



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 97-0212/3A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

**PHYSICO-CHIMIE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES MOLECULES
AZOTEES : CAS DES POLYURETHANNES, POLYAMIDES ET
DE L'O-NITROPHENOL**

mars 1999

R. GADIOU - Laboratoire Gestion des Risques et Environnement
ENSCM MULHOUSE

J.-C. GOUDEAU - Laboratoire de Combustion et de Détonique ENSMA POITIERS

L'objectif général de cette étude est la limitation de la pollution par les oxydes d'azote lors de la combustion de solides azotés. L'étude des mécanismes de formation et de réduction des NO_x lors de la combustion a montré que dans le cas de l'incinération de solides, les oxydes d'azote sont prioritairement, voire uniquement formés selon le mécanisme dit du « NO du combustible ». Ainsi, c'est l'azote contenu dans le combustible qui est libéré sous forme de petites molécules de type cyanures ou amines principalement, qui réagissent dans la zone de front de flamme avec des radicaux oxygénés pour former du NO. Nous nous sommes donc intéressés aux mécanismes physico-chimiques de décomposition de solides azotés, avec un suivi particulier des atomes d'azote avant d'étudier la formation des NO_x à partir des molécules azotées détectées.

Trois solides azotés tests ont été choisis : le polyamide, le polyuréthane et l'ortho-nitro-phénol. Les caractéristiques différentes de ces trois produits permettent de mieux comprendre les mécanismes de décomposition des solides. De plus, ces trois produits ont été choisis car ils sont sources de problèmes pour de nombreuses industries : le polyamide et le polyuréthane sont très présents dans les résidus de broyage automobiles dont l'élimination pose problème, et l'ortho-nitro-phénol est un produit parasite formé lors de la synthèse de para-nitro-phénol, et dont l'industrie chimique ne sait que faire.

Pour chacune des trois molécules testées, des essais de caractérisation de la décomposition par analyses thermogravimétrique, enthalpique et thermique différentielles ont permis de fixer des températures et des énergies nécessaires à la dégradation. Deux dispositifs expérimentaux ont également été mis au point pour avoir un suivi global de la combustion : de la connaissance des mécanismes de décomposition des produits choisis à celle des mécanismes de formation et de réduction des NO_x dans un four d'incinération.

Un dispositif de four tubulaire couplé à différents analyseurs de gaz (analyse des composés CO, CO₂, CH₄, NO, NO₂, N₂O et un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier) permet de suivre les mécanismes de décomposition des trois solides étudiés dans des conditions proches de celles de l'incinération (températures, vitesse de chauffe, temps de séjour). Ce dispositif permet de faire varier de nombreux paramètres : gaz vecteur (conditions de pyrolyse ou de combustion), températures (nous nous sommes limités à une gamme comprise entre 800 et 1000°C), temps de séjour (de 0,2 à 1,5 secondes), etc. Les résultats obtenus fournissent des données complètes sur la nature et la quantité des gaz issus de la décomposition du solide, avec un suivi particulier pour les produits azotés.

Les résultats obtenus avec ces premiers essais de caractérisation de la dégradation sont ensuite utilisés pour déterminer des conditions opératoires qui permettent de réduire les émissions de NO_x lors de l'incinération de ces polymères. Un dispositif de réacteur à lit fixe a été mis au point et permet de reproduire le processus de combustion observé dans un four d'incinération industriel à grilles. En modifiant les paramètres expérimentaux (les températures et temps de séjour sont régulés en modifiant les débits d'air), nous pouvons déterminer des conditions optimales pour réduire les émissions d'oxydes d'azote sans limiter la performance thermique de l'ensemble. Pour le polyamide et le polyuréthane, des essais sur les deux dispositifs ont eu lieu, alors que pour l'ortho-nitro-phénol, seuls les essais sur le premier dispositif ont pu être réalisés, ce produit n'étant pas incinérable dans un four à grilles (point de fusion vers 45°C).

Le polyamide-6,6 choisi pour nos expériences provient de la société technyl et se présente sous forme de petits granulés de 1 mm³ environ. Les essais de caractérisation de la dégradation de ce produit ont montré une décomposition en deux étapes distinctes : vers 265°C, il fusionne, puis il se dégrade ensuite pour une température comprise entre 370 et 480°C. Outre la haute température nécessaire pour initier sa dégradation, nous avons pu noter la nécessité d'une importante quantité de chaleur.

