



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 94-0211/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS

**CONDITIONS DE DESTRUCTION THERMIQUE DES
DECHETS INDUSTRIELS**

février 1996

G. ANTONINI - Université de Technologie de Compiègne

Cet ouvrage vise à faire le point des connaissances actuelles concernant les conditions de destruction thermique des déchets industriels.

Dans un premier chapitre, on passe en revue les bases thermodynamiques et cinétiques du processus de destruction thermique lui-même, c'est-à-dire les données concernant les chaleurs de réactions, les pouvoirs calorifiques des déchets, ainsi que les principales grandeurs caractéristiques des processus de combustion à savoir, demande en air (pouvoir comburivore), volume spécifique de fumées produites (pouvoir fumigène) qui conduisent à la notion de température adiabatique de flamme, caractéristique des déchets eux mêmes, c'est-à-dire de leur composition élémentaire mais aussi de leur humidité initiale.

On indique les principaux équilibres thermodynamiques applicables en combustion ainsi que les données de base concernant les cinétiques réactionnelles des réactions mises en jeu. On a en particulier reporté en annexe trois, une description plus détaillée de ces processus réactionnels en combustion, avec leurs étapes élémentaires mettant en jeu des processus radicalaires. Une attention particulière a été apportée à regrouper les études récentes concernant la combustion des composés saturés (hydrocarbures halogénés, par exemple) et insaturés (solvants chlorés, aromatiques...).

Tout processus d'incinération est précédé d'une étape de vaporisation pour les composés liquides ou de pyrolyse pour les composés solides. Cette étape conduit donc à la formation de gaz ou vapeurs organiques dont l'émission conditionne en grande partie l'inflammabilité des composés.

On étudie dans le second chapitre les limites d'inflammation L_i et L_s de mélanges vapeur/air en présence d'une source externe d'ignition ou par auto-inflammation spontanée. Une corrélation récente entre la limite inférieure d'inflammabilité et l'enthalpie de combustion (ΔH_C), valable pour un grand nombre de composés organiques, est fournie.

Ainsi, on pourra avoir une première indication de l'inflammabilité d'un corps solide ou liquide, si celui-ci, lors d'un traitement thermique émet des vapeurs ou des gaz (pyrolyse) à PCI élevés, donc à limite d'inflammabilité basse. En effet, très tôt lors du processus de chauffage du composé, celui ci fournira une concentration suffisante en gaz ou vapeurs dans l'air avoisinant, entraînant une inflammation du mélange en présence d'une source externe d'énergie (flamme pilote, étincelle...).

L'intervalle d'inflammabilité des gaz ou vapeurs croit avec la température. Quand on augmente encore la température cette tendance s'accroît (L_i décroît fortement et L_s croit avec la température), de sorte qu'on peut atteindre un niveau de température critique où le mélange s'enflamme quelque soit sa concentration dans l'air, il y a alors auto-inflammation ;

celle-ci ne nécessite plus de source externe d'inflammation. Cette température critique définit ainsi un critère intrinsèque du déchet, à savoir, sa température d'auto-inflammation T_{ai} . Ces données (ΔH_c , L_i , L_s , T_{ai}) sont fournies pour un grand nombre de composés.

Dans la pratique, la destruction thermique des composés indésirables doit être réalisée en continu, en système ouvert. L'aspect cinétique des réactions mises en jeu joue donc un rôle primordial. Le rendement de dégradation des composés à détruire est directement lié au taux de conversion des espèces pendant leur temps de séjour dans l'enceinte réactionnelle.

La prise en compte des limitations cinétiques au processus permet alors de définir la notion de délai d'inflammation t_{ig} , comme limite inférieure du temps de séjour nécessaire à l'inflammation d'une espèce dans une enceinte à température donnée. Ces délais peuvent devenir particulièrement longs pour des molécules de type benzène ou propylène, par exemple.

On introduit le paramètre dit de DRE (Destruction/Removal Efficiency) équivalent à un rendement de destruction d'espèce par incinération. Ainsi, par exemple, si $DRE = 99,99 \%$, la concentration de l'espèce indésirable en sortie n'est plus que le 10 millième de sa valeur initiale. La notion de température minimum $T_{99,99}$ (t_s) nécessaire à la destruction des espèces à 99,99 % pour un temps de séjour t_s donné est précisée à partir des données cinétiques, et ce pour un grand nombre de composés.

On donne une corrélation qui permet le calcul des températures $T_{99,90}$ et $T_{99,99}$ pour un temps de séjour t_s variable, et ce en fonction de grandeurs caractéristiques des espèces (température d'auto-inflammation, structure moléculaire...). Il apparaît par exemple, toutes choses étant égales par ailleurs, que les composés à fortes températures d'auto-inflammation T_{ai} auront des $T_{99,99}$ élevés, indiquant que la température d'auto-inflammation est bien un critère de classement possible des molécules vis à vis de leur aptitude à la destruction thermique.

