

Les procédés de capture du CO₂

Cas des unités de traitement et de valorisation thermique des déchets



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000/1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**LES PROCEDES DE CAPTURE DU CO₂
CAS DES UNITES DE TRAITEMENT ET DE VALORISATION
THERMIQUE DES DECHETS**

ÉTAT DE L'ART

RAPPORT FINAL

janvier 2013

A. LOPEZ - PROGEPI - Nancy
D. ROIZARD, E. FAVRE, A. DUFOUR - Laboratoire Réactions et Génie des
Procédés (LRGP) – Nancy

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Les procédés de capture du CO₂. Cas des unités de traitement et de valorisation thermique des déchets. Etat de l'art, 2013, 118 p, n°11-0236/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2013

RESUME

Pour l'ensemble des filières industrielles, les Gaz à Effet de Serre (GES) et notamment le CO₂ sont considérés comme des polluants à part entière dont il est nécessaire de contrôler et réduire les émissions. Les filières de traitement thermique des déchets font partie des émetteurs de CO₂, bien que modestes (2,5 % des émissions de GES en France) comparées aux centrales thermiques de production d'électricité (environ 13 % des émissions de GES en France, un tiers des émissions mondiales) ou l'industrie manufacturière (20 % des émissions en France).

Le captage puis le stockage de CO₂ (filière CCS « Carbon Capture and Storage ») est une solution envisagée pour la réduction des émissions de GES de l'industrie (production d'électricité, sidérurgies, cimenteries...). Les problématiques de captage et de stockage du CO₂ pour des unités de traitement thermique des déchets se rapprochent du cas des centrales thermiques de production d'électricité (notamment débits et conditions des fumées). La question qui se pose est de savoir si les émissions de CO₂ des unités d'incinération de déchets pourraient être captées en utilisant les méthodes de captage déjà disponibles ou censées l'être à l'horizon 2020. L'adaptation des avancées techniques CCS, notamment celles correspondant aux conditions de postcombustion, semble effectivement possible à celui du secteur du traitement des déchets. Mais globalement, l'installation d'un procédé de captage de CO₂ se révèle complexe et coûteuse pour une unité de traitement de déchets offrant peu d'économie d'échelle. Toutefois les normes concernant les impuretés admissibles dans le flux de CO₂ concentré en vue de son transport et stockage ne sont pas encore définies. Par conséquent il n'est pas possible de statuer définitivement et des projets spécifiques au traitement des déchets seront nécessaires à la fois pour vérifier la faisabilité technique et évaluer le surcoût éventuel par rapport aux autres filières de captage.

MOTS CLES

Dioxyde de Carbone (CO₂), Captage et Stockage de (CCS), Captage de CO₂ (CC), Déchets solides, Unité d'Incinération d'Ordures Ménagères (UIOM), Combustion, Gazéification, Pyrolyse, Postcombustion, Oxycombustion, Précombustion, Production d'hydrogène, Absorption, Adsorption, Cryogénie, Membranes

SUMMARY

For most of industrial sectors, Greenhouse Gases (GHG) such as carbon dioxide (CO₂) are considered as serious pollutants and have to be controlled and treated. The thermal waste treatment units are part of industrial CO₂ emitters, even if they represent a small part of emissions (2,5 % of GHG emissions in France) compared to power plants (13 % of GHG emissions in France, one third of worldwide GHG emissions) or shaper industries (20 % of GHG emissions in France).

Carbon Capture and Storage (CCS) can be a solution to reduce CO₂ emissions from industries (power plants, steel and cement industries...). The issues of CCS applied to thermal waste treatment units are quite similar to those related to power plants (CO₂ flow, flue gas temperature and pressure conditions). The problem is to know if the CO₂ produced by waste treatment plants can be captured thanks to the processes already available on the market or that should be available by 2020. It seems technically possible to adapt CCS postcombustion methods to the waste treatment sector. But on the whole, CCS is complex and costly for a waste treatment unit offering small economies of scale. However, regulations concerning impurities for CO₂ transport and storage are not clearly defined at the moment.

Consequently, specific studies must be achieved in order to check the technical feasibility of CCS in waste treatment context and clearly define its cost.

KEY WORDS

Carbon dioxide (CO₂), Greenhouse Gases (GHG), Carbon Capture and Storage (CCS), Carbon Capture (CC), Solid waste, Municipal waste incineration unit, Combustion, Gasification, Pyrolysis, Postcombustion, Oxycombustion, Precombustion, Hydrogen production, Absorption, Adsorption, Cryogenic plant, Membranes

SOMMAIRE

INTRODUCTION	10
A. TYPOLOGIE DES DECHETS, PROCEDES DE TRAITEMENT THERMIQUE ET EMISSIONS DE GES ASSOCIEES	11
1. TYPOLOGIE ET COMPOSITION DES DECHETS.....	11
1.1. <i>Typologie des déchets</i>	11
1.2. <i>Gisements</i>	12
1.3. <i>Composition des déchets</i>	12
2. TRAITEMENT THERMIQUE DES DECHETS SOLIDES ET EMISSIONS ASSOCIEES	18
2.1. <i>Pyrolyse</i>	18
2.2. <i>Gazéification des déchets et perspectives associées</i>	20
2.3. <i>Incinération classique des déchets</i>	28
2.4. <i>Oxycombustion (12; 23; 25)</i>	29
2.5. <i>Emissions atmosphériques associées au traitement thermique des déchets</i>	30
3. VALORISATION DU BIOGAZ ET EMISSIONS ASSOCIEES.....	41
3.1. <i>Composition du biogaz</i>	41
3.2. <i>Procédés de valorisation du biogaz</i>	41
3.3. <i>Emissions atmosphériques associées à la valorisation du biogaz</i>	42
B. ETAT DE L'ART DES TECHNIQUES ENVISAGEABLES POUR LE CAPTAGE DU DIOXYDE DE CARBONE ISSU DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES DECHETS	46
1. INTRODUCTION	46
2. CAPTAGE DU CO ₂ EN POSTCOMBUSTION.....	48
2.1. <i>Absorption</i>	50
2.2. <i>Séparations membranaires</i>	69
2.3. <i>Adsorption</i>	75
2.4. <i>Cryogénie</i>	78
2.5. <i>Bilan de la postcombustion</i>	80
3. CAPTAGE DU CO ₂ PAR PRECOMBUSTION.....	82
3.1. <i>Absorption</i>	83
3.2. <i>Adsorption</i>	88
3.3. <i>Séparations membranaires</i>	88
3.4. <i>Projets de captage de CO₂ en précombustion</i>	90
3.5. <i>Bilan de la précombustion</i>	90
4. CAPTAGE DU CO ₂ PAR OXYCOMBUSTION	92
4.1. <i>Procédés d'enrichissement en O₂ de l'air</i>	92
4.2. <i>Purification et conditionnement du CO₂</i>	94
4.3. <i>Coûts</i>	94
4.4. <i>Principaux pilotes et travaux de recherche en cours</i>	94
4.5. <i>Bilan de l'oxycombustion</i>	95
5. BILAN SUR LES VOIES DE CAPTAGE DU CO ₂ DANS LE CONTEXTE DU TRAITEMENT DES DECHETS	97
C. TRANSPORT ET STOCKAGE DU CO₂	102
1. TRANSPORT DU CO ₂	102
1.1. <i>Types de transports (25; 46; 135; 136)</i>	102
1.2. <i>Risques et réglementation (100; 136; 137)</i>	103
1.3. <i>Coûts</i>	104
2. STOCKAGE DU CO ₂	105
2.1. <i>Solutions de stockage du CO₂</i>	105

2.2. Risques et réglementation.....	107
2.3. Coûts du stockage et coût global de la filière CCS.....	107
2.4. Projets de stockage géologique.....	109
CONCLUSION.....	110
BIBLIOGRAPHIE.....	112

TABLE DES FIGURES

FIGURE 1 : CENTRE DE VALORISATION DES DECHETS DE LUDRES (SOURCE : NANCY ENERGIE)	15
FIGURE 2 : LES SECTEURS D'ACTIVITES PRODUCTEURS DE DECHETS DANGEREUX EN 2007 (9)	16
FIGURE 3 : ETAPES DE LA GAZEIFICATION (14)	20
FIGURE 4: COMBUSTION DIRECTE DU GAZ DE GAZEIFICATION ET VALORISATION DE LA CHALEUR CONTENUE DANS LES FUMEEES (20)...	22
FIGURE 5: PURIFICATION PREALABLE DU GAZ PUIS COMBUSTION DANS UNE TURBINE OU UN MOTEUR A GAZ (20).....	23
FIGURE 6 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA COMBUSTION EN BOUCLE CHIMIQUE DANS DES LITS FLUIDISES EN PARALLELE (22)	25
FIGURE 7 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA PRODUCTION DE H ₂ A PARTIR DES DECHETS AVEC CAPTAGE DU CO ₂	26
FIGURE 8 : EPURATION BASSE ET HAUTE TEMPERATURE DES GAZ DE SYNTHESE EN VUE DE LA PRODUCTION D'HYDROGENE, DE METHANOL, DE LIQUIDE FISCHER-TROPSCH OU DE METHANE (28)	27
FIGURE 9 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN PROCEDE D'OXYCOMBUSTION AVEC RECYCLAGE DES FUMEEES DANS LE CADRE D'UNE CENTRALE THERMIQUE AU CHARBON (23)	30
FIGURE 10 : DIAGRAMME D'OSTWALD DE DECHETS MUNICIPAUX	36
FIGURE 11 : FRACTIONS VOLUMIQUES DE CO ₂ DANS LES FUMEEES DE COMBUSTION DE DECHETS MUNICIPAUX EN FONCTION DE L'EXCES DE COMBURANT ET DE L'ENRICHISSEMENT EN O ₂ DU COMBURANT	37
FIGURE 12 : DIAGRAMME D'OSTWALD D'UN BIOGAZ COMPOSE DE 65 % DE CH ₄ ET 35 % DE CO ₂	42
FIGURE 13 : FRACTIONS VOLUMIQUES DE CO ₂ DANS LES FUMEEES DE COMBUSTION D'UN BIOGAZ (65 % CH ₄ ET 35 % CO ₂) EN FONCTION DE L'EXCES DE COMBURANT ET DE L'ENRICHISSEMENT EN O ₂ DU COMBURANT.....	43
FIGURE 14 : CAPTAGE DU CO ₂ EN POSTCOMBUSTION	46
FIGURE 15 : CAPTAGE DU CO ₂ EN PRECOMBUSTION	47
FIGURE 16 : CAPTAGE DU CO ₂ PAR OXYCOMBUSTION DES DECHETS	47
FIGURE 17 : CAPTAGE DU CO ₂ PAR GAZEIFICATION DES DECHETS PUIS COMBUSTION EN BOUCLE CHIMIQUE DU GAZ DE GAZEIFICATION (CLC)	47
FIGURE 18 : ABSORPTION DU CO ₂ PAR ABSORBANTS SOLIDES	51
FIGURE 19 : SCHEMA DE PRINCIPE DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO ₂ PAR LA MEA DANS DES CONTACTEURS CLASSIQUES	53
FIGURE 20 : EFFET DES CONCENTRATIONS EN MEA ET O ₂ SUR LA PRODUCTION DE NH ₃ (TAUX DE CHARGE EN CO ₂ DE 0,15 MOL/MOL MEA, 55°C, REACTEUR AGITE A 1400 RPM) (56)	54
FIGURE 21 : DIFFERENCE ENTRE CO ₂ EVITE ET CO ₂ CAPTE	56
FIGURE 22 : PROCEDE DE CAPTAGE DU CO ₂ PAR LA CHAUX VIVE	65
FIGURE 23 : CONTACTEUR MEMBRANAIRE – ABSORPTION CHIMIQUE (64).....	68
FIGURE 24 : PERMEATION DE GAZ (64)	69
FIGURE 25 : EXEMPLE DE GRAPHIQUE DE CONCEPTION D'UN MODULE MEMBRANAIRE (100)	70
FIGURE 26 : CARACTERISTIQUES DE LA MEMBRANE POLARIS (101)	72
FIGURE 27 : DIAGRAMME DE PHASE DU DIOXYDE DE CARBONE	78
FIGURE 28 : SCHEMA SIMPLIFIE DU PROCEDE RECTISOL (73).....	84
FIGURE 29 : CAPTAGE DE CO ₂ ET H ₂ S DANS UN GAZ DE SYNTHESE PAR LA MDEA (73).....	87
FIGURE 30 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN REACTEUR MEMBRANAIRE POUR LA SEPARATION EN CONTINU DE L'HYDROGENE (53).....	88
FIGURE 31 : PERFORMANCES DE LA MEMBRANE PBI DEVELOPPEE PAR LANL (74).....	90
FIGURE 32 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE INSTALLATION DE DISTILLATION CRYOGENIQUE DE L'OXYGENE DE L'AIR (25).....	93
FIGURE 33 : UNITE D'OXYCOMBUSTION EN FONCTIONNEMENT A LACQ (FRANCE) (128)	95
FIGURE 34 : COUT DU TRANSPORT DE CO ₂ PAR GAZODUC SUR TERRE ET EN MER EN FONCTION DE LA MASSE TRANSPORTEE (135) .	105
FIGURE 35 : COUT DU TRANSPORT DE CO ₂ PAR GAZODUC ET PAR BATEAU EN FONCTION DE LA DISTANCE (135)	105
FIGURE 36 : REPRESENTATION DES SOLUTIONS DE STOCKAGE DU CO ₂ (135).....	106
FIGURE 37 : COUT GLOBAL DE LA PRODUCTION D'1 KWH AVEC DIFFERENTS SYSTEME DE CAPTAGE DU CO ₂ (137)	108

TABLES DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : COMPOSITION MOYENNE DES DECHETS MENAGERS ET ASSIMILES (5; 6).....	13
TABLEAU 2 : COMPOSITION ELEMENTAIRE DES DMA (CONTEXTES FRANÇAIS, SUISSE ET ALLEMAND) (5; 6; 7)	14
TABLEAU 3 : COMPARAISON DES COMPOSITIONS DE DECHETS MOYENNES EN FRANCE AVEC LES COMPOSITIONS PARTICULIERES DE L'UIOM DE LUDRES EN MEURTHE-ET-MOSELLE (5; 8)	15
TABLEAU 4 : COMPOSITION ELEMENTAIRE DES DECHETS DANGEREUX	17
TABLEAU 5: EXEMPLES DE SOCIETES OFFRANT DES SOLUTIONS COMMERCIALES POUR LA GAZEIFICATION DES DECHETS (20)	22
TABLEAU 6 : COMPOSITIONS MOYENNES DES GAZ DE GAZEIFICATION ISSUS DE LA GAZEIFICATION DES DECHETS (21).....	23
TABLEAU 7 : INFORMATIONS FOURNIES PAR LA LITTERATURE SUR LES EMISSIONS DE CO ₂ TOTAL ISSUES DES USINES D'INCINERATION DE DECHETS MENAGERS ET ASSIMILES	31
TABLEAU 8 : ESTIMATION DES EMISSIONS DE CO ₂ FOSSILE ISSUES DE L'INCINERATION DE DECHETS	34
TABLEAU 9 : COMPOSITION DE DECHETS PRISE EN COMPTE POUR LES CALCULS DE CONCENTRATIONS DE CO ₂ DANS LES FUMÉES ET POUVOIRS COMBURIVORE/FUMIGENE CORRESPONDANTS.....	35
TABLEAU 10 : FRACTIONS VOLUMIQUES DE CO ₂ DANS LES FUMÉES DE COMBUSTION DE DECHETS MUNICIPAUX EN FONCTION DE L'EXCES DE COMBURANT ET DE L'ENRICHISSEMENT EN O ₂ DU COMBURANT	37
TABLEAU 11 : CORRESPONDANCE ENTRE LA FRACTION VOLUMIQUE D'OXYGENE DANS LES FUMÉES ET L'EXCES DE COMBURANT	37
TABLEAU 12 : QUANTITES MOYENNES DE POLLUANTS PRODUITS LORS DE LA COMBUSTION ET SEUILS LIMITES D'EMISSION (7; 40)....	39
TABLEAU 13 : QUANTITES MOYENNES DE POLLUANTS EMIS PAR QUATRE USINES D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES EN 2011 (8; 41)	40
TABLEAU 14 : COMPOSITION MOYENNE D'UN BIOGAZ "GENERIQUE" (42)	41
TABLEAU 15 : FRACTIONS VOLUMIQUES DE CO ₂ DANS LES FUMÉES DE COMBUSTION D'UN BIOGAZ EN FONCTION DE L'EXCES DE COMBURANT ET DE L'ENRICHISSEMENT EN O ₂ DU COMBURANT	43
TABLEAU 16 : CORRESPONDANCE ENTRE LA FRACTION VOLUMIQUE D'OXYGENE ET L'EXCES DE COMBURANT.....	43
TABLEAU 17 : VALEURS LIMITES D'EMISSIONS EN MG/NM ³ POUR DIFFERENTS APPAREILS DE COMBUSTION A PARTIR DE BIOGAZ EN FRANCE (43).....	44
TABLEAU 18 : CARACTERISTIQUES TYPQUES DES FUMÉES PRODUITES PAR LES CENTRALES THERMIQUES.....	49
TABLEAU 19 : EVALUATION DES COUTS DU CAPTAGE D'UNE TONNE DE CO ₂ (SEPRE/EVITE).....	56
TABLEAU 20 : AVANTAGES DU SOLVANT KS-1 PAR RAPPORT A UN SOLVANT MEA (25)	58
TABLEAU 21 : UNITES DE CAPTAGE DU CO ₂ PAR LE SOLVANT KS-1 EN OPERATION/CONSTRUCTION (25; 69)	58
TABLEAU 22 : COUTS ESTIMES POUR LE CAPTAGE D'UNE TONNE DE CO ₂ (79)	60
TABLEAU 23 : MATURITE TECHNOLOGIQUE DES PROCEDES D'ABSORPTION AUX AMINES	61
TABLEAU 24 : COUTS DE CAPTAGE DU CO ₂ PAR LE PROCEDE CAP A L'AMMONIAC (82)	63
TABLEAU 25 : PILOTES DE CAPTAGE DE CO ₂ PAR L'AMMONIAC EN FONCTIONNEMENT EN 2012 (25; 86; 87; 85).....	64
TABLEAU 26 : MATURITE TECHNOLOGIQUE DES PROCEDES D'ABSORPTION A L'AMMONIAC	64
TABLEAU 27 : MATURITE TECHNOLOGIQUE DES PROCEDES D'ABSORPTION PAR SOLVANTS SOLIDES	66
TABLEAU 28 : MATURITE TECHNOLOGIQUE DES PROCEDES D'ABSORPTION PAR LIQUIDES IONIQUES	67
TABLEAU 29 : PERFORMANCES DE QUELQUES MEMBRANES POLYMERES POUR LE CAPTAGE DE CO ₂	71
TABLEAU 30 : MATURITE TECHNOLOGIQUE DES PROCEDES MEMBRANAIRES PAR DES MEMBRANES CLASSIQUES.....	73
TABLEAU 31 : MATURITE TECHNOLOGIQUE DES PROCEDES DE SEPARATION PAR DES MEMBRANES LIQUIDES	74
TABLEAU 32 : EXEMPLE D'ADSORBANTS PRECONISES POUR LE CAPTAGE DE CO ₂ (109)	75
TABLEAU 33 : MATURITE TECHNOLOGIQUE DE L'ADSORPTION SUR SUPPORTS « CLASSIQUES »	76
TABLEAU 34 : MATURITE TECHNOLOGIQUE DE L'ADSORPTION PAR LES MOF	77
TABLEAU 35 : MATURITE TECHNOLOGIQUE DE LA CONDENSATION CRYOGENIQUE	78
TABLEAU 36 : TEMPERATURE DE GIVRAGE DU CO ₂ EN FONCTION DE SA TENEUR DANS LES FUMÉES (25; 115).....	79
TABLEAU 37 : MATURITE TECHNOLOGIQUE DE L'ANTISUBLIMATION	79
TABLEAU 38 : MATURITE TECHNOLOGIQUE DU PROCEDE DE FORMATION D'HYDRATES	80
TABLEAU 39 : COMPOSITIONS MOYENNES DES GAZ DE GAZEIFICATION DES DECHETS (21).....	82
TABLEAU 40 : PRINCIPAUX SOLVANTS PHYSIQUES PRECONISES POUR L'ADSORPTION DU CO ₂	83

TABLEAU 41 : PERFORMANCES ESTIMEES PAR SIMULATION NUMERIQUE (ASPEN PLUS) DE TROIS PROCEDES DE CAPTAGE DE CO ₂ -H ₂ S EN PRECOMBUSTION (73).....	85
TABLEAU 42 : PRINCIPAUX SOLVANTS CHIMIQUES UTILISES POUR LE CAPTAGE DE CO ₂ EN PRECOMBUSTION (53)	86
TABLEAU 43 : QUELQUES CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES CANDIDATES A LA SEPARATION H ₂ /CO ₂ DANS LE REACTEUR DE VAPOREFORMAGE/« WATER GAS SHIFT » (53)	89
TABLEAU 44 : MATURETE TECHNOLOGIQUE DE LA FILIERE DE PRECOMBUSTION	91
TABLEAU 45 : UNITES D'OXYCOMBUSTION EN FONCTIONNEMENT EN 2012 (23; 125; 127)	95
TABLEAU 46 : MATURETE TECHNOLOGIQUE DE L'OXYCOMBUSTION.....	96
TABLEAU 47 : MATURETE TECHNOLOGIQUE DES OPTIONS DE CAPTAGE DU CO ₂	98
TABLEAU 48 : PROJETS A GRANDE ECHELLE DE CAPTAGE ET STOCKAGE SUR DES USINES DE PRODUCTION D'ELECTRICITE (125)	99
TABLEAU 49 : PROJETS A L'ECHELLE PILOTE DE CAPTAGE ET STOCKAGE SUR DES USINES DE PRODUCTION D'ELECTRICITE (125)	101
TABLEAU 50 : COMPOSITION TYPIQUE DES FUMEEES PRODUITES PAR DES UIOM ET PURETE EN CO ₂ A ATTEINDRE EN SORTIE DE TRAITEMENT (138)	104
TABLEAU 51 : NIVEAU DE MATURETE DES OPTIONS DE STOCKAGE DU CO ₂ (135).....	106
TABLEAU 52 : PROJETS DE STOCKAGE DU CO ₂ EN OPERATION (46)	109

Introduction

Pour l'ensemble des filières industrielles, les Gaz à Effet de Serre (GES) et notamment le CO₂ sont considérés comme des polluants à part entière qu'il est nécessaire de contrôler et de réduire.

Les filières de traitement thermique des déchets font partie des émetteurs de CO₂, bien que modestes (2,5 % des émissions de GES en France) comparées aux centrales thermiques de production d'électricité (environ 13 % des émissions de GES en France, un tiers des émissions mondiales) ou l'industrie manufacturière (20 % des émissions en France).

Dans le contexte spécifique des filières de traitement et valorisation des déchets, du fait de la faible acceptation sociétale de ces installations, la « durabilité » de ces filières peut être remise en cause à terme, si des efforts concernant la capture et la valorisation du CO₂ produit par ce type de procédés thermiques ne sont pas réalisés.

L'objectif de ce mémoire est de dresser un état des lieux concernant le développement des procédés et techniques visant au captage de CO₂ et d'évaluer leur potentiel d'adaptation au contexte du traitement thermique des déchets.

Dans une première partie du rapport, les différentes technologies envisageables pour le traitement thermique des déchets sont rappelées avec une mise en relief des éléments clés en vue du captage du CO₂. Les quantités de CO₂ produites par les différents procédés de traitement des déchets sont estimées en fonction de la composition élémentaire moyenne des déchets entrants et des caractéristiques du comburant (excès, enrichissement de l'air en oxygène).

La deuxième partie du rapport traite des procédés existants ou en développement pour le captage du CO₂. Des informations générales sont fournies, en lien le plus souvent avec les centrales thermiques de production d'énergie. Ces généralités sont accompagnées autant que faire se peut de compléments d'informations sur la spécificité des unités de traitement thermique des déchets.

Enfin, la troisième partie décrit brièvement les solutions envisagées pour le transport et le stockage du CO₂ ainsi que les spécifications liées aux contraintes environnementales et aux questions de sécurité.

A. Typologie des déchets, procédés de traitement thermique et émissions de GES associées

1. Typologie et composition des déchets

1.1. Typologie des déchets

1.1.1. Classification des déchets (1; 2; 3)

Il existe différents types de déchets qui peuvent être classés selon leur nature (dangereux, non dangereux), leur provenance (déchets ménagers, industriels ou agricoles), la façon dont ils sont collectés (collecte par la commune, apport dans les déchèteries ou centres de tri, etc.) ou encore leur devenir (installation de stockage de déchets non dangereux, incinération, recyclage, compostage etc.).

Classification selon la nature des déchets

Les **déchets dangereux** désignent l'ensemble des déchets contenant, « en quantité variable, des éléments toxiques ou dangereux qui présentent des risques pour la santé humaine et l'environnement » (1). Les propriétés de danger d'un déchet sont définies dans le code de l'environnement (annexe I de l'article R.541-8).

Les **déchets non dangereux** sont définis par défaut et correspondent à tous les déchets qui ne sont pas considérés comme dangereux (1).

Classification selon la provenance des déchets

L'appellation **déchets ménagers et assimilés (DMA)** concerne :

- les déchets des ménages comprenant les ordures ménagères collectées en mélange par la commune (poubelle ordinaire) ou sélectivement (emballages, déchets biodégradables, apports en déchèteries) et les déchets occasionnels types encombrants, déchets verts et déchets dangereux¹,
- les déchets dits assimilés regroupant les déchets des activités économiques qui peuvent être collectés avec ceux des ménages. Il s'agit des déchets des entreprises et du secteur tertiaire collectés de la même façon que les ordures ménagères.

Les **déchets municipaux** sont gérés par les communes et regroupent :

- les DMA,
- les **déchets des collectivités locales** : déchets de nettoyage (balayage des rues et espaces publics), déchets issus de l'entretien des espaces verts, déchets de voirie etc.

Les **déchets des activités économiques (DAE)** concernent « tout déchet, dangereux ou non dangereux, dont le producteur initial n'est pas un ménage » (Code de l'environnement, article R.514-8).

¹ Les **déchets dangereux en quantités dispersées (DDQD)** produits par les ménages (huiles usagées, détergents etc.) sont regroupés en déchèterie puis suivent le même parcours que ceux issus des industries.

1.2. Gisements

Un certain nombre de sources informent sur les gisements de déchets en France pour les différentes classes de déchets : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), Ministère de l'Environnement, du Développement Durable, du Transport et du Logement (MEDDTL), Eurostat, etc.

D'après l'ADEME (2), 770 millions de tonnes (Mt) de déchets ont été produites en 2009 en France répartis ainsi :

- 49 % de déchets de l'agriculture et de la sylviculture,
- 33 % de déchets du BTP,
- 14 % de déchets d'activités,
- 4 % de déchets des ménages,
- 1 % de déchets des collectivités,

Sur les 37,9 Mt de déchets collectés par le service public en France en 2009, 11,6 Mt environ ont été incinérés (2). L'ADEME recense 129 unités d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) en France en 2008 (2). Les capacités de traitement de ces unités sont comprises entre 70 000 et 700 000 tonnes de déchets par an (2). La France compte 112 UIOM avec valorisation énergétique qui traitent au total 12999 kt de déchets ménagers et assimilés. La capacité moyenne d'une UIOM française est donc de 116 000 tonnes par an (3).

En ce qui concerne les déchets dangereux, 2,2 Mt de déchets ont été incinérés (dont 0,9 millions de tonnes avec récupération d'énergie) sur les 10 Mt produites en 2010 en France (4).

1.3. Composition des déchets

En vue de l'estimation des émissions de dioxyde de carbone issues des unités de traitement thermique des déchets, il est intéressant d'étudier les compositions des catégories de déchets suivantes (bien que n'étant pas définies selon les mêmes critères, soit respectivement selon leur provenance et leur nature):

- Les déchets ménagers et assimilés (et plus largement les déchets municipaux),
- Les déchets dangereux.

1.3.1. Les déchets ménagers et assimilés

Données moyennes

D'après la seconde campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères² réalisée par l'ADEME et parue en 2009 (MODECOM) (5), sur les 24,84 Mt d'ordures ménagères collectées en 2007 en France, 22 % proviennent des activités économiques, soit 4,4 Mt. De même, 81 % du tonnage global constitue les ordures ménagères résiduelles, soit 316 kg/habitant. Les 19 % restants correspondent au verre et matériaux secs collectés sélectivement.

Les données sur les compositions des déchets ménagers varient d'une référence à l'autre. Les tableaux ci-dessous confrontent les informations obtenues à partir de trois sources différentes :

- Résultats de la campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères réalisée par l'ADEME en 2007 pour les ordures ménagères résiduelles (5),

² Le terme concerne plus exactement des déchets ménagers et assimilés

- Caractérisation des déchets municipaux en entrée d'unité d'incinération dans le contexte suisse réalisée par Ecoinvent en 2003 (6),
- Les Meilleures Techniques Disponibles (MTD) (déchets urbains non prétraités, Allemagne) (7).

Le tableau 1 présente les compositions moyennes des déchets ménagers collectés en France en 2007 (5) et celles des déchets municipaux en entrée d'usine d'incinération dans le contexte suisse en 2003 (6).

Tableau 1 : Composition moyenne des déchets ménagers et assimilés (5; 6)

Composants	Fractions des composants (%)	
	Données ADEME (France) (5)	Base de données Ecoinvent (Suisse) (6)
Déchets putrescibles ³	30,93	22
Papiers/cartons	16,02	29
Textiles sanitaires ⁴	10,50	3
Plastiques	11,43	15
Verre	5,75	3
Métaux	2,87	3,65 ⁵
Incombustibles non classés (inertes)	2,57	8
Déchets dangereux	0,81	0,35 ⁶
Textiles	2,32	2
Combustibles non classés (bois, cuir, caoutchouc, etc.)	2,44	-
Composites	1,69	-
Eléments fins ⁷ < 20 mm	12,67	
Matériaux et emballages laminés ⁸	-	5
Produits naturels	-	9
<i>Total</i>	<i>100</i>	<i>100</i>

Il n'est pas aisé de confronter les sources afin d'établir des moyennes sur les compositions des déchets car celles-ci ne classent pas les déchets selon les mêmes catégories⁹. Les déchets relatifs à la catégorie « produits naturels » d'Ecoinvent peuvent par exemple se retrouver dans les catégories déchets putrescibles, bois/caoutchouc de MODECOM. Par ailleurs, les ordures ménagères résiduelles contiennent plus de 12 % d'éléments fins¹⁰ selon l'ADEME. Ces derniers constituent une catégorie de déchets à part entière, ce qui n'est pas le cas pour Ecoinvent.

Enfin, les données ne font pas référence au même contexte géographique et à la même période. Les ordres de grandeur paraissent malgré tout assez proches en ce qui concerne notamment les métaux, textiles, déchets putrescibles (avec association aux produits naturels), plastiques, ou encore déchets dangereux.

Le tableau 2 regroupe des informations concernant la composition élémentaire des déchets selon les trois sources décrites précédemment.

³ Il s'agit plus exactement de déchets compostables pour la base de données Ecoinvent

⁴ Textiles sanitaires : couche-culotte, serviettes hygiéniques, coton, mouchoirs en papier etc.

⁵ Dont 1 % de métaux volatiles

⁶ Dont 0,0065 % de batteries et 0,34 % de pièces électroniques

⁷ Déchets de granulométrie inférieure à 20 mm. Pour certains flux de collecte, on distingue les éléments fins < 8 mm et les éléments fins compris entre 8 et 20 mm.

⁸ Exemple d'emballage laminé : Tetra Brick

⁹ Les informations fournies par l'ADEME réfèrent aux déchets ménagers et assimilés alors que celles fournies par Ecoinvent réfèrent plus exactement aux déchets solides municipaux.

¹⁰ Déchets de granulométrie inférieure à 20 mm. Pour certains flux de collecte, on distingue les éléments fins < 8 mm et les éléments fins compris entre 8 et 20 mm.

Tableau 2 : Composition élémentaire des DMA (contextes français, suisse et allemand) (5; 6; 7)

Composants	Fractions des composants		
	Données ADEME (France) (5)	Base de données Ecoinvent (Suisse) ¹¹ (6)	Meilleures Techniques Disponibles (Allemagne) (7)
Taux d'humidité (%)	36,7	22,9	15 - 40
Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) humide (MJ/kg)	9,28	11,74	-
PCI sec (MJ/kg)	16,12	-	-
Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) humide (MJ/kg)	-	13,27	-
PCS sec (MJ/kg)	17,16	-	7 - 15
Carbone organique (% MS)	34,9	43,34	18 - 40
Part de Carbone fossile (en % du Carbone total)	34,5 ¹²	39,6	33 - 50 ¹³
Oxygène (% MS)	-	33,3	-
Hydrogène (% MS)	5,2	6,25	-
Azote organique (% MS)	0,7	-	-
Azote total (% MS)	1,1	0,4	0,2 - 1,5
Soufre (% MS)	0,17	0,145	0,1 - 0,5
Chlore (ppm)	2878	8903	1000 - 10000
Fluor (ppm)	100	73	100 - 350
Cuivre (ppm)	56 ¹⁴	1572	200 - 700
Cadmium (ppm)	1,3	15,2	1 - 15
Chrome (ppm)	87	408,7	400 - 200
Nickel (ppm)	20	139	30 - 50
Zinc (ppm)	301	1700	400 - 1400
Mercuré (ppm)	0,1	1,87	1 - 5
Arsenic (ppm)	2,5	0,81	2 - 5
Sélénium (ppm)	0,22	0,41	0,21 - 15

Les données de composition des déchets ménagers et assimilés fournies par l'ADEME (5) et par Ecoinvent sont globalement toujours comprises dans les fourchettes fournies par les Meilleures Techniques Disponibles (MTD) se référant au contexte Allemand (7). Les teneurs en métaux lourds fournies par Ecoinvent sont néanmoins très supérieures (2 à 30 fois) à celles issues de l'étude MODECOM, probablement pour les mêmes raisons que celles citées plus haut : contexte géographique (France vs Suisse), période (2007 vs 2003). D'après Gabor Doka (6), il n'y a pas de donnée précise concernant la part de carbone inorganique dans les déchets. Néanmoins cette teneur est a priori négligeable, ainsi **le carbone organique contenu dans les déchets est assimilable au carbone total**.

Carbone biogénique et carbone fossile

Le **carbone de nature biogénique** correspond au carbone fixé par la photosynthèse à partir du dioxyde de carbone atmosphérique. Le carbone biogénique appartient au cycle court du carbone car il circule relativement rapidement (conversion C <-> CO₂). A l'inverse, le **carbone fossile** est plutôt inerte, il est présent dans les sédiments, roches et combustibles fossiles et situé sous terre ou au fond

¹¹ Les teneurs des différents composants des déchets ont été converties en % de matière sèche.

¹² Ce chiffre est obtenu grâce au chapitre 2 des Lignes directrices 2006 du GIEC pour les inventaires nationaux de gaz à effet de serre (145).

¹³ Selon les MTD, 33 à 50 du carbone consommé lors de l'incinération de déchets est d'origine fossile.

¹⁴ Lors de la campagne de 1993, la teneur retenue était de 1048 ppm.

des océans. Une fois consommé, il faut beaucoup de temps pour reconstituer les stocks (la sédimentation ou l'enfouissement du carbone de surface étant des phénomènes très lents).

Le CO₂ est le gaz à effet de serre présent en plus grande quantité dans l'atmosphère. C'est le CO₂ d'origine fossile qui est le plus souvent comptabilisé comme gaz à effet de serre car les émissions de CO₂ biogénique ne perturbent pas le cycle naturel du carbone en équilibre quasi-stationnaire.

Cas de l'UIOM de Ludres en Lorraine



Figure 1 : centre de valorisation des déchets de Ludres (source : Nancy Energie)

Les ordures ménagères (85 %), les déchets industriels banals (10 %) et les déchets issus d'activités de soin à risques infectieux (DASRI) (5 %) produits sur l'agglomération Nancéenne (Grand Nancy) sont traités par l'unité d'incinération installée sur le centre de traitement des déchets de Ludres en Meurthe-et-Moselle. Cette unité, d'une capacité de traitement de 120 000 tonnes par an d'ordures ménagères a permis d'incinérer près de 107 000 tonnes de déchets en 2010. Une étude MODECOM a été menée en 2010-2011 afin de caractériser la composition des ordures ménagères résiduelles acheminées vers l'UIOM de Ludres (8). Le tableau 3 affiche les résultats de la campagne avec une comparaison à la campagne de caractérisation des ordures ménagères menée par l'ADEME en 2007 (5).

Tableau 3 : comparaison des compositions de déchets moyennes en France avec les compositions particulières de l'UIOM de Ludres en Meurthe-et-Moselle (5; 8)

Composants	Fractions des composants (% mass.)	
	Données ADEME (France) (5)	Données UIOM Ludres (8)
Déchets putrescibles	30,93	31,4 ¹⁵
Papiers/cartons	16,02	21,8
Plastiques	11,43	11,8
Verre	5,75	6,2
Métaux	2,87	2,7
Incombustibles non classés (inertes)	2,57	5,8
Combustibles non classés (bois, cuir, caoutchouc, etc.)	2,44	6,3
Composites	1,69	0,9
Textiles	2,32	3,7
Textiles sanitaires	10,50	6,4
Déchets dangereux	0,81	< 3
Eléments fins < 20 mm	12,67	2,2

La composition des déchets à l'entrée de l'UIOM de Ludres est proche de celle fournie par l'ADEME en 2007. La particularité majeure de ces déchets est l'intégration des déchets issus des activités de soin qui tend à faire augmenter légèrement la part des déchets dangereux traités (0,3 % environ de DASRI).