Les essais de pyrolyse effectués avec le dispositif de four tubulaire pour des températures de 800 et 1000°C ont montré la présence de nombreux composés plus ou moins lourds selon le temps de séjour étudié. La plus grande partie de carbone est émise sous forme de méthane, des quantités moindres de CO et de CO₂ étant également présentes. L'azote est principalement libéré sous forme de HCN (qui représente 15 à 35% de l'azote de départ) et de NH₃ (15 à 20% de l'azote constitutif). Le reste du carbone et de l'azote est libéré sous forme de molécules plus lourdes, des traces d'hydrocarbures en C₂ ont été détectées ainsi que des traces de composés nitriles. Le temps de séjour a une grande influence sur les résultats : plus

il est important, plus les espèces libérées sont légères. Les essais en combustion ont montré une combustion complète, plus de 97% du carbone étant libéré sous forme de CO_2 et les émissions de CO sont très faibles. Les oxydes d'azote ne sont pas très nombreux : ils représentent environ 12% de l'azote de départ et sont principalement émis sous forme de NO.

Des essais de combustion du polyamide-6,6 seul dans le réacteur ont posé des problèmes, la combustion n'ayant pas pu être entretenue. Ce phénomène est dû au processus de décomposition de ce produit : nécessité d'une grande quantité d'énergie et dégradation en deux étapes font qu'une couche visqueuse épaisse se forme au dessus du lit solide et empêche le passage de l'air nécessaire à la combustion. Celle-ci est donc stoppée très rapidement. Pour réaliser les essais dans ce réacteur, nous avons donc choisi de brûler le polyamide en mélange avec un combustible connu, du sarment de vigne (de nombreux essais ont été effectués avec ce combustible au laboratoire). La combustion a alors pu s'auto-entretenir durant tout le temps nécessaire. L'optimisation des injections d'air au sein du réacteur ont permis de limiter les émissions de NO et de CO, les meilleures conditions étant obtenues pour un excès d'air total de 2, les débits d'air primaire et secondaire étant égaux. Les émissions en CO et en NO sont alors respectivement de 11,4 et de 3,3 mg.g^{-1} , ce qui équivaut à un transfert de 0,9% du carbone initial sous forme de CO et de 2,5% de l'azote contenu dans le combustible sous forme de NO. L'optimisation des débits réalisée ici permet une nette réduction des émissions polluantes (de l'ordre de 20 à 30% par rapport à des conditions « normales »).

Pour le polyuréthane, le choix de l'échantillon s'est porté sur des mousses issues de sièges automobiles. Leur décomposition est plus simple que celle du polyamide-6,6. La caractérisation de la dégradation de ces mousses par ATD, ATG et AED a montré une décomposition continue, en deux étapes : à partir de 200°C, la décomposition débute, elle est importante entre 250 et 300°C, 80% de la masse ayant disparu à cette température. Ensuite, le reste se décompose lentement entre 300 et 500°C. La première phase correspond à la libération d'une fumée jaune qui contient surtout des amines et des isocyanates, et la formation d'un résidu liquide qui contient des polyols. C'est ce liquide qui se décompose ensuite lentement.

Les essais de pyrolyse en four tubulaire ont montré une dégradation rapide avec formation d'espèces gazeuses légères. Le carbone est principalement libéré sous forme de méthane et de monoxyde de carbone qui représentent environ 40% du carbone initial. Ces résultats ne dépendent pas du temps de séjour et assez peu de la température. Pour l'azote, le bilan est complet à 1000°C : 65% est libéré sous forme de HCN, 15% en NH_3 et 20% en NO. La libération de NO lors de la pyrolyse est un résultat intéressant qui modifie l'approche pour

réduire les émissions de ce produit en incinération : en effet, il apparaît difficile dans ces conditions de réduire ce monoxyde d'azote préformé. Il faudra donc mettre en place des techniques secondaires de réduction pour espérer diminuer les émissions de NO. Les essais de combustion en four tubulaire ont montré une influence plus importante de la température sur les résultats, le CO₂ contient 88% du carbone initial à 850°C contre 96% à 1000°C. Les produits azotés sont en grande partie émis sous forme de NO_x, dont principalement du NO qui contient environ 60% de l'azote constitutif du polyuréthane. Ces émissions sont élevées et posent un problème dans des conditions d'incinération.

