

Protocole pour l'utilisation de déchets contenant des composés PFAS en cimenterie : expérience de Holcim à Obourg

Contenu :

- 1) Les PFAS :
- 2) Les PFAS, un problème de santé publique
- 3) Les PFAS dans les déchets ou sous-produits
- 4) Moyens d'analyse
- 5) Exposition aux PFAS pour les travailleurs et les riverains
- 6) La destruction des PFAS en cimenterie
- 7) Le recyclage du fluor contenu dans les PFAS :
- 8) Situation légale par rapport aux permis de la cimenterie
- 9) Tests industriels effectués à la cimenterie d'Holcim à Obourg
- 10) Conclusions des tests
- 11) Conditions d'acceptation et modes de traitement
- 12) Mesures destinées à contrôler l'impact environnemental potentiel de l'utilisation de PFAS

Préambule :

Les différentes informations contenues dans ce document proviennent :

- a) Du rapport final de l'OVAM suite à la problématique de la pollution aux PFAS en Flandres et intitulé « Per- en poly- fluoralkylstoffen in en rond de woning »
- b) Le rapport de l'autorité flamande du 16 décembre 2022 intitulé « Eindrapport van de opdrachthouder voor de aanpak van de PFAS-problematiek aangesteld door de Vlaamse Regering du 16/12/2022 »
- c) Le rapport de test sur l'utilisation des PFAS en cimenterie située au Queensland transmis en 2022 au secrétariat de la Convention de Bâle
- d) Les analyses des émissions de PFAS de fours à ciment du groupe Holcim en Belgique, France et Suisse résultant de tests de traitement de PFAS
- e) Les analyses effectuées sur les émissions du four rotatif d'Indaver (Anvers) sur les émissions de PFAS dans le document intitulé : « CASE : MONITORING PFAS SCHOUWEMISSIES UIT DRAAITROMMELOVEN (DTO 2) VAN INDAVER NV: i.k.v. de ontwikkeling van een gevalideerde bemonsterings- en analysemethode » et publié par l'administration flamande
- f) De discussions au sein de la fédération belge DENUO sur la problématique rencontrée dans le traitement de certains déchets suite à la présence de PFAS dans les déchets.

- g) Des informations reçues de l'AWAC ou de la division des eaux de surfaces de la région wallonne.

1) Les PFAS :

L'abréviation PFAS regroupe une famille de plus de 4500 composés, tous caractérisés par la formule $F-(CF_2)_n-R$.

Ces composés sont tous synthétiques et n'existent pas à l'état naturel. Les liens F-C-F qui les caractérisent sont particulièrement stables et n'existent pas dans l'environnement.

Aucun phénomène naturel ne peut détruire ce lien (hors combustion ou réaction chimique spéciale). De ce fait, ils sont tous considérés comme « Forever Chemicals ».

Leurs utilisations sont très diversifiées, allant des mousses d'incendie aux emballages alimentaires, les textiles, les cosmétiques, etc...

2) Les PFAS : un problème de santé publique

De par leur utilisation extrêmement variée (plus de 83 secteurs d'activité utilisent des PFAS), les PFAS se retrouvent dans tous les secteurs de l'environnement : sols, air, eaux de surface et eaux souterraines et dans énormément d'objets de la vie courante.

Certains PFAS sont considérés comme immunodépresseurs, perturbateurs endocriniens, affectant le foie et les reins, potentiellement cancérogènes, réduisant la fertilité et la taille des nouveaux nés, augmentant le risque de fausse couche, etc...

La limite européenne dans l'eau potable est fixée à 0,1 µg/litre (Somme de 20 PFAS), mais certains pays voudraient diminuer cette valeur vers 4 ng/l en fonction des possibilités de traitement et d'analyse.

Pour l'exposition à la pollution dans l'air, la somme de 4 PFAS (PFOA / PFOS / PFNA / PFHxS) est fixée à 0,4 ng/Nm³ pour les riverains, et 2,2 ng/Nm³ pour les lieux de travail.

