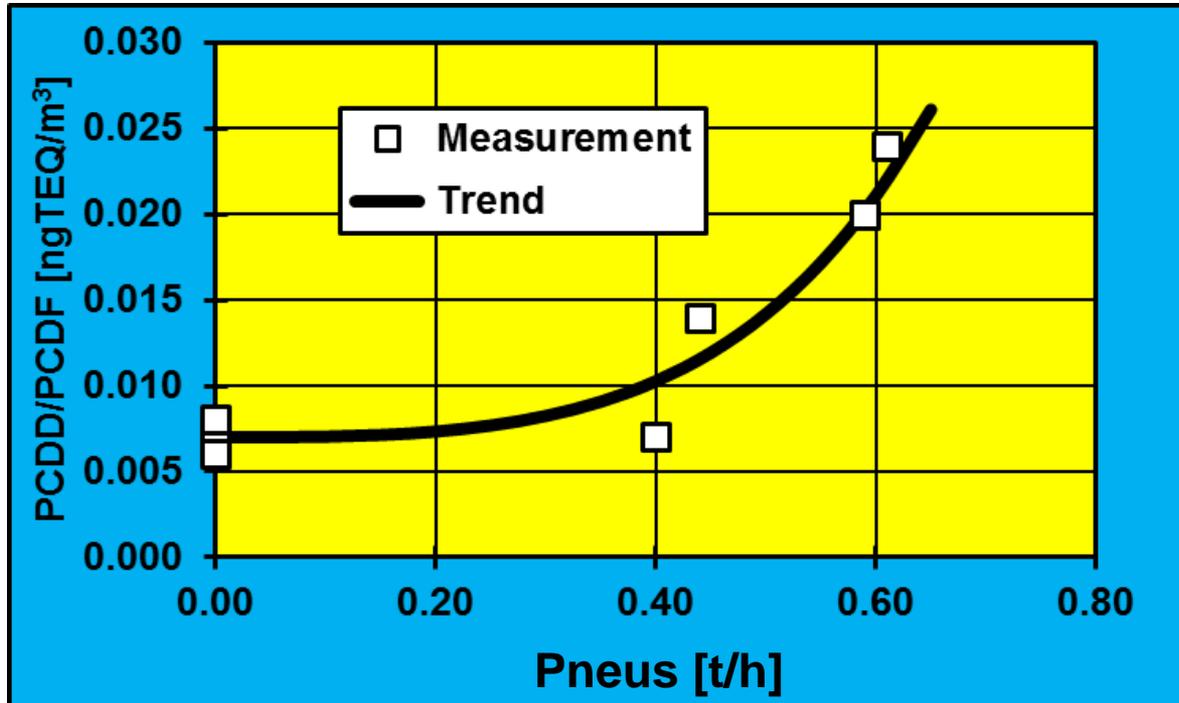
L'influence d'une combustion secondaire sur les émissions PCDD / PCDF est discutée avec les résultats des mesures d'un préchauffeur avec by-pass chlore.



# Émission by-pass et cheminée principale

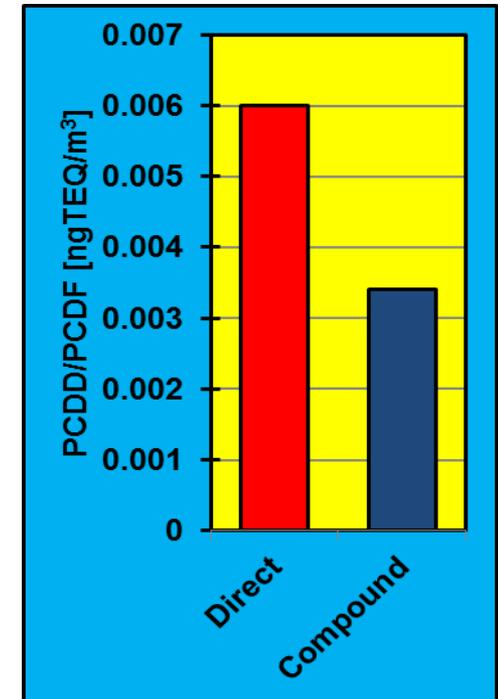
## By-pass

Mesurement → Mesure Trend → Tendence



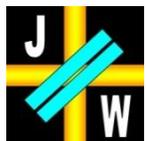
## Cheminée principale

Pneus: 0.60 [t/h]



Attention: Echelle

- By-pass l'émission PCDD/PCDF est une fonction de pneus [t/h].
- Cheminée principale: pas influencée par la combustion de pneus à l'entrée du four. Cette émission est beaucoup plus faible