¹⁵ Dont 25% de déchets verts.

1.3.2. Déchets dangereux

D'après le service de l'observation et des statistiques du MEDDTL (9), 33 % des déchets dangereux produits en 2010 proviennent des industries dont plus des deux tiers correspondent aux secteurs de la chimie et de la métallurgie. Les secteurs du BTP et du tertiaire génèrent également des proportions importantes de déchets dangereux (respectivement 2,9 et 2,1 Mt).

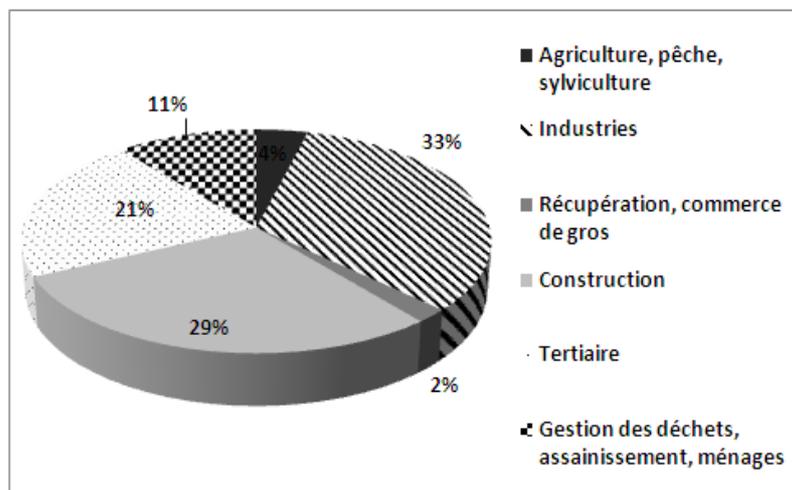


Figure 2 : Les secteurs d'activités producteurs de déchets dangereux en 2007 (9)

De même que pour les DMA, les données sur les compositions des déchets dangereux varient d'une référence à l'autre et également d'une région géographique à une autre d'autant plus qu'elles sont intimement liées aux activités de cette région.

Le tableau 4 confronte les informations obtenues à partir de deux sources différentes :

- Caractérisation des déchets dangereux en entrée d'unité d'incinération dans le contexte suisse réalisée par Ecoinvent en 2003 (10),
- Les Meilleures Techniques Disponibles (MTD) dans le contexte allemand (déchets dangereux selon la définition donnée par la directive 91/689/EC) (7).

Tableau 4 : Composition élémentaire des déchets dangereux

	Fraction des composants	
	Base de données Ecoinvent (Suisse) (10)	Meilleures Techniques Disponibles (Allemagne) (7)
Taux d'humidité (%)	25	0 - 100
PCI humide (MJ/kg)	17	-
PCS sec (MJ/kg)	-	1 - 42
Carbone (% MS)	55,46	5-99 (charbon)
Part de Carbone biogénique (en % du Carbone total)	0	-
Oxygène (% MS)	5,33	-
Hydrogène (% MS)	6,25	-
Azote total (% MS)	0,98	0 - 15
Soufre (% MS)	4,26	-
Chlore (% MS)	13,86	0 - 80
Fluor (% MS)	0,49	0 - 50
Cuivre (ppm)	356	-
Cadmium (ppm)	0,49	0 - 10000
Chrome (ppm)	165,2	-
Nickel (ppm)	169	-
Zinc (ppm)	3171	-
Mercure (ppm)	0,98	0 - 40000

Les Meilleures techniques Disponibles suggèrent que la teneur en carbone total dans les déchets dangereux semble très variable selon le type de déchets à traiter. La part de carbone biogénique est très faible.

2. Traitement thermique des déchets solides et émissions associées

L'incinération des déchets consiste à les brûler grâce à de l'air introduit en excès. C'est le procédé le plus couramment mis en œuvre pour le traitement thermique des déchets, il sera décrit après la pyrolyse et la gazéification en section 2.3 car ces deux procédés sont des étapes incluses dans la réaction d'oxydation complète. L'oxycombustion est abordée ensuite. Enfin, les émissions de dioxyde de carbone associées au traitement thermique des déchets solides sont fournies à partir de données bibliographiques et calculées en fonction de différents paramètres (composition des déchets, pourcentage d'excès d'air, taux d'enrichissement de l'air en O₂).

2.1. Pyrolyse

Les deux premières étapes de tout procédé de transformation thermochimique des déchets sont le séchage et la pyrolyse (11). Egalement dénommée thermolyse, la pyrolyse consiste à décomposer la fraction organique des déchets par un traitement thermique à température modérée (entre 300 et 600°C pour le bois, les plastiques, etc.) en l'absence d'air ou sous une atmosphère réductrice (pourcentage de dioxygène inférieur à 2%) (12).

La pyrolyse conduit à la formation de deux types de produits (13):

- Un produit solide appelé « coke », « charbon » ou « char »,
- Un gaz combustible composé d'incondensables (H₂, CO, CH₄, N₂, CO₂) et d'hydrocarbures lourds ou goudrons.

Les produits de pyrolyse peuvent ensuite être oxydés ou non en fonction de l'apport d'oxygène dans le procédé (11).

En règle générale, la pyrolyse peut être favorisée pour « concentrer » les polluants dans le charbon et réduire le volume d'effluents gazeux à traiter. En fonction de la nature des polluants, ce charbon peut-être valorisé ou non (14).

2.1.1. Conditions opératoires (12; 13; 14; 15)

On distingue deux types de procédés de pyrolyse :

- Pyrolyse lente ou carbonisation : conduite à température modérée (400 - 600°C), vitesse de chauffe lente (10 - 20°C/min) et temps de séjour du solide long (environ 1 heure), elle favorise la production de charbon,
- Pyrolyse rapide : conduite à température modérée (environ 500°C pour le bois), vitesse de chauffe élevée (1000 °C/min) et temps de séjour des vapeurs faible (environ 1s), elle favorise la production de goudrons (ou « bio-huiles » de pyrolyse). Conduite à haute température (800 °C), elle favorise la production de gaz combustible.

2.1.2. Intérêts potentiels de la pyrolyse par rapport à l'incinération classique

La pyrolyse peut constituer une alternative intéressante à l'incinération classique pour les raisons suivantes (16):

- Volumes d'effluents gazeux plus faibles, ce qui réduit donc la taille du système d'épuration des gaz,
- Réduction du transfert de polluants (N, S, Cl, métaux lourds, etc.) vers la phase gazeuse car le procédé est mis en œuvre à des températures de pyrolyse plus faibles et en absence d'air,

- Réduction d'échelle des installations car le volume spécifique des gaz produits est relativement faible.

En pyrolyse lente, c'est la production de coke qui est majoritaire. Celui-ci pourra être valorisé par combustion sur place ou sur un autre site par combustion différée (co-incinération en cimenteries par exemple) ou encore en tant que combustible secondaire après épuration. En pyrolyse rapide, c'est le gaz (ou les bio-huiles) de pyrolyse qui est produit majoritairement. Celui-ci pourra également être directement brûlé sur place (avec récupération d'énergie dans une chaudière) ou craqué et purifié pour être envoyé vers un moteur à gaz (couplé à un alternateur) (12). Il faut noter quand dans le cas des déchets, la valorisation des bio-huiles de pyrolyse sera limitée par sa teneur en composés azotés, soufrés, en métaux, etc., qui vont désactiver les catalyseurs utilisés pour convertir les bio-huiles en biocarburants.

Néanmoins, l'oxydation totale des produits de pyrolyse (charbon, gaz + goudrons) annule les bénéfices cités plus haut. De même, dans ces conditions, les émissions de CO₂ pour une quantité particulière de déchets traités seront similaires à celles issues des autres procédés de traitement thermique des déchets (cas d'une oxydation complète) (17). Enfin, la pyrolyse demeure plus coûteuse que l'incinération pour le traitement des déchets, ainsi la mise en œuvre du procédé reste émergente (18).

Enfouissement du coke de pyrolyse en vue de la diminution des émissions de CO₂ ? (14)

Une étude (Gaunt, 2008) (19) s'est penchée sur la production de bioénergie à partir de blé/miscanthus/panic érigé/maïs et de déchets de culture tels que la paille de blé et les résidus de cultures de maïs. Il s'agissait d'évaluer les émissions de GES liées à l'épandage du biochar¹⁶ produit.

Les résultats montrent que les émissions de GES évitées sont 2 à 5 fois plus élevées quand le biochar est épandu sur les terres agricoles (2-19 mg CO₂/ha/an) plutôt qu'utilisé en intégralité comme source d'énergie de substitution aux énergies fossiles:

- 41 à 64 % de ces réductions proviennent directement de la séquestration du CO₂ dans le biochar,
- le reste découle de l'utilisation de biochar à la place d'énergie fossile, de la réduction des usages de fertilisants et de la diminution d'autres pollutions liées aux cultures agricoles (N₂O, CH₄) grâce à l'épandage du biochar.

Cette réflexion peut probablement être élargie au cadre de la pyrolyse des déchets. La biomasse fournie par les déchets étant très différente de celle prise en compte dans l'étude précédemment citée, le coke produit sera a priori nocif et non souhaité pour épandage. Il risque d'entraîner une augmentation des pollutions au lieu d'engager leur réduction.

Bien que l'épandage ne soit pas envisageable, cette étude conduit à se questionner sur les possibilités d'enfouir le coke au lieu d'injecter du CO₂ sous terre. Le stockage en surface du coke est peu envisageable pour des raisons d'occupation d'espace et de sécurité.

En oxydant la totalité des déchets, les polluants sont transférés en phase gazeuse, puis lavés. Il faut ensuite concentrer, traiter puis enfouir les effluents du lavage. Par ailleurs, il faut capter le CO₂ et le purifier afin de respecter les contraintes de transport et stockage (le stockage du CO₂ sous terre demeurant de plus une option peu acceptée par le public).

¹⁶ Charbon produit à partir de la pyrolyse de biomasse

Concentrer les polluants dans le charbon (mélange de charbon issu de biomasse et de produits fossiles) et conserver une partie du carbone sous forme solide afin d'enfouir ces polluants avec le carbone pourrait constituer une alternative intéressante.

Pour approfondir la réflexion, il faudrait :

- comparer la spéciation et la lixiviation des métaux dans le charbon et dans les effluents de lavage de fumées d'incinération,
- réaliser une analyse de cycle de vie avec une simulation de procédés détaillée pour comparer les systèmes de traitement des déchets,
- étudier la faisabilité technique et économique de l'enfouissement du coke.

2.2. Gazéification des déchets et perspectives associées

La gazéification permet de dégrader thermiquement des déchets par oxydation partielle. Elle est en réalité constituée de deux étapes qui peuvent avoir lieu ou non dans la même enceinte :

- La première étape est une pyrolyse des déchets qui donne lieu à des gaz, des vapeurs condensables (goudrons) et du charbon,
- La deuxième étape est une gazéification proprement dite du charbon produit par réaction avec un agent de gazéification (O_2 , H_2O , CO_2). Cette étape est éventuellement accompagnée d'un craquage thermique des goudrons. Elle produit un mélange gazeux combustible (gaz de synthèse également appelé « syngas ») composé principalement de monoxyde de carbone, méthane, hydrogène, dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.

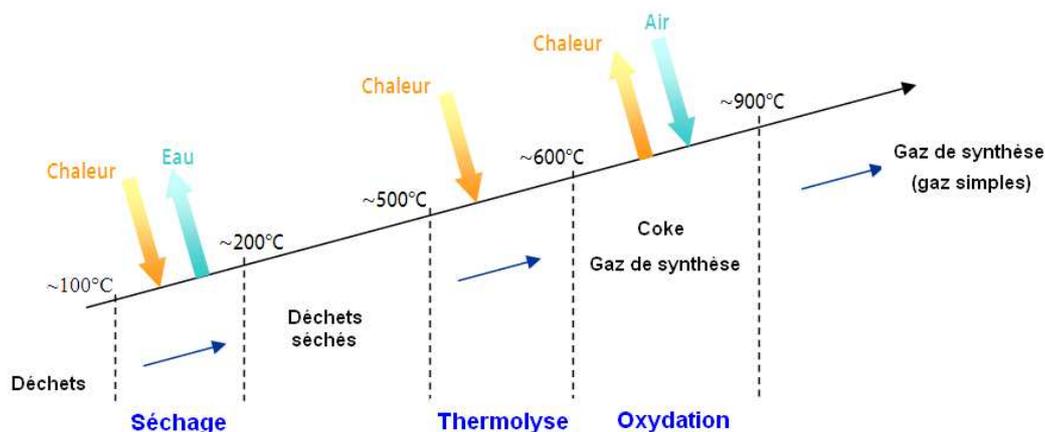


Figure 3 : Etapes de la gazéification (14)

Si la gazéification est souvent mise en œuvre pour produire du gaz de synthèse utilisé comme matière première dans l'industrie chimique, le but premier en ce qui concerne la gestion des déchets est avant tout de les dégrader thermiquement tout en optimisant la production d'énergie. Dans ce cas, le mélange gazeux combustible pourra être valorisé énergétiquement sur le même site après l'étape de gazéification (12). On se concentrera principalement dans cette étude sur le procédé de pyro-gazéification suivi de la valorisation énergétique du gaz combustible (combustion directe en chaudière ou combustion en moteur/turbine précédée d'une épuration du gaz). La section 2.2.6 traite de la perspective de produire de l'hydrogène à partir de la gazéification des déchets.

2.2.1. Procédés de gazéification (14)

Il existe trois principaux procédés de gazéification :

- Lits fixes,
- Lits fluidisés,
- Lits entraînés.

Les lits fixes sont principalement utilisés pour des « faibles puissances » pour des combustions sous chaudière (lit contre-courant) ou dans un moteur voire une micro-turbine (surtout pour les lits co-courants). Ces procédés sont technologiquement « assez simples » : les déchets sont soutenus par une grille qui permet le passage des gaz et la récupération des cendres. Il existe deux types de lits fixes, co-courant et contre-courant, la différence majeure résidant dans l'étagement des phases d'oxydation et de gazéification.

Dans un lit fluidisé, l'ensemble des étapes de pyrolyse, oxydation et gazéification sont réalisées dans un lit « de sable », le plus souvent composé de dolomie ou d'olivine pour la biomasse. Le principal intérêt du lit de sable est de favoriser les transferts de chaleur lit/biomasse et donc d'augmenter la « vitesse de chauffe » des déchets. Les lits fluidisés denses (ou « bouillonnants ») se caractérisent par une vitesse de fluidisation relativement « faible » et sont peu flexibles en termes de variation de charge (peu de marge de variation de débit de fluidisation) et en termes de qualité du combustible (teneur en eau). Afin de pallier ces inconvénients, la plupart des installations de grandes tailles se sont dirigées vers la technologie de lit fluidisé circulant où la vitesse de fluidisation est plus rapide que pour les lits fluidisés denses et le mélange est amélioré (retour des imbrûlés solides). Les lits fluidisés circulants peuvent fonctionner sous pression (jusqu'à environ 20 bar, le plus souvent sous pression de vapeur d'eau et d'air/oxygène).

Les lits entraînés se caractérisent par une importante vitesse des particules (supérieure à 6 m/s) dans le réacteur. La biomasse est injectée le plus souvent par le haut du réacteur sous forme de « poudre de charbon » ou de « liqueur noire » (= « slurry », mélange de condensats et de poudres de charbon issus d'une pyrolyse plutôt rapide). Cette forme d'injection entraîne une forte densité de flux chaleur. La conversion des goudrons et composés hydrocarbonés est assurée grâce à des températures très élevées (de l'ordre de 1500°C). Les lits entraînés fonctionnent le plus souvent sous pression jusqu'à 20-30 bar. Ce type de procédé semble difficilement applicable aux déchets compte tenu de la très faible granulométrie nécessaire et les problèmes d'injection associés.

2.2.2. Réalisations

C'est au Japon que les unités de gazéification de déchets (ménagers, dangereux etc.) sont le plus développées. Des installations sont également implantées dans un certain nombre de pays européens (Allemagne, Grande-Bretagne, Pays-Bas, Finlande, Islande, Hongrie...), au Canada, aux Etats-Unis, etc. En France, une unité de gazéification basée sur l'utilisation d'un arc à plasma est prévue dans les Landes (Morcenx).

Globalement, de nombreux pays ont développé des installations pilotes ou à l'échelle industrielle pour la gazéification d'autres types de combustibles tels que charbon, coke, bois (le plus souvent résidus), lignite etc. (13).

Le tableau 5 est issu du travail d'Umberto Arena (20) et regroupe les principales références industrielles relatives à la gazéification des déchets. La plupart des réacteurs fonctionnent à **pression atmosphérique**.

Tableau 5: exemples de sociétés offrant des solutions commerciales pour la gazéification des déchets (20)

Société	Procédé de gazéification	Nombre de références	Gamme de capacité kt/an
AlterNRG (Canada), westinghouse Plasma Corp., Hitachi Metals (Japon)	A – GP – HT – V	2 (+1)	8 - 90
Ebara TIGF (Japon)	A – GA – LFL – BT - V	12	30 - 135
Ebara Co. And ube Industries Ltd. (Japon)	P – GO – LFL – (BT + HT) – V – production de NH ₃	3	10 – 60
Energos (Norvège/Royaume-Uni)	A – GA – LR	8 (+6)	10 - 80
Hitachi Zosen (Japon)	A – GA – LFL – BT - V	9	10 – 100
JFE (Japon) ; (Kawasaki Steel et NKK)	A – LF – HT – V	10	30 - 110
JFE (Japon) ; Thermoselect (Suisse)	A – LF – HT – V	7	30 – 200
Kobelco (Japon)	A – GA – LF – BT - V	12 (+1)	20 – 170
Mitsui (Japon)	A – GA – LR – HT - V	7 (+2)	60 – 150
Nippon Steel Engineering (Japon)	A – GOA – LF – HT - V	32 (+5)	30 - 230
Plasco Energy Group (Canada)	A – GP – HT - V	2	5 – 35
Takuma (Japon)	A – GA – LR – HT - V	2	40 - 100

Légende du tableau

A : pression atmosphérique ; P : sous pression/GA : gazéification à l'air ; GOA : gazéification à l'air enrichi en oxygène, GO : gazéification à l'oxygène ; GP : gazéification plasma/ LF : lit fixe ; LFL : lit fluidisé ; LE : lit entraîné ; LR : lit rotatif/ BT : basse température, HT : haute température/V : vitrification des scories.

2.2.3. Voies de valorisation énergétique et composition du gaz de gazéification

2.2.3.1. Voies de valorisation énergétique

Deux modes de valorisation énergétique du gaz de gazéification sont possibles (20):

- Le premier (« heat gasifier ») consiste à brûler directement le gaz dans une chambre de combustion et de valoriser la chaleur des fumées par une turbine à vapeur. Les fumées récupérées en sortie de cheminée sont traitées avant d'être évacuées (figure 4),
- Le second (« power gasifier ») consiste à nettoyer au préalable le gaz puis à le brûler dans une turbine ou un moteur à gaz (figure 5).

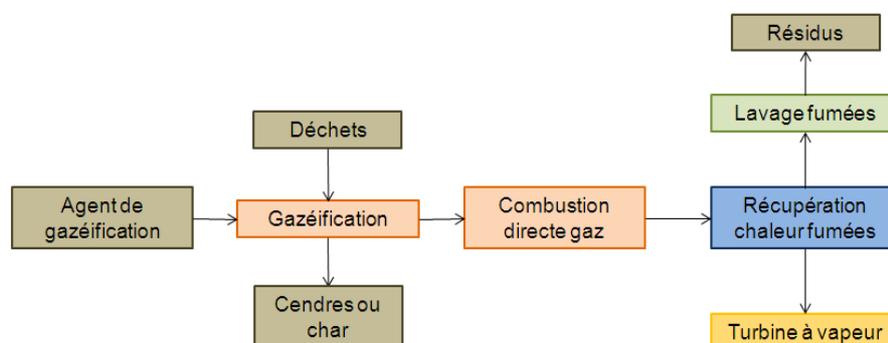


Figure 4: combustion directe du gaz de gazéification et valorisation de la chaleur contenue dans les fumées (20)

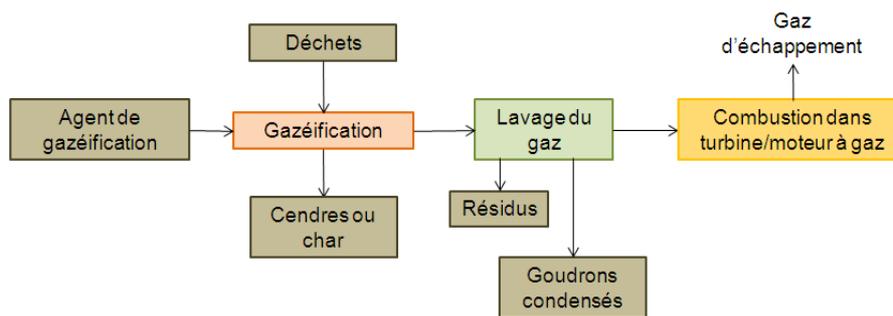


Figure 5: purification préalable du gaz puis combustion dans une turbine ou un moteur à gaz (20)

La première option est beaucoup plus répandue que la seconde. Elle est moins efficace énergétiquement (du point de vue du rendement électrique) mais peut offrir néanmoins des avantages par rapport à l'incinération classique des déchets (cf. section 2.2.4).

La deuxième option permet d'augmenter le rendement électrique de l'installation (jusqu'à 30 % de puissance électrique/puissance PCI biomasse anhydre) par rapport à la première option (et à l'incinération), le rendement global (électricité + chaleur) reste inchangé. Le rendement électrique est augmenté du fait de l'oxydation des gaz en moteur/turbine (voire en cycle combiné) au lieu d'un cycle vapeur.

2.2.3.2. Composition du gaz de gazéification

Il est délicat de ressortir une composition moyenne du gaz de synthèse produit car elle dépend des conditions de gazéification (température, pression, etc.), du combustible traité et de la mise en œuvre technologique du lit.

Les gaz majoritaires présents dans le gaz de synthèse et valorisables sont le monoxyde de carbone (CO), le dihydrogène (H₂) et le méthane (CH₄).

D'autre part, le gaz obtenu en sortie des réacteurs de gazéification contient un certain nombre de contaminants à éliminer avant de pouvoir le valoriser dans un moteur ou une turbine à gaz (21): azote, dioxyde de carbone, chlorure d'hydrogène, ammoniac, sulfure d'hydrogène, oxysulfure de carbone, poussières, goudrons (notamment des HAP, hydrocarbures aromatiques polycycliques et COV, composés organiques volatiles), composés bromés et iodés, composés inorganiques (Na, K, métaux lourds).

Le choix de l'agent de gazéification influence de façon significative la qualité et les caractéristiques du gaz de gazéification. Le tableau 6 présente les compositions moyennes des constituants majeurs du gaz issu de la gazéification des déchets à l'air et à l'oxygène (21).

Tableau 6 : compositions moyennes des gaz de gazéification issus de la gazéification des déchets (21)

Produit	Gazéification à l'air (% volume)	Gazéification à l'O ₂ (% volume)
H ₂	11 – 15 %	40 – 50 %
CO	12,5 – 19 %	20 – 25 %
CO ₂	14 – 19 %	25 – 35 %
CH ₄	2 – 4 %	0 – 1 %

La gazéification sous O₂ entraîne des forts coûts de fonctionnement du fait du coût de production de l'O₂.

2.2.3.3. Emissions de dioxyde de carbone

La combustion des gaz combustibles produits par la gazéification des déchets va conduire à des émissions de dioxyde de carbone similaires à celles de l'incinération classique (kg CO₂/t déchets). Les concentrations de CO₂ dans les fumées peuvent néanmoins être différentes selon les conditions mises en œuvre et notamment la nature et le taux d'excès en comburant. Celles-ci sont estimées pour différentes conditions de combustion en section 2.6.

2.2.4. Avantages/inconvénients de la pyro-gazéification par rapport à l'incinération classique (12; 11)

Si l'incinération classique combine les trois étapes pyrolyse/gazéification/combustion au sein d'un même réacteur, l'intérêt de séparer les étapes est multiple :

- Le choix de l'agent de gazéification permet de jouer sur le PCI du gaz de synthèse,
- La valorisation des gaz combustibles dans une turbine à gaz (couplée à une turbine à vapeur) conduit à des rendements électriques plus élevés. Ainsi, la masse de CO₂ produite par kWh électrique produit est revue à la baisse par rapport à un procédé d'incinération classique,
- La combustion des gaz issus de la gazéification dans des chambres secondaires est également avantageuse par rapport à un procédé d'incinération :
 - i) L'étagement des procédés permet de traiter les déchets à températures modérées en défaut d'air dans l'étage de pyro-gazéification et ainsi d'éviter des phénomènes de fusion de cendres ou encore de réduire la taille des installations (grâce aux faibles facteurs d'air),
 - ii) La combustion des gaz produits lors de l'étape de gazéification nécessite des facteurs d'air moins élevés que la combustion des déchets solides pour être complète. Le rendement thermique de l'installation est alors meilleur et la taille des installations est à nouveau plus faible par rapport à une unité d'incinération conventionnelle,
 - iii) La gazéification permet une réduction de la production de résidus ultimes (de l'ordre de 15 %) et des flux de polluants atmosphériques (21).

Néanmoins, la gazéification est plus complexe à mettre en œuvre et demeure plus coûteuse, notamment du fait de la relative « jeunesse » de la technologie (21).

2.2.5. Combustion du gaz de synthèse par boucle thermo-chimique (CLC) (22; 23)

La combustion en boucle chimique ne fait plus intervenir un comburant habituel (air, air enrichi, oxygène) en tant que fournisseur d'oxygène mais un oxyde métallique finement divisé.

Cette technologie de combustion a été essentiellement étudiée pour des combustibles gazeux depuis la fin des années 1990. La combustion en boucle chimique de solides (charbon, déchets, biomasse) a connu un intérêt accru très récemment et notamment à cause des réglementations de plus en plus strictes en matière d'émissions de CO₂. Le traitement d'un combustible solide cause néanmoins un important problème de désactivation du porteur d'oxygène (dépôt de coke, agglomération, etc.), d'autant plus s'il s'agit d'un déchet. Les déchets doivent être correctement triés et présenter de bonnes propriétés de fluidisation compatibles avec la fluidisation du porteur d'oxygène (14). C'est pourquoi la combustion en boucle chimique est plutôt envisagée pour la combustion du gaz de synthèse issu de la pyro-gazéification des déchets (et non pour l'oxydation directe de ces déchets).

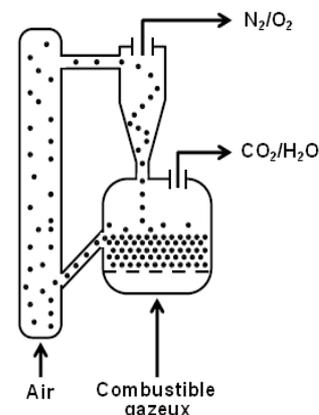


Figure 6 : Schéma de principe de la combustion en boucle chimique dans des lits fluidisés en parallèle (22)

La combustion en boucle chimique est le plus souvent mise en œuvre au sein de deux lits fluidisés interconnectés (figure 6). Le premier est un réacteur à air (appelé aussi réacteur de régénération) dans lequel un métal est oxydé. Ce métal est ensuite transféré vers le second réacteur (réacteur de combustion) dans lequel un combustible est injecté et réagit avec l'oxygène porté par le métal. Un mélange de CO₂ et d'eau facilement séparables est formé. Le métal est reconduit vers le premier réacteur afin de suivre un nouveau cycle.

Les travaux de recherche qui ont été menés sur du gaz naturel et du gaz de synthèse révèlent que le rendement exergétique est meilleur que dans une combustion classique grâce à une destruction d'exergie moins importante. Les dispositifs CLC permettent d'abaisser la température à laquelle le pouvoir calorifique d'un combustible est libéré et ainsi d'éviter les points chauds (production d'entropie) ou fronts de flammes.

De nombreux matériaux ont été étudiés, les principaux oxydes (couples redox) utilisés sont: NiO/Ni, CuO/Cu, Mn₃O₄/MnO, Fe₂O₃/Fe₃O₄, CoO/CO. Les problèmes majeurs qui se posent sont la désactivation et l'agglomération de ces matériaux (24).

La combustion en boucle chimique, une solution pour le captage du CO₂ et la réduction des émissions de NO_x

La boucle chimique peut constituer une voie intéressante pour la séparation du CO₂ avec des taux de captage pouvant atteindre 90 % (23). Le CO₂ peut être aisément séparé de la vapeur d'eau par condensation. Par ailleurs, la combustion en absence d'azote permet d'éliminer les émissions de NO_x et l'utilisation d'oxydes à la place d'oxygène ou d'air pourrait permettre de réduire la taille des installations de combustion.

Néanmoins elle requiert un porteur d'oxygène dont le cycle de vie (production et fin de vie notamment) génère des impacts environnementaux supplémentaires (notamment s'il s'agit de Nickel) et dont la production constitue un coût non négligeable (même s'il est fabriqué à base de Fer/Cuivre).

2.2.6. Production d'hydrogène à partir des déchets et décarbonisation

L'une des trois voies envisagées dans le cadre du captage de CO₂ est la précombustion qui consiste à extraire le CO₂ à la source avant toute combustion (ou plus précisément oxydation complète). Il s'agit de transformer les déchets solides en gaz de synthèse, puis en un mélange H₂/CO₂ et à en extraire le CO₂ afin de produire de l'hydrogène qui pourra être valorisé sous forme d'énergie (piles à combustibles, turbines à gaz) sans émettre de CO₂ (23; 25).

La filière comporte trois étapes principales (23; 25):

- Gazéification des déchets à l'oxygène et/ou à la vapeur d'eau qui conduit à un gaz de synthèse principalement composé de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Pour la conversion des combustibles gazeux, on parle de vaporeformage ou reformage à la vapeur,
- Réaction de *Water-Gas Shift*, appelée également *Shift Conversion* (conversion du gaz à l'eau) qui consiste à augmenter la teneur en hydrogène du mélange en oxydant le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone par de la vapeur d'eau. A noter que la pression n'a pas d'effet sur la thermodynamique de la réaction, mais peut en avoir sur la cinétique. Le mélange obtenu est ainsi composé principalement de CO₂ et H₂,
- Captage du CO₂ qui peut être effectué selon différentes techniques détaillées en partie 2 de ce rapport. L'avantage majeur par rapport à une extraction de CO₂ en postcombustion est que la pression partielle en CO₂ du gaz est généralement plus élevée.

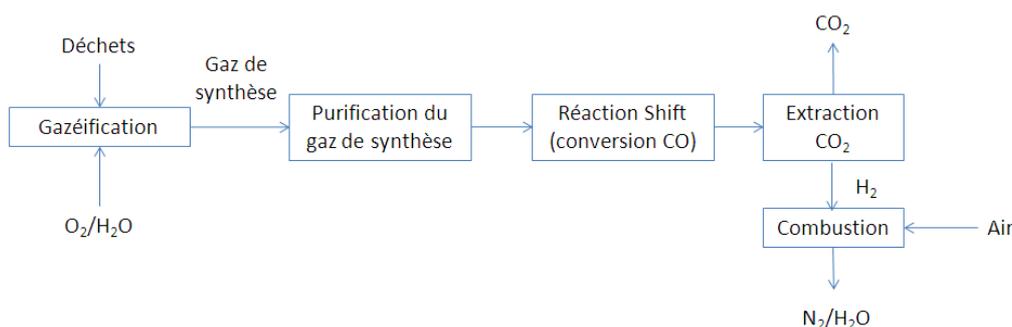


Figure 7 : schéma de principe de la production de H₂ à partir des déchets avec captage du CO₂

Cette technologie se heurte à un certain nombre de verrous.

La conversion du CO est en général effectuée dans deux réacteurs successifs : réacteur principal HTS (*High Temperature Shift*) opérant à environ 400 °C, puis réacteur LTS (*Low Temperature Shift*) opérant à 220 - 240 °C pour finaliser la conversion du CO. Les réactions de Water-Gas Shift utilisent des catalyseurs qui peuvent être désactivés par :

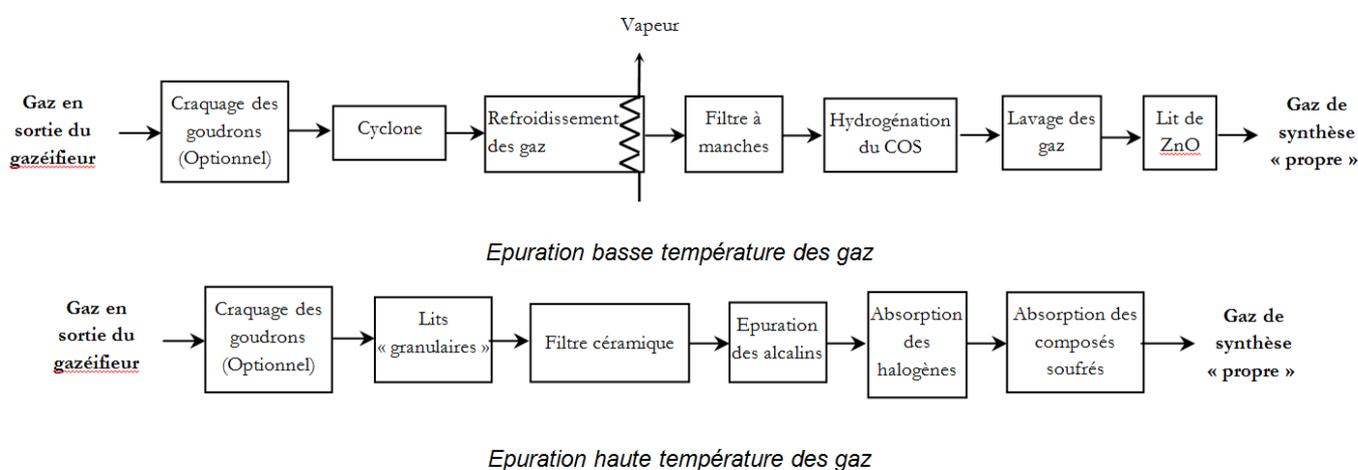
- composés soufrés (H₂S) ou chlorés,
- fines particules carbonées,
- goudrons,
- condensation non désirée de H₂O,
- présence de CO₂,
- élévations de température.

Le gaz de gazéification doit donc être purifié en amont du réacteur à conversion déplacée. Les goudrons résiduels peuvent être éliminés par un reformage à la vapeur faisant intervenir des catalyseurs à base de nickel ou de fer (26), les fines particules carbonées peuvent être retenues par un filtre à dolomite (600 – 700 °C) (23).

La variabilité de la composition des déchets entraîne une plus grande difficulté à conduire le réacteur de gazéification avec une composition des gaz stable, la nature et la concentration des polluants évoluant au cours du temps. Néanmoins, ce problème tend à être compensé par la conception de nouveaux procédés de gazéification à plusieurs étages. La production de H₂ à partir de la pyrolyse/gazéification des déchets devra mettre en jeu un système d'épuration très avancé en milieu réducteur (alors que les procédés d'épuration classiques fonctionnent en milieu oxydant). Ceci sera probablement réhibitoire pour cette filière.

Deux modes d'épuration sont présentés sur la figure 8, fonctionnant à des pressions atteignant 35 à 40 Bar (27). A noter que ces schémas ne prennent pas en compte une séparation en aval du CO₂, auquel cas l'hydrogénation de l'oxysulfure de carbone (COS) serait redondante.

Figure 8 : épuration basse et haute température des gaz de synthèse en vue de la production d'hydrogène, de méthanol, de liquide Fischer-Tropsch ou de méthane (28)



Dans le schéma « basse température », les particules sont « totalement » séparées par le cyclone, le filtre à manches et le laveur. Les composés alcalins, soufrés et azotés sont traités par une série de laveurs. L'adsorption sur lit de ZnO ou l'absorption par solvant permettent d'atteindre une concentration en soufre inférieure à 0,1 ppm, ce qui est suffisant pour ne pas empoisonner d'éventuels catalyseurs de reformage ou de shift en aval (28).

Dans le procédé à haute température, les particules sont séparées avec une efficacité de 99,8 % par les lits granulaires et les filtres céramiques. Les composés alcalins sont traités par adsorption ou absorption entre 750 et 900°C. Les composés halogénés et soufrés peuvent également être éliminés avec une efficacité élevée. Seul le HCN serait potentiellement insuffisamment traité par une filtration haute température, il pourrait alors entraîner une diminution de la durée de vie des catalyseurs en aval (28).