Dans l'alimentation, il est recommandé de ne pas dépasser une dose de 4,4 ng/semaine et kilo de masse corporelle. (Pour les 4 PFAS)

L'agence wallonne de l'air et du climat (AWAC) préconise, afin de respecter des concentrations saines pour l'exposition potentielle de la population, une limite plus basse de 0,2 et 1 pg/Nm³ respectivement pour les PFOA et le PFOS dans l'air ambiant et pour cela de respecter les limites d'émission de 20 ng/Nm³ pour le PFOA et 100 ng/Nm³ pour le PFOS

En ce qui concerne les rejets de PFAS dans les eaux, la direction des eaux de surface utilise à titre conservatoire une limite de 25 µg/l de PFOS

3) Les PFAS dans les déchets et les sous-produits :

De par leur utilisation extrêmement variée (plus de 83 secteurs d'activité utilisent des PFAS), les PFAS se retrouvent sous trace de polluants dans la majorité des déchets : Papier, boues de STEP, eaux d'extinction d'incendie, sols pollués, résidus de sidérurgie et métallurgie, Fluff/RDF, charbons actifs,

Pour ces raisons, les installations de traitement de déchets sont souvent considérées comme des sources potentiellement importantes de PFAS dans l'environnement, en particulier par les rejets aqueux.

La stabilité des PFAS entraîne leur présence dans les déchets jusqu'aux dernières étapes des procédés de préparation et de traitement des déchets.

Les concentrations peuvent fortement varier d'un déchet à l'autre en fonction de l'origine. Sont particulièrement concentrés en PFAS les eaux d'extinction d'incendie ou les déchets provenant d'un site ayant subi un incendie important, les mousses d'incendie à détruire, les sols où les corps de pompiers se sont exercés à la lutte contre l'incendie, les déchets provenant de sites de production de PFAS, les boues des rejets de l'industrie textile, le téflon présent dans les ustensiles de cuisine, ...

4) Moyens d'analyse :

Analyse des PFAS dans les déchets :

A ce jour, les cimenteries ou Geocycle n'analysent pas de façon systématique les concentrations en PFAS dans les déchets réceptionnés.

Les méthodes et équipements disponibles chez Holcim ou Geocycle ne permettent pas de détecter des PFAS dans les limites de concentration de l'ordre du microgramme/kg.

De plus, la durée requise pour effectuer des analyses est rédhibitoire par rapport au temps d'attente des livraisons sur site. La variabilité de concentration des PFAS au sein d'un même déchet est telle qu'il est hasardeux de se fier à une analyse spot pour s'assurer qu'un déchet est exempt de PFAS ou non.

L'expérience dans d'autres secteurs de traitement de déchet (compostage, biométhanisation, ...) montre qu'il n'est pas possible de sélectionner les déchets en fonction de la présence ou non de PFAS à la réception du déchet, sauf dans des cas particuliers (flux homogène, identifié tel des eaux d'incendie, ...)

Holcim dispose toutefois d'un laboratoire permettant de mesurer la totalité du fluor présent dans le déchet dans un délai acceptable, avec une limite de quantification de l'ordre de 100 ppm. Cette méthode indirecte permet d'identifier et limiter si nécessaire les flux de déchets qui contiendraient des quantités très importantes de PFAS.

Grâce à cette mesure indirecte, l'évaluation de la quantité de PFAS peut être déduite de la mesure du fluor dans le déchet et ce contrôle indirect peut être réalisé à la réception des déchets.

En complément, des mesures ponctuelles des déchets provenant de centres de traitement de déchets ou identifiés comme contenant des PFAS en quantité non négligeables seront également effectuées dans des laboratoires externes.