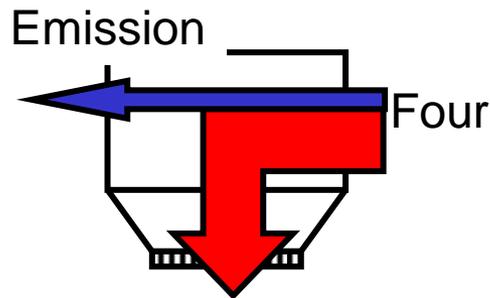
# Ad- / Absorption dans le système de filtrage

## Chlore dans le système du by-pass

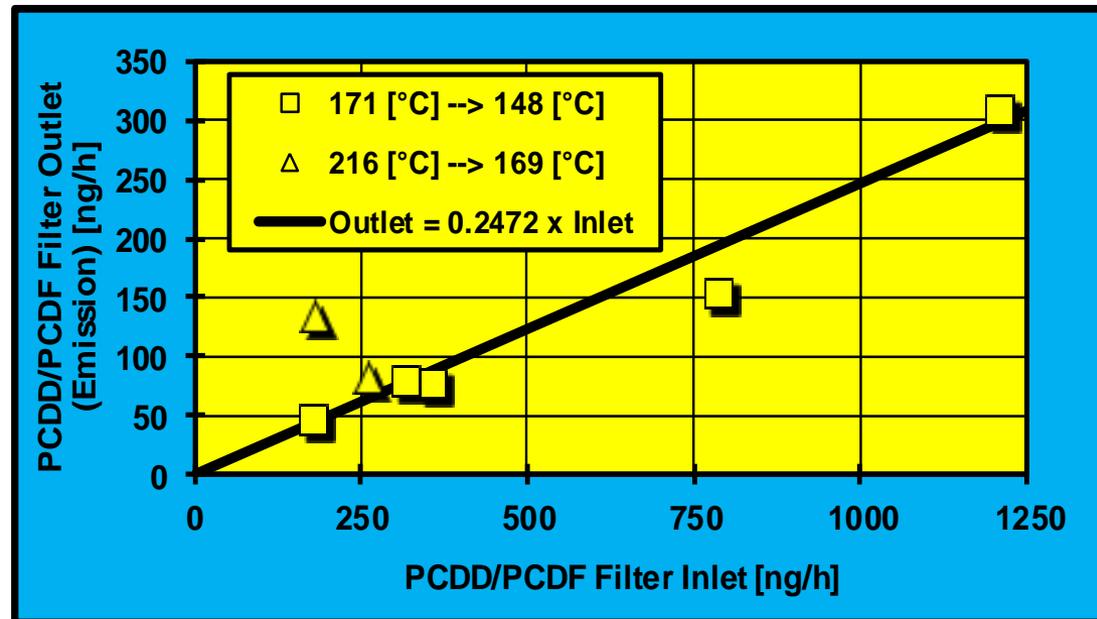
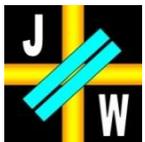
Dans les systèmes de filtration des fours à ciment, les PCDD / PCDF sont partiellement adsorbés / absorbés sur la poussière

Filtre principal: La poussière est totalement renvoyée au système de four à ciment (Différence aux incinérateurs de déchets !!!)