Les retours d'expériences ne sont pas encore suffisants pour réaliser une comparaison technico-économique de ces procédés (*certaines étapes n'ont même encore jamais été expérimentées sur des gaz de pyrolyse/gazéification de biomasses*). L'épuration haute température a un meilleur rendement énergétique si les gaz épurés sont ensuite valorisés avec des piles à combustibles (SOFC), en turbine à gaz, en production d'hydrogène pur ou de méthane, car ces procédés nécessitent une température d'entrée des gaz élevée. Cependant, l'épuration à haute température est beaucoup moins mature que l'épuration à basse température et présente de nombreuses incertitudes techniques (résistance des matériaux, etc.).

Aucune chaîne de traitement aussi complète n'a été mise en œuvre à l'heure actuelle (à *notre connaissance* (14)). Elles seraient envisageables pour des puissances supérieures à 400 MWth (PCI combustible entrant), compte tenu de leur coût et de leur sensibilité au facteur d'échelle.

Enfin, les équipements permettant de valoriser énergétiquement l'hydrogène présentent également des contraintes strictes quant à la pureté du gaz produit. De plus, il est nécessaire de développer des turbines de combustion adaptées à un gaz riche en H₂ présentant un fort PCI. Dans un avenir proche, la combustion d'hydrogène dans les turbines industrielles s'effectuera à l'aide d'une dilution à l'azote ou à l'eau, la combustion d'hydrogène pur fait l'objet de recherches fondamentales (25).

L'intérêt de capter le CO₂ en précombustion a conduit à déployer des efforts majeurs pour le développement de la filière hydrogène. Les efforts de recherche portent sur l'opérabilité du concept, une simplification de la chaîne de procédés et une diminution des coûts.

Des compléments sur la séparation H₂/CO₂ sont apportés en partie B du rapport.

2.3. Incinération classique des déchets

Une usine d'incinération comporte les postes suivants :

- Stockage et introduction des déchets,
- Four de combustion,
- Système de refroidissement des fumées et de valorisation énergétique,
- Dispositifs de traitement et évacuation des fumées,
- Récupération des sous-produits.

L'incinération des déchets consiste à les brûler grâce à un apport d'air en excès. La combustion se déroule en plusieurs étapes : séchage/dégazage, pyrolyse, gazéification et enfin oxydation.

Différentes technologies pour la combustion des déchets existent, elles sont plus ou moins bien adaptées aux différents types de déchets. Les technologies les plus courantes sont (7; 12; 29):

- Les incinérateurs à grille : en Europe, ils sont très largement utilisés (90 %) pour l'incinération des déchets municipaux solides. Il existe 100 incinérateurs d'ordures ménagères de ce type en France. L'excès d'air nécessaire pour cette technologie est élevé (**minimum 90 %**),
- Les fours rotatifs et/ou oscillants : très robustes, ils peuvent à peu près traiter tous les types de déchets et sont surtout utilisés pour l'incinération des déchets dangereux et moins mis en œuvre pour les déchets urbains. Le four oscillant est employé dans 16 incinérateurs d'ordures ménagères en France,
- Les incinérateurs à lits fluidisés : couramment utilisés pour la combustion du charbon, ils sont encore peu utilisés pour le traitement thermique des déchets car ils nécessitent une charge homogène de granulométrie assez fine (comme pour la gazéification). Quatre unités d'incinération fonctionnent avec ce type de technologie en France. L'excès d'air nécessaire à la combustion complète des déchets est globalement plus faible que pour les fours à grille (**30 – 40 %** environ contre 90 %, sauf pour la technologie de lit fluidisé rotatif).

L'incinération est un procédé bien connu relativement simple à mettre en œuvre. Elle s'adapte à toutes sortes de déchets, dangereux et non dangereux, solides et liquides etc.

En contre partie, les performances de la valorisation énergétique (rendement électrique notamment) sont plus faibles que pour la gazéification des déchets (avec combustion du gaz de synthèse en moteur/turbine). De plus, l'incinération classique requiert des excès d'air élevés qui conduisent à des volumes de fumées importants dans lesquelles le CO₂ est très dilué, ce qui est problématique en vue du captage de CO₂. Les émissions de CO₂, quantités et teneurs, sont quantifiées en section 2.6.

2.4. Oxycombustion (12; 23; 25)

Le procédé d'oxycombustion est un procédé de combustion dans lequel le gaz comburant n'est plus de l'air mais de l'oxygène « pur » (pureté généralement supérieure à 95%).

2.4.1. Avantages de l'oxycombustion pour des procédés fonctionnant à haute température

La combustion à l'oxygène se caractérise par une forte augmentation de la température de combustion par rapport à une combustion à l'air, ceci étant dû à une augmentation de la température de flamme, elle-même liée à l'augmentation de la concentration en oxygène dans le comburant.

L'oxycombustion est déjà mise en œuvre par certaines industries fonctionnant à haute température (verreries, cimenteries, usines de métallurgie) car celle-ci apporte un certain nombre d'avantages :

- Diminution du volume des fumées grâce à la diminution/suppression du ballast d'azote,
- Augmentation du rendement thermique directement lié à la diminution du volume des fumées (car moins de pertes thermiques dans les fumées),
- Intensification des transferts thermiques grâce à deux phénomènes : augmentation de la température de flamme et augmentation des flux thermiques de rayonnement due à des fumées essentiellement composées de gaz émetteurs (CO_2 , H_2O),
- Réduction des émissions polluantes type NO_x thermiques ou dioxines (car réduction du volume de comburant).

2.4.2. Application à la combustion en chaudière pour le captage du CO_2

Le captage du CO_2 constitue la principale motivation de développement de l'oxycombustion. Les recherches actuelles portent principalement sur la mise en œuvre de l'oxycombustion pour des centrales thermiques de production d'électricité à partir de charbon.

Plus l'oxygène utilisé pour la combustion est pur, plus les fumées de combustion se rapprochent d'un mélange binaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, la principale étape du captage de CO_2 consistant alors à condenser l'eau. La concentration volumique en CO_2 des fumées est estimée pour différents teneurs en O_2 dans le comburant en **section 2.6**.

Néanmoins, étant donnée la forte augmentation de la température, la combustion à l'oxygène en chaudière nécessite des matériaux réfractaires coûteux dont la durée de vie est plus faible. Afin de limiter ces coûts, la solution principalement envisagée est de réduire la température du foyer en recyclant les fumées neutres ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$) issues de la combustion afin de les mélanger en amont avec l'oxygène comburant. Sur certains procédés, les fumées sont recyclées avant épuration, sur d'autres elles sont recyclées après épuration partielle. Dans le cadre de l'oxycombustion des déchets, le dépoussiérage est le principal traitement des fumées nécessaire avant que celles-ci ne soient recyclées dans la chambre de combustion. Les autres types de traitement pourront être installés après le système de recyclage afin de traiter des débits de fumées plus faibles.

L'avantage de ce procédé avec recyclage des fumées est qu'il pourrait se greffer sur un procédé déjà existant de combustion traditionnelle à l'air. Le ballast d'azote présent en combustion traditionnelle à l'air est simplement substitué par un mélange $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, sans détarage notable des équipements thermiques associés (chambre de combustion, chaudière de récupération...). Les modifications à apporter consistent ainsi à introduire une unité de séparation d'air (ASU), une ligne de recyclage des fumées et un système de séparation du CO_2 avant sa compression/ séquestration. Ces étapes seront plus détaillées en partie B du rapport.

La figure 9 présente un exemple du procédé pour une application de combustion de charbon.

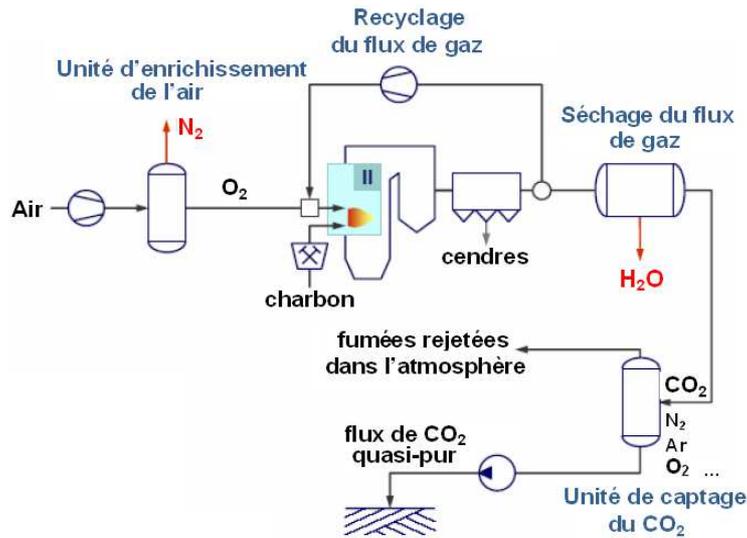


Figure 9 : schéma de principe d'un procédé d'oxycombustion avec recyclage des fumées dans le cadre d'une centrale thermique au charbon (23)

Le rapport RECORD sur les « Voies alternatives à la combustion classique » (Ph, Sajat, 2008) (23) offre une analyse complète de la technologie et précise que celle-ci peut a priori s'appliquer au secteur du traitement des déchets sans contrainte particulière. Il semble tout à fait possible de faciliter l'incinération et/ou la vitrification de certains déchets via l'oxycombustion, la principale limitation résidant dans le coût de production de l'oxygène.

Les principales réalisations seront présentées dans la partie B de ce rapport dans la section complémentaire sur l'oxycombustion.

2.5. Emissions atmosphériques associées au traitement thermique des déchets

2.5.1. Quantités de dioxyde de carbone émises

Quelle que soit la technologie de dégradation thermique des déchets mise en œuvre (gazéification, pyrolyse, incinération etc.), on peut considérer que les émissions de dioxyde de carbone (tonnes CO_2 /tonnes déchets) pour une quantité particulière de déchets traités seront similaires si l'ensemble des produits sont oxydés (17).

L'incinération classique est la seule filière de traitement thermique réellement développée à l'échelle mondiale et ainsi la seule réellement étudiée en ce qui concerne les émissions de dioxyde de carbone. Les quantités de CO_2 émises en sortie d'une unité d'incinération de déchets dépendent de nombreux paramètres. Voici trois facteurs clés (30):

- Les conditions d'incinération telles que la température, le taux d'excès d'air vont avoir une influence sur le taux de carbone imbrûlé. D'autre part, le taux d'excès d'air a une influence majeure sur les teneurs en CO_2 dans les fumées (cf. section 2.6.2.),
- La composition des déchets en entrée, ceux-ci contenant une part plus ou moins élevée de carbone dont la fraction de carbone fossile varie également. C'est le CO_2 fossile uniquement qui est le plus souvent comptabilisé comme gaz à effet de serre, le CO_2 d'origine biogénique

ne perturbant pas le cycle naturel du carbone. De plus, le pouvoir calorifique des déchets et leur taux d'humidité joue sur l'efficacité de la combustion qui influence aussi les émissions de CO₂,

- La co-incinération avec un combustible support est également un facteur qui influence les quantités de CO₂ fossile en sortie.

2.5.1.1. Revue bibliographique

Déchets municipaux

On se propose dans un premier temps de confronter plusieurs sources bibliographiques se référant à un large panel de procédés d'incinération et de sites géographiques afin d'extraire une valeur moyenne des émissions de CO₂ issues des unités de traitement thermique des déchets. Les résultats de cette revue bibliographique sont présentés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Informations fournies par la littérature sur les émissions de CO₂ total issues des usines d'incinération de déchets ménagers et assimilés

Emissions de CO ₂ total/quantité de déchets traités		Emissions de CO ₂ total/quantité d'énergie qui peut être produite		Teneur en CO ₂ fossile/CO ₂ total	
Source d'information	Valeur (tCO ₂ /t déchets)	Source d'information	Valeur (kgCO ₂ /GJ produit)	Source d'information	Valeur (% CO ₂ fossile)
Meilleures techniques disponibles (MTD) (7)	0,7 – 1,7	Global Environment Facility (GEF), (31)	40 – 60	MTD et GEF	33 – 50
BDD Suisse Ecoinvent, 2003 (6)	1,2	Larsen et al. 2011 (32) => scénarios "raisonnables » de tri à la source, contexte Europe	27 – 40	Larsen et al.	1 à 12 (Suède), 32 (Danemark), 34 (Etats-Unis), 41 – 53 (Suisse), 50 – 52 (Pays-Bas)
CNIID (Centre National d'Information Indépendant sur les Déchets) (33)	1	Larsen et al. => revue bibliographique	25 (Suède), 34 (Danemark), 30 – 67 (Autriche, Belgique, Allemagne, Suisse)	BDD Ecoinvent	39,6
A.U. Zaman, 2010 (17)	1				

On peut déduire des données du tableau 7 que les émissions de CO₂ générées par 1 tonne de déchets urbains s'élèvent à environ 1 tonne de CO₂ total (biogénique + fossile). On peut considérer que la part de CO₂ fossile est comprise entre 30 et 50 %.

Certaines sources fournissent également le potentiel de réchauffement climatique relatif aux unités d'incinération de déchets en kg CO₂ équivalents. Cette donnée est estimée grâce à une analyse de cycle de vie (ACV) et englobe les émissions des différents gaz à effet de serre (CO₂, NO₂, CH₄...) de même que les émissions évitées grâce à la valorisation énergétique. Certaines études englobent aussi les étapes de collecte des déchets.

Voici deux exemples de résultats issus d'ACV :

- D'après une revue bibliographique de plusieurs ACV (Cleary, 2009) (34), l'incinération de déchets ménagers serait responsable de l'émission de 0,74 à 1,9 tCO₂ eq/t déchets incinérés,
- D'après l'ADEME¹⁷ (35), les émissions seraient de seulement 0,25 à 0,4 tCO₂ eq/t déchets incinérés.

Les écarts obtenus sur les résultats de ces études peuvent provenir de la diversité des hypothèses retenues, du contexte et des frontières de l'étude ou encore du mode de collecte des données.

D'après la FNADE (36), 93 % des émissions de GES sont liées au CO₂ fossile émis lors de la combustion des déchets (le CO₂ de nature biogénique n'est pas comptabilisé).

D'après Otoma et al. (37), les émissions de CO₂ associées au fonctionnement d'une unité d'incinération (construction et maintenance de l'unité, fabrication et maintenance des machines, opération, collecte des déchets) correspondent à la moitié environ de la réduction des émissions associées à l'électricité produite.

Une étude (Larsen, 2011) (32) a été menée afin de définir l'influence du tri des déchets à la source (avant collecte) sur le pouvoir calorifique inférieur (PCI) et les émissions de CO₂. Plusieurs scénarios « raisonnables » ont été envisagés. Une augmentation du tri du papier à la source (et donc une diminution de sa part dans les déchets résiduels à incinérer) implique une diminution du PCI des déchets à incinérer et une augmentation du pourcentage de CO₂ fossile émis (puisque le papier est constitué de carbone biogénique). Une augmentation du tri des plastiques à la source implique une diminution du PCI des déchets mais également une diminution de la part de CO₂ fossile dans les gaz rejetés. Dans le cas des déchets putrescibles (déchets alimentaires, déchets verts), un meilleur tri à la source (vers compostage ou méthanisation) permet d'augmenter le PCI des déchets à incinérer mais crée une augmentation de la part de CO₂ fossile émis. Finalement, il est difficile de prédire (autrement que par le calcul) les conséquences de modifications simultanées du tri à la source de ces trois types de déchets car leur tri génère des effets différents sur le PCI et la part d'émissions de CO₂ fossile. Globalement, la conclusion de ce travail pourrait être que même si certains scénarios de tri permettent d'augmenter le PCI ou de diminuer la part des émissions de CO₂ fossile, la meilleure solution est bien de viser la réduction des quantités de déchets incinérés afin de limiter les émissions globales de CO₂ (fossile et biogénique) et de favoriser la valorisation matière pour la préservation des ressources.

Déchets industriels dangereux

Pour les déchets industriels dangereux, les sources de données sur les émissions de GES sont moins nombreuses. Le tableau 3 fourni à la section 1.3.2 informant sur la composition des déchets dangereux montre en effet que les fourchettes sont très larges pour chaque élément (7). En effet, la composition de ce type de déchets dépend fortement des activités industrielles de la région où est implanté l'incinérateur de déchets.

D'après le Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique (CITEPA) (38), les déchets dangereux d'origine industrielle généreraient en moyenne :

- 636 kg de CO₂ par tonne de déchets incinérés,
- 0,127 kg de N₂O par tonne de déchets incinérés.

Après comptabilisation des impacts liés au transport et au fonctionnement de l'unité d'incinération, le total des émissions de GES est estimé à 711 kg eq. CO₂/t déchets incinérés (+/- 50 %).

¹⁷ Un certain nombre de données sont disponibles sur la Base Carbone mise en ligne par l'ADEME avec des valeurs spécifiques au type d'incinération (avec et sans valorisation d'énergie). Les valeurs fournies se situent dans cet ordre de grandeur (0,25 à 0,4 tCO₂ eq/t).

Pour les déchets dangereux d'origine sanitaire, provenant essentiellement des hôpitaux, le CITEPA indique qu'une tonne de déchets génèrerait 0,9 tonne de CO₂.

D'après la base de données Ecoinvent (10), l'incinération d'une tonne de déchets dangereux conduit à environ une tonne de CO₂ fossile (0 % biogénique).

A nouveau, une hypothèse raisonnable (plutôt majorante) serait de retenir que les émissions totales de CO₂ (biogénique + fossile) générées par 1 tonne de déchets dangereux s'élèvent à environ 1 tonne de CO₂ avec une part de CO₂ biogénique très faible à nulle.

2.5.1.2. Détermination des émissions directes de CO₂ fossile par le calcul

On se propose dans un second temps de mettre en application les lois de calculs des émissions de **CO₂ fossile** recommandées par le GIEC (39). Celui-ci suggère en effet de ne comptabiliser que les émissions de CO₂ d'origine fossile dans les inventaires de gaz à effet de serre car les émissions de CO₂ biogénique ne perturberaient pas le cycle naturel du carbone en équilibre quasi-stationnaire (30; 39).

La méthodologie la plus utilisée dans la littérature consiste à calculer les émissions de CO₂ fossile à partir de la teneur initiale en carbone des déchets puisque 95 % des émissions seraient issues de ce carbone.

Le facteur d'émissions directes (concernant uniquement la combustion des déchets) de CO₂ fossile peut être calculé ainsi :

$$FE_{CO_2} = \% C_m * \% C_f * Ox * 1000 * 44/12$$

Avec :

- FE_{CO₂} : facteur d'émissions de carbone fossile (kg CO₂/t déchets incinérés),
- % C_m : pourcentage massique de carbone total dans les déchets à incinérer (en % de la masse de déchets),
- % C_f : part de carbone fossile (en % du carbone total),
- Ox : taux d'oxydation (%).

D'après le GIEC (39), l'essentiel du carbone contenu dans les déchets est oxydé en CO₂ lors du processus d'incinération. Une petite fraction peut ne pas être complètement oxydée en raison de défaillances dans le procédé de combustion, le carbone partiellement oxydé se retrouve dans les cendres ou la suie. Pour les incinérateurs de déchets, le GIEC admet que le rendement de combustion peut être pris égal à 100 %. D'autres sources utilisent des taux d'oxydation plus faibles. Etant donné les rendements de combustion fournis dans les paragraphes précédents, il paraît plus raisonnable de calculer les émissions pour différents taux d'oxydation.

D'autre part, il est intéressant d'ajouter aux émissions de CO₂ fossile issues de la combustion des déchets, les émissions dues à l'utilisation de combustibles fossiles (démarrage/arrêt, brûleurs auxiliaires). Celles-ci représentent 0,6 à 9 % des émissions totales de CO₂ fossiles pour les déchets solides municipaux et jusqu'à 30 % des émissions totales en ce qui concerne les déchets dangereux (31).

Les quantités de CO₂ fossile émis sont calculées en faisant varier les différents paramètres de l'équation :

- Différentes teneurs en carbone total initial (déchets solides municipaux) sont prises en compte à partir des sources présentées dans la partie A-1,
- La gamme de teneur en carbone fossile considérée est comprise entre 30 et 50 %),
- Les taux d'oxydation suivants sont envisagés : 80, 90, 95 et 100 %,
- Plusieurs pourcentages sont pris en compte pour la part des émissions de CO₂ fossile liées à l'utilisation de combustibles fossiles (démarrage/arrêt, brûleurs auxiliaires) entre 0,6 et 30 %,
- Deux cas extrêmes seront testés, l'un favorisant les plus faibles émissions de CO₂, l'autre au contraire impliquant les émissions les plus élevées.

Tableau 8 : estimation des émissions de CO₂ fossile issues de l'incinération de déchets

Test paramètre	Contenu en carbone (% en masse)	Part de carbone fossile (% du carbone total)	Taux d'oxydation (%)	Emissions de CO ₂ d'origine fossile (t CO ₂ /t déchets)	Part des émissions de CO ₂ fossile liées au combustible d'appoint (%)	Emissions de CO ₂ fossile totales (t CO ₂ /t déchets)
Contenu en Carbone	35 (5)	40	95	0,49	4	0,51
	43 (6)	40	95	0,60	4	0,62
	18 (7)	40	95	0,25	4	0,26
Part de carbone fossile	35	30	95	0,36	4	0,38
	35	50	95	0,61	4	0,63
Taux d'oxydation	35	40	80	0,41	4	0,43
	35	40	90	0,46	4	0,48
	35	40	100	0,51	4	0,53
Part des émissions de CO ₂ fossile liées au combustible d'appoint	35	40	95	0,49	0,6	0,49
	35	40	95	0,49	2,5	0,50
	35	40	95	0,49	7	0,52
	35	40	95	0,49	9	0,53
	35	40	95	0,49	30	0,69 ¹⁸
Scénarios « extrêmes »	50	50	100	0,91	9	1
	18	30	80	0,26	0,6	0,16

Selon les différents scénarios pris en compte, **les émissions de CO₂ fossile calculées se situent entre 0,26 et 0,69 tCO₂ fossile/t déchets (0,16 et 1 pour les scénarios les plus extrêmes), la valeur moyenne se situant autour de 0,5 tCO₂ fossile/t déchets.**

Considérant que les émissions de CO₂ total contiennent 30 à 50 % de CO₂ fossile (hors combustibles fossiles d'appoint), ceci conduirait à des émissions de CO₂ totales comprises entre **1 et 1,6 tCO₂ total/t déchets**. Ceci est quelque peu supérieur aux résultats issus de la revue bibliographique mais il semble raisonnable de conserver l'hypothèse qu'1 tonne de déchet conduit à l'émission de 1 tonne de CO₂ total (puisque certaines sources ne considèrent de toute façon que le CO₂ d'origine fossile).

2.5.2. Concentrations de dioxyde de carbone dans les fumées de combustion

Outre la quantité de CO₂ émise, la fraction volumique de CO₂ dans les fumées est une donnée majeure en vue de sélectionner une technologie pour son captage.

Toute réaction d'oxydation au niveau industriel fait appel à un agent oxydant introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la réaction. On peut considérer que l'excès d'air apporté pour la combustion des déchets ou d'un gaz de synthèse issu de la gazéification des déchets est a priori

¹⁸ Cas des déchets dangereux

compris entre 10 % et 100 %. Les estimations de la teneur en CO₂ dans les flux de fumées résultant des réactions de combustion sont effectuées pour des valeurs d'excès d'air comprises entre 0 et plus de 200 % (cf. tableau 11) afin de prendre en compte un maximum de configurations possibles.

Un diagramme d'Ostwald (figure 10) est établi pour la combustion de déchets municipaux de composition élémentaire décrite dans le tableau 9. Cette composition de déchets est issue des données présentées dans le tableau 2 (section 1.3.1).

Tableau 9 : composition de déchets prise en compte pour les calculs de concentrations de CO₂ dans les fumées et pouvoirs comburivore/fumigène correspondants

Elément	Composition moyenne (% massique)
C	39,00
H	5,73
O	33,00
S	0,16
N	0,75
Total	78,64
PCI Sec (MJ/kg)	16,12
PCI Humide (MJ/kg)	9,28
Volume comburivore (m ³ /kg déchets)	3,9
Volume fumigène sec (m ³ /kg déchets)	3,8
Volume fumigène humide (m ³ /kg déchets)	4,4

Sur la figure 10, les droites noires représentent l'évolution de la fraction volumique de CO₂ en fonction de la fraction volumique d'oxygène dans les fumées pour des taux d'excès d'air fixés (de la combustion « réductrice » en défaut d'air à la combustion oxydante avec un excès d'air de 1000 %). C'est la teneur en monoxyde de carbone (CO) dans les fumées qui varie (fictivement entre 0 et 100 % vol.). Les droites vertes représentent la fraction volumique de CO₂ dans les fumées en fonction de la fraction volumique d'O₂ pour des teneurs en CO fixées (entre 0 et 25 % vol.), c'est alors le taux d'excès d'air qui varie.

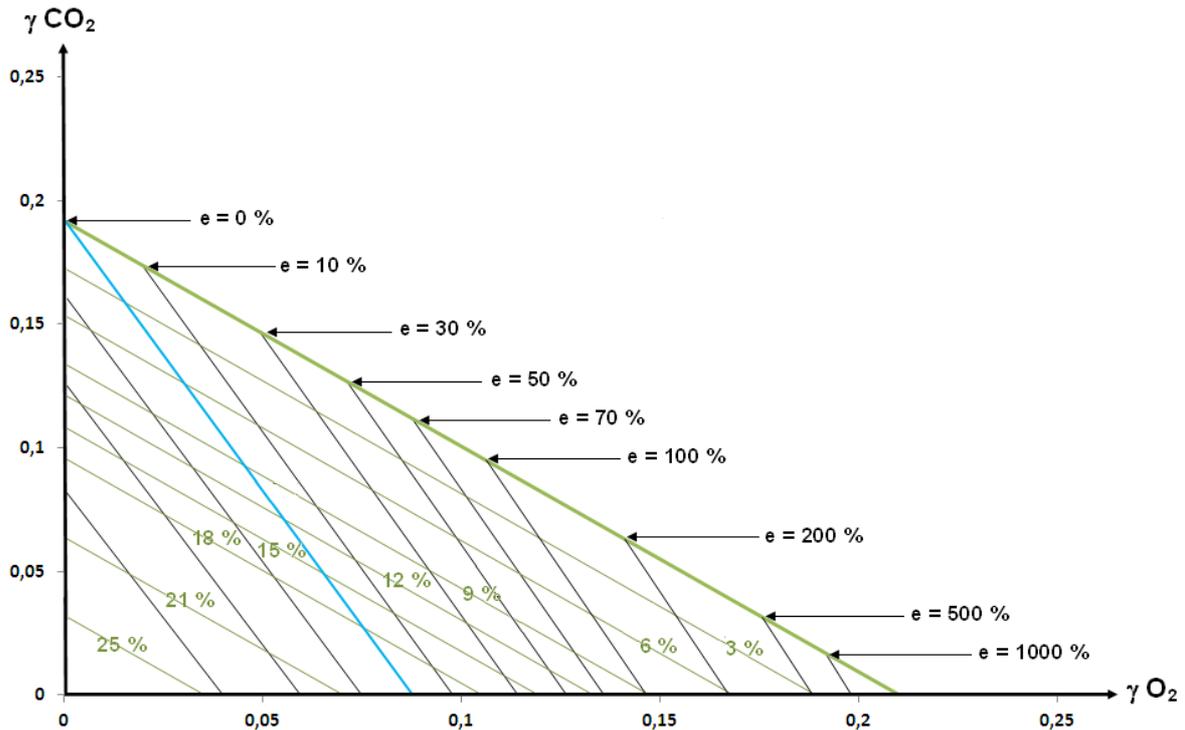


Figure 10 : diagramme d'Ostwald de déchets municipaux

La concentration volumique théorique maximale en CO₂ qui peut être atteinte dans les fumées de combustion sèches pour le combustible étudié est d'environ 19 %. Cette valeur correspond au cas où la combustion s'effectuerait sans excès d'air et serait complète.

Le diagramme d'Ostwald est établi à partir des compositions sur fumées sèches et ne prend en compte que les imbrûlés de type monoxyde de carbone.

Il permet néanmoins de visualiser l'influence que peut avoir le taux d'excès d'air sur la composition des fumées en sortie de combustion. A noter que la composition des déchets a peu d'influence sur la concentration en CO₂ dans les fumées.

Il est intéressant dans un second temps d'étudier l'évolution des fractions volumiques sèches et humides du CO₂ en fonction du taux d'enrichissement en O₂ de l'air utilisé comme comburant à travers trois cas : air (21 % O₂), air enrichi (50 % O₂), O₂ pur. La concentration en CO₂ dans les fumées est déterminée en fonction du taux d'O₂ dans les fumées dans le cadre d'une combustion complète sans dissociation haute température (tableau 10). Le tableau 11 fournit la correspondance entre le taux d'O₂ dans les fumées et l'excès de comburant.

Tableau 10 : fractions volumiques de CO₂ dans les fumées de combustion de déchets municipaux en fonction de l'excès de comburant et de l'enrichissement en O₂ du comburant

	Air (21 % O ₂)		Air enrichi (50 % O ₂)		O ₂ pur	
% vol. O ₂ (sec)	% vol. CO ₂ (sec)	% vol. CO ₂ (humide)	% vol. CO ₂ (sec)	% vol. CO ₂ (humide)	% vol. CO ₂ (sec)	% vol. CO ₂ (humide)
0 %	19,2 %	16,4 %	47,1 %	33,4 %	99,8 %	53,3 %
3 %	16,4 %	14,4 %	44,3 %	31,9 %	96,9 %	52,4 %
5 %	14,6 %	12,9 %	42,4 %	30,9 %	94,9 %	51,8 %
8 %	11,9 %	10,7 %	39,6 %	29,4 %	91,9 %	50,9 %
11 %	9,1 %	8,4 %	36,7 %	27,8 %	88,9 %	50 %
15 %	5,5 %	5,2 %	32,9	25,6	84,9	48,7

Tableau 11 : correspondance entre la fraction volumique d'oxygène dans les fumées et l'excès de comburant

	Excès comburant		
% vol. O ₂ (sec)	Air (21 % O ₂)	Air enrichi (50 % O ₂)	O ₂ pur
0%	0 %	0 %	0 %
3%	16 %	6 %	3 %
5%	31 %	11 %	5 %
8%	60 %	18 %	8 %
10 %	90 %	24 %	10 %
11%	108 %	27 %	11 %
15 %	244 %	40 %	16 %

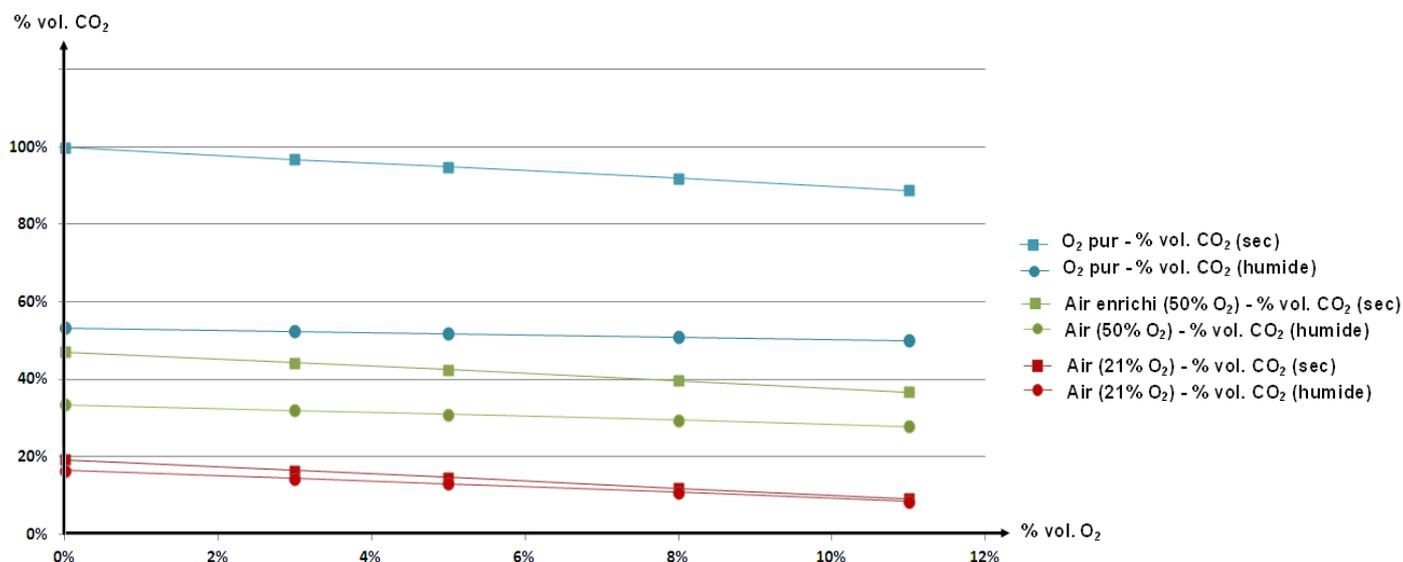


Figure 11 : fractions volumiques de CO₂ dans les fumées de combustion de déchets municipaux en fonction de l'excès de comburant et de l'enrichissement en O₂ du comburant

Dans le cas idéal où la fraction volumique d'O₂ dans les fumées est de 0 % (pas d'excès de comburant), on retrouve bien que la concentration en CO₂ des fumées sèches atteint 19,2 % pour une combustion à l'air. Cette concentration est de 16,4 % dans les fumées humides. Pour une combustion à l'air enrichi, la concentration en CO₂ sans excès de comburant serait de 47,1 % et 33,4 % dans les

fumées respectivement sèches et humides, elle atteindrait 99,8 % et 53,3 % pour une combustion à l'oxygène pur.

Dans le cas où la fraction volumique d'O₂ dans les fumées est de 11 % (correspondant à la teneur de référence pour laquelle sont mesurées les teneurs des différents composés dans les fumées), l'excès de comburant est de 108 %, 27 % et 11 % respectivement pour les combustions à l'air (21 % O₂), l'air enrichi (50 % O₂) et l'oxygène pur. La concentration en CO₂ dans les fumées sèches n'est plus que de 9,1 % pour une combustion à l'air, soit 8,4 % dans les fumées humides. En faisant intervenir de l'air enrichi (50 % d'O₂), la concentration en CO₂ est de 36,7 % et 27,8 % dans les fumées sèches et humides et atteint 88,9 % et 50 % pour une combustion à l'oxygène pur.

D'après les résultats affichés dans le tableau 10 correspondant à des situations idéales où la combustion est complète, on en déduit que :

- en sortie des incinérateurs les plus efficaces fonctionnant avec un excès d'air (21 % O₂) d'environ 30 %, ce qui est a priori le cas de certains fours à lits fluidisés, les fractions volumiques théoriques de CO₂ dans les fumées sont de 14,6 % (fumées sèches) et 12,9 % (fumées humides),
- en sortie d'incinérateurs moins performants faisant intervenir un excès d'air de près de 250 %, les fractions volumiques théoriques de CO₂ dans les fumées sont seulement de 5,5 % (fumées sèches) et 5,2 % (fumées humides).

En vue de capter le CO₂ des fumées de combustion, l'intérêt de procéder à de l'oxycombustion ou d'utiliser de l'air enrichi en O₂ apparaît clairement sur le graphique de la figure 11 puisque la fraction volumique du CO₂ (et donc sa pression partielle) est nettement augmentée. De plus, ceci implique de traiter des volumes de fumées plus faibles. Il est néanmoins important de rappeler que ces calculs sont théoriques. En pratique en oxycombustion, l'oxygène pur pourra être pré-mélangé avec un recyclage de fumées CO₂/H₂O afin de limiter une hausse trop importante de la température dans l'enceinte de combustion. Finalement, les concentrations en CO₂ dans les fumées humides issues de l'oxycombustion des déchets seront inférieures à celles estimées dans le tableau 10.

Pour de la combustion à l'air (21 % O₂), on peut ainsi considérer que la teneur en CO₂ des fumées humides est comprise entre 5 et 13 % environ.

Selon le type de technologie mise en œuvre, la teneur en CO₂ des fumées est très variable, ce qui va conditionner le choix d'une technologie de captage du CO₂.

Cas de l'UIOM de Ludres (8)

La plupart des déchets (85 % OM, 10 % déchets industriels banals et 5 % DASRI) produits sur l'agglomération Nancéenne (Grand Nancy) sont traités par l'unité d'incinération installée sur le centre de traitement des déchets de Ludres. Cette unité a traité près de 107 000 tonnes de déchets en 2010.

La fraction volumique de CO₂ dans les fumées est estimée à 6,5 % sur gaz sec, le taux d'excès d'air n'étant pas fourni. Ceci est en accord avec les conclusions précédentes.

2.5.3. Autres émissions atmosphériques

Etant donnée la diversité des déchets, leur incinération conduit à la formation d'une variété de substances gazeuses. Le tableau 12 fournit des moyennes de quantités de polluants formés ainsi que les valeurs limites d'émissions réglementaires (Directive Européenne du 4 décembre 2000).

En vue de capter, transporter et stocker le CO₂ des fumées issues du traitement thermique des déchets, il est nécessaire de prendre en compte ces substances qui peuvent être incompatibles avec certaines technologies ou équipement envisagés.