La prise en compte de ces notions pour la définition des conditions d'inflammation des liquides est discutée au chapitre trois.

On précise en particulier le critère de point éclair, température minimale T_f à laquelle il faut porter un liquide pour que les vapeurs émises s'enflamment en présence d'une source externe. Ce critère est valable pour des liquides vaporisables au repos. Le point éclair ne peut pas être corrélé simplement à la température d'auto-inflammation T_{ai} du gaz formé par vaporisation de ce liquide. Néanmoins, bien qu'il ne définisse guère une donnée absolue caractéristique d'un liquide donné, on considère qu'il donne une échelle de comparaison entre différents liquides vis à vis du critère d'inflammabilité.

On introduit également un critère (Spalding) pour la combustion entretenue d'un liquide. Ce point désigné par T_{fl} ($T_{fl} > T_f$), indique qu'une partie de l'énergie libérée par l'inflammation (à T_f) est consommée pour vaporiser en retour le liquide et maintenir au dessus de sa surface, une concentration du mélange vapeur/air supérieure ou égale à la limite inférieure d'inflammabilité des vapeurs du composé.

Une attention particulière, concernant l'inflammation des liquides est réservée au cas où ceux-ci sont préalablement dispersés (spray) avant leur inflammation, ce qui permet d'améliorer la vitesse globale de combustion du liquide par accroissement de la surface spécifique du liquide en contact avec le gaz comburant.

Cette approche permet de préciser l'ensemble des paramètres permettant leur inflammation et en particulier les temps nécessaires à leur combustion complète jusqu'à la disparition par vaporisation/combustion des gouttes formées par pulvérisation/atomisation (mécanique ou assistée).

En outre, cette approche permet d'introduire un critère récent d'inflammation valable pour les dispersions, soit le SFP (Spray Flammability Parameter) qui met en évidence un flux critique en deçà duquel l'inflammation d'une dispersion liquide/air n'est plus possible, lorsque ce spray est soumis à un flux thermique radiatif en présence d'une flamme pilote.

Dans le quatrième chapitre, on étend les données précédentes au cas de l'inflammation des solides, qui se trouve précédée d'une étape de pénétration de la chaleur, suivie d'une étape de décomposition thermique avec libération de gaz ou vapeurs (processus de pyrolyse) conduisant à leur inflammation.

L'énergie calorifique générée par l'inflammation des gaz peut entretenir le processus de pyrolyse conduisant à une combustion auto-entretenu du solide. Simultanément un front de pyrolyse se propage à l'intérieur du matériau définissant ainsi, pour un matériau de dimension finie, un temps caractéristique de pyrolyse. Le résidu carboné (coke) ainsi formé peut brûler par oxydation de surface, définissant un temps de combustion du solide carboné ainsi formé.

Des méthodes de caractérisation de l'inflammabilité de composés solides sont données. Leur point commun est de soumettre un échantillon test à un flux de chaleur externe imposé (rayonnement externe, convection externe, chauffage par une flamme impactant sur l'échantillon) et de détecter le temps nécessaire à l'inflammation de l'échantillon.

On précise les limitations diffusionnelles d'un tel processus et on introduit les critères couplés de TRP (Thermal Response Parameter) prenant en compte l'inertie thermique du matériau et celui de délai d'inflammation, ce qui permet, indépendamment du pouvoir calorifique du solide, de préciser sa combustibilité sous l'effet d'un apport externe d'énergie. Cette analyse du délai d'inflammation en fonction du flux imposé pour différentes valeurs de TRP montre l'existence d'un flux critique (CHF) en deçà duquel l'inflammation du solide n'est plus possible. Par ailleurs, de grandes valeurs du paramètre TRP indiquent des matériaux peu inflammables. Par exemple, des résines thermodurcissables ont des TRP plus élevés que des plastiques thermoformables. De même, la présence de composés halogénés augmentent le TRP.

La combustion du solide carboné résultant du processus de pyrolyse est décrite ainsi que sont précisés les temps caractéristiques de combustion complète dans les cas où les processus de diffusion externe sont dominants ou dans ceux où l'on observe une limitation réactionnelle.

Le chapitre cinq est consacré à la classification des conditions réactionnelles des processus de destruction thermique, l'ensemble des données physico-chimiques et cinétiques ayant été précisées précédemment pour les composés indésirables sous forme aussi bien gazeuse que liquide ou solide.

Cette analyse vise à montrer le rôle crucial joué par la distribution des temps de séjour (DTS) des espèces dans l'enceinte de destruction thermique. Ceci permet d'envisager, par mesure de la DTS d'une enceinte, c'est-à-dire par une caractérisation de l'hydrodynamique interne globale d'un incinérateur, de prévoir les taux de conversion des espèces à cinétiques de destruction chimique connues par ailleurs.