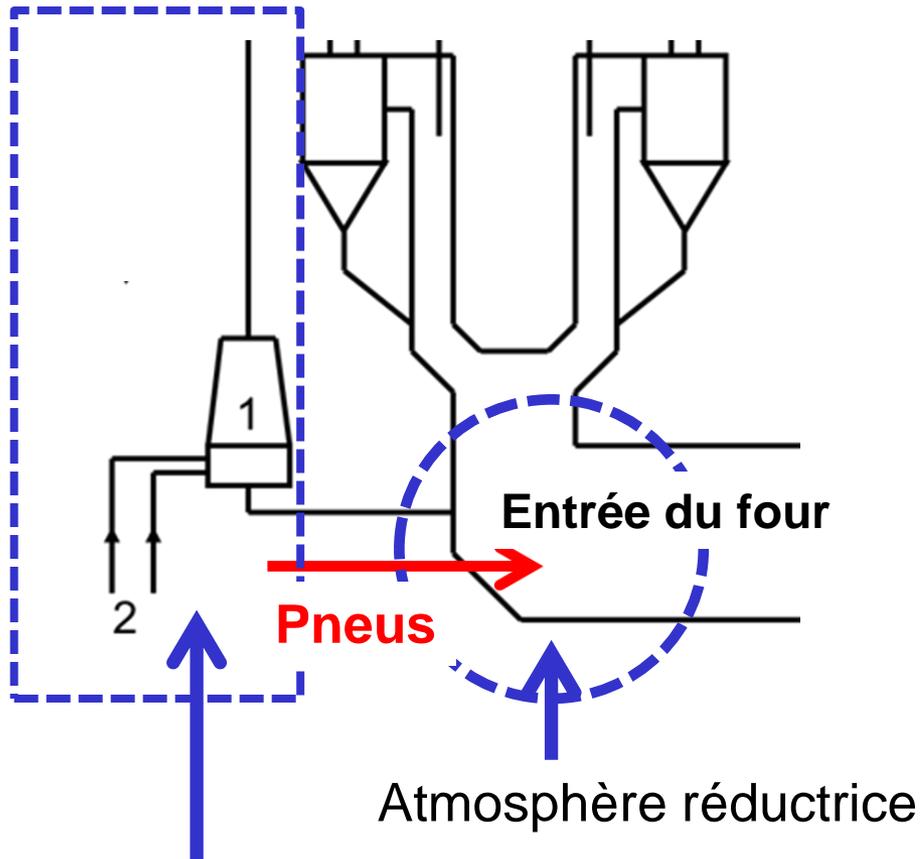
Filtre de by-pass: la poussière est totalement extraite; **Pourrait être un problème!**



Sortie via la poussière



# La formation dans le système de by-pass



Refroidissement à 180 [° C]  
(température de filtration)

Extraction de gaz by-pass d'une zone avec des composés organiques imbrûlés (au moins des zones réductrice des pneus) et la teneur en chlore élevée (chlore actif)

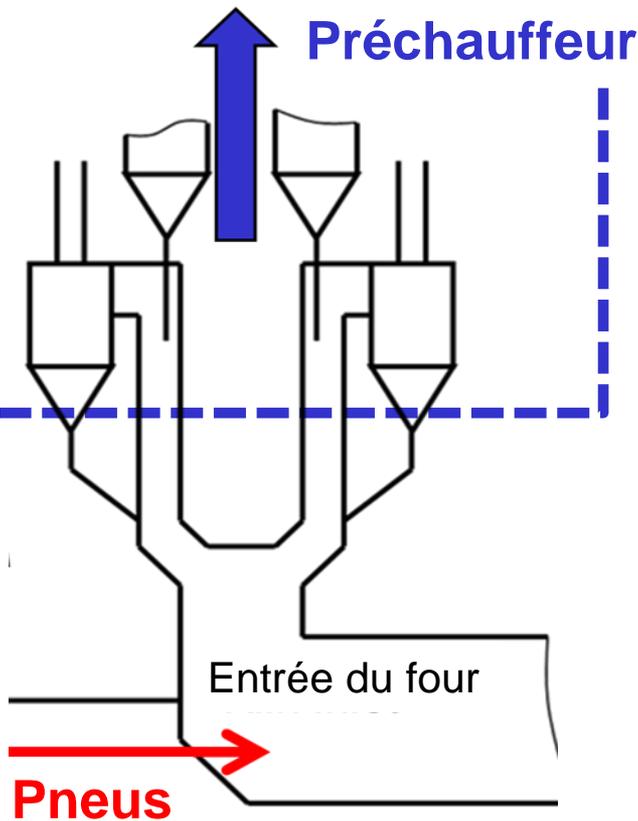
## Précurseur et chlore

Réaction hétérogène de composés organiques et de chlore dans l'intervalle de température de 200 à 400 [° C]. Un paramètre important est la température dans cette zone de réaction.



# La formation dans le système de préchauffeur

- Oxydation des composés organiques
- < 600 [° C]: Pas de cycle de chlore



- Les composés organiques sont oxydés dans le préchauffeur; Probablement non ou peu de précurseur
- Teneur en chlore est réduit  
Absence de chloration de composés organiques  
Au lieu de chlore réactif → chlorures

Chlore	Alcalins	Ca / CaO	
Réaction plus rapide Cl + Alcalins			KCl, NaCl
Cl excès →		Réaction	CaCl <sub>2</sub>

- Très faible ou pas de réaction de phase de précurseur dans la plage de température de 400 à 800 [° C]
- Expérience similaire avec du plastique (Teneur Cl environ 2 [%])

# Faits: Combustion secondaire/calcinateur

- **Mon expérience:**  
Dans les usines à fort développement de CO, une augmentation des benzènes, des aldéhydes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) a été détectée, mais les composés chlorés n'ont pas été détectés.
- Dans cette zone critique, le chlore se combine avec les alcalins et ne pas avec les composés organiques.