Tableau 12 : quantités moyennes de polluants produits lors de la combustion et seuils limites d'émission¹⁹ (7; 40)

Type de polluant	Quantité moyenne rejetée en sortie de cheminée (valeur de référence 11 % O ₂)	Valeur limite de rejet en moyenne journalière (sec à 11 % O ₂)	Valeur limite en moyenne sur une demi-heure (sec à 11 % O ₂)
Poussières totales (mg/Nm ³)	1000 à 5000 (déchets ménagers), 1000 à 10000 (déchets dangereux)	10	30
Carbone organique total (mg/Nm ³)	1 à 10 (déchets ménagers)	10	20
Chlorure d'hydrogène (mg/Nm ³)	500 à 2000 (déchets urbains), 3000 à 100000 (déchets dangereux)	10	60
Fluorure d'hydrogène (mg/Nm ³)	5 à 20 (déchets urbains), 50 à 550 (déchets dangereux)	1	4
Dioxyde de soufre (mg/Nm ³)	200 à 1000 (déchets urbains), 1500 à 50000 (déchets dangereux)	50	200
Monoxyde d'azote et dioxyde d'azote pour installations existantes avec capacité nominale supérieure à 6t/h ou pour les nouvelles installations d'incinération (exprimée en NO ₂) (mg/Nm ³)	250 à 500 (déchets urbains), 1000 à 1500 (déchets dangereux)	200	400
Monoxyde d'azote et dioxyde d'azote pour installations existantes avec capacité nominale inférieure ou égale à 6t/h (exprimée en NO ₂) (mg/Nm ³)	250 à 500 (déchets urbains), 1000 à 1500 (déchets dangereux)	400	
Monoxyde de carbone (mg/Nm ³)	5 à 50 (déchets urbains), inférieure à 30 (déchets dangereux)	50	150 ²⁰
Ammoniac (fuite traitement gaz) (mg/Nm ³)	5 à 40 selon le procédé de traitement	10	
Cadmium et composés dérivés + Thallium (TI) et composés dérivés (exprimée en TI) (mg/Nm ³)	< 3 (déchets urbains), < 5 (déchets dangereux)		0,05
Mercure et ses composés (exprimée en Hg) (mg/Nm ³)	0,05 à 0,5 mg/Nm ³ (déchets urbains), 0,05 à 3 mg/Nm ³ (déchets dangereux)		0,05
Total des autres métaux lourds (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V) (mg/Nm ³)	< 50 (déchets urbains), < 100 (déchets dangereux)		0,5
Dioxines et furanes (ng/Nm ³ ITEQ - International Toxic Equivalent Quantity)	0,5 à 10		0,1

Pour capter ces pollutions et respecter les limites de rejets fixées par la réglementation, plusieurs modules se succèdent au sein du dispositif de traitement des fumées. Un certain nombre d'ouvrages traitent du sujet, notamment Bicocci, S. et al. (40).

Après traitement des fumées, les émissions atmosphériques sont le plus souvent nettement en deçà des contraintes réglementaires. Il peut cependant arriver que la teneur d'un polluant dépasse la VLE correspondante sur une courte période de la journée, voire même la VLE semi-horaire, et ce même

¹⁹ Selon la Directive Européenne du 4 décembre 2000, arrêtés du 20 septembre 2000, parties 1 et 2

²⁰ Pour au moins 95% des mesures sur 10 minutes

si les moyennes journalières des mesures en continu respectent les VLE journalières. L'arrêté ministériel du 20/09/2002 modifié par l'arrêté du 3/08/2010 limite à 4 heures consécutives la durée d'un tel dépassement et à 60 heures cumulées sur l'année (40).

Le tableau 13 fournit une comparaison entre les émissions atmosphériques moyennes mesurées sur l'année 2011 pour quatre UIOM (Ludres (8) et trois UIOM non identifiées (41)). Les rejets atmosphériques des UIOM U1, U2 et U3 représentent différentes filières de traitement des fumées, d'autres installations auront ainsi des rejets gazeux plus faibles ou plus élevés, mais toujours inférieurs aux VLE. Des valeurs d'émissions moyennes jugées « raisonnablement atteignables » (41) sont définies et serviront de base aux considérations faites au sujet des contaminants en partie B du présent rapport.

L'UIOM notée U1 est dotée d'un traitement des fumées de type humide avec électrofiltre, laveur acide, laveur basique et traitement catalytique (SCR) des NOx, dioxines et furanes. L'UIOM U2 est dotée d'un traitement des fumées de type sec avec électrofiltre, injection de bicarbonate de sodium et de coke de lignite, filtre à manche et traitement catalytique (SCR) des NOx, dioxines et furanes. L'UIOM U3 est dotée d'un traitement de type semi-humide des fumées avec réduction non catalytique des NOx (SNCR) par injection d'ammoniac dans la chambre de combustion, puis en sortie de chaudière d'un réacteur à lit fluidisé avec injection d'eau, de chaux et de coke de lignite et filtre à manches.

Tableau 13 : quantités moyennes de polluants émis par quatre usines d'incinération d'ordures ménagères en 2011 (8; 41)

Type de polluant	Emissions atmosphériques moyennes (sec à 11 % O ₂)					Valeur limite de rejet en moyenne journalière (sec à 11 % O ₂)	Valeur limite en moyenne sur une demi- heure (sec à 11 % O ₂)
	UIOM Ludres	U1	U2	U3	Estimation valeur réelle		
Poussières totales (mg/Nm ³)	1,065	4,9	0,6	2,4	2	10	30
Carbone organique total (mg/m ³)	2,425	< 0,9	0,1	0,3	0,9	10	20
Chlorure d'hydrogène (mg/Nm ³)	9,5	0,92	5,2	6,6	5,5	10	60
Fluorure d'hydrogène (mg/Nm ³)	0,2315	0,06	0,08	NC	0,12	1	4
Dioxyde de soufre (mg/Nm ³)	3,4725	1,82	1,3	24,5	8	50	200
Monoxyde d'azote et dioxyde d'azote (mg/Nm ³)	68,925	59	40	87,1	150	200	400
Monoxyde de carbone (mg/Nm ³)	11,325	20	0,9	4,3	9	50	150
Ammoniac (mg/Nm ³)	0,424	0,08	3,2	5,1	2	10	
Cadmium et composés dérivés + Thallium (Tl) et composés dérivés (mg/Nm ³ , exprimée en Tl)	0,0036	0,0013	0,0223	0,001	0,007	0,05	
Mercure (Hg) et ses composés (mg/Nm ³ , exprimée en Hg)	0,0082	0,011	0,0097	0,001	< 60 au total	0,05	
Total des autres métaux lourds : Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V (mg/Nm ³)	0,0446	0,044	0,0946	0,02		0,5	
Dioxines et furanes (ng/Nm ³)	0,00772	NC	NC	NC	0,007	0,1	

3. Valorisation du biogaz et émissions associées

La méthanisation, appelée également digestion anaérobie, est un processus biologique de dégradation de la matière organique par des microorganismes dans des conditions anaérobies (absence d'oxygène). Elle transforme des substrats organiques complexes en molécules contenant un seul carbone, telles que le méthane (CH₄) et le dioxyde de carbone (CO₂).

Le processus de dégradation se déroule en quatre étapes distinctes, chacune réalisée par une classe de microorganismes spécifique (hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse, méthanogénèse).

Le processus de méthanisation peut permettre de valoriser un certain nombre d'effluents et déchets dont la teneur en matière organique biodégradable (fermentescible) est suffisamment élevée :

- biodéchets municipaux,
- boues de stations d'épuration (STEP) urbaines et des effluents industriels,
- d'effluents d'élevage, etc.

3.1. Composition du biogaz

Le biogaz produit une unité de méthanisation (ou par une Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux, ISDND) est majoritairement composé de méthane et de dioxyde de carbone (CO₂) dont le rapport varie selon le substrat. La composition du biogaz est très variable, aussi il est délicat d'en fournir une composition moyenne. Plus le substrat est riche en éléments H et C, plus le biogaz contiendra de CH₄. Le tableau 14 reporte les fourchettes de concentrations des gaz contenus dans un biogaz « générique ».

Tableau 14 : composition moyenne d'un biogaz "générique" (42)

Composés	Concentrations dans un biogaz « générique »
CH ₄	50 – 75 % vol.
CO ₂	25 – 45 % vol.
H ₂ O	2 – 7 % vol.
H ₂ S	20 – 20 000 ppmv
N ₂	< 2 % vol.
O ₂	< 2 % vol.
H ₂	=< 1 % vol.

3.2. Procédés de valorisation du biogaz

Il existe quatre voies principales de valorisation du biogaz :

- Production d'électricité seule (le plus souvent mise en œuvre par combustion du biogaz dans un moteur à combustion interne ou dans une turbine à gaz),
- Production de chaleur seule,
- Cogénération d'électricité et de chaleur,
- Utilisation du biogaz comme carburant pour les automobiles ou en réseau de gaz (peu développée en France).

Le choix de l'une ou l'autre de ces options dépend de plusieurs critères tels que le gisement, les besoins du site de méthanisation, les possibilités de valorisation offertes par l'environnement (par exemple accès à un réseau de chaleur ou réseau de gaz).

Ainsi par exemple, la plupart des ISDND valorisent leur biogaz sous forme d'électricité seule du fait de l'absence de débouchés thermiques locaux. Au contraire, les industries ont souvent besoin d'un apport de chaleur pour faire fonctionner leurs procédés. La situation est souvent plus contrastée pour les autres substrats (agricoles, domestiques) pour lesquels la cogénération est souvent mise en œuvre.

3.3. Emissions atmosphériques associées à la valorisation du biogaz

3.3.1. Emissions de dioxyde de carbone

Les émissions de CO₂ lors de la valorisation du biogaz sont directement liées à sa composition en méthane et dioxyde de carbone. Afin d'en fournir une estimation, on peut considérer du biogaz contenant 100 % de CH₄ et CO₂ (il s'agit d'un calcul approximatif puisque le biogaz contient également de l'oxygène, de l'eau et d'autres gaz en traces tel que précisé dans la section 3.2.), soit respectivement 65 % et 35 %.

De même que dans un rapport de l'INERIS (42), on considère l'hypothèse dans laquelle tout le méthane serait valorisé sous la forme : $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ainsi la quantité de CO₂ émise lors de la combustion du biogaz est directement liée à la quantité de biogaz consommé (CH₄ réagi + CO₂ inerte).

De la même façon que pour les déchets municipaux solides (cf. section 2.6.2.), le diagramme d'Ostwald du biogaz décrit précédemment est tracé. La teneur en CO₂ dans les fumées n'est jamais nulle car même dans le cas fictif où une combustion incomplète convertirait tout le méthane en CO, du CO₂ est déjà présent dans le biogaz de départ.

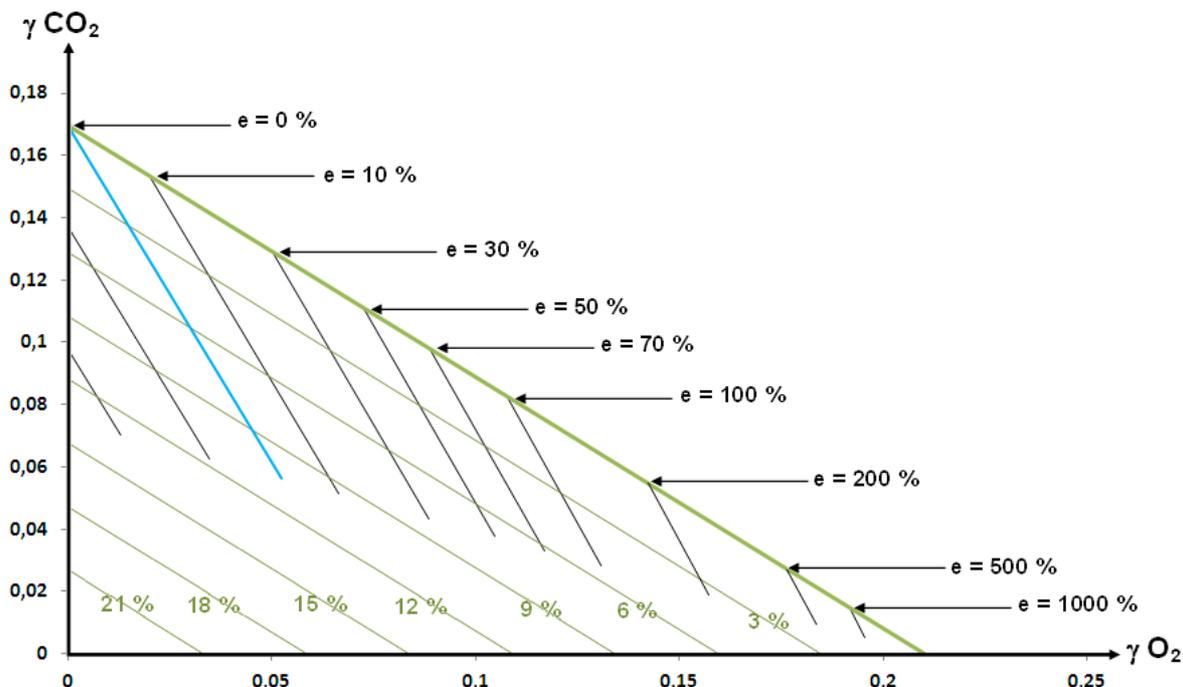


Figure 12 : diagramme d'Ostwald d'un biogaz composé de 65 % de CH₄ et 35 % de CO₂

La concentration volumique théorique maximale en CO₂ qui peut être atteinte dans les fumées de combustion sèches pour ce biogaz est de 17 % (soit 14 % sur fumées humides). Cette valeur correspond au cas où la combustion s'effectuerait sans excès d'air et serait complète.

On étudie dans un second temps l'évolution des fractions volumiques sèches et humides du CO₂ en fonction du taux d'enrichissement en O₂ de l'air utilisé comme comburant à travers trois cas : air (21 % O₂), air enrichi (50 % O₂) et O₂ pur. La concentration en CO₂ dans les fumées est déterminée en fonction du taux d'O₂ dans les fumées dans le cadre d'une combustion complète sans dissociation haute température (tableau 15). Le tableau 16 fournit la correspondance entre le taux d'O₂ dans les fumées et l'excès de comburant.

Tableau 15 : fractions volumiques de CO₂ dans les fumées de combustion d'un biogaz en fonction de l'excès de comburant et de l'enrichissement en O₂ du comburant

% vol. O ₂ (sec)	Air (21 % O ₂)		Air enrichi (50 % O ₂)		O ₂ pur	
	% vol. CO ₂ (sec)	% vol. CO ₂ (humide)	% vol. CO ₂ (sec)	% vol. CO ₂ (humide)	% vol. CO ₂ (sec)	% vol. CO ₂ (humide)
0 %	17,0 %	13,9 %	43,5 %	27,8 %	100,0 %	43,5 %
3 %	14,6 %	12,2 %	40,9 %	26,7 %	97,0 %	42,9 %
5 %	12,9 %	11,1 %	39,1 %	25,9 %	95,0 %	42,5 %
8 %	10,5 %	9,2 %	36,5 %	24,8 %	92,0 %	41,9 %

Tableau 16 : correspondance entre la fraction volumique d'oxygène et l'excès de comburant

% vol. O ₂ (sec)	Excès comburant		
	Air (21 % O ₂)	Air enrichi (50 % O ₂)	O ₂ pur
0%	0 %	0 %	0 %
3%	16 %	6 %	2 %
5%	30 %	10 %	4 %
8%	59 %	17 %	7 %

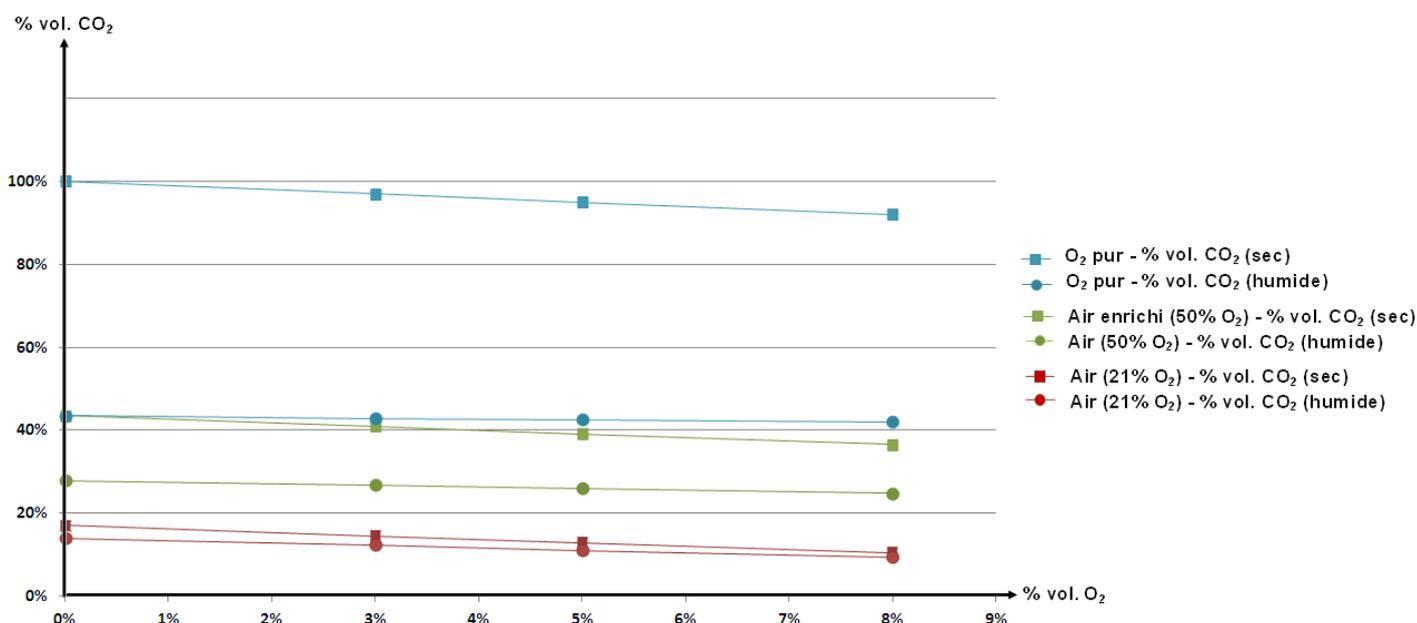


Figure 13 : fractions volumiques de CO₂ dans les fumées de combustion d'un biogaz (65 % CH₄ et 35 % CO₂) en fonction de l'excès de comburant et de l'enrichissement en O₂ du comburant

Dans le cas où la fraction volumique d'O₂ dans les fumées est de 3 % (excès de comburant de 16 %, 6 % et 2 % respectivement pour l'air, l'air enrichi et l'oxygène pur), la concentration en CO₂ des fumées sèches est de 14,6 % pour une combustion à l'air, soit 12,2 % en tenant compte de l'humidité. En faisant intervenir de l'air enrichi (50 % d'O₂), la concentration en CO₂ est d'environ 41 % et 28 % dans les fumées sèches et humides et atteint 97 % et 43 % pour une combustion à l'oxygène pur.

Dans le cas où la fraction volumique d'O₂ dans les fumées est de 8 % (excès de comburant de 59 %, 17 % et 7 % respectivement pour l'air, l'air enrichi et l'oxygène pur), la concentration en CO₂ des fumées sèches est de 10,5 % pour une combustion à l'air, soit 9,2 % en tenant compte de l'humidité. En faisant intervenir de l'air enrichi (50 % d'O₂), la concentration en CO₂ est d'environ 36,5 % et 24,8 % dans les fumées sèches et humides et atteint 92 % et 42 % pour une combustion à l'oxygène pur.

En vue de capter le CO₂ des fumées de combustion, l'intérêt d'utiliser de l'air enrichi en O₂ ou de procéder à de l'oxycombustion apparaît à nouveau clairement sur le graphique de la figure 13.

Finalement, d'après les calculs effectués qui représentent des situations idéales où la combustion est complète, la fraction volumique de CO₂ dans les fumées sèches de combustion pourrait varier entre 10,5 % (cas de la combustion à l'air avec un excès de 60 %) et 100 % (cas de l'oxydation à l'O₂ pur sans excès et sans infiltration d'air). Pour mieux calquer la réalité, une fourchette comprise entre 10 et 90 % paraît raisonnable.

3.3.2. Autres émissions atmosphériques

En France, c'est la circulaire du 10 décembre 2003 qui fixe les valeurs limites d'émissions (VLE) des appareils de combustion de biogaz dont la puissance est inférieure à 20 MWth.

Pour les installations dont la puissance excède 20 MWth, ce sont les arrêtés ministériels réglementant les installations de combustion qui définissent les prescriptions à appliquer dans le cas de la combustion du biogaz. Le plus souvent, les VLE applicables à une installation ne sont pas précisées dans le texte à portée nationale et doivent être fixées par un arrêté préfectoral. Les VLE (CO, poussières, COV, SO₂, NOx) relatives à l'utilisation du gaz naturel peuvent servir de base mais elles doivent être adaptées en fonction des caractéristiques du biogaz et des contraintes techniques de l'installation. Néanmoins, les VLE des installations de puissance supérieure à 20 MWth ne devront en aucun cas dépasser les VLE fixées pour les installations de puissance inférieure à 20 MWth (43).

Tableau 17 : Valeurs limites d'émissions en mg/Nm³ pour différents appareils de combustion à partir de biogaz en France (43)

	Teneur en O ₂ sur gaz sec	VLE en mg/Nm ³				
		SO ₂	NOx	Poussières	COVNM	CO
Chaudière 2 à 10 MWth	3 %	Pas de VLE	225	50	50	250
Turbine 2 à 20 MWth	15 %	Pas de VLE	225	150	50	300
Moteur 2 à 20 MWth	5 %	Pas de VLE	225	150	50	1200
Torchère de 2 à 20 MWth (hors ISDND)	Reprise des dispositions de l'article 44 de l'arrêté ministériel du 9 septembre 1997 ²¹					
Torchère, chaudière, turbine ou moteur < 2 MWth	Pas de VLE (ces installations ne présentent pas de spécificité sur le plan de la pollution atmosphérique par rapport aux installations de même taille utilisant des combustibles classiques, pour lesquelles aucune valeur limite n'est fixée)					

²¹ L'article 44 de l'arrêté du 9 septembre 1997 fixe en cas de destruction du biogaz par combustion la fréquence des mesures de poussières et de CO, ainsi que les valeurs limites à ne pas dépasser, qui doivent être compatibles avec les seuils:
- poussières < 10 mg/Nm³ ;
- CO < 150 mg/ Nm³.

Il a été observé que certaines installations dépassent les VLE dictées par la circulaire du 10 décembre 2003 (42). Néanmoins, ces données réglementaires pourront servir de base pour l'étude des voies de captage du CO₂ en seconde partie de ce rapport.

VLE du dioxyde de soufre

Pour définir la valeur limite d'émission atmosphérique de SO₂, il est possible de se référer à celle dictée par la Directive n°2000/76/CE du Parlement européen et de Conseil du 4 décembre 2000 sur l'incinération des déchets : 50 mg/m³. La teneur en O₂ sur gaz sec étant différente, une formule a été fournie par la directive du 4 décembre 2000 afin d'ajuster la valeur d'émission limite en fonction de la teneur en O₂ (44):

$$E_s = (21 - O_s) / (21 - O_M) \times E_M$$

Avec E_s : concentration d'émission calculée au pourcentage standard de la concentration d'oxygène

E_M : concentration d'émission mesurée

O_s : concentration d'oxygène standard

O_M : concentration d'oxygène mesurée

On en déduit la valeur limite d'émission du SO₂ à 5 % d'O₂ :

$$E_s = (21-5) / (21-11) \times 50 = \mathbf{80 \text{ mg/m}^3 \text{ de SO}_2}.$$

B. Etat de l'art des techniques envisageables pour le captage du dioxyde de carbone issu de la dégradation thermique des déchets

1. Introduction

Le dioxyde de carbone est l'un des principaux gaz à effet de serre dont les émissions d'origine anthropique contribuent au réchauffement climatique. L'une des solutions envisagées afin de limiter les émissions de CO₂ est de le capter sur les sites où il est produit en grandes quantités et/ou fortes concentrations puis de le stocker sous pression par injection dans des formations géologiques souterraines. Les principaux secteurs concernés sont ainsi ceux de l'industrie (raffineries, cimenteries, sidérurgie) et de l'énergie (centrales thermiques).

Les centrales thermiques (charbon, cycle combiné gaz) pour la production d'énergie sont responsables d'environ un tiers des émissions mondiales de CO₂, avec plus de 5000 sites de 600 à 750 MW (45).

La plupart des travaux de recherche décrits dans la littérature réfèrent au captage-stockage du CO₂ en postcombustion sur des usines de production d'électricité à partir de charbon. Il est prévu que la filière devienne opérationnelle pour ces unités à partir de 2020 (46).

Trois approches sont étudiées pour le captage de CO₂ :

- Le captage après combustion classique à l'air (21 % O₂) ; il s'agit de l'option de captage dite de « postcombustion » (figure 14). La combustion à l'air enrichi pourrait représenter une alternative intéressante permettant de limiter la quantité d'azote dans le flux de fumées à traiter,
- Le captage par la précombustion (figure 15),
- Le captage par l'oxycombustion ou la combustion en boucle chimique qui ne nécessitent pas de filière de captage du CO₂ à proprement parler car elles conduisent à la formation de fumées principalement composées de CO₂ et H₂O (figures 16 et 17).

Les deux dernières options ont déjà été évoquées en partie A de ce rapport, la partie B vise à apporter des compléments au sujet de la séparation H₂/CO₂ en ce qui concerne la précombustion et de la production d'oxygène en ce qui concerne l'oxycombustion.

L'objectif est d'évaluer le potentiel d'application des technologies de captage de CO₂ existantes (ou au stade de la recherche) au secteur du traitement thermique des déchets, par notamment la prise en compte des spécificités des flux de fumées (débits à traiter, teneurs en CO₂, teneurs et variabilité des contaminants etc.).

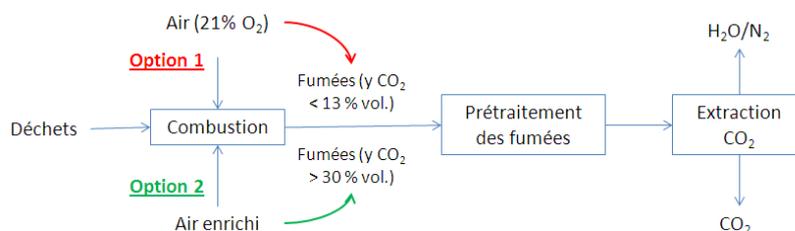


Figure 14 : Captage du CO₂ en postcombustion²²

²² Teneurs en CO₂ valables pour des déchets type ordures ménagères (contexte français).

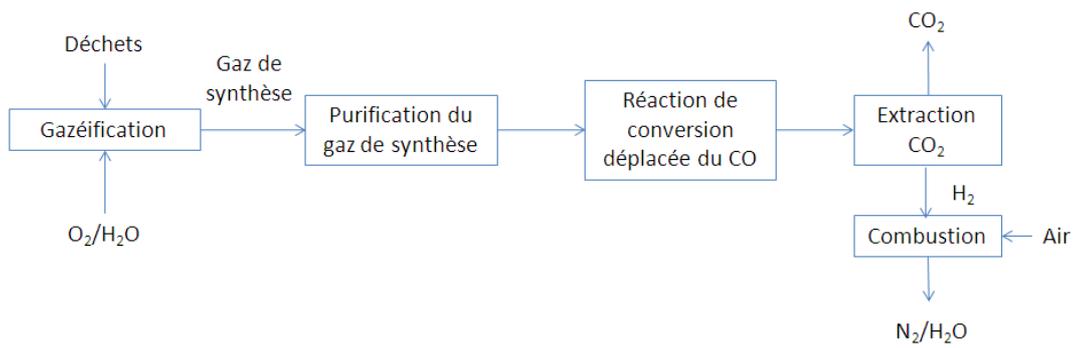


Figure 15 : captage du CO₂ en précombustion

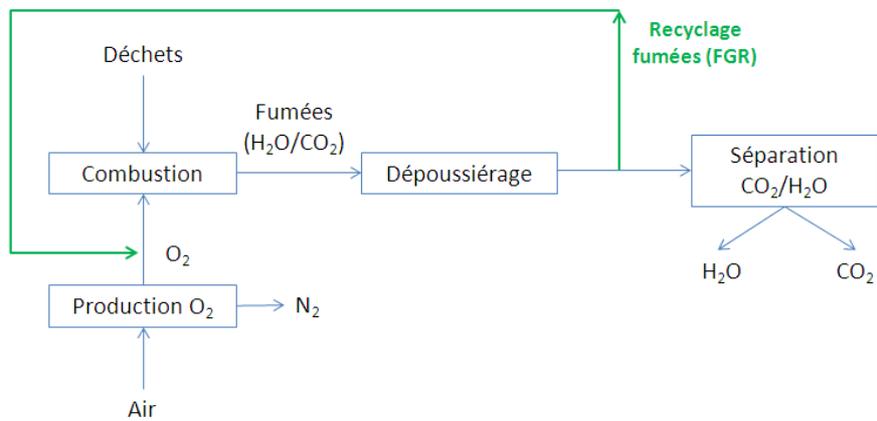


Figure 16 : captage du CO₂ par oxycombustion des déchets

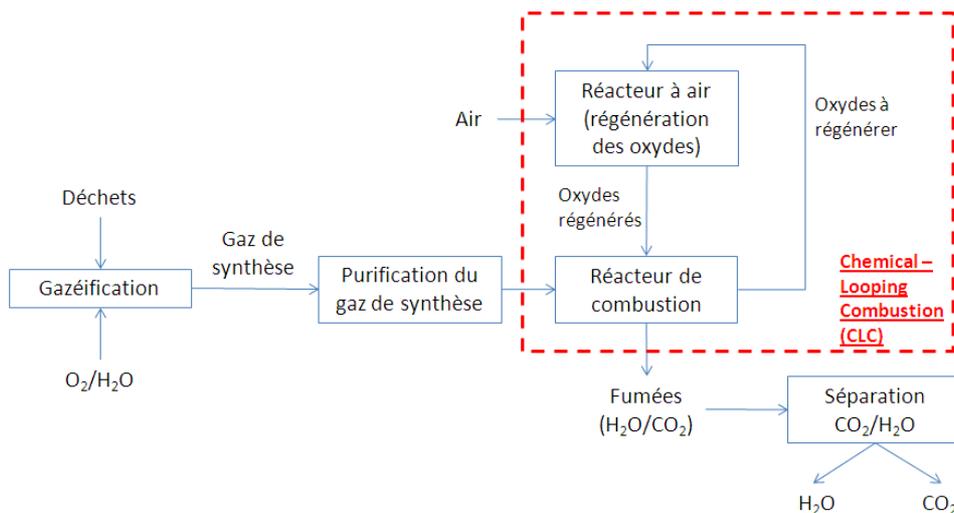


Figure 17 : captage du CO₂ par gazéification des déchets puis combustion en boucle chimique du gaz de gazéification (CLC)

2. Captage du CO₂ en postcombustion

Un certain nombre de techniques de séparation utilisées dans l'industrie peuvent être appliquées au captage du CO₂ dans des fumées de postcombustion (25) :

- Absorption par solvants chimiques ou physiques,
- Adsorption sur solides,
- Membranes,
- Cryogénie.

Cependant ces techniques sont loin d'être équivalentes en termes de sélectivité, de coût de fonctionnement, d'infrastructures et de prétraitements nécessaires. D'autre part, la problématique du volume du gaz à traiter en postcombustion est aussi à considérer avec attention car la taille des installations en découle. Pour une UIOM moyenne (environ 100 000 tonnes de déchets/an) le volume de fumées à traiter serait d'environ 80 000 m³/h²³. Le problème du choix d'un procédé est donc complexe et nécessite une optimisation multicritère qui dans le cas des UIOM devra en plus prendre en compte les spécificités des fumées.

Deux séries de paramètres doivent être considérés pour déterminer a priori les meilleures options. Il s'agit d'une part des caractéristiques de la charge gazeuse en termes de concentration de CO₂ et d'impuretés minoritaires ainsi que du débit de fumées à traiter. D'autre part il s'agit des normes de rejets applicables pour la fumée traitée et de la pureté voulue pour le CO₂ capté en fonction de son devenir, soit la chaîne compression – transport - enfouissement (CCS), cas de figure le plus probable, soit son utilisation (ex. récupération assistée du pétrole ou EOR) ou sa valorisation chimique selon les principes de la chimie durable.

La plupart des pilotes et projets de CCS existants ou en préparation concernent les centrales thermiques de production d'électricité (charbon, gaz). Leur capacité de production moyenne est de 600 MWe. Les caractéristiques des fumées produites par ces installations sont décrites dans le tableau 18 (25) et comparées à celles des fumées produites par des UIOM. Il s'agit des teneurs moyennes en contaminants après prétraitement, reprises du tableau 13 (référence de 11 % vol. O₂ dans les fumées sèches, la teneur en eau des fumées humides est tout de même fournie).

D'après les derniers résultats publiés par l'ADEME (ITOM 2008 (3)), la capacité moyenne d'une UIOM française est de 116 000 tonnes par an. Le PCI des déchets de type ordures ménagères a été estimé à 9284 kJ/kg (soit 2,579 kWh/kg) (5), ainsi la capacité énergétique moyenne d'une UIOM est de l'ordre de 300 GWh thermique entrant par an. En considérant un volume de fumées de 5 250 Nm³ (sec à 11 % d'O₂) par tonne de déchet incinéré, on obtient qu'une UIOM fonctionnant 8000 heures par an pour incinérer 116 kt de déchets génère un débit de fumées moyen de 76 125 Nm³/h (sec à 11 % d'O₂), soit environ 2 Nm³/kWh (thermique entrant).

En ce qui concerne la concentration en CO₂ dans les fumées humides issues des unités de traitement thermique des déchets (combustion classique à l'air), les résultats de la partie A suggèrent qu'elle est comprise entre 5 et 13 % vol. environ, ce qui correspond à des gammes proches de celles rencontrées sur les centrales thermiques. Pour des fumées sèches contenant 11 % d'O₂, la teneur en CO₂ a été estimée à 9 % vol., ce qui correspond à un débit de 1,9 Nm³/h et environ 322 tCO₂/j. Ces besoins de captage sont plus de 30 fois plus faibles que ceux des centrales de production d'électricité au charbon pouvant atteindre 11 000 t/j.

Les conditions de pression et de température des fumées d'UIOM sont similaires à celles des centrales thermiques. Finalement, puisque la teneur en CO₂, les conditions de température et de

²³ Pour une centrale thermique au charbon de 600 MW, le débit de fumées est d'environ 1million de m³/h, soit 11 000 t/j de CO₂

pression produites lors du traitement thermique des déchets sont proches de celles des centrales thermiques, les avancées sur les technologies de captage du CO₂ dédiées à ces centrales sont profitables au secteur du traitement thermique des déchets.

Néanmoins, le problème des impuretés présentes dans les fumées doit être reconsidéré. La liste des contaminants dans les fumées produites par des centrales thermiques est conséquente (notamment centrales charbon) et leurs effets sur les technologies de captage et en aval sur le transport et le stockage du CO₂ sont encore mal connus. Si la plupart des contaminants réglementés en sortie d'UIOM sont de même nature et produits en teneurs plus faibles que ceux des centrales thermiques, d'autres contaminants s'ajoutent à la liste dans le contexte du traitement des déchets (dioxines, HF...). Ils sont susceptibles de compliquer l'adaptation d'une technologie qualifiée pour le captage du CO₂ sur une centrale de production d'électricité thermique.

Tableau 18 : caractéristiques typiques des fumées produites par les centrales thermiques

	Cycle combiné au gaz naturel (25)	Centrale au charbon Chaudière supercritique (charbon pulvérisé ²⁴ /lit fluidisé circulant ²⁵) (25)	UIOM (France) ²⁶
Capacité	600 MWe	600 MWe	38 MWth (300 GWh/an - 116 000 t/an déchets)
Température (°C)	95 - 105	85/120	70 à 80 si traitement humide, 100 à 150 si traitement sec
Pression (bar)	1	1	1
Débit de fumées : Nm ³ /h Nm ³ /s Nm ³ /tonne de déchets Nm ³ /kWh (thermique entrant)	3 300 000 ~ 900 -	700 000 / 1 750 000 ~ 500 -	~ 76 125 ~ 21 5 250 2
CO ₂ (% vol.)	3,5	13,5	5 à 13 % sur fumées <u>humides</u> , 9 % environ si 11 % O ₂ dans les fumées <u>sèches</u>
Débit de CO ₂ : Nm ³ /s t/j	~ 32 ~ 5 500	~ 64 ~ 11 000	~ 1,9 ~ 322
H ₂ O (% vol.)	7	11 / 7	> 10
N ₂ (% vol.)	75 – 80	70 / 75	> 70
O ₂ (% vol.)	13,5	4	3 – 15
CO (% vol.)	-	10 / 25	9
Ar (% vol.)	0,02	0,9	-
CH ₄ (% vol.)	-	-	-
COVT (mg/m ³)	-	-	0,9
NOx (mg/Nm ³)	25 – 50	200	150
SOx (mg/Nm ³)	0 – 35	150 / 200	8
HF (mg/Nm ³)	-	-	0,12
H ₂ S (ppm)	-	-	-
COS (ppm)	-	-	-
HCl (ppm)	-	4	5,5
Cl ₂ (ppm)	-	-	-
NH ₃ (ppm)	-	< 1	2
HCN (ppm)	-	-	-
Poussières (mg/Nm ³)	< 5	30	2
Métaux lourds (As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, V) (µg/Nm ³)	-	< 5 pour chacun	< 60 au total
Dioxines/furanes (ng/m ³)	-	-	0,007

²⁴ Gaz issu des traitements suivants : filtration, désulfuration, SCR pour les NOx

²⁵ Gaz issu des traitements suivants : filtration, désulfuration par ajout de chaux

²⁶ Les valeurs fournies ont pour référence un flux de fumées prétraité (dépoussiérage, DeNOx, DeSOx...) sec contenant 11 % d'O₂. La teneur en eau des fumées humides est néanmoins précisée.