Les essais en réacteur à lit fixe ont montré une combustion facilement entretenue. Les mousses de polyuréthane ont donc été brûlées seules, la combustion étant rapide et assez énergétique (les températures oscillent entre 800 et 900°C). Les conditions optimales ont été obtenues pour un débit d'air primaire de 15 Nm³.h⁻¹, soit un excès d'air de 0,8, et un débit d'air secondaire de 10 Nm³.h⁻¹, soit un excès d'air de 0,55, l'excès d'air total étant donc de 1,35. Dans ces conditions, les émissions de CO sont de 7,63 mg.g⁻¹, soit 0,55% du carbone de départ. Les émissions de NO sont alors de 6,83 mg.g⁻¹, soit 5,7% de l'azote initial. Ces teneurs en NO étant assez élevées, nous avons cherché des solutions pour les limiter.

Des essais de recirculation d'une partie des fumées en mélange avec l'air primaire injecté sous le lit solide ont ainsi été effectués. En effet, les mécanismes de formation et de réduction du monoxyde d'azote montrent que la réduction a lieu dans des zones qui contiennent des radicaux de type CH_i ou NH_i et qui sont pauvres en oxygène : c'est le cas de la zone comprise entre le front de flamme et l'injection d'air secondaire. Ainsi, le NO contenu dans les fumées qui sont injectées sous le lit solide va traverser cette zone pauvre, une partie pourra alors être réduite en N₂. Le dispositif de réacteur à lit fixe a donc été modifié pour permettre l'étude de ce procédé. Les résultats obtenus sont très concluants, les émissions de CO ont été réduites de 30% et celle de NO de 60% en optimisant les conditions. Ces résultats sont d'autant plus intéressants que la performance thermique de l'appareil n'a pas été modifiée lors de ces essais. La réduction des émissions de CO est due principalement à l'allongement du temps de séjour de ces gaz dans la flamme : en repassant une seconde fois dans cette zone, les molécules de CO augmentent leur chances d'être oxydées en CO₂. Pour le monoxyde d'azote, la réduction est due à la combinaison de deux phénomènes : le mélange air primaire/fumées injecté sous le lit solide est globalement moins riche en oxygène que pour de l'air seul, ce qui limite la richesse locale en oxygène dans le réacteur, donc la formation de NO ; de plus, les molécules de NO présentes dans les fumées qui recirculent passent dans la zone du front de flamme qui contient des radicaux CH_i et NH_i qui réduisent le NO en diazote

moléculaire. Dans les conditions optimales, les quantités émises sont respectivement de 4,87 mg.g⁻¹ pour le CO et de 2,68 mg.g⁻¹ pour le NO.

Pour mettre en évidence les réactions de réduction qui opèrent dans ces conditions de recirculation, des calculs de cinétique chimique utilisant le logiciel Chemkin ont été effectués. Un mécanisme comprenant une partie spécifique pour les molécules azotées (issue du mécanisme de Miller & Bowman, 1989) et une partie pour des hydrocarbures simples (issu d'un mécanisme de combustion des hydrocarbures mis au point par Tan, 1994) a été utilisé. Les résultats obtenus sont uniquement qualitatifs, mais ils permettent de mettre en évidence les réactions de réduction du NO dans des conditions de recirculation.

L'étude expérimentale complète de la dégradation thermique de l'ortho-nitro-phénol n'a pas pu être réalisée durant la thèse. Toutefois, une étude bibliographique et des essais préliminaires ont permis de se faire une première idée des mécanismes de décomposition de ce produit. De plus, une étude est actuellement en cours sur le dispositif de four tubulaire pour caractériser les processus de dégradation dans des conditions de pyrolyse et de combustion, pour des températures de 850 et 1000°C. Les résultats obtenus feront l'objet d'un rapport prochainement.

Enfin, en vue d'une modélisation de la combustion dans le réacteur à lit fixe, nous nous sommes intéressés au processus de transfert thermique vers le solide. Le rayonnement étant le principal mode de transfert de chaleur vers le lit solide, nous avons mis en place un dispositif pour le caractériser. Des mesures d'absorption ont ainsi été réalisées dans la flamme afin de déterminer la fraction volumique de suies et de pouvoir calculer le flux de chaleur rayonné par la flamme vers le solide. Les mesures effectuées ont permis de déterminer l'émissivité de la flamme qui sera utilisée dans un calcul plus global. Les valeurs obtenues ont été vérifiées en faisant un rapide bilan thermique. La vitesse de propagation du front d'inflammation obtenue par ce calcul est la même que celle mesurée lors des expériences.