Emissions à la cheminée :

Il n'existe pas de méthode standardisée au niveau européen pour mesurer les PFAS à la cheminée. Par contre, un standard EPA existe pour l'échantillonnage, et un projet de standard EPA existe pour l'analyse.

Les méthodes utilisées sont dérivées de ces standards EPA.

Nous avons identifié le laboratoire SGS, capable d'assurer une identification et analyse quantitative de 27 composés, avec une limite de quantification de l'ordre de 2 à 3 ng/Nm³ par composé PFAS. La méthode utilisée dérive d'un standard de l'EPA.

Cette technique d'analyse a été évaluée adéquate pour déterminer la présence ou non des PFAS dans les gaz de combustion des fours.

Nous avons également fait appel à d'autres laboratoires qui pourront à l'avenir mesurer les PFAS. (LECES)

Emissions dans les eaux de rejets :

Les méthodes d'analyse existantes permettent d'analyser une vingtaine de PFAS les plus fréquents (identification) et avec une limite de quantification de l'ordre de 0,1 µg/litre

Des développements sont en cours pour descendre la limite de détection de certains laboratoires vers 10 ng/l.

5) Exposition aux PFAS pour les travailleurs et les riverains

Les mesures prises pour protéger les travailleurs par rapport aux déchets (vêtements de protection, masques, gants, ...) présentent la même efficacité pour protéger des PFAS présents dans les déchets que pour les autres composés dangereux.

Une hygiène de base reste la meilleure protection contre toute exposition aux PFAS (changement des vêtements de travail avant de pénétrer dans les locaux « propres » tels les réfectoires ou bureaux, se laver les mains à l'eau savonneuse avant de prendre un repas ou fumer une cigarette,

Des formations de sensibilisation spécifiques sont prévues pour les travailleurs concernés.

6) La destruction des PFAS en cimenterie

Selon la théorie, des températures et temps de séjour élevés des gaz dans le four doivent permettre une destruction efficace des PFAS en cimenterie. Les premiers résultats sur certains fours confirment cette capacité de traitement.

Il est impératif d'introduire les déchets contenant des PFAS par le côté chaud du four ou en pied de tour (zone chaude avec forte présence de CaO) et non via les matières premières pour éviter une évaporation ou destruction seulement partielle des PFAS qui seraient rejetés dans l'environnement.

La présence de quantités importantes de CaO (composé majoritaire lors de la formation du clinker) lors de la combustion permet d'abaisser la température de combustion des PFAS vers 750°C, condition qui est aisément remplie dans les fours de cimenterie où les températures dépassent les 2000 °C.

La décomposition thermique des PFAS ne consomme pas ou très peu d'énergie et ne nécessite pas d'un apport énergétique ou de matière complémentaire. → Cette solution est préférable à d'autres où il est nécessaire de chauffer les PFAS à haute température avec apport d'énergie pour en assurer la décomposition.

En se décomposant, les PFAS vont produire principalement du CO₂, de l'acide fluorhydrique et de petites quantités de SO₂. L'acide fluorhydrique produit par la combustion des PFAS est directement neutralisée par la chaux présente dans les fours, garantissant ainsi qu'il n'y a pas d'augmentation des émissions d'HF.

D'autres composés seront également présents dans les gaz de combustion suite à la combustion des autres matières combustibles présentes dans la flamme : CO₂ et H₂O principalement, avec de plus faibles concentrations de NO_x et HCl. Ces derniers seront neutralisés ou partiellement décomposés dans le four lui-même.

Les émissions mesurées des premiers essais réalisés tant en Belgique qu'en France, en Suisse ou en Australie montrent des valeurs de l'ordre de 0,7 à 57 ng/Nm³ (somme de 42 composés PFAS)

7) Le recyclage du fluor contenu dans les PFAS :

La présence de grandes quantités de matières alcalines dans le four va permettre de neutraliser les composés acides présents dans les gaz. Le SO₂ sera capté par les alcalins pour former du sulfate de potassium, de sodium ou de calcium. L'acide chlorhydrique réagira principalement avec les oxydes de sodium et potassium, tandis que l'acide fluorhydrique, plus réactif, réagira avec la matière première à un endroit plus proche de la flamme où le composé alcalin principal sera l'oxyde de calcium.