2.1. Absorption

Cette 1^{ère} catégorie de procédés consiste à absorber le CO₂ contenu dans un flux gazeux à l'aide d'un solvant liquide dans lequel celui-ci est soluble. Il existe plusieurs procédés envisageables pour l'absorption du CO₂, mais malgré leurs variantes ils se caractérisent tous par deux étapes essentielles : la phase d'absorption du CO₂ par le solvant, puis la phase de régénération permettant de récupérer le CO₂ d'une part et le solvant d'autre part.

L'absorption (suivie de la régénération) par solvants représente l'option la plus avancée pour le captage du CO₂ en postcombustion et fait l'objet de nombreux développements. L'utilisation de solvants réactifs constitue pour l'heure la solution la plus efficace pour des faibles teneurs en CO₂.

Procédés d'absorption chimique aux amines (47; 48; 49; 50)

L'utilisation d'amines primaires est favorable à des flux de gaz à traiter se caractérisant par une faible pression partielle en CO₂. La monoéthanolamine (MEA) est l'amine de référence la plus étudiée pour l'absorption de CO₂. Celle-ci présente néanmoins un certain nombre de désavantages, le premier résidant dans la forte pénalité énergétique liée à la régénération du solvant. La MEA est de plus sensible à la dégradation thermique et chimique, et se révèle corrosive, toxique et volatile.

Un certain nombre d'autres amines sont donc envisagées. La diéthanolamine (DEA) et la triéthanolamine (TEA) sont testées mais ne sont pas encore commercialisées, leur capacité d'absorption du CO₂ est plus faible que celle de la MEA. D'autres amines telles que les amines tertiaires ont été étudiées (MDEA – Méthyldiéthanolamine) ou encore des amines stériquement encombrées (liées à des groupes fonctionnels) qui se dégradent moins vite et forment des sels moins stables avec le CO₂, ce qui permet de réduire les coûts de régénération. Certains solvants sont également élaborés à partir de mélanges d'amines (exemples : MEA - pipérazine, MEA - MDEA, MEA - AMP). La diglycolamine (DGA) présente une forte capacité d'absorption et présente ainsi un potentiel intéressant au niveau des consommations d'énergie.

D'autres projets de recherche portent sur l'utilisation de sels d'acides aminés afin de diminuer radicalement la pénalité énergétique.

Procédé d'absorption chimique par solutions aqueuses inorganiques

Les solvants inorganiques qui peuvent être employés pour l'absorption chimique du CO₂ sont le carbonate de potassium, le carbonate de sodium ou l'ammoniac aqueux (49).

Le carbonate de potassium est dominant sur le marché et peut être utilisé dans des configurations diverses. Les avantages de ce solvant est qu'il se caractérise par une faible enthalpie de réaction, se dégrade et se volatilise peu (49). Néanmoins, l'absorption du CO₂ doit s'effectuer sous haute pression (environ 15 atm car faible capacité d'absorption à 1 bar) (51), ainsi cette technologie est intéressante pour des procédés de combustion sous pression ou de gazéification (exemples : IGCC : Integrated Gasification Combined Cycle/IRCC – Integrated Reforming Combined Cycle). En postcombustion classique, le seul coût de la compression (> 5 bar) serait rédhibitoire.

L'ammoniac a été envisagée plus récemment en tant que solution saline basique pour l'absorption du CO₂. Ses avantages sont nombreux (52) : coûts réduits, capacité d'absorption plus élevée, peu corrosive, peu dégradable thermiquement etc. Le principal obstacle à la mise en œuvre industrielle de la technologie est la grande volatilité de l'ammoniac engendrant des pertes et étant un gaz toxique.

Procédé d'absorption chimique par absorbants solides (53)

Des absorbants solides sont également envisagés pour le captage du CO₂ en postcombustion à hautes températures. La mise en œuvre de ces hautes températures lors de l'étape de séparation du CO₂ permet de réduire la pénalité énergétique par rapport à des systèmes d'absorption humides. En principe, toutes les technologies d'absorption par solvants solides suivent le même schéma, présenté ci-dessous.

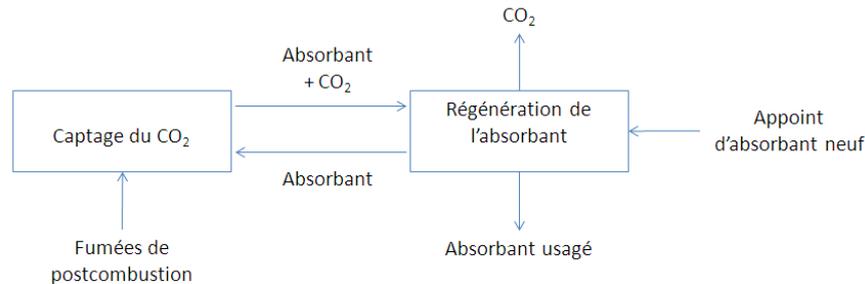


Figure 18 : absorption du CO₂ par absorbants solides

Les fumées issues de la combustion sont mises en contact avec l'absorbant solide dans un réacteur favorisant le contact gaz-solide. Le solide peut ensuite être facilement séparé du flux de gaz et envoyé dans un second réacteur pour être régénéré. Au lieu de faire déplacer le solide, il est également possible de concevoir un seul réacteur batch pouvant fonctionner à la fois en mode absorption et régénération (cycles). Un critère clé pour le développement de ces systèmes d'absorption est de trouver un absorbant solide ayant une bonne capacité d'absorption du CO₂ et une bonne stabilité mécanique et chimique lui permettant de supporter de longues périodes d'opération sur des cycles successifs.

Les absorbants solides candidats pour le captage de CO₂ en postcombustion sont les oxydes de sodium et de potassium et les carbonates, le plus souvent supportés par un substrat solide. De même, les absorbants à base de lithium et d'oxyde de calcium (CaO, appelée aussi chaux vive) sont envisagés pour des fonctionnements à haute température.

L'oxyde de calcium étant identifié comme le meilleur candidat pour le captage de CO₂ à haute température (coût attractif, forte disponibilité), la technologie de captage qui s'y rapporte sera plus détaillée par la suite.

Procédés d'absorption par solvants physiques (25)

L'absorption du CO₂ par des solvants dits « physiques » consiste à le séparer par dissolution sans réaction chimique.

Les solvants physiques présentent les avantages suivants :

- Peu dégradables,
- Peu sujets à des réactions secondaires,
- Régénérables par simple abaissement de pression (éventuellement régénération thermique en complément) et de façon très économique.

Les performances d'absorption dépendent majoritairement de la température de mise en contact et de la pression partielle en CO₂ dans les fumées. Une température basse et une pression partielle élevée favorisent l'absorption dans la phase liquide.

Les caractéristiques des fumées de postcombustion ne sont pas favorables à l'utilisation de solvants physiques : température trop élevée, teneur en CO₂ dans les fumées et pression des fumées faibles,

or le gaz doit être sous pression et les coûts de compression seraient rédhibitoires. Par contre, ce type de procédé peut être envisageable pour le captage de CO₂ en précombustion.

Les sections suivantes traitent plus en détails des procédés d'absorption chimique les plus pertinents pour le captage de CO₂ en postcombustion, déjà mis en œuvre à l'échelle pilote ou industrielle, ou faisant l'objet de travaux de recherche.

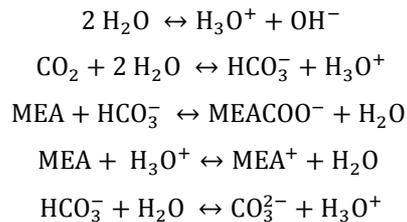
2.1.1. Absorption chimique aux amines

2.1.1.1. La monoéthanolamine (MEA)

Description du procédé

L'absorption chimique de CO₂ par l'éthanolamine ou la monoéthanolamine (MEA) est une technologie bien connue et commercialisée. Elle est compatible avec un flux de gaz à traiter contenant une faible teneur en CO₂ et est efficace à basse pression (47). Les concentrations volumiques de CO₂ sont comprises généralement entre 3 et 5 % pour les centrales à gaz, 13 et 15 % pour les centrales à charbon. Pour des fumées issues de la combustion des déchets, la concentration en CO₂ se situe entre ces deux fourchettes (5 à 13 % selon les conclusions de la partie A).

Les réactions chimiques de type acido-basique entre l'acide faible issu de la dissolution du CO₂ et la base faible MEA sont réversibles (51; 54) et exothermiques :



La formule développée de la MEA est OH – CH₂ – CH₂ – NH₂. Il faut deux moles de MEA pour neutraliser une mole de CO₂.

Avant leur entrée dans la colonne d'absorption, les fumées doivent passer par des unités permettant d'éliminer les NO_x, SO_x et les poussières. Elles sont alors à une pression proche de la pression atmosphérique et à une température avoisinant 50°C.

Une soufflante est placée en amont de l'absorbeur pour augmenter la pression des fumées (~ 1 à 2 bar) afin de permettre leur ascension dans la colonne. Celles-ci sont alors mises en contact avec un solvant contenant de la MEA circulant à contre-courant et absorbant préférentiellement les gaz acides.

L'absorbeur consiste le plus souvent en une colonne à garnissage puisque c'est la technologie de contacteurs en colonne garantissant les aires d'échange les plus élevées entre le liquide et le gaz (~ 500 m²/m³). Il fonctionne à une température d'environ 40-60°C et une pression d'1 atm. Le gaz obtenu en haut de l'absorbeur est appauvri en CO₂. Il peut par ailleurs contenir des traces de MEA (volatilisée), il est nécessaire dans ce cas d'installer une autre colonne de lavage après l'absorbeur afin de limiter ces émissions (raisons économiques et environnementales).

En pied d'absorbeur, le solvant chargé en CO₂ est pompé puis préchauffé de 60 à 100 °C avant d'entrer dans la colonne de stripping. Cette chaleur est récupérée via un échangeur dans lequel circule le solvant régénéré (T ~ 120°C) issu de la colonne de désorption. Sous l'effet de la température, les

réactions sont inversées. La pression dans la colonne de régénération est comprise entre 1 et 3 bars. Le stripping du CO₂ est effectué par de la vapeur d'eau.

L'étape de régénération du solvant requiert beaucoup d'énergie afin de :

- Fournir l'énergie nécessaire aux réactions chimiques inverses et rompre les liaisons entre le CO₂ et la MEA (chaleur de réactions),
- Produire la vapeur d'eau nécessaire au stripping du CO₂,
- Elever la température du solvant en entrée du désorbeur.

Du CO₂ de haute pureté est produit et récupéré au sommet du désorbeur.

Taux de récupération et pureté du CO₂ capté

Généralement, 75 à 95 % du CO₂ dans le flux de gaz à traiter en entrée est récupéré. Pour obtenir un taux de récupération supérieur, les dimensions de la colonne et les consommations d'énergie seraient telles que les coûts deviendraient trop élevés.

La pureté du CO₂ qui peut être atteinte par ce procédé est supérieure à 99% (55). Les objectifs en matière de pureté du CO₂ vont dépendre de son devenir, soit la chaîne compression – transport - enfouissement (CCS), soit son utilisation (ex. récupération assistée du pétrole ou EOR) ou sa valorisation chimique selon les principes de la chimie durable. Plus la pureté visée est élevée, plus les coûts d'opération du procédé de captage seront élevés. Lors du captage par absorption chimique, la pureté du CO₂ est très élevée tant que le liquide absorbant n'est pas dégradé ou entraîné lors de la régénération.

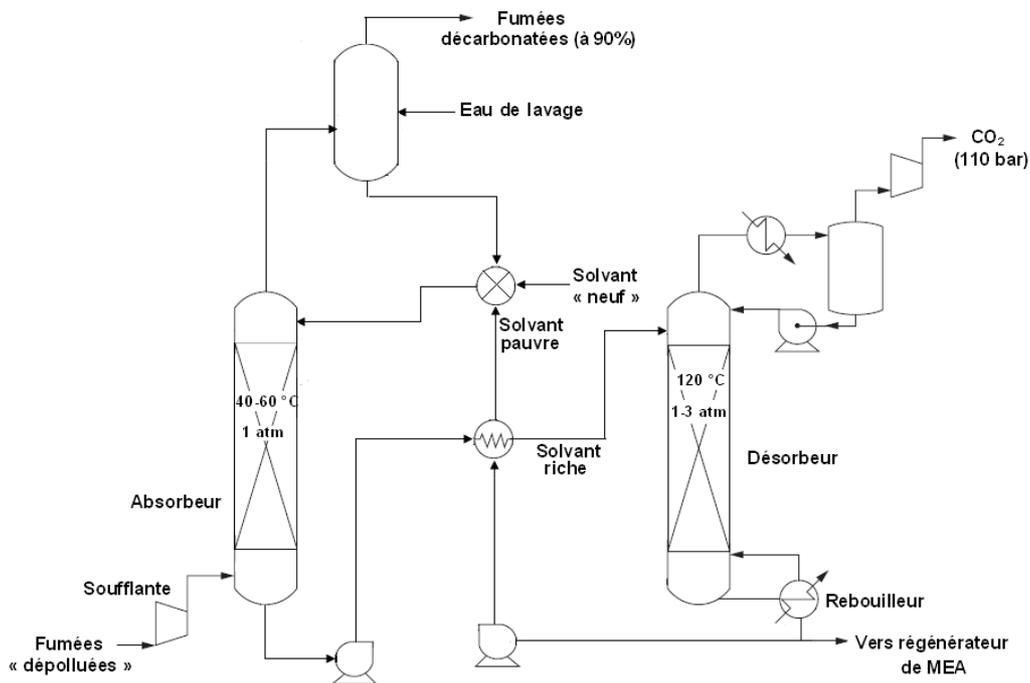


Figure 19 : schéma de principe du procédé d'absorption de CO₂ par la MEA dans des contacteurs classiques

MEA : avantages/inconvénients

La MEA est bien connue, utilisée traditionnellement, efficace et économique. Néanmoins, le procédé d'absorption à la MEA présente un certain nombre d'inconvénients.

Dégradation de la MEA et pertes de solvant

La MEA peut se dégrader rapidement si la température dans le désorbeur excède 130 °C, c'est pourquoi la température y est maintenue à environ 120 °C.

Par ailleurs, un certain nombre de composés contenus dans les fumées tels que l'oxygène, les NOx (notamment NO₂ (53)) et les SOx peuvent réagir avec la MEA et former des « sels stables en température ».

Les NOx et SOx doivent être extraits au maximum des fumées avant que celles-ci ne soient introduites dans l'absorbeur. Il est recommandé de ne pas dépasser des teneurs respectives de 20 ppmv et 10 ppmv (NO₂) (51; 53).

L'oxygène présent dans les fumées peut également réagir avec la MEA et former en premier lieu de l'ammoniac, mais également d'autres produits de dégradation tels que : formaldéhyde, acide acétique, acide formique, acide glycolique, acide oxalique, glycolaldéhyde, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone (56; 51). Le taux de dégradation oxydative de la MEA dépend principalement du transfert de masse de l'oxygène contenu dans les fumées vers la solution de MEA, puis dans un second temps des cinétiques de réactions entre la MEA et l'oxygène. Ainsi ce taux de dégradation augmente avec la vitesse d'agitation dans le réacteur d'absorption (puisque ce paramètre favorise le transfert d'oxygène en solution). Le taux de dégradation oxydative de la MEA est estimé entre 0,29 et 0,73 kg MEA/tCO₂ pour des fumées contenant 3 % de CO₂ et 5 % d'O₂ (56). Les fumées produites lors de la combustion de déchets contiennent des quantités d'oxygène souvent beaucoup plus élevées que 5 %. Une étude expérimentale en laboratoire (56) a été menée dans le but de quantifier la dégradation oxydative de la MEA en fonction de différents paramètres, et notamment en fonction de la teneur en O₂ dans les fumées. La dégradation oxydative est évaluée en étudiant l'évolution de l'ammoniac produit par la réaction entre l'oxygène et la MEA. La figure 20 reporte les résultats de l'étude et montre que pour de faibles concentrations en MEA, l'effet de l'agitation ne se fait pas ressentir car la dégradation dépend uniquement des cinétiques de réaction. Pour des teneurs en MEA excédant 2 mol/kg, le taux de dégradation de la MEA varie de façon linéaire avec la teneur en O₂ dans les fumées car celui-ci est contrôlé par le transfert d'O₂ dans la phase liquide.

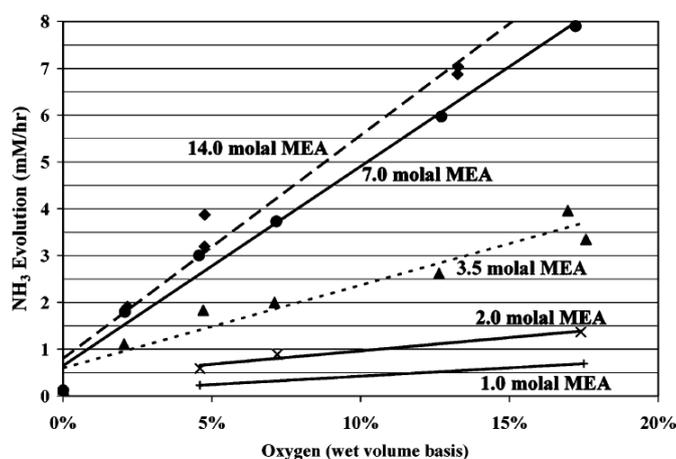


Figure 20 : effet des concentrations en MEA et O₂ sur la production de NH₃ (taux de charge en CO₂ de 0,15 mol/mol MEA, 55°C, réacteur agité à 1400 rpm) (56)

Pour éviter l'accumulation des sels thermostables qui diminuerait la capacité d'absorption du solvant, une partie du solvant est régulièrement soutirée afin d'être envoyé vers un régénérateur (« reclaim »). Les composés acides contenus dans le solvant y sont neutralisés par ajout d'une base, puis le mélange est chauffé afin d'évaporer l'eau et récupérer la MEA qui est ainsi renvoyée vers le procédé. Le reste du mélange contenant les produits de dégradation (qui n'a pas subi d'évaporation car moins volatil que le solvant) est éliminé. Il est nécessaire d'apporter du solvant « neuf » au procédé pour compenser les pertes par dégradation et par entraînement (25; 51).

Des poussières fines sont présentes dans les fumées après traitement, en quantités plus faibles pour les UIOM françaises que les centrales thermiques, soit 2 mg/Nm³ contre 30 mg/Nm³ pour une centrale au charbon et 5 mg/Nm³ en moyenne pour une centrale au gaz. Bien que ces quantités soient faibles, il faudra veiller à l'accumulation des poussières et des cendres au cours des cycles, et évaluer la possibilité de les éliminer par les systèmes de filtration des sels thermostables. Les poussières peuvent en effet altérer les performances de l'absorbant, de même que la présence de composés tels que le chlorure d'hydrogène et le fluorure d'hydrogène (57; 58).

Les pertes en MEA globales sont comprises entre 0,5 et 3 kg MEA/tCO₂ capté, la moyenne étant évaluée à 1,5 kg MEA/tCO₂ (55; 59).

Problèmes de corrosion

Bien que la MEA elle-même soit relativement peu corrosive, certains produits issus de sa dégradation peuvent par contre se révéler très corrosifs, ce qui peut détériorer les équipements. Il est recommandé d'utiliser des solvants contenant moins de 20 % de MEA (60; 61), cependant il est possible de travailler avec des teneurs en amine atteignant 30-32 % grâce à l'ajout d'un inhibiteur de corrosion (EDTA par exemple) (51).

Volatilité

La MEA est relativement volatile, ce qui peut impliquer des pertes au niveau du gaz d'échappement et nuire aux bilans économique et environnemental de la technologie. Afin de réduire les pertes par volatilisation, une colonne de lavage à l'eau est souvent installée en aval de l'absorbant avant de relâcher les fumées décarbonatées.

Energie de régénération du solvant

Enfin, la chaleur de réaction du CO₂ avec la MEA est élevée, ce qui doit être compensé dans l'étape de stripping par des apports de chaleur importants.

Consommations d'énergie et coûts

Consommations d'énergie

L'énergie consommée pour le captage du CO₂ par la MEA est estimée entre 4 et 6 GJ/tCO₂ capté (62). Les consommations d'énergie se répartissent de la façon suivante (51):

- Fourniture de chaleur pour la régénération du solvant : elle représente entre 50 et 90 % du besoin énergétique total (49; 63; 47; 57). Elle est ainsi généralement évaluée à 3 – 4 GJ/tCO₂ capté (25; 64),
- Compression préliminaire du gaz et opérations auxiliaires,
- Compression du CO₂.

Coûts

Fournir un coût de captage moyen de la tonne de CO₂ par la MEA est délicat. En effet, celui-ci varie de façon importante selon les études et les secteurs (sidérurgie, pétrochimie, énergie etc.). De plus, ces coûts dépendent fortement du coût de l'énergie (la nature de l'énergie apportée pour le captage du CO₂ dépend elle-même du site concerné).

Par ailleurs, certaines sources estiment le coût de la tonne de CO₂ capté/séparé alors que d'autres sources parlent de tonne de CO₂ évité. Les opérations de captage du CO₂ génèrent elles-mêmes des émissions de CO₂. Une portion du total de ces deux types d'émissions

est émise dans l'atmosphère, le reste correspond au CO₂ réellement capté. Les émissions de CO₂ évitées correspondent à la différence entre les émissions d'une installation sans captage et celles de la même installation équipée d'une unité de captage diminuées des émissions issues des opérations de captage. La tonne de CO₂ évité est ainsi plus coûteuse que la tonne de CO₂ capté.

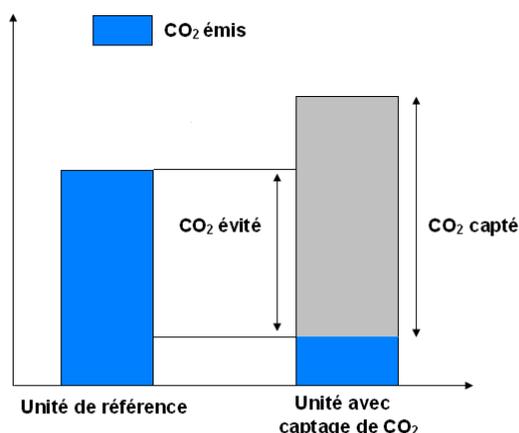


Figure 21 : différence entre CO₂ évité et CO₂ capté

Par ailleurs, peu de précisions sont fournies dans la littérature quant à la prise en compte ou non des frais d'investissement et de maintenance. Cette considération sur le problème de l'évaluation des coûts est valable pour l'ensemble des technologies présentées dans ce rapport.

Le tableau 19 offre une comparaison des différentes valeurs collectées dans la littérature. A titre indicatif, le coût de captage peut être estimé à environ 40 - 60 €/tonne de CO₂ évité en ce qui concerne le secteur de la production d'énergie (charbon, gaz). Le coût de captage d'une tonne de CO₂ produit par une unité de traitement thermique des déchets se situerait a priori dans la fourchette haute (taille des usines plus petite).

Tableau 19 : évaluation des coûts du captage d'une tonne de CO₂ (séparé/évité)

Source	Coûts par tonne de CO ₂ (séparé/évité)
(Rubin et Rao, 2002) (55)	59 \$ (évité)
(Hergoz et al, 2009) (50)	52 \$ (évité)
(Rivera-Tinoco et Bouallou, 2010) (58)	Environ 60 \$ (N.C.)
(Luis et al, 2012) (64)	30 – 50 € (séparé)

Bilan environnemental

Il est intéressant mais délicat de dresser un bilan CO₂ de la filière de captage de CO₂, soit la quantité de CO₂ émise par le procédé pour capter 1 tonne de CO₂ produite par la combustion des déchets.

Pour capter une tonne de CO₂ avec un solvant à base de MEA, on peut considérer qu'il faut apporter 1,5 kg de MEA et environ 3 GJ d'énergie (électricité). La quantité initiale de MEA apportée n'est pas prise en compte, seul l'appoint de MEA pour combler les pertes au cours des cycles d'absorption-désorption est considéré. D'autre part, ce calcul approximatif ne prend pas en compte les autres composés de l'absorbant (eau, inhibiteur de corrosion). Selon le contexte géographique, le mode de production de l'énergie (nucléaire, énergies fossiles) diffère et entraîne des calculs d'émissions de CO₂ distincts. En France, 75 % de l'électricité est d'origine nucléaire. Les émissions de CO₂ relatives à l'installation des infrastructures et aux rejets du procédé (dont sels thermostables) sont exclues.

Les estimations sont effectuées à l'aide d'un logiciel d'analyse de cycle de vie (SimaPro). Le captage d'une tonne de CO₂ conduit à l'émission d'environ 0,08 tonne de CO₂, dont plus de 90 % correspond au coût énergétique du procédé.

Néanmoins, en réalité, l'énergie nécessaire pour le procédé de captage est principalement sous forme de chaleur en ce qui concerne la régénération du solvant. Dans le cas du traitement des déchets, il arrive que la chaleur produite par les usines d'incinération soit perdue (41). Celle-ci pourrait être réutilisée pour le captage du CO₂, impliquant deux avantages cruciaux :

- Les émissions de CO₂ générées par le procédé de captage seraient nettement diminuées,
- L'unité de traitement des déchets limiterait ses pertes de chaleur entraînant une diminution de la TGAP.

Installations commercialisées dans le monde

Le procédé d'absorption de CO₂ par la MEA a été initialement commercialisé pour le traitement du gaz naturel. Plusieurs unités de captage du CO₂ pour les centrales électriques ont été construites dès la fin des années 1970 et au début des années 1980 aux Etats-Unis en vue d'utiliser le CO₂ pour la récupération assistée du pétrole (EOR) (50). Depuis, un certain nombre de pilotes de captage ont été construits pour des unités de production d'électricité de capacité inférieure à 10 MWe. D'autres pilotes ont été installés sur des centrales réelles et traitent une petite partie du flux de gaz. Néanmoins, des projets de démonstration avec des échelles plus grandes (plusieurs centaines de MW) sont nécessaires afin de déterminer les besoins énergétiques réels d'un procédé de captage du CO₂ en postcombustion. En Europe, le Royaume-Uni apparaît comme précurseur en la matière via les sociétés E.ON UK et Scottish Power et un soutien du gouvernement de 90 millions de livres (50; 65).

Une centrale moyenne de production d'électricité à partir de charbon se caractérisant par une puissance électrique de 500-600 MWe émet environ 500 m³/s de fumées (13 % CO₂), ce qui correspond à des émissions de CO₂ comprises entre 10 000 et 11 000 t/j. Les infrastructures nécessaires au captage du CO₂ pour de telles unités sont colossales par rapport aux premières unités produites (50; 66).

Procédé EconamineTM ® par la société Fluor Daniel

Le procédé d'absorption Econamine FGTM ®, élaboré depuis plus de 20 ans, est basé sur l'utilisation d'un solvant contenant environ 30 % en masse de MEA en présence d'un inhibiteur de corrosion. 25 unités environ ont été commercialisées à travers le monde (pour des centrales thermiques) de capacités atteignant 320 tCO₂/j. Le procédé peut traiter des fumées présentant des faibles teneurs en CO₂ (3 % vol.) et des fortes teneurs en O₂ (jusqu'à 20 % vol.) (67; 53).

Le procédé Econamine FG PlusSM ®, conçu ultérieurement, est plus performant car il fait intervenir une nouvelle formulation de solvant (contenant toujours majoritairement l'amine MEA) qui permet d'accroître les vitesses de réaction dans l'absorbeur (et donc de réduire la taille du réacteur) et d'augmenter la capacité d'absorption du solvant (donc réduction des débits de solvant).

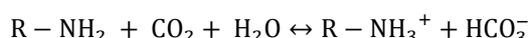
Procédé Kerr-McGee/ABB Lummus

Ce procédé utilise un solvant contenant 15 à 20 % de MEA en masse et peut permettre de capter jusqu'à 400 tCO₂/j. La plus importante unité installée permettrait de capter 800 tCO₂/j grâce à la construction de deux trains en parallèle (53; 68).

2.1.1.2. Procédé d'absorption par un solvant à base d'amines stériquement encombrées

Les amines dites stériquement encombrées ont des caractéristiques particulières dues à la présence de groupements fonctionnels volumineux autour de l'atome d'azote. Elles ne subissent pas de dégradation oxydative. Par ailleurs, les réactions chimiques mises en œuvre avec le CO₂ sont différentes de celles initiées par la MEA si bien que l'enthalpie de réaction est plus faible et donc également le coût énergétique de régénération du solvant. Celui-ci est évalué à 2,44 GJ/tCO₂ (69). D'autre part, il suffit d'une molécule d'amine stériquement encombrée pour capter une molécule de CO₂, contre deux molécules de MEA pour une molécule de CO₂. Néanmoins ces bénéfices sont atténués par une cinétique de réaction plus faible si bien que le gain au niveau du volume des installations et ainsi au niveau du coût des équipements n'est pas prédictible facilement (25; 70).

La réaction prépondérante entre le CO₂ et les amines stériquement encombrées est la suivante (25) :



Mitsubishi Heavy Industries (MHI) et Kansai Electric Power mènent des travaux de recherche sur le captage du CO₂ depuis 1990. Ils ont développé un solvant dénommé KS-1 qui semble montrer des avantages majeurs par rapport à un solvant à la MEA (25; 65) (cf. tableau 20). Néanmoins le solvant KS-1 étant 3 à 4 fois plus onéreux et la cinétique de réaction avec le CO₂ moins élevée que le solvant à la MEA, les sources se contredisent sur la question d'une diminution ou d'une augmentation du coût de captage par rapport à un procédé classique à la MEA (50; 25).

Tableau 20 : avantages du solvant KS-1 par rapport à un solvant MEA (25)

Débit du solvant	- 40 %
Energie de régénération	- 20 %
Dégradation du solvant	- 90 %
Pertes en solvant	- 90 %
Corrosion	- 65 %

MHI a commercialisé 10 pilotes de captage du CO₂ dont la capacité de captage atteint 450 tCO₂/j. Les fumées traitées sont issues de la combustion de gaz naturel ou de son vaporeformage (71; 69).

Tableau 21 : unités de captage du CO₂ par le solvant KS-1 en opération/construction (25; 69)

Pays	Date de mise en fonctionnement	Capacité de captage (tCO ₂ /j)
Malaisie	1999	200
Japon	2005	330
Inde (Aonla)	2006	450
Inde (Phulpur)	2006	450
Inde	2009	450
Abu Dhabi	2009	400
Bahreïn	2010	450
Pakistan	2010	340
Vietnam	2010	240
Inde	2012	450

MHI a obtenu des résultats satisfaisants sur l'ensemble de ses pilotes et envisage de construire des unités à grande échelle en s'intéressant particulièrement aux centrales thermiques au charbon. Le but est entre autres de démontrer la viabilité du procédé pour des fumées contenant des impuretés de type NO_x, SO_x, poussières (65; 69).

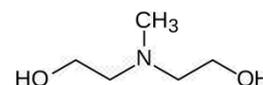
A travers un pilote d'une capacité de captage de 10 tCO₂/j (Matsushima), MHI a étudié l'accumulation des impuretés (poussières) et l'influence de composés à l'état de traces (notamment SO_x) sur le solvant en opérant sur des périodes de 4000 à 6000 heures (69; 72). Ces tests ont permis de conclure qu'il est techniquement possible d'appliquer la technologie de captage à des centrales thermiques au charbon avec un traitement strict des impuretés. Des unités efficaces de désulfuration (« Deep Flue-gas Desulfuration – FGD ») permettent d'atteindre des teneurs en SO₂ avant entrée dans l'absorbant inférieures à 0,1 ppm. En ce qui concerne les poussières, l'efficacité des filtres et des opérations de régénération sont satisfaisants. L'accumulation de poussière observée sur le procédé de captage n'a pas permis d'observer de problèmes particuliers.

De nouvelles unités de plus grandes capacités (~ 4000 - 6000 tCO₂/j) devraient voir le jour en 2015 pour tester la technologie à grande échelle (69; 25).

Deux autres solvants, KS-2 et KS-3, sont à l'étude afin d'améliorer encore les performances atteintes par le solvant KS-1 (capacité d'absorption, enthalpie de réaction) (25).

2.1.1.3. Procédé d'absorption par un solvant à base de methyldiéthanolamine (53; 73)

La methyldiéthanolamine (MDEA) est une amine tertiaire très utilisée dans les procédés industriels modernes commercialisée par Dow Chemical. Elle présente un certain nombre d'avantages par rapport à la MEA (capacité d'absorption, résistances chimique et thermique, moins d'énergie nécessaire pour sa régénération, non corrosive, etc.).



Citons le projet de recherche UCARSOL prévu entre 2010 et 2013 (22 M€) sur une centrale thermique du Havre, porté par EDF et Alstom, avec la participation de Veolia Environnement. Le projet vise à concevoir une technologie optimisée aussi bien au niveau du procédé que du solvant. Le solvant est élaboré à partir de MDEA.

2.1.1.4. Procédé d'absorption aux diamines (Cansolv)

Cansolv Technologies propose de réduire les coûts de captage du CO₂ en captant simultanément le CO₂, les NO_x, SO_x et le mercure dans une seule colonne. La société a développé pour cela des solvants à base de diamines (DC101 et DC103) offrant une meilleure capacité d'absorption que la MEA, des vitesses de réaction plus rapides avec des enthalpies moins élevées, soit un gain de 40 % sur les dépenses d'énergie pour la régénération du solvant DC101 par rapport à un solvant à la MEA. Par ailleurs, ces solvants seraient moins volatils, moins corrosifs et très résistants à l'oxydation (74).

Un certain nombre de pilotes ont été développés sur les fumées issues de fours de cimenteries, de la combustion du gaz naturel ou de charbon dont les teneurs en CO₂ étaient comprises entre 8 et 22 % vol. 6000 heures de tests ont pu être effectuées (75; 76).

Une unité de captage simultané de CO₂ et SO₂ devrait voir le jour début 2014 au Canada dans la province du Saskatchewan. Le projet consiste à reconstruire entièrement la centrale thermique concernée (charbon) pour atteindre une puissance de 150 MW. Le CO₂ capté sera utilisé pour la récupération assistée du pétrole (EOR, « Enhanced Oil Recovery ») des sites voisins alors que le SO₂ sera destiné aux industries locales de fertilisants. L'objectif de Cansolv est de récupérer 1 million de tonnes de CO₂ par an (77).

2.1.1.5. Solvants à base de sels d'acides aminés

Ce type de solvants constitue une alternative intéressante aux absorbants conventionnels puisqu'ils offriraient un bon compromis entre les caractéristiques suivantes : solubilité dans l'eau, basicité, stabilité thermique et chimique (oxygène), capacité d'absorption du CO₂, sélectivité et disponibilité (accès et coût) (78). Par ailleurs, ils sont moins corrosifs et moins volatils que la MEA (25). Peu d'études sont dénombrées.

Les solvants à base d'acides aminés (arginine, proline, ornithine...) ont la particularité d'engendrer des réactions de précipitation lorsque la charge de CO₂ atteint un certain seuil. Ainsi, l'absorbant doit être conçu de façon à supporter les « slurries ». Globalement, la capacité d'absorption plus élevée des solvants à base de sels d'acides aminés permet d'augmenter leur taux de recirculation et ainsi d'obtenir des équipements plus compacts que pour les procédés d'absorption à la MEA.

Une étude de faisabilité a été réalisée par TNO Science & Industry, institution à l'origine du procédé DECAB. Si les premiers résultats se révèlent très prometteurs, aucun pilote n'a permis de les valider (79). L'énergie nécessaire à la régénération du solvant est estimée à seulement 2,3 GJ/tCO₂ capté, soit environ 20 % de moins que pour la MEA (79).

Tableau 22 : coûts estimés pour le captage d'une tonne de CO₂ (79)

	Coût du procédé à la MEA (€/tCO₂ évité)	Coût du procédé DECAB (€/tCO₂ évité)
Centrale au charbon	32 – 36	15 – 16
Centrale au gaz (circuit combiné)	41 – 46	22 – 23

2.1.1.6. Procédé d'absorption aux solvants démixants (25)

L'Institut Français du Pétrole (IFP) a développé un nouveau procédé d'absorption chimique faisant intervenir des solvants démixants de type amine. Le CO₂ réagit avec le solvant, ce qui conduit à la formation de sels d'amine. A partir d'une certaine concentration seuil en sels, la solution se trouble et une deuxième phase liquide apparaît. Une phase lourde se forme en fond de cellule et contient l'essentiel des sels d'amines alors qu'une phase légère située au dessus contient l'amine n'ayant pas encore réagi. Le phénomène de démixtion peut être contrôlé à la fois par la teneur en CO₂ du mélange et la température. Les intérêts potentiels de ce procédé sont :

- Seule une partie du débit de solvant est envoyée au régénérateur, celle contenant les sels d'amines,
- Le type d'amine utilisée ici se caractérise par une enthalpie de réaction avec le CO₂ plus faible que pour la MEA,
- La teneur en CO₂ de la fraction de solvant envoyée au régénérateur est élevée, ce qui favorise l'étape de régénération.