L'approche utilisée au cours de ce travail a permis de maîtriser la totalité du processus physico-chimique de dégradation des polymères étudiés. En partant de petites masses (de 50 mg à 1g) sur lesquelles nous avons caractérisé les processus de décomposition pour différentes conditions, nous avons pu imaginer des conditions opératoires pour limiter la formation des oxydes d'azote lors de la combustion de matières azotées. Ces conditions ont ensuite été testées sur un réacteur pilote d'une capacité beaucoup plus importante (masses de 200 à 1000 g selon les solides) qui reproduit les conditions de l'incinération. La validation des résultats sur ce pilote permet ainsi de fournir des indications directement applicables sur le plan industriel. La compréhension des mécanismes de formation et de réduction des NO_x dans

les conditions de l'incinération a permis de mettre au point le dispositif de recirculation des fumées en mélange avec l'air primaire.

L'application industrielle de la recirculation des fumées est certainement une perspective intéressante pour limiter les coûts de traitement des fumées actuellement utilisés, voire pour les éviter en partie. D'autre part, la connaissance précise des transferts de chaleur au sein des fours est un point fondamental tant pour la performance thermique que pour la détermination des mécanismes de formation et de destruction des polluants durant l'incinération, et l'approche faite dans cette étude sera approfondie en vue de la mise au point d'un modèle de propagation du front d'inflammation.

The general objective of this study is to limit the pollution by nitrogen oxides due to the combustion of solids. Studying the mechanisms of formation and reduction of NO_x we can conclude that during incineration, the nitrogen oxides are mainly formed according to the "fuel NO" mechanism. That way, the nitrogen contained in the solid is liberated as small molecules like cyanide or nitriles principally, which are oxygenated later in the flame zone to form NO. So, our work start with the study of the physic and chemistry of the thermal decomposition of nitrogen containing molecules, following especially the nitrogen molecules.

Three solids were choose : polyamide, polyurethane and ortho-nitro-phenol. The different characteristics of these solids allow to understand the mechanisms of degradation of solids. Moreover, these products were choose because of there implication in the waste problem : polyamide and polyurethane are present in large quantities in automotive shredder residues and ortho-nitro-phenol is a parasite product formed during the synthesis of para-nitro-phenol.

For each of the three molecules, some tests of characterization of the decomposition by thermogravimetry, thermique differential and scanning differential analysis permit to determine the temperature and energy of decomposition. Two experimental setups are built to obtain a global following of the combustion process : from the knowledge of the mechanisms of decomposition to the formation of NO_x in an incinerator.

A setup of tubular furnace coupled with different gas analyzers (for CO, CO_2 , CH_4 , NO, NO_2 , N_2O and a FTIR spectrometer for other gases) allow to follow the mechanisms of decomposition for the three products tested in conditions similar to incineration (same temperature, residence time). With this setup, some parameters can vary : atmosphere (pyrolysis or combustion), residence time (from 0,2 to 2s), temperature (800 and 1000)°C

principally), etc. The results obtained with this setup give global information for the quality and the quantity of gases issued from the decomposition of solid.

From these first results, we can determine some conditions which allow to reduce nitrogen emissions during incineration. A second setup composed by a fixed bed reactor have the same process of combustion than in a grid incinerator. Modifying the parameters of combustion (temperature, air flow rates, ...), we can verify some tendencies and find some optimum conditions.

For the polyamide,6-6 the characterization experiment's show that the fusion occur at 270°C, the decomposition start at 370°C and the liberation of energy only from 470°C. The pyrolysis tests show that the bigger part of carbon is liberated as methane and small hydrocarbons and some molecules of CO and CO₂. The nitrogen is mainly emit as HCN (15 from 35% of the constitutive nitrogen) and NH₃ (15 to 20% of the constitutive nitrogen). The residence time has a large influence : increasing the residence time, light molecule are mainly emitted. In conditions of combustion, 97% of the constitutive carbon is liberated as CO₂, CO emissions are very low. Only 12% of the constitutive nitrogen is emitted as nitrogen oxides, principally as NO.