La détermination pratique de la DTS représentée par la fonction $E(t)$ est réalisée par technique de traçage (injection impulsionnelle ou échelon). Cette fonction apparaît comme une densité de probabilité pour les éléments fluides qui séjournent dans l'enceinte.

Dans un réacteur réel, l'hydrodynamique interne impose une distribution des temps de séjour spécifique, intermédiaire entre deux cas idéaux : un écoulement purement piston (RP) et un réacteur parfaitement agité (RPA). Les fonctions $E(t)$ déterminées expérimentalement peuvent être modélisées par des associations adaptées de réacteurs RPA ou RP, en parallèle et/ou en série. Ces fonctions peuvent être utilisées pour la prévision des taux de destruction des espèces à coefficients cinétiques connus.

Cette analyse doit permettre de rendre plus réaliste les conditions fixées actuellement par une règle dite des 3 T (température, turbulence, temps de séjour).

On a reporté en chapitre six une discussion sur l'ensemble des paramètres d'un déchet permettant de définir son incinérabilité en relation avec les paramètres extrinsèques (paramètres opératoires) liés au conditionnement préalable des déchets et au contrôle des conditions réactionnelles adaptées. L'ensemble de ces paramètres définit l'incinérabilité intrinsèque des composés. Ils permettent un classement des produits vis-à-vis de leurs aptitudes intrinsèques à la destruction thermique.

Il faut remarquer que, malgré de nombreuses préconisations, nous excluons le critère basé sur le pouvoir calorifique PCI du composé (ou sur la chaleur de formation ΔH), en tant que critère intrinsèque.

Le point flash donne plutôt une indication sur le délai d'ignition qui dépend de critères extrinsèques, mais n'est pas directement lié à la capacité de maintenir une flamme auto-entretenu.

Le meilleur critère intrinsèque semble être la température d'auto-inflammation (T_{ai}), très bien corrélée à la destructibilité du produit par voie thermique (critère temps/température). Ce critère présente l'avantage d'être une donnée largement disponible dans la littérature, contrairement aux $T_{99,99}$ (2). Il permet le classement des composés dangereux. On présente dans l'étude un tel classement basé sur la liste des principaux constituants dangereux.

On fait ensuite une description détaillée des principales pathologies rencontrées dans les processus de destruction thermique allant des défauts d'identification des espèces à détruire, aux manques d'homogénéisation/préparation du déchet en passant par les défauts de fragmentation/pulvérisation ainsi que par les pathologies des distributions des temps de séjour des différentes zones de destruction réactionnelle (zones mortes, poches pyrolytiques, court-circuit...).

A l'aide d'exemples, on illustre les fonctionnements dégradés ou pathologiques évoqués précédemment.

Ainsi, il apparaît que la simple prise en compte du composant majoritaire ne suffit pas à fixer les constantes de temps et température nécessaires à une destruction du déchet. C'est sur le composé le plus récalcitrant que doit être bâtie la stratégie d'incinération ; d'où l'intérêt des tentatives de hiérarchisation des composés évoqués précédemment. On voit également que la classification en taille et de pseudo-homogénéisation est susceptible d'uniformiser les conditions de combustion, minimisant ainsi la formation de composés intempestifs par "bouffées". De même, on voit que des conditions dégradées peuvent résulter d'effets souvent jugés du second ordre (quelques grosses gouttes dans le spray). On peut en voir directement, la conséquence sur l'efficacité globale de destruction, par calcul des DRE de chaque zone de l'enceinte réactionnelle, et ce pour différents composés jugés dangereux.

Enfin, on a reporté en annexe un, différentes classifications disponibles pour les déchets. On aborde en annexe deux, les questions liées au stockage des déchets avant incinération ainsi que les problèmes posés par leur instabilité (explosivité) et par leur compatibilité en mélange (combinaison entre groupes de réactivité).

L'ensemble de l'ouvrage vise à démontrer qu'une bonne maîtrise des processus de destruction thermique est liée à la connaissance d'un certain nombre de paramètres intrinsèques autres que le seul pouvoir calorifique du déchet (température d'auto-inflammation, T_{99,99} (2) ...) représentatifs des composés à détruire en relation avec un certain nombre de critères concernant aussi bien les conditions réactionnelles, que leur mise en contact ou leur temps de séjour effectif dans le champ des températures des enceintes réactionnelles.

L'ensemble des paramètres mis en évidence dépend peu des technologies spécifiques ou de la nature des fours utilisés pour le processus de destruction thermique. C'est pourquoi nous nous sommes contentés de réunir, dans un ensemble de fiches déchet les critères intrinsèques à appliquer au cas par cas selon chaque technologie utilisée. Bien sûr, la réalité de la maîtrise des conditions réactionnelles devrait pouvoir être évaluée par mesure directe des distribution des temps de séjour dans les enceintes réactionnelles. Ces techniques, en cours de développement, ne sont malheureusement pas disponibles actuellement sur le marché et doivent faire l'objet de travaux spécifiques.