Le procédé a été testé à l'échelle laboratoire et plusieurs solvants intéressants ont été identifiés. Les avantages attendus par rapport à un procédé à la MEA sont les suivants : diminution du débit de solvant (plus de 40 %), diminution de la consommation d'énergie pour la régénération (environ 40 %), diminution des coûts opératoires (environ 30 %). Par ailleurs, ces solvants offriraient une bonne résistance à la dégradation et notamment une bonne stabilité thermique. Les coûts de remplacement du solvant pourraient ainsi être réduits de 50 % par rapport à la MEA.

2.1.1.7. Maturité des procédés d'absorption aux amines

Tableau 23 : maturité technologique des procédés d'absorption aux amines

Technologie	Echelle industrielle (toutes applications)	CC (toutes échelles)	Traitement des déchets
Absorption aux amines	+++	+++	Taille des pilotes adaptée aux débits des fumées, tests à réaliser sur fumées typiques du traitement des déchets. Points faibles : sensibilité des amines à l'oxygène, dégradation, émissions de composés

En 2012, les capacités de captage du CO₂ les plus élevées pour les systèmes aux amines sont :

- 800 tCO₂/j (deux étapes d'absorption) pour les solvants à base de MEA,
- De l'ordre de 450 t/j pour les solvants à base d'amines stériquement encombrées (KS-1).

Ceci est encore très inférieur aux besoins des centrales thermiques (de l'ordre de 10 000 tCO₂/j) mais de nombreux projets à grande échelle sont prévus entre 2015 et 2020. En contre partie, ces capacités de captage sont a priori suffisantes pour la plupart des unités de traitement thermique des déchets en France.

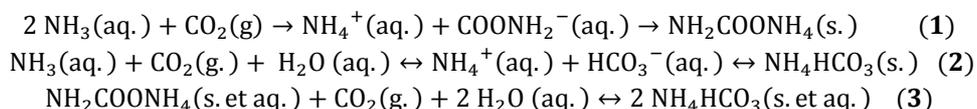
Compte tenu du mode de séparation spécifique du CO₂ par absorption chimique, il est possible d'obtenir du CO₂ de grande pureté..

2.1.2. Absorption chimique par solutions ammoniacales

Le procédé est assez bien connu mais peu développé au niveau industriel (80). La capacité d'absorption de l'ammoniac est plus élevée que celle de la MEA : 1 kg CO₂/kg NH₃ contre 0,36 kg CO₂/kg MEA. Un avantage majeur par rapport à la MEA est que l'énergie nécessaire à l'étape de régénération représente environ le tiers de celle du procédé à la MEA (25; 57).

Principe de fonctionnement

Les principales réactions mises en œuvre sont décrites ci-dessous (81) :



La première réaction est très rapide et irréversible à basse température. Néanmoins, les réactions 2 et 3 sont réversibles et conduisent à la formation de bicarbonate d'ammonium. Le carbamate d'ammonium (NH₂COONH₄) formé lors de la première réaction peut être transformé en bicarbonate d'ammonium grâce à la réaction 2.

La mise en œuvre du procédé de captage du CO₂ par l'ammoniac est quant à elle très similaire à celle de la monoéthanolamine. Les étapes principales sont identiques, les différences majeures résident dans les conditions de fonctionnement. Deux types de procédés sont développés (52).

Le premier se caractérise par une faible température dans l'absorbeur (entre 0 et 20°C, préférentiellement entre 2 et 10 °C) et est ainsi appelé « Chilled Ammonia Process - CAP ». Ce procédé est développé par Alstom. Le solvant entrant dans l'absorbeur est le plus souvent composé de 28 % d'ammoniac, la charge de CO₂ varie entre 0,25 et 0,67 mol CO₂/mol ammoniac et eau (65).

La faible température dans l'absorbeur permet de limiter les pertes d'ammoniac par volatilisation et de déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation de bicarbonate d'ammonium. Le solvant est ensuite régénéré dans un désorbeur fonctionnant à température élevée (de 50 à 200 °C, préférentiellement 110 à 150°C) et sous pression (plus de 20 bar) (52; 65). Le fait de récupérer le CO₂ sous pression permet d'économiser de l'énergie lors de l'étape de compression ultérieure (25). Un taux de récupération de 90 % du CO₂ peut être atteint par ce procédé.

Dans la seconde variante du procédé, l'absorbeur fonctionne à température ambiante (25 – 40 °C) et sous pression. Ces conditions permettent d'éviter la formation de précipité. La technologie est principalement mise en œuvre par Powerspan.

Ammoniac : avantages/inconvénients

Les avantages de l'ammoniac par rapport à la MEA sont nombreux (52) :

- Enthalpie de réaction d'absorption plus faible, ce qui implique une demande en énergie plus faible pour l'étape de régénération,
- Capacité d'absorption du CO₂ plus élevée que pour les solvants aux amines,
- Moins corrosif,
- Peu coûteux par rapport à la MEA,
- Facilement accessible sur le marché,
- Pas de produits de dégradation en présence d'autres contaminants.

La principale difficulté pour la mise en œuvre industrielle de la technologie est la grande volatilité de l'ammoniac qui engendre des pertes importantes et des problèmes environnementaux dus à sa forte toxicité. Ce problème est atténué par le procédé CAP. Toutefois, le refroidissement des fumées requis avant leur introduction dans l'absorbeur constitue un coût supplémentaire qui doit être optimisé afin de rendre le procédé viable. Par ailleurs, la cinétique d'absorption du CO₂ est ralentie par les conditions de température dans la colonne d'absorption, ce qui peut nécessiter une augmentation de la taille des équipements et donc de leur coût (25). Un compromis doit être fait entre l'efficacité de séparation du CO₂ et une limitation du phénomène de volatilisation de l'ammoniac en contrôlant la charge du solvant. Ainsi, il est peu probable d'atteindre une efficacité supérieure à 65 % dans des conditions où la solution d'ammoniac est partiellement chargée (ratio molaire NH₃/CO₂ n'excédant pas 1,7) avec une seule colonne d'absorption (82).

De plus, tout comme la MEA, le bicarbonate d'ammonium réagit avec les SO_x et les NO_x contenus dans les fumées pour former respectivement du sulfate d'ammonium et du nitrate d'ammonium. Ces produits peuvent néanmoins être valorisés sous forme d'engrais.

Consommations d'énergie et coûts

Consommations d'énergie

Un apport de chaleur d'environ 2 GJ par tonne de CO₂ capté est nécessaire pour l'étape de régénération dans le cadre du procédé CAP d'Alstom (82). Cette valeur est à comparer aux 3 à 5 GJ/t CO₂ capté (compression exclue) via le procédé à la MEA et aux 2,3 GJ des procédés aux aminoacides.

Coûts

D'après Valenti et al, le coût de captage du CO₂ par une solution ammoniacale selon le procédé CAP s'élèverait à 14€/tCO₂ capté (contexte italien, 7 cts/kWh) (83), alors qu'EPRI (Electric Power research Institute) estime ce coût à environ 20 €/tCO₂ évité en 2006 (84).

Le NETL (National Energy Technology Laboratory) a publié en 2007 un rapport sur le procédé CAP dans lequel il compare les coûts de la tonne de CO₂ capté/évité entre 3 systèmes²⁷ (82) :

- Captage par absorption via un solvant à base de MEA,
- Captage par absorption via une solution ammoniacale (procédé CAP),
- Captage par absorption via une solution ammoniacale avec un taux de régénération plus faible (étude de sensibilité – procédé CAP).

Tableau 24 : Coûts de captage du CO₂ par le procédé CAP à l'ammoniac (82)

	Références	Absorption à la MEA	Absorption à l'ammoniac (procédé CAP)	
			Cas « standard »	Cas avec faible taux de régénération du solvant
Coût en \$ par tonne de CO ₂ capté	NETL (82)	~ 28	~ 30	~ 26
Coût en € par tonne de CO ₂ capté	Valenti et al. (83)		14	
Coût en \$ par tonne de CO ₂ évité	EPRI (84)		20	

Les coûts du procédé de captage à la MEA et du procédé de captage à l'ammoniac sont proches d'après le NETL, ce qui est en contradiction avec les valeurs fournies par les deux autres sources suggérant que le coût du procédé à l'ammoniac serait nettement plus faible. Finalement, de même que pour les procédés d'absorption à base de MEA, les informations fournies dans la littérature sur les coûts sont à manipuler avec réserve. Cela démontre le manque de maturité du procédé de captage à l'ammoniac.

Réalisations (25; 52)

L'absorption chimique avec l'ammoniaque n'est pas encore mise en œuvre au niveau industriel, un certain nombre de pilotes ont fait leurs preuves ou sont en projet avec des capacités de captage comprises entre 8 et 1500 ktCO₂/an. Une liste non exhaustive de ces pilotes est donnée dans le tableau 25.

En ce qui concerne les pilotes développés par Alstom, les tests offrent des taux de captage compris entre 75 et 90 % et une pureté en CO₂ du gaz produit supérieure à 99,5 %. La teneur en ammoniac dans le gaz résiduel est inférieure à 10 ppm et le solvant ne subit pas de dégradation (85).

²⁷ Le coût des infrastructures est pris en compte. Ramené au kW, ce coût est faible par rapport au coût opératoire et similaire pour les trois systèmes.

Tableau 25 : pilotes de captage de CO₂ par l'ammoniac en fonctionnement en 2012 (25; 86; 87; 85)

Société	Localisation du pilote	Mise en fonctionnement	Nature du site	Capacité du pilote (ktCO ₂ /an)
Alstom/We Energies/EPRI	Pleasant Prairie, Wisconsin, 2008	2008	Centrale charbon (5 MWth)	15
Alstom/E.O.N.	Karlshamm, Suède	2009	Centrale fioul (5 MWth)	15
AEP/Alstom	AEP Mountaineer, Virginie Occidentale	2009	Centrale charbon (58 MWth)	100 (objectif phase 2 : 1500 , annulée)
Technology Centre Mongstad/Alstom	Mongstad, Norvège	2012	Centrale gaz (40 MWth)	80
Powerspan	Ohio	2008	Centrale charbon (1 MW)	8

La question du stockage de l'ammoniac

Il est intéressant de confronter les besoins classiques en ammoniac des unités de traitement thermique des déchets relatifs au traitement des NO_x dans les fumées à ceux relatifs au captage de CO₂.

Suite à l'incinération d'une tonne de déchets, il faut apporter environ 1100 kg d'ammoniac pour assurer le captage de CO₂ généré (88)²⁸ et 1 kg d'ammoniac pour traiter les NO_x contenues dans les fumées (40)²⁹. Le besoin en ammoniac pour le captage du CO₂ est ainsi mille fois supérieur au besoin classique.

Un site industriel est classé « SEVESO » lorsqu'il présente un stockage en ammoniac supérieur à 200 tonnes. Si l'on considère une UIOM française moyenne traitant environ 100 000 tonnes de déchets par an, il faudrait plus de 200 tonnes d'ammoniac par jour pour assurer uniquement le captage de CO₂ sachant qu'une tonne de déchets conduit à l'émission d'environ une tonne de CO₂. Dans ces conditions, il n'est pas envisageable d'éviter le classement de l'unité de traitement en « SEVESO ».

Remarque : les contraintes liées au stockage ne se posent pas uniquement au niveau du captage de CO₂ par absorption à l'ammoniac mais concernent l'ensemble des procédés de captage par absorption chimique, puisqu'il faudra stocker des quantités importantes de produits pour la plupart dangereux.

Maturité technologie de l'absorption à l'ammoniac

Tableau 26 : maturité technologique des procédés d'absorption à l'ammoniac

Technologie	Echelle industrielle (toutes applications)	CC (toutes échelles)	Traitement des déchets
Absorption à l'ammoniac	+	+	Taille des pilotes adaptée aux débits des fumées, tests à réaliser sur fumées typiques du traitement des déchets Principal point faible : volatilité de l'ammoniac

Comme dans le cas des amines, la pureté du CO₂ atteinte après régénération peut être très grande ; de plus dans le cas de l'ammoniaque, il n'y a pas à craindre de contamination par des produits de dégradation du solvant d'absorption.

²⁸ 1 tonne de déchets conduit à l'émission d'environ 1 tonne de CO₂. L'étude spécifie qu'il faut une tonne d'ammoniac pour traiter 0,9 tonne de CO₂.

²⁹ Les Meilleures Techniques Disponibles estiment qu'il faut 4,88 kg de NH₃ à 25 % par tonne de déchets traités pour éliminer les NO_x dans les fumées par un procédé de réduction sélective non catalytique (SNCR)

2.1.3. Absorption chimique par absorbant solide : la chaux vive (53; 89; 90)

L'utilisation de la chaux vive comme un absorbant de CO₂ régénérable est envisagée depuis le XIX^{ème} siècle. Le principe a été testé sur un pilote (40 tonnes CO₂/jour) en vue du développement du procédé « Acceptor Coal Gasification » et faisait intervenir deux lits fluidisés interconnectés. L'adaptation du procédé à un contexte de postcombustion a été proposée pour la première fois en 1999 (Shimizu et al, (91)) et son efficacité a été démontrée sur un petit pilote (lit fluidisé) en 2004 (Abadanes et al. (92)).

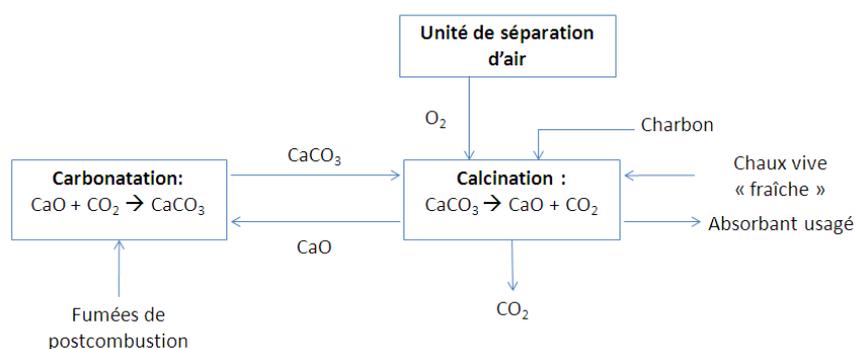
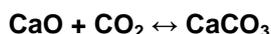


Figure 22 : procédé de captage du CO₂ par la chaux vive

La réaction réversible mise en œuvre est la suivante :



Le CO₂ contenu dans les fumées issues de la combustion est capté par un absorbant dérivé du calcaire (principalement composé de CaCO₃) dans un réacteur de carbonatation opérant à une température comprise entre 500 et 650 °C. Le solide carbonaté est ensuite transféré dans un réacteur de régénération (réaction de calcination) opéré à 900 – 950 °C et utilisant la chaleur produite par la combustion de charbon à l'oxygène pur (oxycombustion). Une partie de l'absorbant est désactivé à cause des hautes températures mises en œuvre dans le réacteur de calcination, ainsi il est nécessaire d'extraire l'absorbant usagé et de fournir régulièrement de la chaux vive fraîche.

Le principal avantage de cette technologie est que son coût est significativement plus faible que celui d'autres technologies de captage en postcombustion. Ceci est principalement dû au fait que la réaction de carbonatation est très exothermique et que la chaleur produite peut être récupérée pour fournir un supplément d'énergie. D'autre part, la chaux vive est relativement peu coûteuse (notamment pour le secteur de la cimenterie). Le coût de captage du CO₂ par la chaux vive est estimé à 15 \$/tonne.

Note : évaluons la faisabilité de valoriser la totalité du calcaire produit lors du procédé de captage (pas de régénération) et de le transporter vers un site industriel adéquat situé à moins de 200 km de l'usine de traitement des déchets. Prenons l'hypothèse qu'une mole de dioxyde de carbone dans les fumées va conduire effectivement à la production d'une mole de calcaire et qu'une tonne de déchets traités génère environ une tonne de CO₂. Ceci implique qu'une UIOM française moyenne (100 000 tonnes de déchets traités/an) dans laquelle le CO₂ des fumées est capté par carbonatation, produirait 2,3 tonnes de CaCO₃ par tonne de CO₂, soit plus de 620 tonnes de calcaire par jour. En considérant que le coût de transport du calcaire (barges, rails) s'élève à 15 €/tonne pour une distance inférieure à 200 km, le coût journalier pour le transport du calcaire produit par l'usine serait proche de 9500 €. Au delà d'un coût de transport élevé, cette solution impliquerait de déployer une logistique importante pour une

ressource à valeur ajoutée a priori faible. Ainsi, il semble préférable de mettre en œuvre une régénération du calcaire et de transporter uniquement le calcaire « usagé ».

Certains projets de recherche visent à capter le CO₂ au sein même de la chambre de combustion. D'autres projets de captage de CO₂ par la chaux vive sans apport d'oxygène dans le régénérateur sont également développés. A l'heure actuelle, quelques pilotes de captage en postcombustion sont recensés au Canada (93), en Espagne (94), au Royaume-Uni (95) et en Allemagne (96).

Le point faible de cette technologie est la perte de capacité d'absorption de la chaux au cours du temps. Si ce problème est mineur dans le secteur de la cimenterie pour lequel la chaux vive est peu chère et disponible, un certain nombre de travaux de recherche tentent d'améliorer les performances de ce type d'absorbant solide. Il a ainsi été montré que l'hydratation pendant ou après la calcination permet de recouvrer les performances des minéraux naturels. Par ailleurs, coupler l'hydratation à la synthèse d'un mélange d'absorbants semble également être une stratégie novatrice (exemple : oxydes de titane - CaO).

Le tableau 27 statue sur la maturité technologique des procédés d'absorption par solvants solides en général.

Tableau 27 : maturité technologique des procédés d'absorption par solvants solides

Technologie	Echelle industrielle (toutes applications)	CC (toutes échelles)	Traitement des déchets
Absorption par solvants solides	+	+/-	A définir en fonction du développement de la technologie pour une application au CC

A priori, une pureté du CO₂ très élevée peut être obtenue après régénération car il n'y a pas de volatils dans le système.

2.1.4. Liquides ioniques à température ambiante (RTIL) (97; 25)

Les liquides ioniques sont des sels organiques synthétiques possédant une faible température de fusion inférieure à 100 °C. Ils sont composés d'ions, en général de gros cations et de petits anions, et offrent une grande gamme de formulations possibles potentiellement intéressantes pour le captage de CO₂ (25). Il peut s'agir de solvants physiques ou chimiques (possédant des fonctions réactives avec le CO₂).

Les avantages potentiels des liquides ioniques mis en avant sont les suivants :

- La sélectivité de certains liquides ioniques pour le CO₂ se révèle très supérieure à celle des autres gaz simples tels que H₂, N₂, O₂ (excepté H₂S et SO₂),
- Les liquides ioniques non volatils ne peuvent pas être entraînés dans les fumées,
- Ils sont stables thermiquement,
- Ils sont par ailleurs inflammables et pour la plupart a priori non toxiques.

Mais un problème commun aux différents types de liquides ioniques est leur viscosité élevée rendant la conception de procédés industriels difficile.

Le développement des liquides ioniques est en cours, ainsi certaines conclusions sont en contradiction d'une source bibliographique à une autre.

Finalement, un certain nombre d'obstacles restent à franchir avant de commercialiser des procédés de captage aux liquides ioniques :

- Manque de connaissances physico-chimiques et thermodynamiques telles que densité, viscosité, tension de surface, coefficients de diffusion, chaleur spécifique, stabilité thermique/chimique, solubilité dans l'eau, corrosivité etc.,
- Nécessité de mener des études sur la durée de vie et le caractère recyclable des liquides ioniques,
- Absence d'études à l'échelle pilote pour étudier la faisabilité des procédés à l'échelle industrielle,
- Manque d'évaluations en termes de sécurité, santé et environnement. Il est possible qu'un certain nombre de liquides ioniques soient toxiques,
- Difficulté d'approvisionnement à l'échelle industrielle,
- Le coût actuel des liquides ioniques est très élevé. Ce coût pourrait diminuer si la production venait à augmenter mais il est peu probable d'atteindre les coûts actuels d'autres solvants conventionnels dès lors que les liquides ioniques sont des molécules complexes nécessitant des étapes de synthèse et de purification avancées.

Des travaux de recherche visent à améliorer les performances des liquides ioniques. Citons par exemple les travaux de l'Université Notre-Dame (Indiana, Etats-Unis) et de la South Alabama University (Etats-Unis) (25). Par ailleurs, le projet ACACIA (2005 – 2008) coordonné par l'IFP a testé différentes technologies de captage (oxydes basiques, amines imprégnées sur support, MOF et liquides ioniques) en vue de réduire à 1 GJ/tCO₂ capté la consommation énergétique du procédé de captage. Les résultats ne sont pas publiés en 2012.

Tableau 28 : maturité technologique des procédés d'absorption par liquides ioniques

Technologie	Echelle industrielle (toutes applications)	CC (toutes échelles)	Traitement des déchets
Absorption par liquides ioniques	-	-	-

2.1.5. Intensification du procédé d'absorption aux amines : les contacteurs membranaires (25; 64; 98; 99)

L'une des difficultés du captage du CO₂ en postcombustion réside dans la taille importante des installations à concevoir car les débits de fumées à traiter peuvent être colossaux, de l'ordre d'un million de m³/h pour une centrale thermique de 500 MW.

Des travaux de recherche portent sur le développement de contacteurs membranaires afin de remplacer les colonnes classiquement mises en œuvre dans les procédés d'absorption chimique de CO₂. Le rôle du module membranaire est de créer une barrière empêchant la dispersion des phases gazeuse (fumées) et liquide (solvant d'absorption) et d'augmenter les aires d'échange. Outre une meilleure efficacité d'absorption, ce type de technologie est modulaire, de grande compacité et conduit à une meilleure stabilité d'opération par l'absence de phénomènes de moussage, d'engorgement ou encore d'entraînement du solvant. Les pores de la membrane sont idéalement remplis de gaz uniquement. Les membranes classiquement mises en œuvre sont de nature poreuse, des études ont été réalisées sur des membranes poreuses à peau dense (une fine couche de

polymère dense est ajoutée à la membrane poreuse) afin de limiter les problèmes de mouillage de la membrane qui peuvent en altérer les performances (ANR CICADI³⁰ et ANR AMELIE³¹).

L'usage de membranes sous forme de fibres creuses permet d'atteindre des facteurs d'intensification compris entre 4 et 8 pour l'étape d'absorption selon la nature des fibres utilisées et le taux de compacité des modules (98). Les surfaces spécifiques de ces contacteurs peuvent atteindre 5000 m²/m³ (99).

Les paramètres clés à prendre en compte sont liés à la fois à la membrane et à la qualité du solvant (qui rejoignent alors les problématiques des contacteurs classiques):

- Structure de la membrane (microporeuse, asymétrique, composite,...),
- Morphologie de la membrane (porosité, taille des pores),
- Hydrophobicité,
- Conditions opératoires (température, pression, types et débits d'écoulement sur les côtés lumen et calandre du contacteur),
- Caractéristiques du liquide d'absorption (volatilité, viscosité, tension de surface).

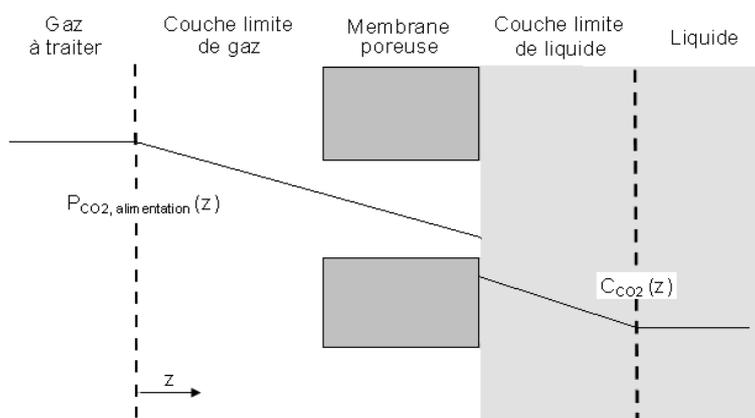


Figure 23 : contacteur membranaire – absorption chimique (64)

La technologie est encore à l'étude et peu de contacteurs adaptés en configuration fibre creuse sont disponibles sur le marché. Les matériaux les plus communs sont : PP (polypropylène), PVDF (Poly fluorure de vinylidène) et PTFE (polytétrafluoroéthylène).

Le PP est surtout utilisé pour son faible coût. Le PVDF, le PTFE ou encore les matériaux en céramique offrent une meilleure résistance chimique mais sont plus coûteux (64).

Depuis 2008, un certain nombre de travaux ont été effectués avec comme objectif de tester le procédé à l'échelle pilote/industrielle, sur des gaz réels et sur le long terme afin d'étudier l'évolution des matériaux (Kvaerner Process Systems/Mitsubishi Heavy Industries/Kansai, projets CESAR et NanoGLOWA) (25). En 2012, il n'existe pas de pilotes intégrant à la fois les étapes d'absorption et de régénération par contacteurs à fibres creuses.

³⁰ Le projet ANR CICADI a été mené entre 2005 et 2009 et a permis de valider la technologie sur mélange binaire N₂/CO₂ à l'échelle laboratoire. Il est nécessaire de poursuivre les expérimentations à l'échelle industrielle sur gaz réels.

³¹ Le projet ANR Amélie CO₂ a été réalisé entre 2009 et décembre 2012 : « Amélioration de l'Efficacité énergétique des centrales thermiques intégrant le captage de CO₂ assisté par contacteurs membranaires ».

2.2. Séparations membranaires

Deux principaux systèmes de captage de CO₂ à partir de membranes peuvent être considérés (25; 64; 100):

- L'absorption chimique via des contacteurs membranaires,
- La perméation de gaz.

Dans un procédé de séparation via des contacteurs membranaires, les membranes ne sont pas elles-mêmes responsables du captage de CO₂. C'est le solvant d'absorption, dont elles favorisent la mise en contact avec le CO₂, qui assure la séparation. Ainsi, ce procédé a été traité dans la section précédente sur l'absorption chimique (intensification du procédé). Cette section ne traite donc que du captage de CO₂ par perméation gazeuse.

2.2.1. Principe de la séparation des gaz par perméation

La perméation gazeuse consiste à favoriser le passage du dioxyde de carbone au travers d'une membrane au détriment de l'azote.

Dans le cas le plus général, le coefficient de perméabilité (P_e) d'une membrane dépend de la nature du matériau, du gaz à séparer, des pressions en amont et en aval de la membrane, et de la température. La perméabilité d'un gaz est le produit d'un coefficient de solubilité (une propriété thermodynamique décrivant la concentration des molécules dissoutes en équilibre avec la phase gazeuse) et d'un coefficient de diffusion (une propriété cinétique décrivant la mobilité des molécules dissoutes dans le polymère).

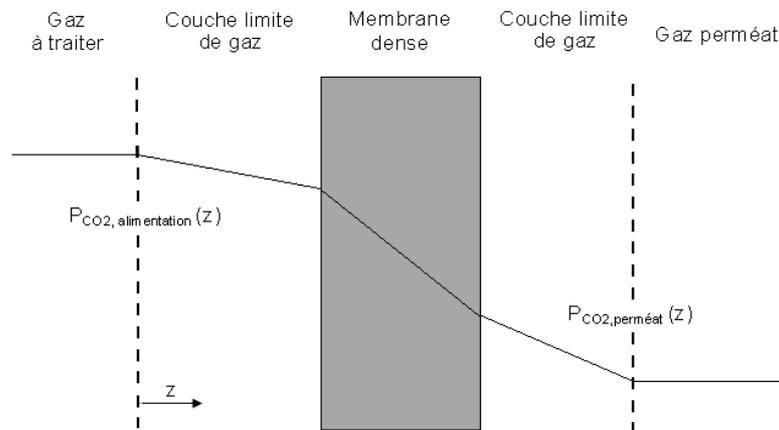


Figure 24 : perméation de gaz (64)

La perméabilité et la sélectivité (rapport des perméabilités de deux espèces à séparer) sont deux caractéristiques déterminantes dans le choix d'un matériau membranaire. A une sélectivité élevée correspond généralement une faible perméabilité.

2.2.2. Matériaux classiques : les membranes polymères denses

Les membranes polymères utilisées traditionnellement sont denses, dénuées de pores et le plus souvent fabriquées à partir de polymères organiques (élastomères et polymères vitreux) (64). Leur choix est fait afin de garantir le meilleur compromis sélectivité/perméabilité (100).

La figure 25 présente les variables à prendre à compte pour le dimensionnement d'un module membranaire et un exemple de résultats pour un mélange binaire CO₂ - N₂ contenant 15 % vol. de CO₂. Il s'agit de déterminer la pureté du CO₂ (y), le taux de captage de CO₂ (R) et l'aire de la membrane (St, donnée adimensionnelle) à partir d'une liste de données. Les variables clés sont la sélectivité du matériau et le rapport des pressions P''/P' (cf. figure 24) noté ψ (100).

Ainsi, le graphique de la figure 25 montre que dans le cas où la charge à traiter est un gaz binaire CO₂/N₂ contenant 15 % vol. de CO₂ ou moins, il faudrait une sélectivité supérieure à 100 (idéalement 200) pour atteindre un taux de captage supérieur à 80 % et une pureté de 90 % en CO₂ (pour un coût raisonnable). Or, la sélectivité maximale qui peut être atteinte par les matériaux commerciaux n'excède pas 70-80 à l'heure actuelle (100).

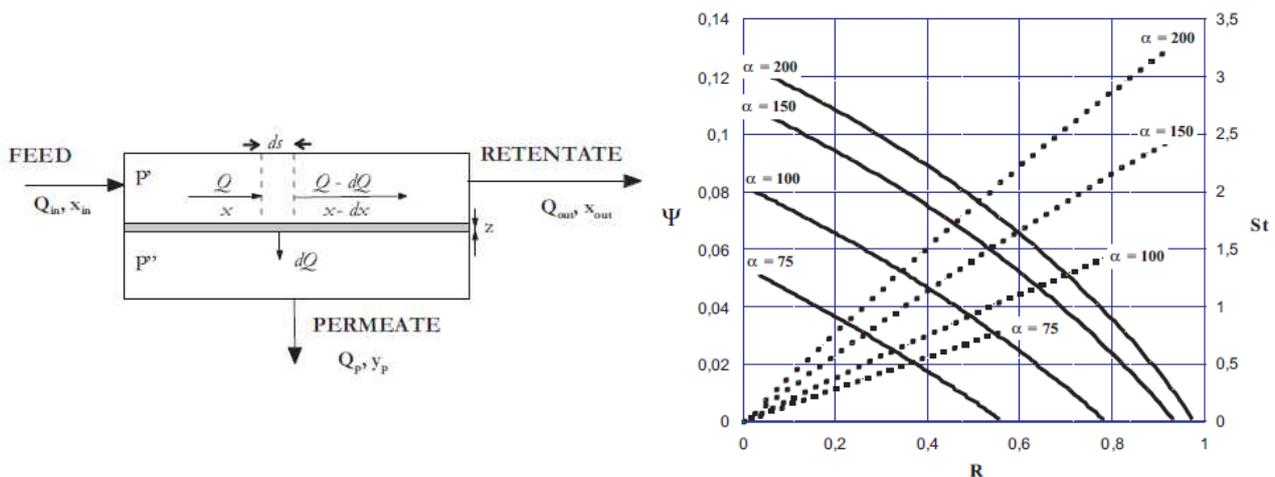


Figure 25 : exemple de graphique de conception d'un module membranaire (100)

Ainsi, le CO₂ contenu dans un flux de gaz issu d'une centrale thermique au charbon (environ 15 % vol. de CO₂) ou dans un flux de fumées issu d'une unité d'incinération de déchets (teneur en CO₂ inférieure à 15 % vol.) ne pourra être capté à 90 % (et une pureté de 90 %) sur un seul étage de membranes dans ces conditions (100). Il est nécessaire de concevoir un procédé à plusieurs étages afin d'atteindre les objectifs de captage souhaités (taux de récupération, pureté), ce qui entraîne des coûts d'investissement trop élevés.

Coûts de captage

L'estimation des coûts de captage (OPEX) pour les procédés membranaires est très sensible au choix des paramètres tels que :

- Concentration en CO₂ dans le flux de fumées à traiter,
- Perméabilité des membranes,
- Normes de captage (taux de récupération, pureté),
- Coût de l'énergie.

Référence	Sélectivité	Perméance (GPU)	Taux de récupération CO ₂ (%)	Taux de pureté du CO ₂ capté (%)	Coût correspondant (OPEX)
Favre et al. 2011 (100)	50	1 000	> 80 %	~ 90 %	23 \$/tCO ₂
Luis et al, 2012 (64)	20 - 40	1 850	70 %	95 %	24 €/tCO ₂ capté

Pour certains procédés, la durée de vie des membranes peut atteindre plusieurs années (exemple : purification de l'hydrogène). Dans le domaine du captage de CO₂, il n'existe à ce jour qu'un exemple

de pilote industriel ayant fonctionné de façon satisfaisante sur fumées réelles pendant la durée des essais (2 mois) (101).

Réalisations

Le tableau 29 répertorie les matériaux polymères les plus performants en vue du captage de CO₂ par procédés membranaires.

Tableau 29 : performances de quelques membranes polymères pour le captage de CO₂

Matériau	Coefficient de perméabilité (Barrer)	Sélectivité CO ₂ /N ₂
PEO – PBT ³²	120	70
PEG ³³ /Pebax ©	151	47
PEG – DME ³⁴ / Pebax ©	600	43
PEGDA ³⁵ / PEGMEA ³⁶	570	41

Les essais passés ont principalement porté sur des mélanges de gaz binaires CO₂/N₂.

Un certain nombre de projets mettant en œuvre des pilotes dans des contextes réels de postcombustion sont attendus et pourraient conduire à modifier le jugement de la place des membranes comme voie de captage du CO₂ (100).

C'est le cas de Membrane Technology Research (MTR) qui réalise des tests sur un pilote de 1 tCO₂/j sur le site de Cholla au Nouveau-Mexique (centrale charbon). Un autre pilote de capacité 20 tCO₂/j devrait voir le jour en 2014 (102).

MTR travaille au développement de membranes plus performantes telles que la membrane commerciale de type Polaris. Une perméance au CO₂ élevée a pu être atteinte, favorisant une diminution drastique des coûts de captage tel que le suggère la figure 26 (coûts intégrant la compression du CO₂ et l'investissement estimé à 150 \$/m²). Notons que dans le domaine de la production d'eau potable, il existe déjà depuis 2004 des installations de séparation membranaire (osmose inverse) qui mettent en œuvre plusieurs millions de m² de membranes (dessalement d'eau, Ashkelon (101)). Ceci signifie qu'il n'y a pas d'obstacles de principe au développement d'installations de grandes tailles.

³² Poly(ethylene oxide) – Poly(butylenes terephthalate)

³³ Poly(ethylene glycol)

³⁴ Poly(ethylene glycol) – Dimethyl ether

³⁵ Poly(ethyleneglycol diacrylate)

³⁶ poly(ethyleneglycol monoethylacrylate)

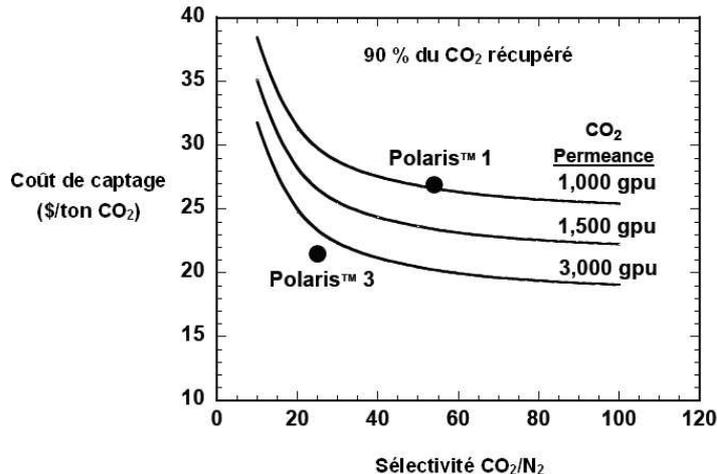


Figure 26 : caractéristiques de la membrane Polaris (101)

Contaminants potentiels (103)

La plupart des tests de séparation ont été réalisés sur des mélanges binaires CO₂/N₂. Or les gaz réels issus de la combustion de combustibles fossiles ou des déchets contiennent un certain nombre d'autres composés qui peuvent avoir des influences diverses (compétitions de sorption, plastification, dégradation) sur les membranes polymères denses.

Une revue réalisée en 2009 par Scholes et al (103) décrit l'évolution des performances des membranes en présence des composés suivants : SO_x, NO_x, CO, H₂S, NH₃, Ar, H₂O et hydrocarbures.