Chlore	Alcalins	Ca / CaO	
<b>Réaction plus rapide</b> <b>Cl + Alcalins</b>			KCl, NaCl
Cl excès →		Réaction	CaCl <sub>2</sub>

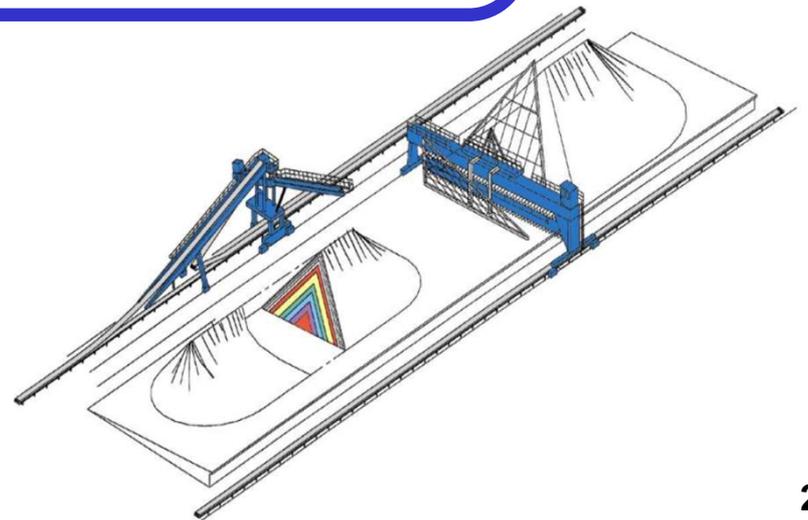
Voir:  
Éléments volatils  
(Cl, S, Alcalins)  
dans les systèmes  
de fours à ciment

- Pas de zone réductrice  
Suffisant temps de séjours dans la zone secondaire

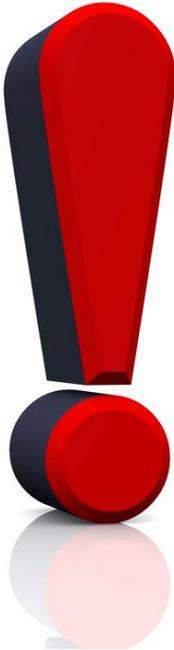


6

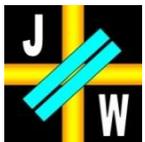
## Formation de PCDD / PCDF Matière première



# Expulsion et non combustion



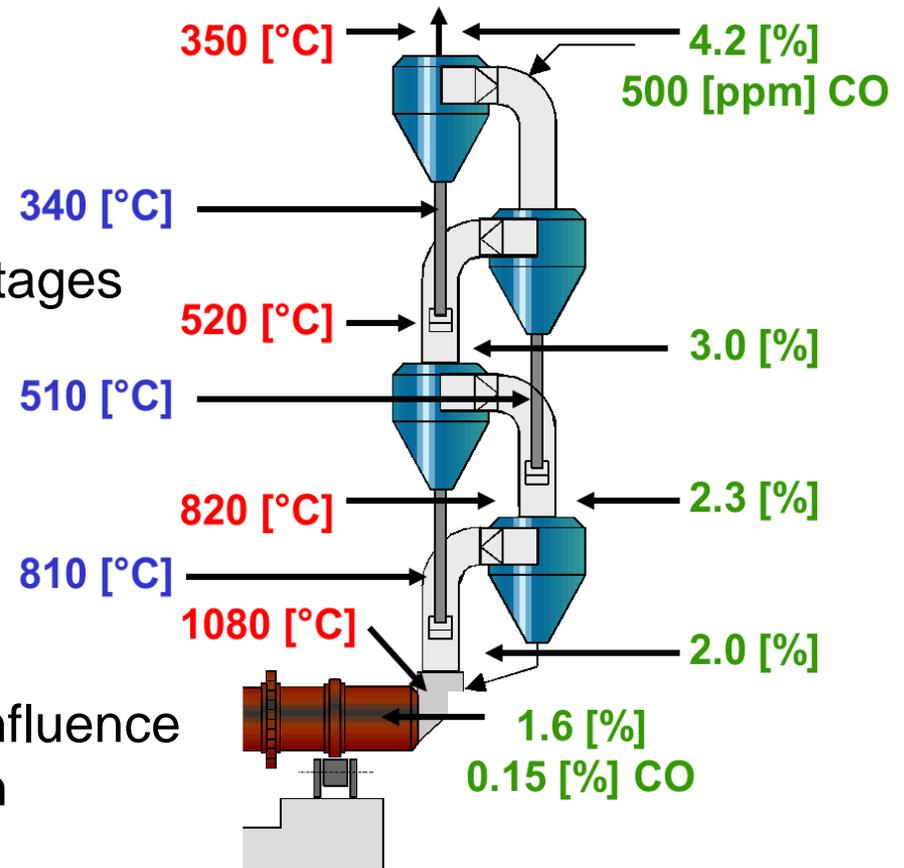
Les composés organiques dans les matières premières «naturelles» ou alternatives seront **EXPULSÉS** et émis!



