

ESRF

Experiment title:

Spéciation des métaux au sein d'aérosols émis par des unités sidérurgiques et incinérateurs : cas d'As et Cd

Speciation of metal in aerosol emitted by metallurgic plants and incinerators : As and Cd case

Experiment

number:

30-02-668

Beamline: BM30B FAME	Date of experiment: from: JULY 16TH to 19th 2004	Date of report: 26-09-04
Shifts: 9	Local contact(s): Jean-Louis Hazemann	<i>Received at ESRF:</i>

Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists):

Yves NOACK^{1*}, Francois BERHO², Daniel BORSCHNECK¹, Magali COLLET^{1*}, Olivier DONARD³, Jérôme Rose^{1*}

1-Géosciences de l'environnement – CEREGE Europole Méditerranéen de l'Arbois BP 80 13545 Aix en Provence Cedex 04 France; 2- LECES - BP 40223 57282 MAIZIERES LES METZ CEDEX; 3- LCBIE – Université de Pau –Helioparc – 2 Av Président Angot – 64000 Pau

Report:

Introduction

Le problème de la pollution atmosphérique est au cœur des préoccupations des citoyens. Cette inquiétude est à l'origine de la mise en place de nouvelles réglementations et contrôles imposés par les autorités. Ainsi, il est demandé aux industriels émetteurs d'aérosols, d'évaluer l'impact sanitaire des poussières. Or, il a été clairement démontré, en particulier pour les métaux que ce sont les formes chimiques d'un élément qui gouvernent ses propriétés toxicologiques, ses modes de transfert, et de bio-accumulation dans l'environnement. Dès lors, il devient nécessaire, tant d'un point de vue sanitaire qu'environnemental d'obtenir une caractérisation fine des formes chimiques des espèces métalliques émises par les principaux émetteurs industriels.

Dans ce contexte général, un programme est mené par le CEREGE avec l'appui de Sollac et de l'ADEME sur l'étude de la spéciation des éléments métalliques des aérosols d'une zone industrielle. Les émetteurs ciblés dans le cadre du projet sont deux étapes représentatives de l'élaboration de l'acier (usine d'agglomération pour la filière intégrée et aciérie électrique pour la filière électrique) et une importante Usine d'Incinération d'ordures ménagères (UIOM de Toulon). Lors de cette expérience, la spéciation du cadmium a été étudiée sur des aérosols d'usine d'agglomération. Une étude sur cet élément avait déjà été effectuée en 2003, mais du fait des très faibles teneurs en cadmium et d'un rapport signal/bruit relativement élevé, (le système piézoélectrique n'étant pas encore installé), les temps d'acquisition étaient très longs, et ne permettant de passer que très peu d'échantillons. L'expérience EXAFS menée en juillet 2004 s'inscrit donc dans la continuité de cette étude.

L'expérience a été conduite du 16 au 19 juillet 2004 sur la ligne française FAME (XAS CRG BM-30b). Pour l'analyse du cadmium, un cristal Si (220) a été utilisé. Les spectres d'absorption ont été enregistrés en fluorescence par un détecteur (Ge) 13 éléments (le détecteur 30 éléments étant en réparation) lorsque les échantillons étaient dilués et en transmission lorsque les échantillons étaient concentrés (espèces de référence). Les poussières d'usine d'agglomération ont été prélevées en cheminées après le système de filtration et avant leur rejet dans l'air, selon la norme XP-X4-051. Les poussières issues de l'aciérie (filiale intégrée) ont été recueillies à la trémie du dépoussiéreur. Les concentrations en cadmium variaient entre 500 et 1000 ppm. Les spectres ont été enregistrés de -100 à 800 eV autour du seuil d'excitation du Cd avec un pas d'environ 1 eV. Une dizaine de spectres a été enregistrée sur chaque échantillon pour une bonne représentation statistique.

L'asservissement du second cristal par la mise en place d'un système piézoélectrique améliore la qualité des spectres en diminuant le bruit de fond et en augmentant la résolution. La comparaison entre les spectres EXAFS d'espèces de référence enregistrés en 2003 et 2004 montre clairement que le système piézoélectrique entraîne une nette amélioration du signal dans le cas du chlorure de cadmium (Figure 1) et du carbonate de cadmium (Figure 2).

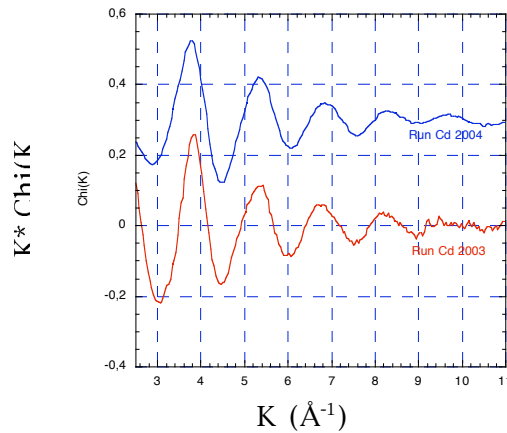


Figure n°1 Comparaison des spectres EXAFS pour le CdCl₂ avant (Run 2003) et après (Run 2004) la mise en place du système piezoélectrique.