Compétition de sorption

En général, les contaminants tels que les SO_x, NO_x, H₂S, NH₃ et H₂O ont une perméabilité supérieure (car température critique plus élevée) à celle du CO₂ dans les membranes vitreuses et vont ainsi être récupérés dans le perméat avec le CO₂. En contre partie, les contaminants tels que CO, Ar et les hydrocarbures ont une perméabilité plus faible que celle du CO₂ et seront ainsi récupérés dans le rétentat. Cette considération peut avoir de l'importance autant au niveau de l'étape de captage du CO₂ (compétition de sorption) que de son transport et de son stockage (acceptabilité de ses substances). Par ailleurs, il est nécessaire d'approfondir les recherches sur les composés mineurs clés, spécifiquement NO₃, NO et NO₂, étant donné le manque d'information et leur présence dans les flux de gaz à traiter. Globalement, c'est le phénomène de compétition de sorption lié à l'eau qui pourrait réellement modifier les performances de séparation, étant donné que les fumées en sont saturées. Les autres composés sont à l'état de trace.

Phénomène de plastification

Certains composés tels que SO₂, H₂S et H₂O et les hydrocarbures (paraffiniques et aromatiques) peuvent entraîner des phénomènes de plastification sur certains polymères. L'auteur (103) insiste sur le manque de tests réalisés rendant délicate une généralisation de ces observations à l'ensemble des matériaux. Ceci concerne surtout les flux de gaz présentant des pressions partielles significatives de ces composés, ainsi c'est à nouveau principalement l'eau qui risque d'entraîner ce type de problème. En contre partie, des tests de séparation CO₂/CH₄ et CO₂/N₂ ont révélé que la présence d'hydrocarbures paraffiniques et aromatiques, même à l'état de trace, peut altérer sérieusement les performances de séparation d'une membrane.

Attaques acides

Les membranes, mais surtout les modules et les conduites, peuvent également être dégradés au cours du temps par la présence simultanée d'eau et de composés soufrés, azotés, halogénés (chlore, fluor) entraînant la formation d'acides (acide sulfurique, acide nitrique, acide chlorhydrique, acide fluorhydrique).

A titre d'exemple au sujet de l'acide chlorhydrique, une seule étude faisant intervenir deux types de polymères est référencée (104). Celle-ci indique une sélectivité de la membrane plus faible vis-à-vis de HCl par rapport au CO₂. Si on généralise cette conclusion, cela suppose que les halogénés resteraient dans le rétentat.

Il est nécessaire de mener des tests spécifiques pour différents types d'acides et différents types de polymères afin d'étudier l'impact réel de ce type de composés sur le vieillissement des polymères.

Particules solides et métaux lourds

Il est également important de citer la présence de particules solides (cendres, suie) dans les fumées de postcombustion qui ne sont pas complètement retirées par les différents systèmes de dépoussiérage existants. Etant donnée l'aire d'échange élevée entre le gaz et les membranes, leur dépôt à plus ou moins long terme risque également de nécessiter des phases de nettoyage afin de préserver les performances des membranes (bien connu en microfiltration et ultrafiltration) (100).

Ces poussières peuvent notamment contenir des métaux lourds (ppb) tels que le mercure qui représente un problème majeur du fait de sa nocivité et de sa corrosivité (attaque l'aluminium et les autres matériaux de construction). Il n'y a pas d'information dans la littérature concernant la perméabilité de ces composés. Néanmoins, au vu de leur taille et de leur faible pression partielle, il est probable qu'ils se retrouveront dans le rétentat. Il peut cependant y avoir des problèmes d'accumulation dans les volumes libres des polymères car les températures critiques de ces composés sont élevées.

Maturité technologique des procédés membranaires par des membranes classiques

Tableau 30 : maturité technologique des procédés membranaires par des membranes classiques

Technologie	Echelle industrielle (toutes applications)	CC (toutes échelles)	Traitement des déchets
Séparation membranaire	++	+	A définir en fonction du développement de la technologie pour une application au CC

Le taux de pureté lié au captage par méthode membranaire, ou par absorption physique, est dépendant de deux paramètres : du taux d'abattement voulu, car la sélectivité de ce mode de captage est toujours inférieure à la sélectivité par absorption chimique, et de la teneur initiale de CO₂ dans la charge. Par exemple dans le cas de fumées de postcombustion de centrales thermiques, (C_{CO2} < 15%vol.) il n'est pas possible d'atteindre une pureté de 90% avec un seul étage, le second constituant étant alors essentiellement de l'azote. Un second étage membranaire ou une étape de liquéfaction après compression peut permettre atteindre alors une pureté supérieure à 90% (66).

2.2.3. Nouveaux matériaux membranaires

Les nombreux travaux de recherche en cours visent à développer de nouveaux matériaux membranaires.

2.2.3.1. Membranes composites et hybrides

L'association de plusieurs types de matériaux en vue d'augmenter la sélectivité des membranes est une piste majeure de recherche.

Un premier type de membrane composite consiste à fixer des adsorbants minéraux à une matrice polymère. Il est possible de citer l'exemple d'Air liquide utilisant des particules de zéolithes (cristaux microporeux d'aluminosilicates) de quelques microns qui permettent d'ajouter une composante de séparation selon la taille des molécules. La sélectivité de la membrane vis-à-vis du CO₂ est nettement augmentée grâce à cette association (25).

D'autre part, des travaux de recherche consistent à fixer des groupes fonctionnels de type amine sur des membranes polymères afin de favoriser le transport du CO₂ via des réactions chimiques. Ces membranes dénommées FSCM (Fixed Site Carrier Membranes) peuvent offrir une sélectivité et une perméance vis-à-vis du CO₂ plus élevées que les membranes polymères classiques. De plus, le procédé de mise en œuvre serait assez simple et leur production relativement peu onéreuse. La présence d'eau dans le flux de gaz en entrée devient un avantage plutôt qu'un obstacle puisque la membrane doit être humidifiée pour la séparation. Des tests expérimentaux ont permis de modéliser un procédé de captage de CO₂ à grande échelle pour l'industrie sidérurgique. Les résultats montrent un besoin en énergie nettement plus faible par rapport à des procédés d'absorption (même convertie en énergie thermique) (62; 105).

2.2.3.2. Membranes liquides (25; 64; 100)

Technologie au stade de la recherche, il s'agit d'associer une membrane à un liquide contenant des transporteurs spécifiques afin d'augmenter la force motrice du transfert. Les tests déjà effectués conduisent à des sélectivités CO₂/N₂ comprises entre 90 et 500 (100). L'une des solutions envisagées est d'immobiliser le solvant contenant le transporteur dans les pores d'une membrane poreuse. Des solvants à base d'amines/carbonates et des liquides ioniques sont à l'étude.

Un des verrous actuels de la technologie peut résider dans l'instabilité de la membrane qui dépend notamment du liquide et du caractère hydrophile/hydrophobe de la membrane.

Les réalisations actuelles sont effectuées au niveau du laboratoire principalement (membranes polymères en configuration plane), il est nécessaire de tester les membranes dans les conditions industrielles.

Tableau 31 : maturité technologique des procédés de séparation par des membranes liquides

Technologie	Echelle industrielle (toutes applications)	CC (toutes échelles)	Traitement des déchets
Membranes liquides	-	+/- (projet Carbozyme)	-

2.2.3.3. Membranes de nature minérale

Des matériaux, inorganiques sont également testés pour la fabrication de membranes. Ils peuvent être poreux ou denses : céramiques (alumine, zircone, carbure de silicium), zéolithes, carbone, verre, titane, (64; 57). Bien que plus onéreux que les polymères organiques, ces matériaux peuvent offrir de meilleures résistances chimiques et mécaniques (57; 25). Si certains d'entre eux sont testés seuls, d'autres sont envisagés pour le développement de matériaux hydrides.

L'Université du Nouveau-Mexique travaille par exemple sur des membranes siliciques microporeuses contenant des groupements fonctionnels de type amine (25). Celles-ci combinées à des supports tubulaires en céramique (Membralox) ont permis de tester le captage de CO₂ dans un mélange binaire CO₂/N₂ (10/90 % vol. à 25°C) dans les conditions d'une centrale thermique au charbon. Les tests offrent des résultats probants sur le plan de la sélectivité et du facteur de perméabilité vis-à-vis du CO₂. Néanmoins, à nouveau, les performances des membranes sont visiblement affectées par l'exposition prolongée à H₂O et SO₂ contenus dans le flux de gaz à traiter. L'ajout de nitrate de nickel permettrait de retarder le phénomène (25; 106).

Citons également en France les travaux de l'ANR MECAFI (107) (2007 - 2010) dont l'objectif était de capter le CO₂ contenu dans des fumées d'incinération via notamment des membranes céramiques offrant des facteurs de séparation et des perméances élevées. Le choix s'est porté sur des membranes céramiques hydrophobes rendues sélectives au CO₂ par greffage chimique (MCM). Il en ressort que la présence de H₂O (estimée à 2 % vol. dans le projet) réduit fortement la perméance des membranes rendant le procédé non viable économiquement sur le plan industriel. Par ailleurs, il est souligné que la présence de poussières résiduelles, même à de très faibles concentrations, entraîne un bouchage partiel des structures poreuses et que leur régénération (calcination) pourrait compromettre la viabilité de la technologie d'un point de vue économique (108).

2.3. Adsorption

2.3.1. Généralités (109)

Les techniques d'adsorption reposent sur l'interaction entre les molécules d'un gaz et la surface d'un adsorbant. Dans le cas de l'adsorption physique ou physisorption, cas des procédés classiques d'adsorption de gaz, les forces de fixation sont relativement faibles, de type polaire ou de Van der Waals. Le degré d'adsorption sur un support est déterminé par la structure de l'adsorbant et les propriétés des composés gazeux telles que la volatilité et la polarité. L'adsorption de composés caractérisés par une volatilité élevée et une faible polarité (H₂, He) est très faible, voire imperceptible, alors que H₂O et CO₂ sont fortement adsorbés du fait de leur faible volatilité et de leur forte polarité.

Les procédés d'adsorption consistent à faire entrer en contact le gaz à traiter avec le solide par élévation de la pression et/ou diminution de la température. La régénération du solide peut être effectuée par augmentation de la température (Temperature Swing Adsorption, TSA), par diminution de la pression (Pressure Swing Adsorption, PSA) ou par passage d'une vapeur ne contenant pas les gaz adsorbés (Wash). Dans le procédé PTSA (Pressure and Temperature Adsorption) l'adsorption s'effectue sous pression et la désorption par baisse de pression et/ou augmentation de température.

Les supports utilisés pour l'adsorption sont très variés et fonction du gaz à traiter. Ils sont fortement poreux et fournis sous forme granulaire afin de procurer une importante surface spécifique. Pour le captage de CO₂, les charbons actifs et les zéolithes présentent les capacités d'adsorption les plus élevées.

Tableau 32 : exemple d'adsorbants préconisés pour le captage de CO₂ (109)

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mol/kg)
Zéolithe 13X	4
Zéolithe 4A	3,6
Zéolithe 5A	4,3
Charbons actifs	1,5 à 2,5

Néanmoins, dans le cadre du captage de CO₂ en postcombustion, la faible pression partielle du CO₂ dans les fumées et les débits importants à traiter sont très pénalisants. Malgré la nécessité de comprimer les fumées, le procédé le plus favorable semble être le PSA (ou VSA) à condition d'utiliser un adsorbant performant (forte affinité avec le CO₂, facilement régénérable).

En effet, le problème des adsorbants classiques (zéolithes, charbons actifs) est qu'ils ne présentent pas à la fois une forte capacité d'adsorption et une sélectivité pour le CO₂ suffisamment élevée par rapport à l'eau et à l'azote.

De nombreux travaux de recherche tentent de mettre au point de nouveaux adsorbants plus performants, deux pistes se distinguent : les adsorbants enrichis aux amines et les MOF (Metal Organic Frameworks). Par ailleurs, il convient de souligner que les matériaux classiques pourront éventuellement être adaptés à des fumées issues de combustion à l'air enrichi offrant des pressions partielles en CO₂ plus élevées.

Tableau 33 : maturité technologique de l'adsorption sur supports « classiques »

Technologie	Echelle industrielle (toutes applications)	CC (toutes échelles)	Traitement des déchets
Adsorption (PSA)	++	+	A définir en fonction du développement de la technologie pour une application au CC

2.3.2. Adsorbants enrichis aux amines (25; 74)

Afin d'augmenter la sélectivité de l'adsorbant pour le CO₂ (gaz au caractère acide), le DOE-NETL (Department Of Energy – National Energy Technology Laboratory) joue sur sa basicité par l'ajout de fonctions amines.

Deux méthodes sont envisagées : le greffage et l'imprégnation.

Le greffage consiste à fixer les fonctions amine par une réaction chimique avec l'adsorbant. Le DOE-NETL a ainsi développé des solides d'amines greffées utilisant de la silice méso-poreuse comme support et différents types d'amines greffées. Le taux de charge massique de ces solides se révèle plus élevé qu'avec la MEA. Ceci étant couplé à l'absence d'eau, les coûts de régénération du solvant sont nettement plus faibles qu'avec la MEA (2 à 3 fois). Néanmoins, il semble que les performances de ces solides se dégradent assez rapidement au cours des cycles d'adsorption/désorption.

L'imprégnation consiste à fixer les produits réactifs par simple physisorption. Le RTI (Research Triangle Institute) travaille conjointement avec le DOE-NETL pour développer un adsorbant peu coûteux, sec et régénérable constitué de carbonate de sodium déposé sur céramique. Le carbonate de sodium réagit avec le CO₂ et l'eau pour former du bicarbonate de sodium. L'enthalpie de réaction est plus élevée que celle de la réaction avec la MEA (environ + 50 %), mais l'énergie de régénération nécessaire serait tout de même inférieure grâce à la faible quantité d'eau et à un taux de charge de CO₂ plus élevé. Après condensation de l'eau, le CO₂ peut être séquestré ou commercialisé. Des tests à l'échelle pilote ont permis d'atteindre des performances de récupération du CO₂ de 90 % sur des fumées contenant 10 à 15 % de CO₂. Par ailleurs, il semble que l'activité de l'adsorbant ne soit pas détériorée au cours des cycles.

D'autres essais ont été menés sur 500 heures avec des fumées issues de la combustion de plusieurs types de charbons et des essais de plus grande taille (1 tCO₂/jour) seraient prévus.

2.3.3. Metal Organic Frameworks (MOF) (25; 74; 110)

Il s'agit d'un nouveau type de matériaux hydrides formés d'oxydes métalliques liés entre eux par des composés organiques. Ils se caractérisent par un réseau poreux dont la taille des cavités peut être précisément définie en fonction des types de liants organiques utilisés pour la synthèse. Ainsi, la sélectivité d'adsorption du MOF peut être ajustée en fonction du diamètre cinétique de la molécule que l'on souhaite capter. Une capacité de stockage élevée peut être atteinte et l'énergie de régénération est faible. Le procédé de synthèse des MOF est simple et peu coûteux, ainsi plus de 600 MOFs ont été développés pour diverses applications industrielles.

Parmi les MOF utilisables pour le captage du CO₂, le MOF-177 offre une capacité d'adsorption du CO₂ de 7,6 LCO₂/L (111) et les surfaces les plus élevées pour un procédé PSA. Néanmoins, la stabilité de l'adsorbant sur un nombre important de cycle n'est pas connue, ni l'influence de certains constituants des fumées de postcombustion (eau, composés soufrés etc.). Citons également le MOF ZIF-74 permettant de capter 17 moles de CO₂ par kg (à 273 K et pression partielle de CO₂ de 15 bars) (112) ainsi que le MOF ZIF-69 permettant de capter 82,6 LCO₂/L (111).

Un projet regroupant l'UOP, l'Université du Michigan et Northwestern University, a conduit au développement d'un modèle numérique (simulation moléculaire) pour sélectionner les MOF présentant le plus d'intérêt pour le captage du CO₂ avant de procéder à des tests expérimentaux. L'objectif est de développer un procédé pouvant récupérer le CO₂ contenu dans les fumées produites par une centrale thermique au charbon.

Citons également le projet ACACIA (2005 – 2008) coordonné par l'IFP qui a testé plusieurs technologies de captage (oxydes basiques, amines imprégnées sur support, MOF et liquides ioniques) en vue de réduire à 1 GJ/tCO₂ capté la consommation énergétique du procédé de captage³⁷.

Un projet européen, MACADEMIA (2007 – 2013), vise à développer la technologie d'adsorption du CO₂ par les MOF. Les principaux partenaires industriels sont TOTAL et BASF (113). Citons enfin le projet européen nanoMOF (Nanoporous Metal-Organic Frameworks for production) conduit sur 4 ans (2009-2013) dans le but d'envisager l'intégration de MOF dans des procédés et produits grâce à des techniques avancées de simulation, modélisation et monitoring (114).

Tableau 34 : maturité technologique de l'adsorption par les MOF

Technologie	Echelle industrielle (toutes applications)	CC (toutes échelles)	Traitement des déchets
Adsorption par les MOF	-	-	-

³⁷ Résultats non diffusés publiquement en 2012

2.4. Cryogénie

2.4.1. Généralités (25; 49; 109)

Le procédé de cryogénie peut consister soit à refroidir et comprimer un mélange gazeux jusqu'à condensation du CO₂, soit à diminuer la température du mélange gazeux jusqu'à passer sous le point triple du CO₂ afin de le récupérer sous forme solide (cf. figure 27).

La liquéfaction consiste dans un premier temps à refroidir le gaz jusqu'à température ambiante afin d'en éliminer l'eau. Une phase de compression puis une seconde phase de refroidissement permettent ensuite d'atteindre les conditions thermodynamiques de liquéfaction. Ce procédé nécessite beaucoup d'énergie et se révèle donc coûteux. De plus, il est important d'éviter la production de CO₂ solide qui nécessiterait des installations plus complexes. Le principal avantage est la production directe de CO₂ liquide directement transportable par pipeline ou par bateau.

Le procédé par solidification de CO₂ consiste dans un premier temps à éliminer l'eau puis à refroidir le CO₂ jusqu'à obtenir sa solidification.

La cryogénie est une technologie très répandue dans les cas où la concentration de CO₂ dans le gaz à traiter est importante (> 50 %) mais n'est pas utilisée pour des courants plus dilués pour lesquels une forte consommation d'énergie entraînerait des coûts prohibitifs. La maturité technologique du procédé de condensation cryogénique est présentée dans le tableau 35.

Tableau 35 : maturité technologique de la condensation cryogénique

Technologie	Echelle industrielle (toutes applications)	CC (toutes échelles)	Traitement des déchets
Condensation cryogénique	++	+	-

Deux procédés originaux en développement sont présentés dans les sections suivantes.

2.4.2. Anti-sublimation (25; 115)

La sublimation est le passage direct d'un corps de l'état solide à l'état gazeux, sans passage par l'état liquide (sans étape de fusion et d'évaporation). L'anti-sublimation est le procédé inverse de la sublimation.

L'Ecole des Mines de Paris travaille conjointement avec ALSTOM au développement d'une technologie de captage du CO₂ par anti-sublimation. Celle-ci consiste à refroidir les fumées à une température inférieure à -78.5 °C pour faire passer le CO₂ de l'état gazeux à l'état solide afin de le séparer du flux gazeux. Plus les fumées s'appauvrissent en CO₂, plus il est nécessaire d'abaisser la température afin de sublimer le CO₂. La température finale à atteindre dépend ainsi du taux de captage souhaité. La pression est quant à elle légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

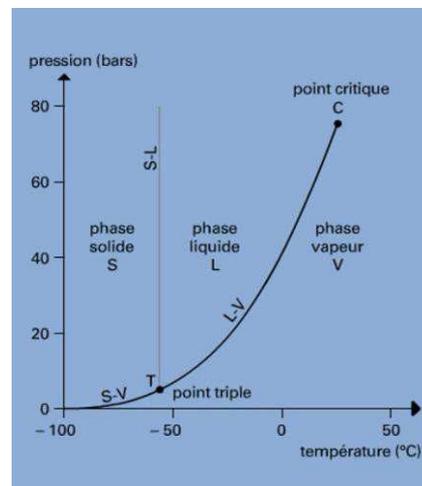


Figure 27 : Diagramme de phase du dioxyde de carbone

Le tableau 36 présente la variation de la température de solidification du CO₂ en fonction de sa teneur dans les fumées.

Tableau 36 : température de givrage du CO₂ en fonction de sa teneur dans les fumées (25; 115)

Concentration du CO₂ (% vol.)	100	10	1	0.1
Température de solidification du CO₂ (°C)	- 78,5	- 103	- 121	- 134

Le refroidissement est effectué par échanges thermiques successifs (système en cascade).

Lorsque le dépôt de CO₂ solide sur un échangeur devient trop important, il fait obstacle au passage des fumées. A ce stade, les fumées sont envoyées vers un second échangeur disposé en parallèle alors que le premier échangeur est réchauffé pour récupérer le CO₂ sous forme liquide.

La faisabilité du procédé a d'abord été démontrée à l'échelle laboratoire pour des teneurs en CO₂ comprises entre 1 et 20 % vol. Une autre installation a fonctionné pendant 3900 heures et a permis de traiter des fumées réelles produites par une chaudière à fioul. Pour une capacité de captage de 90 %, différentes compositions de fumées ont été testées. Une pureté élevée en CO₂ a pu être atteinte (> 99 %), les composés traces tels que les SO_x et NO_x ayant également été captés dans la phase solide.

Plus la teneur en CO₂ dans les fumées est importante, meilleur est le rendement de la séparation. Il semble que le procédé devienne intéressant pour des teneurs supérieures à 10 % vol., ce qui peut parfois être le cas des fumées issues de l'incinération des déchets. Le besoin énergétique (électricité) pour le captage d'une tonne de CO₂ a été estimé entre 0,65 et 1,25 GJe (selon le rendement du cycle de réfrigération) à comparer aux 3,75 GJth/tCO₂ nécessaires à la régénération de la MEA.

Alstom, EDF, GDF Suez et Armines se sont associés autour du projet Pil Ansi visant à démontrer la faisabilité de ce procédé à l'échelle pré-industrielle (15 000 t/anCO₂ (116)). Le démonstrateur doit être implanté sur une centrale de production d'électricité à charbon existante. Le projet est suspendu en 2012.

Tableau 37 : maturité technologique de l'antisublimation

Technologie	Echelle industrielle (toutes applications)	CC (toutes échelles)	Traitement des déchets
Antisublimation	-	+/-	A définir en fonction du développement de la technologie pour une application au CC

2.4.3. Formation d'hydrates (25; 63; 57)

Le captage du CO₂ par la formation d'hydrates est une technologie au stade de la recherche dont le principe est de piéger le CO₂ dans des « cages » formées par des molécules d'eau sous haute pression (7 – 20 bar) et basse température (0 – 4°C), appelées hydrates (cristaux). A savoir que les hydrates de CO₂ se forment préférentiellement aux hydrates d'autres gaz tel que l'azote.

Les hydrates de CO₂ sont formés dans un premier réacteur fonctionnant sous pression et à basse température dans lequel circule les fumées à traiter et un solvant (eau ou formulation eau + huile

additivée). Un second réacteur opérant à température ambiante permet de faire fondre les cristaux et de récupérer le solvant qui doit être à nouveau refroidi avant de réintégrer le premier réacteur.

Certains groupes de recherche envisagent également de séquestrer directement les hydrates de CO₂ (« slurry ») sans récupérer le solvant (63), ce qui permettrait de réduire les coûts de fonctionnement, mais pourrait poser des problèmes ultérieurs de transport/stockage des hydrates (volume, présence d'eau).

Un certain nombre de points doivent être améliorés avant que la technologie puisse être déployée à l'échelle pilote puis industrielle : amélioration de la sélectivité de la solution vis-à-vis du CO₂, optimisation énergétique du procédé etc.

Tableau 38 : maturité technologique du procédé de formation d'hydrates

Technologie	Echelle industrielle (toutes applications)	CC (toutes échelles)	Traitement des déchets
Formation d'hydrates	-	-	-

2.5. Bilan de la postcombustion

Il ressort de l'état de l'art sur les technologies de captage de CO₂ en postcombustion que l'absorption chimique et notamment l'absorption aux amines organiques (e.g. MEA, acides aminés) est le procédé le plus mature en vue du captage de CO₂ en postcombustion (coût estimé à 40 à 60 €/tCO₂ capté avec la MEA). En 2012, les installations pilotes référencées pour le captage du CO₂ par des solvants à base d'amines ou par des solutions ammoniacales atteignaient des capacités de traitement suffisantes pour répondre à la problématique du captage de CO₂ sur la plupart des unités d'incinération de déchets françaises qui génèrent en moyenne 300 à 400 tCO₂/jour. Par ailleurs, il paraît important de rajouter que la majorité de l'énergie nécessaire pour les procédés de captage par absorption chimique est sous forme de chaleur afin de régénérer l'absorbant. Dans le cas du traitement des déchets, il arrive qu'une partie de la chaleur produite par les usines d'incinération soit perdue, ainsi celle-ci pourrait servir au procédé de captage du CO₂ afin d'en limiter la pénalité énergétique.

Pour des gaz à traiter dont la teneur en CO₂ n'excède pas 10 % vol., les procédés membranaires seuls ne conviennent pas si l'on tient compte de la pénalité énergétique associée et ce même pour des valeurs élevées de sélectivité (> 120) (62). Cela est dû à une force motrice trop faible et à la nécessité de comprimer des débits gazeux importants en amont du captage. La séparation membranaire seule n'entre en compétition avec l'absorption chimique que pour des teneurs en CO₂ supérieures à 20 % vol. et devient réellement avantageuse pour des teneurs en CO₂ supérieures à 30 % vol. Dans ce cas, la sélectivité des membranes requise n'est plus que de 40 à 60 selon les sources (62; 64; 66), ce qui a déjà été obtenu par les matériaux disponibles commercialement. Par ailleurs, les pilotes actuels atteignent 20 tCO₂/jour (MTR), ce qui est inférieur aux besoins des usines d'incinération de déchets.

Les technologies d'adsorption et de cryogénie classiques ne sont pas adaptées au captage de CO₂ en postcombustion (teneurs trop faibles), néanmoins des équipes de recherche travaillent au développement de procédés innovants pour tenter de répondre à la problématique. Certains travaux visent également à développer des systèmes de captage hybrides tels que par exemple des

membranes couplées à de la cryogénie (117) ou de l'absorption couplée à de l'adsorption (cf. résultats ARPA aux USA, pilote MTR).

La question des contaminants présents dans les fumées à traiter se pose à la fois pour les centrales thermiques fonctionnant au charbon et pour les usines de traitement thermique des déchets, cependant le nombre de contaminants possibles dans le cas de la combustion des déchets est plus important et variable. Or pour la majorité des cas rapportés, les technologies de captage n'ont pour l'heure été testées qu'avec des mélanges simples, le binaire CO₂/N₂. Il est par conséquent clair que toute orientation vers une solution de captage devra au préalable attendre les résultats de pilotes réalisés avec des fumées réelles afin de fournir des objectifs chiffrés en termes d'épuration des fumées permettant d'offrir le meilleur compromis entre le coût des traitements préalables des fumées (DeSO_x, DeNO_x, dépoussiérage, etc.) et le coût de captage du CO₂. Toutefois, il est possible que certaines options soient moins sensibles que d'autres à la présence de contaminants et présentent ainsi un avantage certain pour les usines de traitement des déchets. Par exemple, dans le cas de l'absorption chimique, il convient de rappeler que certaines amines (amines stériquement encombrées) ou encore les solutions à base d'ammoniac offrent une meilleure résistance chimique que la monoéthanolamine.

La pureté du CO₂ qui peut techniquement être atteinte par les procédés présentés dans les sections précédentes est supérieure à 90 % et même supérieure à 99% dans le cadre de l'absorption chimique. Les objectifs en matière de pureté du CO₂ vont dépendre de son devenir, soit la chaîne compression – transport - enfouissement (CCS), soit son utilisation (ex. récupération assistée du pétrole ou EOR) ou sa valorisation chimique selon les principes de la chimie durable. Plus la pureté visée est élevée, plus les coûts d'opération du procédé de captage seront élevés, le meilleur compromis doit être recherché.

3. Captage du CO₂ par précombustion

La possibilité de procéder à la précombustion de déchets solides a préalablement été discutée dans la partie A de ce rapport. Dans l'hypothèse où les verrous technologiques évoqués soient levés, cette section complémentaire sur la précombustion traite plus spécifiquement des technologies envisageables pour la séparation du mélange H₂ - CO₂, obtenu en sortie du réacteur de conversion du CO (après gazéification des déchets et épuration du gaz de gazéification).

L'un des avantages mis en avant dans le cadre du captage de CO₂ en précombustion par rapport au captage en postcombustion est que la pression partielle en CO₂ est beaucoup plus élevée (25). C'est effectivement le cas du gaz de gazéification produit par les systèmes IGCC (Integrated Gasification Combined Cycles) actuels, car le réacteur de gazéification est opéré sous pression et alimenté par de l'oxygène.

Néanmoins, tel que présenté en première partie du rapport, la plupart des gazéifieurs de déchets commercialisés fonctionnent sous pression atmosphérique et sont alimentés par de l'air. Le tableau 39 présente les compositions moyennes des constituants majeurs du gaz issu de la gazéification des déchets à l'air et à l'oxygène.

Tableau 39 : compositions moyennes des gaz de gazéification des déchets (21)

Produit	Gazéification à l'air (% volume)	Gazéification à l'O ₂ (% volume)
H ₂	11 – 15 %	40 – 50 %
CO	12,5 – 19 %	20 – 25 %
CO ₂	14 – 19 %	25 – 35 %
CH ₄	1 - 4 %	0 – 1 %

Le gaz de gazéification produit par des procédés fonctionnant à l'air ne contient que 14 à 19 % vol. de CO₂ et la teneur en hydrogène est bien plus faible (dilution par l'azote). De plus, la majorité d'entre eux étant opérés à pression atmosphérique, la pression partielle en CO₂ dans le gaz de gazéification est finalement peu supérieure à celle des fumées obtenues lors de la combustion classique des déchets à l'air (21 % O₂). En contre partie, la teneur en CO₂ sera plus importante en sortie du réacteur à conversion déplacée (suite à la conversion du CO) car celui-ci fonctionne sous pression. Néanmoins, les coûts de compression du gaz de synthèse entre le gazéifieur et le réacteur à conversion déplacée sont à prendre en compte de même que la présence d'un mélange H₂ - CO₂ - N₂ au lieu du binaire H₂ - CO₂.

Les technologies de séparation H₂ – CO₂ le plus souvent préconisées pour les IGCC sont donc présentées avec réserve puisque la mise en œuvre actuelle de la gazéification des déchets n'est pas adaptée à de telles options de captage.

Par ailleurs, l'influence des contaminants spécifiques du contexte des déchets qui pourraient se retrouver dans le mélange H₂ - CO₂ ne sera pas étudiée car ces contaminants ne sont pas correctement identifiés et quantifiés. L'ensemble des informations fournies dans cette section se reporte ainsi au cadre de la précombustion de gaz naturel ou de charbon (« Integrated Gasification Combined - Cycle », IGCC), cas les mieux documentés.

3.1. Absorption

3.1.1. Absorption par solvants physiques (25; 53; 73; 118; 119)

L'absorption du CO₂ par des solvants dits « physiques » consiste à le séparer par dissolution sans réaction chimique.

Les solvants physiques présentent les avantages suivants par rapport aux solvants chimiques:

- Facilement régénérables par simple abaissement de pression (éventuellement régénération thermique en complément), ce qui se révèle très économique,
- Peu sujets à des réactions secondaires,
- Non corrosifs,
- Peu dégradables,
- Parfois moins toxiques.

Les performances d'absorption dépendent majoritairement de la température de mise en contact et de la pression partielle en CO₂ dans les fumées. Une température basse et une pression partielle élevée favorisent l'absorption par la phase liquide.

3.1.1.1. Principaux solvants et procédés mis en œuvre

Les principaux solvants physiques utilisés sont : diméthyléther de polyéthylèneglycol, méthanol, N-Méthyl Pyrrolidone (NMP) et carbonate de propylène (CP). La plupart des procédés rattachés à ces solvants permettent à la fois d'extraire le CO₂ et H₂S, et parfois même d'autres types de composés (H₂O, hydrocarbures etc.). Ces quatre solvants ne sont pas corrosifs et présentent tous une sélectivité plus élevée pour les gaz acides que pour les composés majeurs du gaz de gazéification (H₂, CO, CH₄...).

Tableau 40 : principaux solvants physiques préconisés pour l'absorption du CO₂

Type de solvant	Vendeurs	Procédés associés
Méthanol	Lurgi AG, Prosernat	Ifpexol®, Rectisol®
Diméthyléther de polyéthylèneglycol (DMPEG)	UOP, Dow, Coastal Chemical, Clariant GmbH	Selexol®
N-Méthyl Pyrrolidone (NMP)	Lurgi	Purisol®
Carbonate de propylène (CP)	Fluor Daniel	Fluor Solvent®

Procédés Rectisol® et Ifpexol®

Il existe de nombreux procédés d'absorption chimique au méthanol, notamment les procédés Rectisol® et Ifpexol®.

Le procédé Rectisol® (cf. figure 28) a été le premier procédé commercialisé basé sur l'utilisation d'un solvant organique physique. Il fonctionne à très basse température et est complexe par rapport à d'autres procédés faisant intervenir des solvants physiques. La principale application de Rectisol® est la purification de gaz de synthèse issus de la gazéification d'hydrocarbures lourds ou de charbon (moins appliqué à la purification du gaz naturel). Le procédé Rectisol® est très flexible et peut être mis en œuvre selon différents schémas en fonction notamment des spécifications souhaitées pour les produits. Les désavantages du méthanol sont qu'il est inflammable, toxique et volatil (COV). Il est ainsi nécessaire de refroidir correctement le système et de concevoir des unités de récupération du méthanol pour éviter des pertes trop élevées en solvant. Le procédé fonctionne généralement en

dessous de 0°C et peut fonctionner jusqu'à - 70,5°C, la température moyenne se situe entre - 40°C et - 60 °C.

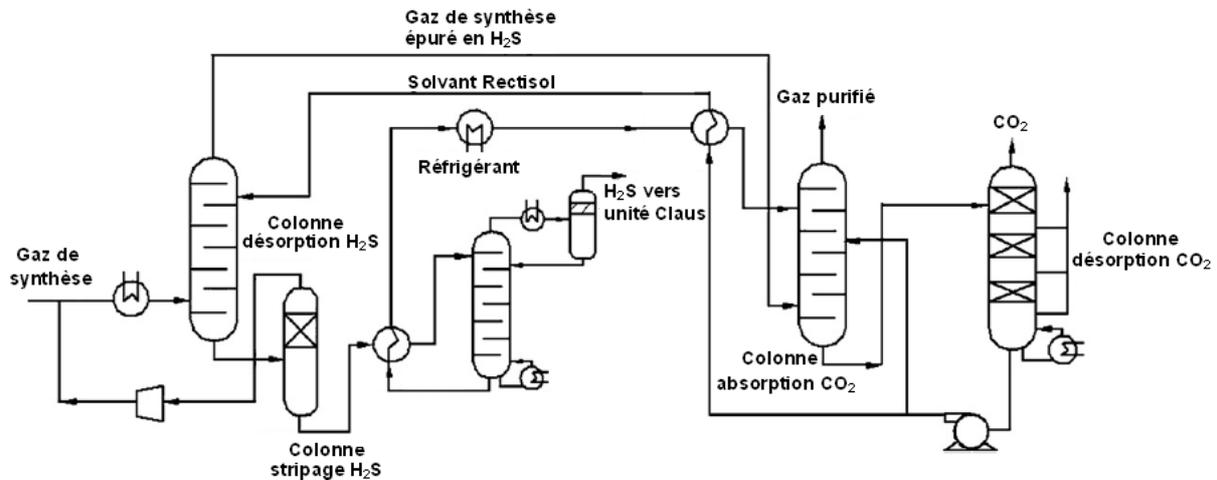


Figure 28 : schéma simplifié du procédé Rectisol (73)

Le procédé Ifpexol® est construit sur deux étages, le premier retirant l'eau et les hydrocarbures condensables, le second retirant les gaz acides (CO₂, H₂S).

Un avantage important des procédés au méthanol est que le solvant est très sélectif vis-à-vis de H₂S et du CO₂ et qu'il permet en même temps de retirer l'oxysulfure de carbone (COS). De plus, les solubilités de H₂S et CO₂ dans le méthanol sont plus élevées que dans le DMEPG.

Procédé Selexol®

Le Diméthyléther de polyéthylèneglycol (DMEPG) peut être utilisé à la fois pour extraire le H₂S, le CO₂ et les mercaptans. Le procédé permet également de retirer l'eau et HCN. De même que le procédé Rectisol®, le procédé Selexol® peut être mis en œuvre de plusieurs façons en fonction des objectifs fixés. Deux colonnes d'absorption sont installées, la première permettant préférentiellement d'extraire H₂S (32 bar, 40°C), la seconde permettant de capter le CO₂ et d'obtenir de l'hydrogène contenant une très faible teneur en CO₂ (moins de 1 % vol.). Un désavantage de ce solvant par rapport aux autres solvants cités peut résider dans sa viscosité qui est plus élevée, qui est une contre partie de sa faible volatilité. Ceci tend à réduire les taux de transfert de matière et ainsi l'efficacité d'absorption.

Procédé Purisol®

Le procédé Purisol® utilisant du N-Méthyl Pyrrolidone (NMP) est conçu selon un schéma proche du procédé Selexol. Il peut fonctionner aussi bien à température ambiante qu'à des températures aussi basses que -15°C. La tension de vapeur de ce solvant est plus élevée que celle des solvants DMEPG et CP, aussi il est recommandé d'effectuer des lavages à l'eau du gaz épuré et des gaz acides extraits afin de récupérer le solvant (sauf si le procédé est mis en œuvre à des températures suffisamment faibles). Des quatre solvants physiques cités, le NMP présente la meilleure sélectivité vis-à-vis du CO₂.