# Expulsion dans le préchauffeur

## Expulsion

- Température de la farine:  
200 - < 600 [° C]  
**Expulsion** dans les (deux) étages supérieurs  
(Température de gaz:  
350 - < 800 [°C])
- Composition gazeuse  
O<sub>2</sub>: 2 - 4 [%]  
CO: <500 [ppm] (si aucune influence significative de la combustion secondaire/calcinateur)



— Meal Temperature  
— Gas Temperature  
— Oxygen Content

Température farine  
Température gaz  
Concentration O<sub>2</sub>

Valeurs indiquées = «moyennes à long terme» d'un four spécifique

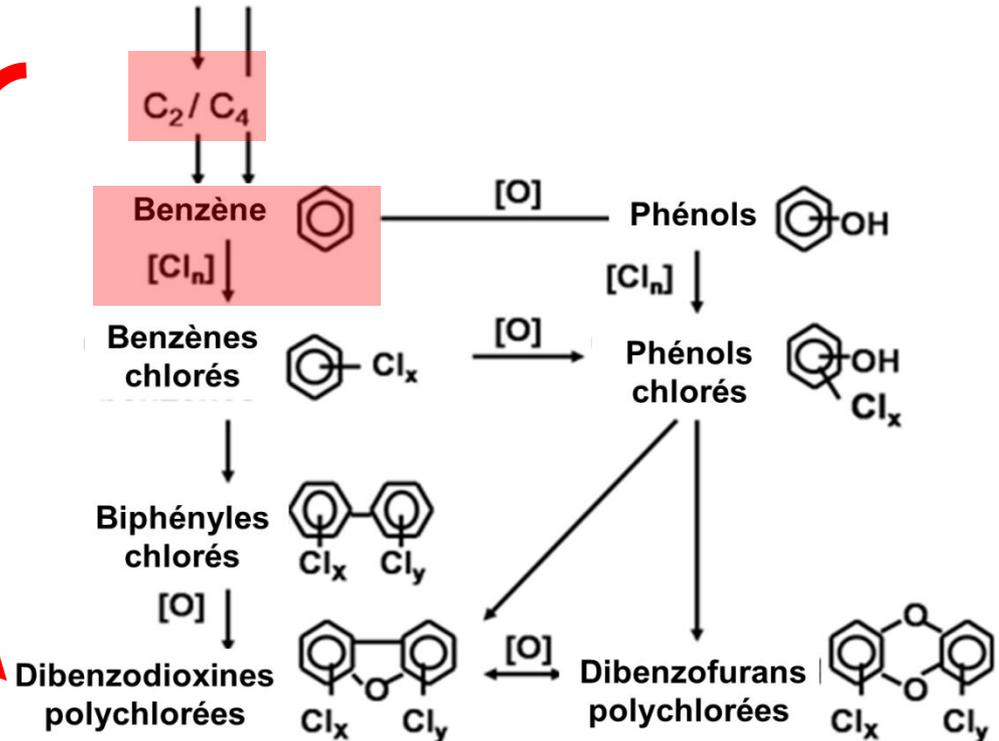


# Matière première « naturelle »

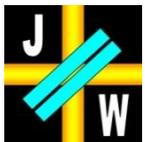
## Expulsion

- Composés aliphatiques
- BETX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène)
- Des traces d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, en particulier le naphthalène
- Pas de composés organiques chlorés
- Le chlore sous forme de chlorure (KCl, NaCl, ...)