Some experiments with the polyamide,6-6 alone in the fixed bed reactor show some problems : a viscous layer is formed at the top of the bed and stop the combustion. This phenomena is due to the important difference of temperature between the fusion and the combustion of this product. To burn the polyamide, we mix it with a good combustible, as chips of wood. In these conditions, the combustion occur without problems and we can optimize the combustion to reduce CO and NO emissions. The best conditions were obtained with an excess of air of 2 injected equally as primary and secondary air. In these conditions, the efficiency of carbon transformed as CO is 0,9% and the yield of nitrogen transformed to NO is 2,5%.

The same walk is used to characterize the thermal degradation and combustion of polyurethane foams. The decomposition occur in two steps : in a first step, since 250 to 300°C, the depolymerization occur, with the volatilization of 80% of the constitutive mass. In the gases liberated during this step, we can recognize the main part of nitrogen liberated as isocyanate and amine principally. A second step since 300 to 500°C is slower and is characterized by the decomposition of a viscous liquid. Tests make in the tubular furnace show that in conditions of pyrolysis, the main part of carbon is emitted as methane or carbon monoxide. For the nitrogen, at 1000°C, 65% is liberated as HCN, 15% as NH₃ and 20% as NO. This last result is very interesting, because ever in pyrolysis conditions, some NO is

emitted, and it will be difficult to reduce the NO emissions during the incineration of these foams. The test done in conditions of combustion show a complete combustion (96% of carbon emitted as CO₂) and a large emission of NO_x : more than 60% of the constitutive nitrogen.

In conditions of incineration, we can burn the foams alone, and determine some optimum conditions : excess of air from 0,8 in primary air and 0,55 as secondary air. In these conditions, the efficiency of carbon transformed as CO is 0,55% and the efficiency of nitrogen transformed in NO is 5,7%. To reduce more the NO emissions, we imagine the recirculation of a part of smokes mixed with the primary air.

The main objective of this process is to reduce NO emissions : studying the mechanisms of formation and reduction of NO, we can see that to reduce NO, we must reduce the oxygen rate and put the NO molecules in presence of CH_x or NH_x molecules. So, to find these conditions, the recirculation of smokes mixed with the primary air allow to reduce the oxygen rate in the primary gas and the NO molecules contained in the smokes recirculated can be reduce in the propagation front of inflammation, where some molecules of CH_x and NH_x are present. The results obtained with the experiments are very good, the CO emissions are reduced from 30% and the NO emissions are reduced from 60%. Moreover, this pollutants emissions reduction is very interesting because the thermal performance of the incineration is not affected by this process and that way, this process can be exported to industrial units.

To have a best understanding of the mechanisms of reduction of NO during this recirculation, some calculation using Chemkin were done. The objective of this modelisation is to determine the reactions of reduction of NO during incineration. The results obtained show that the best reactions of reduction are the reaction of NO with NH₂ and CH.

For the ortho-nitro-phenol, only some preliminary tests of decomposition in the tubular furnace were done. The study of degradation of this molecule is already done now, a new report with the results obtained can be done in few months.

In a last part, in the view to modelise the combustion process in an incineration furnace, we try to modelise the propagation of the ignition front in the fixed bed reactor. The decomposition of the solid is due of the heat transmit by radiation from the flame to the solid bed. This radiation depend on the temperature, the soot presence and the gas presence in the flame. The temperature is due mainly from the chemistry of combustion and the forced convection from the bottom to the top with the primary air propagation. The knowledge of the chemistry and the convection is now good enough to start a modelisation, but the determination of the radiation transfer is little harder. So, to determine this radiation transfer,

we make some experiments of extinction coefficient measurements in the pilot reactor. With these measurements, we can determine a volumetric fraction of soot and with calculations, we can determine a flux of heat emitted to the solid bed. To check the results, we calculate the velocity of the propagation front through the solid bed, the results obtained are in the same value than the experimental results.

To conclude, we can say that the approach taken during this study, starting with small mass and pieces of solid to study the decomposition to the real incineration allows to give some important information to burn cleanly these polymers. Moreover, this study allows to have a better comprehension of the mechanisms of formation and reduction of NO during incineration.

Some ideas for industrial units can also be taken from this work : for example, the optimization of excess air in the primary and secondary phase, or the recirculation of smokes mixed with the primary air.