Le composé ainsi formé, le fluorure de calcium (CaF₂), est déjà naturellement présent dans le clinker. Il est également utilisé comme fondant dans les fours à clinker, qui permet d'augmenter la phase liquide améliorant la synthèse du clinker. Le fluor des PFAS est ainsi recyclé dans le four à ciment comme constituant du clinker. Les quantités de fluorure de calcium ainsi formées ne posent pas de problème par rapport à la qualité du clinker.

Le fluorure de calcium n'étant pas soluble, le fluor restera présent dans le béton et ne devra pas faire l'objet d'un stockage ou traitement ultérieur.

Les quantités d'acide fluorhydrique produites étant neutralisées directement dans le four par un gros excès d'oxyde de calcium, aucune augmentation d'émission d'HF n'est à prévoir ou n'a été constatée (limite de 1mg/Nm³ en HF respectée)

8) Situation légale par rapport aux permis de la cimenterie

Acceptation des déchets contenant des PFAS:

Le permis de la cimenterie n'exclut pas les déchets contenant des PFAS. Les seuls composés POPs (Persistant Organic Polluants) pour lesquels une limite d'acceptation est fixée dans le permis de la cimenterie concernent les PCBs.

Une limite volontaire indirecte existe à l'injection des fours, par la concentration en fluor.

Emissions atmosphériques :

Le permis de la cimenterie ne fixe aucune limite pour les émissions atmosphériques de PFAS dans les gaz des fours à clinker.

Le permis pour le nouveau four de la cimenterie Holcim à Obourg prévoit une valeur cible de 100 ng/Nm³ en PFOA et de 150 ng/Nm³ pour le PFOS.

Les premières mesures effectuées dans les gaz d'émission des fours existants de Holcim sont largement inférieures à ces valeurs (inférieures à la limite de détection de 2,1 ng/Nm³)

Emissions dans les eaux de surface :

Le permis de la cimenterie ne mentionne rien comme limite de rejet de PFAS. Dans l'analyse faite, un seul composé a été trouvé dans une concentration inférieure à la limite de quantification ($<0,1\mu\text{g/l}$).

Actuellement, la direction des eaux de surface n'introduit une limite de $25\mu\text{g/l}$ de PFOA que pour les nouveaux permis ou les modifications de permis en cours

9) Tests industriels effectués à la cimenterie d'Holcim à Obourg

Le permis actuel de la cimenterie d'Holcim à Obourg ne mentionne aucune limite en PFAS, ni pour l'acceptation de déchets, ni pour les émissions vers l'atmosphère ou le milieu aqueux.

En considérant qu'un bruit de fond de PFAS est déjà présent dans les déchets utilisés pour la fabrication du clinker, une première étape a été de mesurer la présence éventuelle de PFAS dans les émissions à la cheminée des fours.

Un prélèvement d'une durée de 6 heures a été réalisé par la société SGS.

La mesure en laboratoire n'a permis d'identifier aucun des 27 PFAS recherchés (les plus fréquents ou potentiellement les plus dangereux) dans des concentrations dépassant la limite de quantification ($2,2\text{ng/Nm}^3$ par composé). (Voir annexe 1)

Ce premier constat encourageant nous a incités, après information de la DPA de Mons, à effectuer deux essais supplémentaires :

Une injection directe d'eau d'incendie contenant une quantité conséquente de PFAS (voir annexe 2).

Une injection de sciures imprégnées dans lesquelles avaient été mélangés des charbons actifs ayant servi à capter des PFAS.

Durant chacun de ces deux tests, les mêmes prélèvements (sur 6 heures) simultanément aux injections de déchets contaminés au PFAS ont été réalisés.