Chaîne de réaction « longue »



Aucune ou aucune formation importante de la matière première « naturelle »



# Matières premières «alternatives»

## De nombreux matières avec une expulsion critiques

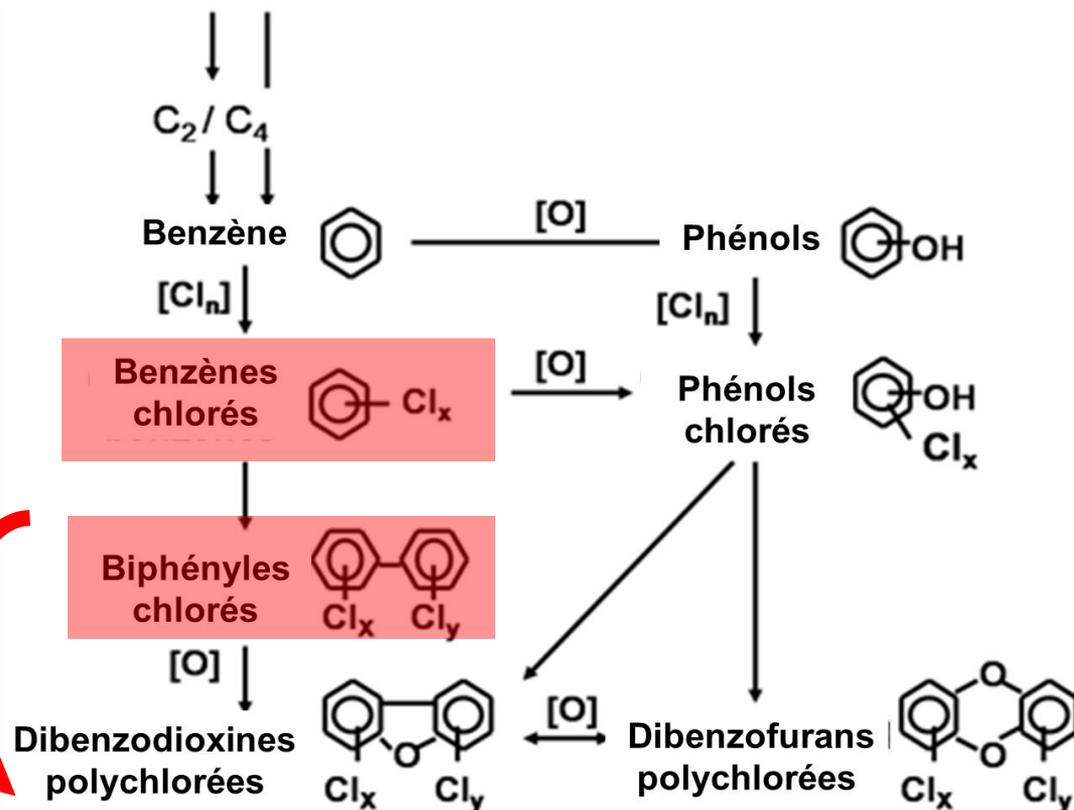
- En général, l'expulsion a eu lieu à des températures plus basses (évaporation de la matière première), la plupart du temps bien en dessous de 600 [° C]
- Une sélection incomplète:
  - ▶ Débris routiers: BETX
  - ▶ Matière corrective de fer: Mono- et dichlorobenzène
  - ▶ Sables de fonderie: furanes (non chlorés)
  - ▶ Chaux hydratée (déchets): haute teneur BETX
  - ▶ Cendres volantes: charbon partiellement pur, benzène partiellement chloré et structures phénoliques
  - ▶ Terres contaminées: tout à fait différentes, principalement des structures pétrolières souvent aussi des structures critiques (chlorées)
  - ▶ Matériaux de l'industrie chimique: partiellement BETX, HAP, PCB, PCDD/PCDF
  - ▶ Lots de pot (aluminium): composés de cyanure



# Matière première «alternative» (AR)

Avec des matières premières «alternative», des substances critiques peuvent être ajoutées au préchauffeur et y former des PCDD / PCDF

Chaîne de réaction «courte»



Beaucoup des composés trouvés dans ARs sont des précurseurs de PCDD / PCDF. Ils sont la cause principale des problèmes PCDD / PCDF

# Matière première alternative – Mauvais exemple d'une usine

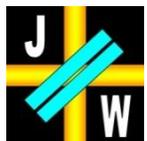
## ■ Description du four

- ▶ Four préchauffeur à 4 étages sans (pré-)calcinateur
- ▶ Combustible alternatif sur le brûleur principal: Huile usée (~ 50 [%]) and charbon
- ▶ Huile: Halogènes: <1 [%]; PCB / PCT: < 50 [mg / kg]  
PCB = Biphényles polychlorés; PCT = Terphényles polychlorés  
Eau: <7 [%]

## ■ Les émissions de PCDD / PCDF « normal »

- ▶ Moyenne pondérée (direct / composé) en général  
**< 0.01 [ngTEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>] \***
- ▶ Moyenne opération directe: **0.01 – 0.03 [ngTEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>] \***  
opération directe autour de 15 % du temps
- ▶ Moyenne pendant opération composée: **< 0.004 [ngTEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>] \***  
\*) 1013 [mbar], 0 [° C], sec, 10 [%] d'oxygène