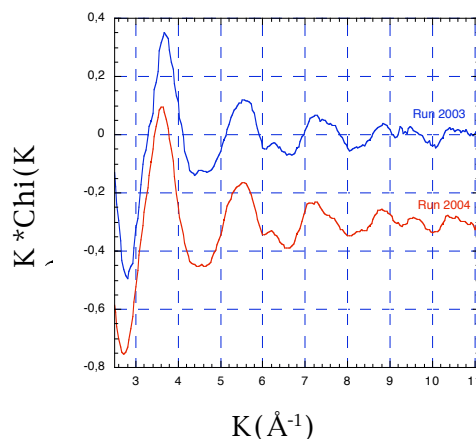


Figure n°2 Comparaison des spectres EXAFS pour le CdCO₃ avant (Run 2003) et après (Run 2004) la mise en place du système piezoélectrique.

Lors de l'acquisition, les spectres d'absorption des échantillons présentaient deux glitches importants à 12 et 13 angströms dus à la présence d'harmoniques parasites. Ces glitches ne nous ont pas permis d'analyser les spectres EXAFS pour des valeurs de k supérieures à 11.5 \AA^{-1} . Malgré ce problème la qualité des spectres enregistrés cette année nous a pleinement satisfait.

Les premiers résultats portant sur l'étude de la spéciation du cadmium dans les poussières issues de l'usine d'agglomération montrent une forte ressemblance avec l'espèce CdCl₂ (figure n°3), alors que les poussières d'aciérie présentent une spéciation du cadmium se rapprochant plutôt d'une espèce carbonatée (figure n°4) pouvant indiquer que le cadmium présente une spéciation spécifique de chaque émetteur. Ces résultats sont en accord par les extractions chimiques séquentielles appliquées à ces mêmes échantillons. Elles permettent, d'étudier le comportement des métaux lourds, notamment leur

solubilité et donc leur potentiel de toxicité, lors de lixiviations successives d'un échantillon. Aussi, pour les poussières d'agglomération, les résultats ont montré que le cadmium est très facilement soluble et se rapproche donc d'un sel ou d'un sulfate. Le cadmium contenu dans les poussières d'aciérie présente deux phases de solubilités principales conduisant à penser qu'il est associé à une phase très soluble (sel ou sulfate) et une autre carbonatée.

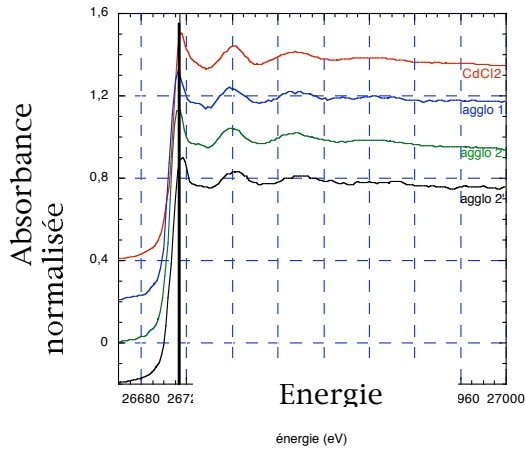


Figure n°3: Comparaison des spectres d'absorption de poussières d'usine d'agglomération avec CdCl₂.

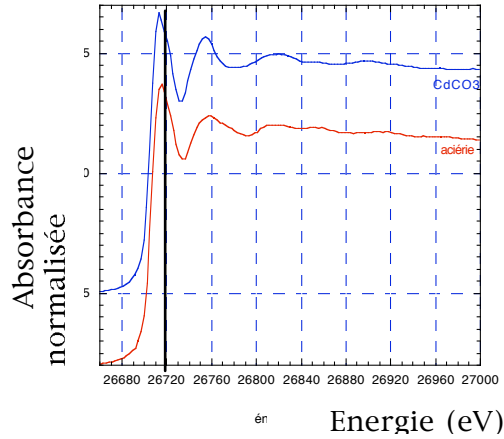


Figure n°4: Comparaison des spectres d'absorption de poussières d'aciérie avec CdCO₃.

Ces premiers résultats indiquent que le cadmium se trouve donc sous des formes relativement solubles et mobiles et que la spéciation varie en fonction du type d'émetteur industriel. Les modélisations des spectres EXAFS sont en cours.