Les résultats de ces deux tests ont démontré des valeurs inférieures aux seuils de quantification. (Voir annexes 3 et 4). Aucune augmentation d'émission de PFAS n'a donc pu être détectée malgré l'augmentation de la quantité de PFAS injectés.

10) Conclusions des tests

Les PFAS introduits par le côté chaud du four (côté brûleur principal) sont correctement décomposés.

Les variations de concentration à l'entrée du four n'ont pas montré de différences au niveau des émissions.

Etant donné la variabilité de la concentration en PFAS dans les différents flux introduits dans le four et les résultats inférieurs aux limites de quantification, il n'a pas été possible d'établir le coefficient de destruction des PFAS.

De nouvelles campagnes de tests sont prévues et vont être réalisées dans les prochains mois.

Aucun impact significatif sur les émissions atmosphériques des fours ou sur les rejets aqueux n'a été détecté.

Ces tests montrent qu'il est possible de traiter les PFAS en cimenterie sans besoin d'apport énergétique supplémentaire, sans besoin de réactif et sans résidu.

L'énergie contenue dans les déchets est utilisée pour le procédé cimentier, et les minéraux substituent simultanément les matières premières.

Il en résulte que la cimenterie est sans équivalent pour le traitement des PFAS

11) Conditions d'acceptation et modes de traitement

Au vu de l'actualité dans de nombreux pays et l'attention portée depuis quelques années sur les PFAS, nous allons assister dès maintenant, mais encore plus dans les prochaines années, à une réduction progressive de l'utilisation des PFAS, mais avec de plus en plus de déchets pollués aux PFAS à traiter.

Au vu des possibilités techniques, le four à clinker s'avère être un des outils les plus performants pour traiter ces déchets, à condition qu'ils ne soient pas introduits par le côté froid (matières premières du four).

Au vu de la classification spécifique de chaque composé PFAS, la majorité des déchets contenant des PFAS seront classés « non dangereux » selon la réglementation européenne. Toutefois, la Commission Européenne travaille sur un projet pour donner à l'ensemble des PFAS dans les déchets un statut spécial similaire à celui qui existe pour les POPs définis dans la convention de Stockholm.

Bien qu'aucune limite spécifique n'existe actuellement dans le permis unique de Holcim Belgique ou de Geocycle pour les PFAS, il convient de prendre des précautions particulières pour éviter la dispersion accidentelle de ces composés dans l'environnement.

La limite de quantification du fluor aux laboratoires de Holcim Belgique et de Geocycle est de l'ordre de 100 ppm. La présence de PFAS ne risque donc pas de poser un problème de mesure par rapport à cette limite. Cette limite sera d'application pour tous les déchets contenant des PFAS acceptés à la cimenterie.

Afin d'éviter une dispersion des PFAS dans l'environnement, il convient de s'assurer de l'absence d'envol de poussières ou de contamination des eaux de pluie pour les déchets identifiés comme contenant des concentrations en PFAS.

Des conditions relatives aux PFAS ont été ajoutées dans les cahiers des charges commerciaux pour informer correctement les producteurs et fournisseurs de déchets de ces limitations.

12) Mesures destinées à contrôler l'impact environnemental potentiel de l'utilisation de PFAS

Afin de s'assurer qu'aucune pollution rédhibitoire aux PFAS ne soit occasionnée par l'activité de la cimenterie, nous proposons d'ajouter une mesure trimestrielle de PFAS dans les eaux rejetées et semestrielle pour les gaz des cheminées des fours, même s'il n'existe pas encore de méthode standardisée pour les mesures en cheminée.

Au cas où une concentration de PFAS plus importante serait détectée à la cheminée, il faudra alors utiliser un modèle de dispersion pour s'assurer que les émissions respecteront la limite recommandée dans l'air ambiant, afin de ne pas avoir d'impact sur la santé des riverains.