→ **Aucune différence mesurable avec l'huile usée et charbon (100 [%]) n'a pu être détectée**



# Matière première «alternative» - Mauvais exemple d'une usine

**WASTE  
OIL**

> 20 [mgC/m<sup>3</sup>]



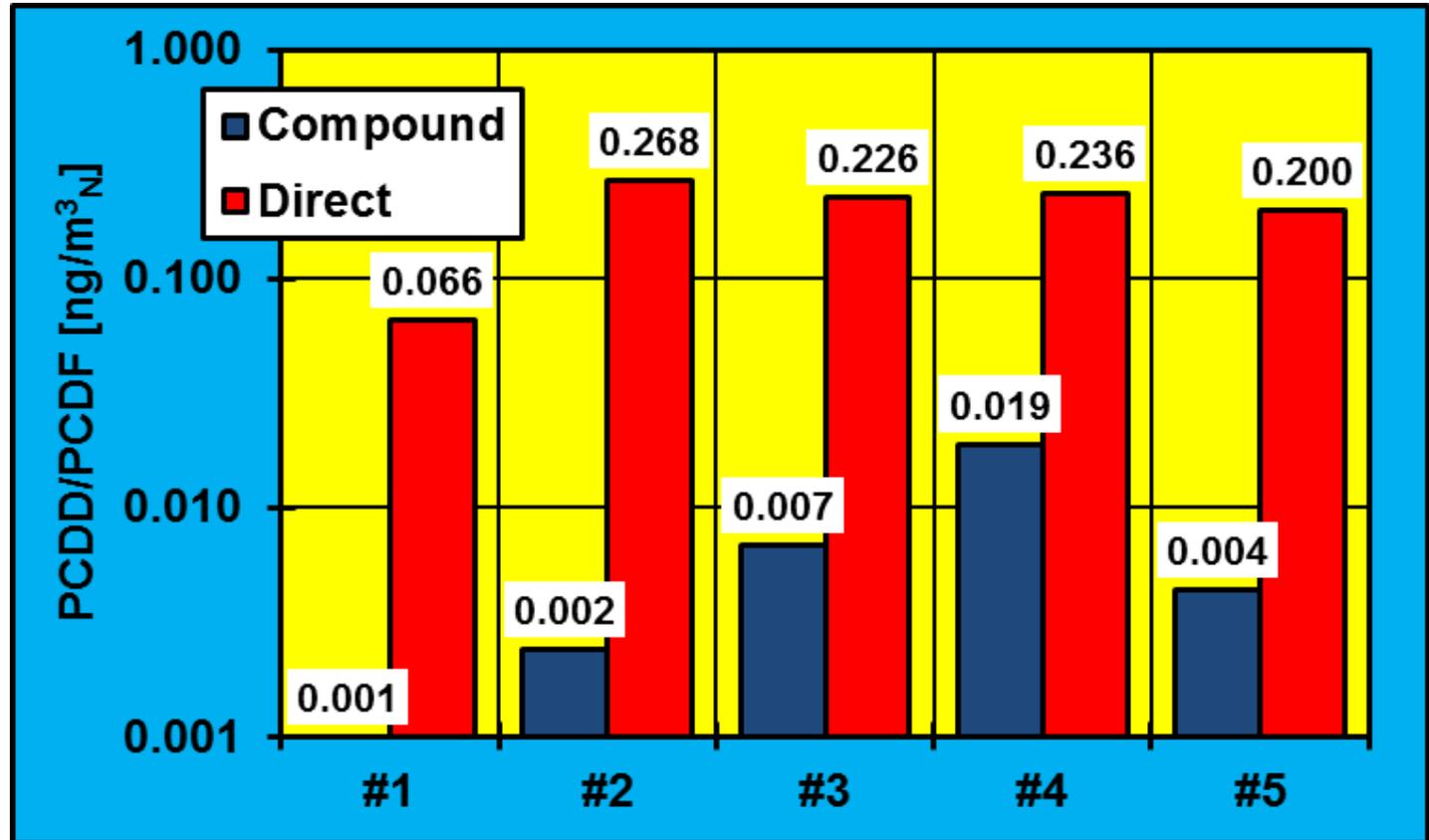
~ 1 [mgC/m<sup>3</sup>]

- L'huile usée a été stockée dans un réservoir et une couche de sédiments au fond a été formée.
- À intervalles réguliers, un tel réservoir doit être nettoyé (règlement)
- A travers un malentendu, la couche inférieure a été disposée sur le lit de homogénéisation (matière première)
- Les émissions organiques volatiles, mesurées à l'aide d'un détecteur d'ionisation à flamme fixé, sont passées de ~1 [mgC/m<sup>3</sup><sub>N</sub>] (expulsion de matières premières «naturelles») à plus de 20 [mgC/m<sup>3</sup><sub>N</sub>]



# Matière première «alternative» - Mauvais exemple d'une usine

## Augmentation significative des émissions de PCDD / PCDF



Compound  
= op. composée  
Direct  
= op. directe

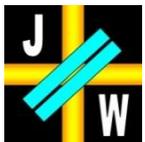


# 1: matières premières non contaminées  
# 2 - # 5: Matières premières contaminées

# Matière première «alternative» - Mauvais exemple d'une usine

## Interprétation

- Les composés organiques de cette boue ne sont que faiblement adsorbés dans la matière première naturelle. Ils seront évaporés ou expulsés dans les étages supérieurs du préchauffeur. Probablement dans cette boue il y avait aussi des structures chlorées.
- Plus tard, dans un échantillon similaire, on pouvait identifier des benzènes chlorés, des phénols chlorés, des biphényles polychlorés (PCB) et d'autres substances.



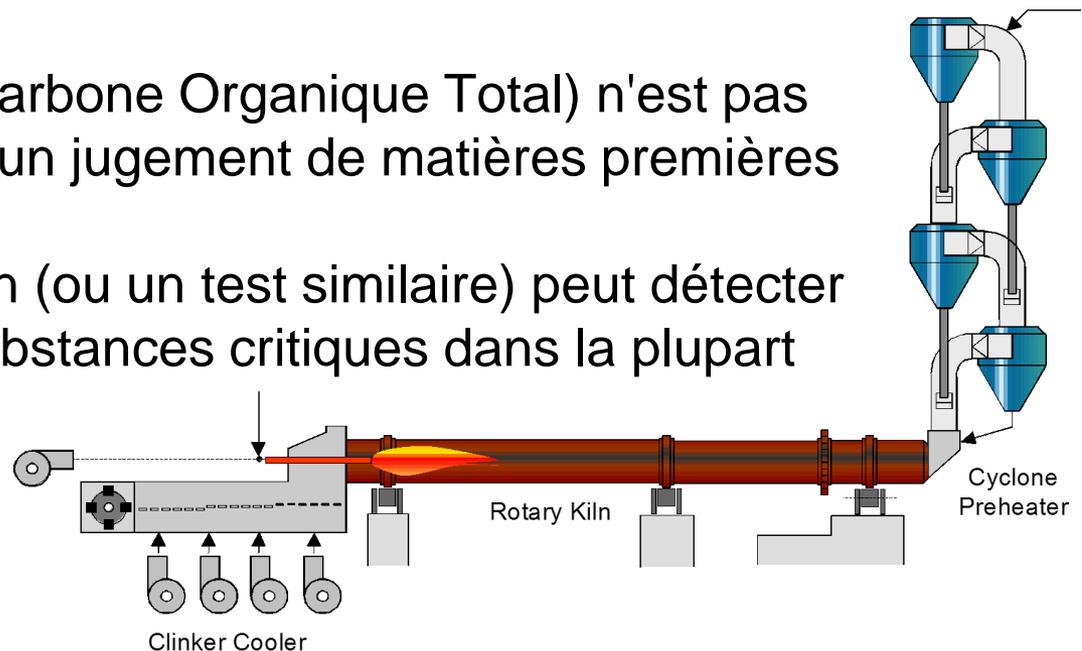
# Principaux faits: matières premières

## ■ Strict Rule:

**Règle stricte: Les matières premières alternatives qui contiennent des matières organiques ou chloro-organiques critiques ne doivent pas être ajoutées à la matière première / à la farine crue!**

## ■ Problème:

- ▶ La définition des «substances critiques» est cruciale. Aucune règle généralement applicable ne peut être donnée.
- ▶ La valeur COT (Carbone Organique Total) n'est pas une mesure pour un jugement de matières premières alternatives.
- ▶ Le test d'expulsion (ou un test similaire) peut détecter la présence de substances critiques dans la plupart des cas.



## **Mon expérience:**

**«J'ai résolu six cas de dioxine dans des fours à ciment modernes.**

**Tous les cas ont été causés par la matière première, pour être précis: par des composants de correction ou des composants alternatifs!**

**Exemples:**

**correction de fer ou d'aluminium  
cendres volantes»!**