Procédé Fluor Solvent®

Un autre procédé d'absorption, commercialisé par la société Fluor Daniel, fait intervenir du Carbonate de Propylène (CP) et est utilisé depuis la fin des années 1950. Ce solvant physique présente un intérêt par rapport aux autres solvants dans le cas où le gaz à traiter contient peu de H₂S et de

grandes quantités de CO₂. Des améliorations récentes ont été apportées incluant la mise en place d'une colonne d'absorption intermédiaire permettant de réduire drastiquement les volumes de gaz à comprimer. D'autre part, le refroidissement du gaz a été testé afin de condenser au maximum les hydrocarbures pour éviter d'avoir à les absorber dans le but d'augmenter la capacité de charge du solvant. Ceci a permis de diviser par 4 les besoins en solvant. Le CP est peu volatil et le procédé ne nécessite donc pas de colonne de lavage du gaz épuré et du flux de CO₂ capté.

3.1.1.2. Performances et consommations d'énergie

Trois des quatre procédés présentés précédemment ont été modélisés via Aspen Plus afin de comparer leurs performances (Padurean et al., 2012) (73). Le site concerné est un IGCC fonctionnant à partir d'un mélange de charbon et de biomasse de puissance 425 – 450 MWe. Le gaz de synthèse à traiter est à 37°C, 32 atm, et contient près de 40 % de CO₂. Les résultats obtenus concernant les consommations d'énergie sont reportés dans le tableau 41 (73)³⁸.

Tableau 41 : performances estimées par simulation numérique (Aspen Plus) de trois procédés de captage de CO₂-H₂S en précombustion (73)

Solvant	Taux de captage du CO ₂ (%)	Taux de captage de H ₂ S (%)	Energie spécifique consommée (MJ/kg de CO ₂) ³⁹	Energie spécifique consommée pour le refroidissement (MJ/kg de CO ₂)	Energie spécifique consommée pour les apports de chaleur MJ/kg de CO ₂)
Selexol ®	91,439	91,963	0,138	0,066	0,333
Rectisol ®	90,634	95,128	0,144	0,081	0,350
Purisol ®	91,135	92,138	0,224	0,927	1,013

Il en ressort en premier lieu que des taux de captage de près de 95 % pour H₂S et 90 % pour le CO₂ sont atteignables. Par ailleurs, c'est le procédé Selexol qui se révèle le plus performant, les performances du procédé Rectisol étant relativement proches. Le procédé Selexol est le plus utilisé pour le captage du CO₂ en précombustion (119). Par rapport à un procédé de captage de CO₂ en postcombustion par de la MEA, les besoins énergétiques sont environ 20 fois plus faibles.

3.1.1.3. Contaminants

Il est à noter que les impuretés de type oxysulfure de carbone (COS), disulfure de carbone (CS₂) et mercaptans qui peuvent éventuellement se trouver dans le gaz de gazéification préalablement épuré, sont solubles dans la plupart des solvants organiques. Ainsi, ils sont retirés en grande proportion avec les gaz acides. De même, les hydrocarbures plus lourds que l'éthane sont également retirés avec les gaz acides. Bien que les hydrocarbures soient éliminés le plus possible en amont de la colonne d'absorption, ils finissent par s'accumuler dans le solvant au cours du temps. La capacité d'absorption du solvant pour les gaz acides étant meilleure à basse température, il est préférable de faire fonctionner le procédé à des températures suffisamment faibles pour limiter le flux de solvant nécessaire.

³⁸ Composition de la biomasse en entrée et les critères retenus pour le dimensionnement des procédés sont décrits dans la publication (73)

³⁹ Pour les pompes, compresseurs, turbine

3.1.2. Absorption par solvants chimiques

Les solvants chimiques communément utilisés pour le captage de CO₂ en précombustion sont présentés dans le tableau 42 (53).

Tableau 42 : principaux solvants chimiques utilisés pour le captage de CO₂ en précombustion (53)

Type de solvant	Vendeurs
Monoéthanolamine (MEA)	Variés
Methyldiéthanolamine (MDEA)	BASF, Prosernat
Sulfinol	Shell Global Solutions

Le Sulfinol est un mélange de sulfonane (tétrahydrothiophène-1,1-dioxyde), d'alcanolamine et d'eau.

Un certain nombre de projets de captage en précombustion utilisent également des solvants tels que le carbonate de potassium activé aux amines ou encore la chaux vive (CaO).

3.1.2.1. MEA

Le procédé de captage à la MEA a été détaillé en section 2.1.1.1 de ce rapport dans le cadre de la postcombustion, le principe est similaire dans le contexte de la précombustion.

3.1.2.2. MDEA (53; 73)

La methyldiéthanolamine (MDEA) est une amine tertiaire très utilisée dans les procédés industriels modernes car elle présente une capacité d'absorption en CO₂ élevée et requiert moins d'énergie pour sa régénération que la plupart des autres solvants.

Le procédé de captage, développé par BASF et Prosernat (Cf. figure 28), se caractérise par la présence de deux colonnes d'absorption, la 1^{ère} permettant de récupérer une forte proportion de H₂S, la 2^{ème} permettant de séparer le CO₂ de H₂. L'hydrogène obtenu d'une part ne contient qu'une faible teneur en CO₂ (moins de 1 % vol.) et le CO₂ obtenu d'autre part présente une pureté de 95 % vol.

3.1.2.3. Sulfinol (25)

Le Sulfinol est un solvant mixte (dit également « hybride ») car il associe un solvant chimique à base d'alcanolamine et un solvant physique, le sulfonane (tétrahydrothiophène-1,1-dioxyde). Le schéma de procédé d'absorption est similaire à celui de l'absorption par des solvants chimiques.

Développé par Shell Global Solutions, le procédé est principalement préconisé pour la purification du gaz de synthèse car il permet d'en retirer très efficacement le CO₂ grâce à la composante chimique du solvant. La composante physique permet de réduire le coût de la régénération du solvant, mais également d'améliorer l'élimination de certains composés qui ne réagissent pas avec les amines, tels que les mercaptans.

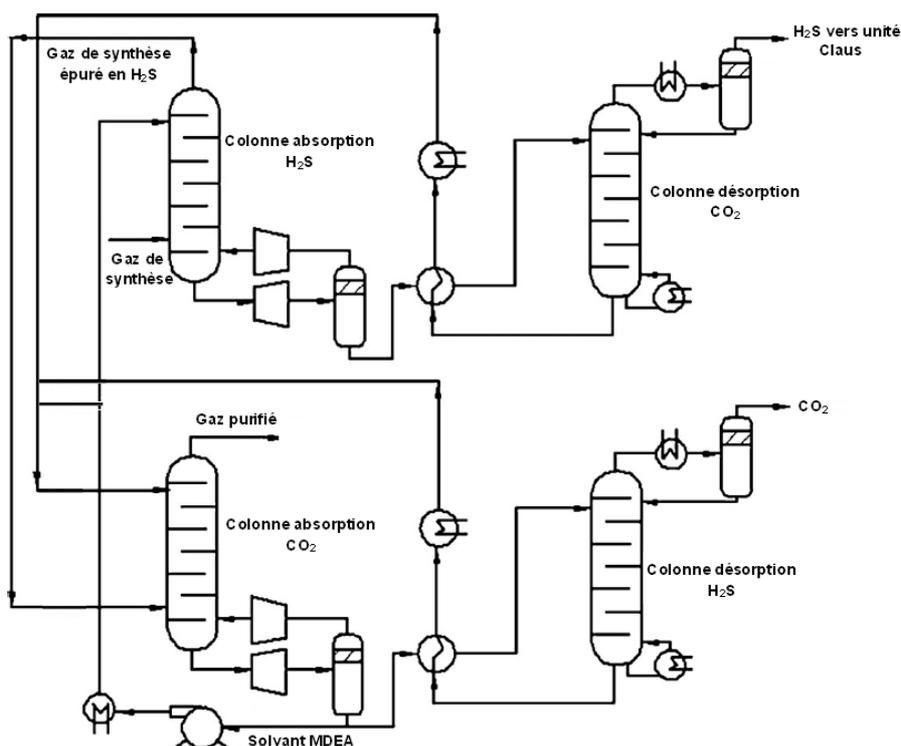


Figure 29 : Captage de CO₂ et H₂S dans un gaz de synthèse par la MDEA (73)

3.1.2.4. K₂CO₃ – amines (53)

Un certain nombre de procédés élaborent des solvants au carbonate de potassium (K₂CO₃) activé aux amines pour le captage du CO₂ : procédés Benfield (UOP), Catacarb (Eickmeyer), Flexorb HP (ExxonMobil).

3.1.2.5. Chaux vive (CaO) (53; 89)

Le procédé de captage du CO₂ par réaction avec de la chaux vive a été décrit précédemment dans le cadre du captage de CO₂ en postcombustion (section 2.1.3.). En précombustion, le procédé est sensiblement le même, si ce n'est que le gaz à traiter devient le gaz de gazéification (au lieu des fumées de combustion). Le CO₂ peut être capté soit au sein même du gazéifieur, soit après la réaction de gazéification. Dans le second cas, la réaction de captage du CO₂ est la suivante :



La régénération de l'absorbant dans un réacteur séparé permet de produire du CO₂ pur par calcination de CaCO₃. Différents systèmes peuvent être développés autour de cette réaction chimique en fonction des technologies adoptées pour l'ensemble des étapes (gazéification, carbonatation-gazéification, voie d'utilisation de l'hydrogène et option de stockage du CO₂).

C'est aux Etats-Unis que le concept a été proposé pour la première fois dans le cadre du projet ZECA (Zero Emission Coal Alliance) réalisé par le Laboratoire National de Los Alamos. Le procédé fait l'objet de recherches à l'Imperial College au Royaume-Uni (120).

Le procédé HyPr-Ring est en développement au Japon (Centre pour l'Utilisation du Charbon), le but étant de produire de l'hydrogène à partir de charbon (121).

Des projets sont également menés à partir de gaz naturel et de charbon en Norvège et en Allemagne (53).

3.2. Adsorption

Si la technologie la plus mature et la plus mise en œuvre pour la séparation CO_2/H_2 dans les IGCC est l'absorption par solvants physiques, un module d'adsorption PSA peut être placé en aval pour augmenter la pureté de l'hydrogène produit (99,999 % vol. (122)).

La séparation CO_2/H_2 dans des flux de gaz à haute pression peut également être envisagée par de l'adsorption sur tamis moléculaires ou charbons actifs par la mise en œuvre d'une technologie de type PSA (25). Les MOF (Metal Organic Frameworks), décrits en section 2.3.3., sont également le sujet de nombreux travaux de recherche pour la séparation H_2/CO_2 .

3.3. Séparations membranaires

Deux configurations sont envisagées pour la séparation H_2/CO_2 via des membranes (123) :

- Directement dans le réacteur à conversion déplacée au fur et à mesure que l'hydrogène est produit. Dans ce cas, des membranes céramiques ou métalliques sont préconisées au vu de la température élevée dans le réacteur,
- En sortie du réacteur à conversion déplacée, dans ce cas la configuration est similaire à celle des solvants physiques. Des membranes en polymères organiques peuvent être utilisées.

3.3.1. Réacteur membranaire pour la séparation en continu de l'hydrogène (23; 25; 53; 119)

Des recherches (dont projets européens CACHET et DYNAMIS) portent sur la possibilité de coupler au sein d'un même réacteur :

- Pour un gaz de synthèse : la réaction de conversion du monoxyde de carbone (« water gas shift ») et la récupération de l'hydrogène,
- Pour du gaz naturel : la réaction de vaporeformage, la réaction de conversion du monoxyde de carbone et la récupération de l'hydrogène.

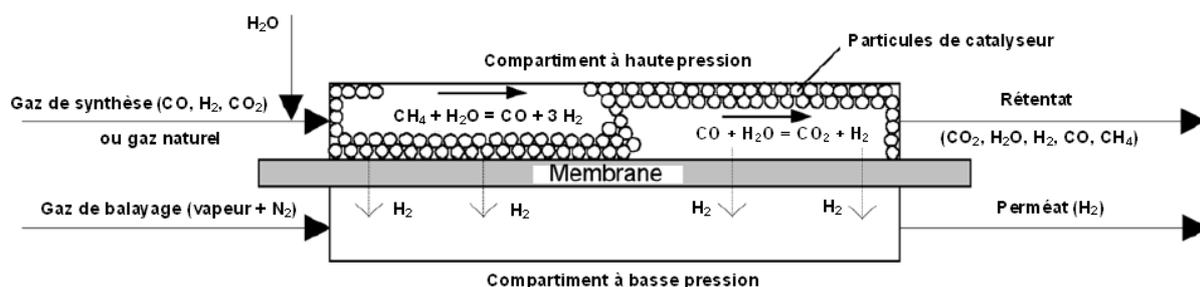


Figure 30 : schéma de principe d'un réacteur membranaire pour la séparation en continu de l'hydrogène (53)

L'hydrogène produit au sein du réacteur peut être récupéré au fur et à mesure via des membranes minérales sélectives à l'hydrogène capables de fonctionner à haute température. L'intérêt de coupler les réactions de vaporeformage/« water gas shift » avec la récupération de l'hydrogène est d'une part d'augmenter les taux de conversion (grâce au déplacement des équilibres) et d'autre part d'éviter l'installation d'un équipement supplémentaire pour le captage du CO_2 . Celui-ci est obtenu à une pression relativement élevée, ce qui limite les coûts de compression préalable au transport et au

stockage de CO₂. Par ailleurs, il n'est plus nécessaire d'apporter un excès de vapeur d'eau pour forcer la réaction de conversion du CO, l'hydrogène formé étant extrait en continu par le séparateur membranaire. Cependant, le faible rapport H₂O/CO peut donner lieu à des réactions secondaires conduisant à la formation de carbone et/ou de méthane. Le carbone formé est susceptible de bloquer les pores de la membrane de séparation de l'hydrogène.

Différents matériaux membranaires sont envisageables. Les membranes élaborées à partir de Palladium (Pd) ou d'alliages de Palladium sont les plus prometteuses du fait de leur sélectivité élevée vis-à-vis de l'hydrogène. Elles consistent en général en de minces couches de palladium supportées sur un substrat poreux.

Les membranes céramiques (alumine, silicate, carbone), bien que présentant une sélectivité plus faible à l'hydrogène que les membranes Pd, ont l'avantage d'être moins coûteuses⁴⁰.

Le tableau 43 présente quelques caractéristiques des membranes précédemment citées.

Tableau 43 : quelques caractéristiques des membranes candidates à la séparation H₂/CO₂ dans le réacteur de vaporeformage/« water gas shift » (53)

	Membrane microporeuse céramique en alumine	Membrane microporeuse céramique en silice	Membrane microporeuse en carbone	Membrane métallique Pd/Ag
Gamme de température (°C)	< 500	< 400	< 400	< 600
Gamme de pression (bar)	>100	>100	10	>100
Sélectivité H ₂ /CO ₂	15	15	15 -25	100
Perméabilité de H ₂ (mol.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁶
Contaminants probables ⁴¹		H ₂ O	O ₂	S, HCl, HF

Une évaluation du procédé intégré dans la chaîne complète (Couling et al., 2011 (124)) a été effectuée sous Aspen Plus et a permis de le comparer aux performances d'autres procédés de séparation, dont le procédé Selexol et l'adsorption PSA. Pour cela, l'ensemble des procédés de la filière IGCC ont été modélisés. L'étude confirme que les membranes en Palladium sont les mieux adaptées à cette configuration de séparation, mais les procédés faisant intervenir des solvants physiques sont les procédés les plus performants parmi ceux analysés.

3.3.2. Séparation membranaire en aval du réacteur à conversion déplacée (74)

La séparation H₂/CO₂ peut également être effectuée en sortie du réacteur à conversion déplacée (mélange **refroidi** principalement composé de H₂ et CO₂) par des membranes fabriquées à partir de polymères.

Ces membranes requièrent moins d'énergie pour fonctionner qu'un système d'adsorption PSA et moins d'opérations de maintenance.

A titre d'exemple, une membrane en polybenzimidazole a été développée et testée par le Laboratoire National de Los Alamos (LANL). Les résultats obtenus montrent des performances intéressantes :

- Bonne stabilité thermique (jusqu'à 400 °C),
- Bonne résistance à la présence de sulfures,
- Bonne durabilité globale dans des conditions d'opération proches de celles de l'IGCC (400 jours à 250 °C) pour une épaisseur de membrane réduite à moins de 3 µm,

⁴⁰ Les références citées en début de section étant en contradiction sur la question du coût

⁴¹ Pouvant détériorer les membranes (problème de résistance chimique)

- Performances intéressantes en termes de sélectivité/perméabilité.

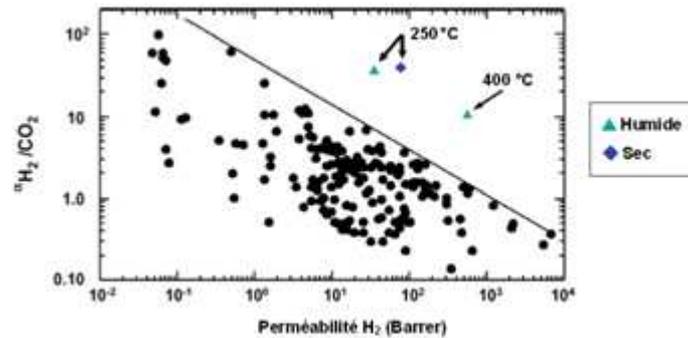


Figure 31 : performances de la membrane PBI développée par LANL (74)

3.4. Projets de captage de CO₂ en précombustion

D'après le MIT (Massachusetts Institute of Technology), un certain nombre de projets de captage de CO₂ en précombustion à grande échelle sont prévus d'ici 2020 (125).

Deux installations de captage à l'échelle pilote sont en fonctionnement en Europe.

Le premier projet est situé à Puertollano en Espagne et piloté par la société Elcogas. Le gazéifieur est alimenté en charbon et coke (puissance de 335 MW). Une partie du gaz de synthèse produit (3 600 Nm³/h) est dirigé vers un pilote de captage de CO₂ (équivalent 14 MW) et de production d'hydrogène (2 t/j, pureté 99,99 %). Ce pilote a une capacité de captage de 100 tCO₂/j (taux de récupération supérieur à 90 %), le gaz est ensuite recyclé vers le gazéifieur. Le procédé est décomposé en trois unités :

- Réacteur de conversion du CO (technologie « Water Gas Shift »),
- Unité de séparation du CO₂ et du H₂ par absorption chimique,
- Unité de purification du H₂ par adsorption (PSA).

Un deuxième projet est recensé à Buggenum aux Pays-Bas et piloté par la société Vattenfall. Le gazéifieur est alimenté en charbon et biomasse (puissance de 253 MW). Une partie du gaz de synthèse est dirigé vers un pilote de captage de CO₂ (équivalent 20 MW). Le pilote inclut les étapes de conversion du CO, désulfuration, et captage de CO₂. Le but est de produire du CO₂ liquide.

3.5. Bilan de la précombustion

Afin d'envisager le captage en précombustion du CO₂ dans le cadre du traitement des déchets, il est d'abord nécessaire de développer des gazéifieurs opérant sous pression et alimentés par de l'oxygène ou de la vapeur d'eau afin de garantir des pressions partielles en CO₂ et H₂ suffisamment élevées et d'éliminer la présence d'azote.

Le procédé le plus mature et le plus utilisé pour la séparation H₂/CO₂ en précombustion est l'absorption par des solvants physiques (Selexol).

La conception d'une filière de précombustion des déchets va nécessiter un enchaînement complexe de technologies de la gazéification des déchets (à l'oxygène ou à la vapeur d'eau) à la purification de l'hydrogène. Ceci implique donc des investissements importants, qui seront difficilement compensés à cause d'une économie d'échelle faible (ou inexistante) puisque l'énergie produite par les unités de

traitement des déchets n'est pas suffisamment importante. A terme, la puissance des systèmes IGCC au gaz ou au charbon visent des puissances de 1 GW, alors que la puissance moyenne d'une UIOM est d'environ 0,04 GW⁴². De plus, de nombreux verrous liés aux spécificités des déchets se posent à différentes étapes de la filière (gazéification des déchets, réaction de conversion du CO, purification de l'hydrogène).

Tableau 44 : maturité technologique de la filière de précombustion

Technologie	Echelle industrielle (toutes applications)	CC (toutes échelles)	Traitement des déchets
Précombustion avec captage par des solvants physiques	++	++	Chaîne complexe de procédés, nombreux verrous, coûts d'investissements importants, peu d'économie d'échelle

⁴² 300 GWh pour 8000 heures de fonctionnement

4. Captage du CO₂ par oxycombustion

L'oxycombustion est un procédé de combustion dans lequel le gaz comburant n'est plus de l'air mais de l'oxygène « pur » (pureté généralement supérieure à 95 % vol.). L'objectif est d'augmenter la teneur en CO₂ des fumées de combustion en éliminant le ballast d'azote, celles-ci contenant majoritairement du CO₂ et de l'eau (voir section 2.6.2 pour l'estimation des teneurs). La principale étape de traitement des fumées consiste alors à capter le CO₂ par condensation de la vapeur d'eau. Un autre avantage important est que le volume de fumées à traiter est nettement réduit et que les contaminants résiduels sont moins dilués qu'en postcombustion à l'air.

La technologie d'oxycombustion a été brièvement décrite en partie A de ce rapport au niveau de la mise en œuvre du procédé de traitement des déchets (avec un système de recyclage des fumées). Cette section complémentaire présente les technologies d'enrichissement de l'air et de conditionnement du CO₂.

A noter que la combustion en boucle chimique (CLC), dont le principe est présenté en partie 1 du rapport, est également considérée comme une voie de captage du CO₂ de type oxycombustion. Dans le cadre du traitement thermique des déchets, la CLC peut être envisagée pour la combustion d'un gaz de gazéification produit à partir de déchets afin de générer des fumées principalement composées de CO₂ et d'eau. Néanmoins, cette solution n'a d'intérêt que si la gazéification des déchets est mise en œuvre avec de l'oxygène et non pas de l'air, sinon le gaz de gazéification contiendrait des teneurs en azote non négligeables.

4.1. Procédés d'enrichissement en O₂ de l'air

Plusieurs techniques sont envisageables pour séparer l'oxygène de l'air :

- Extraction de l'oxygène par distillation cryogénique,
- Adsorption physique de l'azote de l'air sur lits solides (technologie PSA),
- Séparation de l'azote et de l'oxygène via des membranes céramiques.

4.1.1. *Distillation cryogénique (23; 25; 53)*

Compte tenu des quantités importantes d'oxygène requises sur les centrales thermiques de production d'électricité, la technologie la plus adaptée et la plus mature est la distillation cryogénique. Celle-ci est développée depuis plus de 100 ans.

L'air est préalablement comprimé à environ 0,5 MPa, puis séché et purifié (H₂O, CO₂, N₂O, hydrocarbures) par adsorption TSA ou PSA sur des tamis moléculaires disposés sur deux lits au moins. Il est ensuite refroidi via des échangeurs dans lesquels circulent les produits (O₂, N₂) récupérés en sortie de la distillation cryogénique. L'air est alors dirigé vers l'unité de distillation cryogénique qui consiste en deux colonnes opérant à très basses températures (entre -180 et -190 °C), la première fonctionnant à basse pression, la seconde à haute pression. La production d'oxygène par cryogénie consiste à séparer l'oxygène de l'azote de l'air par distillation. L'oxygène est récupéré au pied de la 2^{ème} colonne avec une pureté atteignant généralement 95 % vol., l'azote pur est récupéré en tête de colonne et est utilisé pour la régénération des filtres d'air.

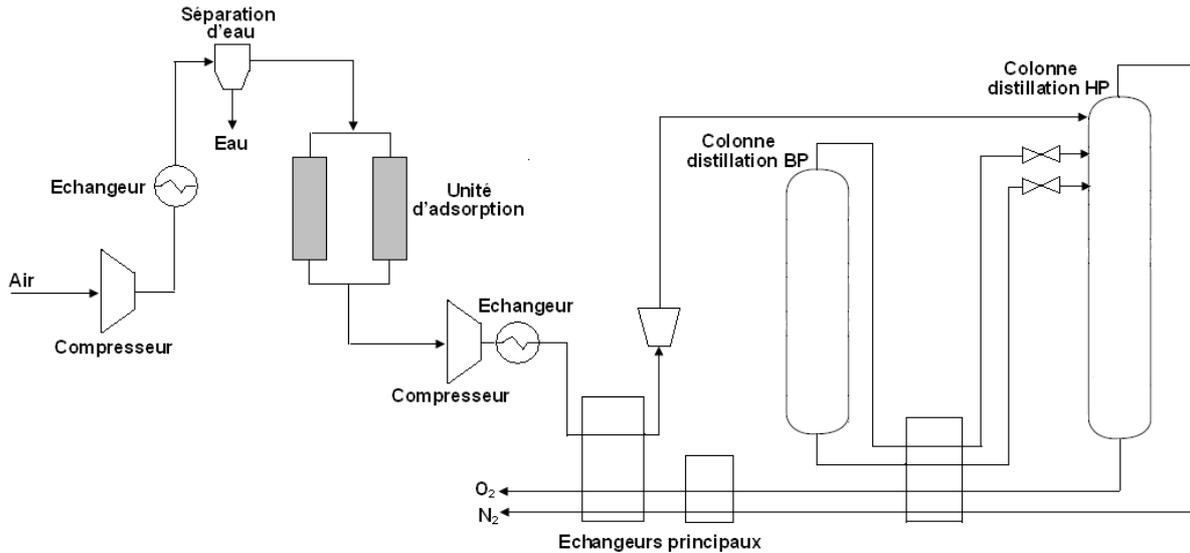


Figure 32 : schéma de principe d'une installation de distillation cryogénique de l'oxygène de l'air (25)

Le problème de ce procédé est qu'il est très énergivore : 200 à 240 kWh/tO₂ pour un flux d'O₂ pur à 95 % et fourni à basse pression (0,17 MPa) destiné à l'oxycombustion (53). Ceci est notamment dû à des besoins importants de compression de l'air, nécessaire pour produire le froid par détente.

Les installations actuelles peuvent produire jusqu'à 3500 tonnes d'O₂ par jour. Les principaux vendeurs sont : Air Liquide, AGA, Air Products, Linde, Praxair etc.

La production d'O₂ par l'adsorption et les membranes peut se révéler économique pour de faibles productions d'O₂, ce qui peut être le cas des unités de traitement thermique des déchets.

4.1.2. Adsorption (25; 53)

Le procédé d'adsorption mis en œuvre classiquement consiste à adsorber l'azote de l'air sur des lits de solide de type zéolithes. La désorption est mise en œuvre par augmentation de la température ou abaissement de la pression.

Un nouveau procédé à l'étude en vue de réduire les coûts de production d'oxygène est le procédé CAR (« Ceramic Autothermal Recovery ») développé par le groupe BOC. Le principe est d'utiliser les propriétés de stockage en oxygène à haute température de matériaux type perovskite dans un lit fixe. L'O₂ est ensuite libéré dans un gaz de purge constitué d'un mélange CO₂/H₂O provenant du recyclage d'une partie des fumées d'oxycombustion, le tout est ensuite dirigé vers la chaudière. Le procédé peut fonctionner en continu grâce à plusieurs lits afin d'alterner les étapes d'adsorption et de désorption.

4.1.3. Membranes céramiques (25; 53; 74)

Dans le but de réduire les coûts de l'oxycombustion, des travaux de recherche visent à développer un système de séparation de l'oxygène de l'air via des membranes céramiques directement mises en contact avec l'enceinte de combustion (procédé OTM, « Oxygen Transfer Membrane »). Il s'agit de faire passer l'air à travers des fibres de membranes afin de permettre à l'oxygène de se diffuser dans la chambre de combustion. La chaleur contenue dans le flux d'air (appauvri en O₂) peut être valorisée (turbine à gaz) avant que celui-ci soit rejeté dans l'atmosphère.

Il est nécessaire de comprimer l'air en amont pour augmenter la pression partielle de l'oxygène et favoriser sa diffusion à travers les membranes. La difficulté majeure de ce procédé est la mise en œuvre de matériaux céramiques à haute température (de l'ordre de 900 °C).

Des prototypes ont déjà été élaborés et testés, les membranes ont pour l'heure montré une bonne résistance.

4.2. Purification et conditionnement du CO₂

Les fumées issues de l'oxycombustion contiennent principalement du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Celle-ci est facilement retirée du flux de gaz par condensation. Après cette étape, les fumées peuvent contenir entre 80 et 98 % de CO₂ selon la composition du combustible et le procédé d'oxycombustion mis en œuvre (dont un excès d'O₂).

Les autres composés sont ainsi l'excès d'O₂, quelques impuretés (SO_x, NO_x, HCl, Hg etc.) et éventuellement des traces de gaz inertes (N₂, Ar) issus du combustible, des possibles infiltrations d'air dans le système et de l'oxygène comburant (en fonction de son taux de pureté).

Afin de pouvoir conditionner le CO₂ selon des schémas classiques (chaîne de compression et de déshydratation du CO₂), le gaz ne doit pas contenir plus de 4 % vol. d'incondensables de type oxygène, argon, azote, hydrogène. Au delà de ce taux, il devient impossible de condenser tout le CO₂ car une partie reste emprisonnée en phase gazeuse dans les incondensables. Le CO₂ récupéré en sortie de la plupart des filières de captage postcombustion présente une pureté élevée (> 99 % vol.). Mais ce n'est pas le cas des fumées sèches de combustion à l'oxygène pour lesquelles il devient alors nécessaire de mettre en œuvre des procédés alternatifs de conditionnement du CO₂, pouvant se révéler plus complexes et/ou onéreux (25) :

- Procédé de compression avec élimination des incondensables par flash cryogénique, qui rend possible la liquéfaction du flux de CO₂ à température ambiante,
- Compression de la totalité du flux jusqu'à ce que celui-ci soit biphasique, puis compression des deux phases jusqu'à l'état supercritique via une pompe polyphasique.

4.3. Coûts

Des surcoûts sont générés par l'achat d'oxygène industriel (> 90 % d'O₂) ou par les coûts d'installation et de fonctionnement d'une unité d'enrichissement d'air. Néanmoins, ces surcoûts sont estimés à 70 – 80 €/t de déchets et semblent pouvoir être compensés par les avantages techniques, économiques et environnementaux de la filière (12).

A titre indicatif, une étude (2008) a estimé à 45 % la réduction du coût de captage via un procédé d'oxycombustion par rapport à une centrale thermique fonctionnant en combustion classique avec un captage du CO₂ par absorption aux amines (126).

4.4. Principaux pilotes et travaux de recherche en cours

Un certain nombre de projets de validation industrielle du procédé d'oxycombustion sont en fonctionnement ou en prévision pour un avenir proche (2015). Le tableau 45 présente les installations d'oxycombustion en opération en 2012, leur puissance est de l'ordre de 30 MW. Les projets en préparation (Allemagne, Royaume-Uni, Espagne, Chine, Etats-Unis) visent des puissances atteignant 1000 MW (23; 125; 127).

Tableau 45 : unités d'oxycombustion en fonctionnement en 2012 (23; 125; 127)

Nom du projet	Localisation	Entreprises impliquées	Combustible	Puissance de l'unité	Tonnes de CO ₂ captées par an	Année de démarrage
Schwarze Pumpe	Allemagne	Vattenfall AB, Alstom	Charbon	30 MWth	70 000	2008
Lacq	France	Total, Alstom, Air Liquide	Gaz naturel, huile lourde	30 – 35 MWth	60 000	2012
Callide-A OxyFuel	Australie	CS Energy	Charbon	30 MWe		2011
Boiler Simulation Facility	Etats-Unis	Windsor, Alstom, NETL	Charbon	15 MWth	25 000 – 40 000	2009

A titre d'exemple, la figure 33 représente la filière CCS mise en place à Lacq dans laquelle les fumées sont recyclées avant d'être purifiées. Cette configuration ne serait pas adaptée au contexte des déchets.

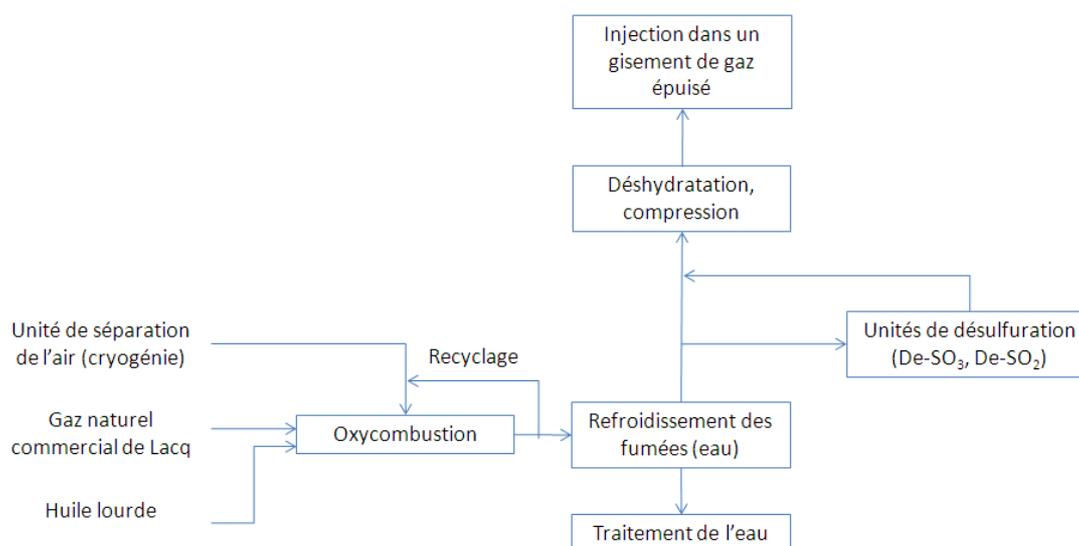


Figure 33 : unité d'oxycombustion en fonctionnement à Lacq (France) (128)

Citons également les travaux de recherche en France effectués via les projets ANR TACOMA (2006 - 2010, coordonné par GDF Suez (129)) et OXYBAC (2007-2010, coordonné par Air Liquide (130)).

4.5. Bilan de l'oxycombustion

L'oxycombustion est une technologie mature en vue du captage de CO₂, presque autant que l'absorption chimique aux amines en postcombustion. Des pilotes de l'ordre de 30 MW sont en fonctionnement, plusieurs unités de taille industrielle devraient voir le jour d'ici 2020.

Par ailleurs, il est désormais possible de produire plus de 3 000 tonnes par jour d'oxygène par distillation cryogénique, ce qui est amplement suffisamment pour une unité de traitement thermique des déchets. De plus, la combustion à l'oxygène est a priori applicable aux déchets, le problème lié à la variabilité des contaminants (nature et concentration dans les déchets) étant similaire à celui se posant pour une combustion classique. C'est la question du coût de l'oxygène qui constitue le principal obstacle. La production d'O₂ par l'adsorption et les membranes peut se révéler économique pour de faibles productions d'O₂, ce qui peut être le cas des unités de traitement thermique des déchets.

Tableau 46 : maturité technologique de l'oxycombustion

Technologie	Echelle industrielle	CC	Traitement des déchets
Oxycombustion	++	++	Applicable d'un point de vue technique – surcoût lié à la production d'O ₂ à comparer au surcoût engendré par une filière de captage en postcombustion

5. Bilan sur les voies de captage du CO₂ dans le contexte du traitement des déchets

Le captage de CO₂ en postcombustion par absorption chimique aux amines représente à ce jour la solution de captage la plus mature (coût estimé à 40 à 60 €/tCO₂ capté avec la MEA). Excepté le problème lié à la spécificité des impuretés présentes dans les fumées, cette option pourrait techniquement s'appliquer dans le contexte du traitement thermique des déchets. Par ailleurs, la majorité de l'énergie nécessaire pour les procédés de captage par absorption chimique est sous forme de chaleur afin de régénérer l'absorbant. Dans le cas du traitement des déchets, il arrive qu'une partie de la chaleur produite par les usines d'incinération soit perdue, ainsi celle-ci pourrait servir au procédé de captage du CO₂ afin d'en limiter la pénalité énergétique. Une pureté en CO₂ supérieure à 99% peut être atteinte par absorption chimique. Les objectifs en matière de pureté du CO₂ vont dépendre de son devenir, soit la chaîne compression – transport - enfouissement (CCS), soit son utilisation (ex. récupération assistée du pétrole ou EOR) ou sa valorisation chimique selon les principes de la chimie durable. Plus la pureté visée est élevée, plus les coûts d'opération du procédé de captage seront élevés, ainsi le meilleur compromis doit être recherché.

Enfin, un problème important se pose en ce qui concerne le stockage des espèces chimiques utilisées pour le procédé d'absorption puisqu'il faudra en stocker des quantités importantes.

L'oxycombustion peut également se révéler très intéressante dans le cas du traitement des déchets. Une solution du même ordre mais probablement plus complexe pourrait être de procéder à la gazéification des déchets solides, puis à la combustion du gaz de gazéification en boucle chimique. L'intérêt de ces deux options est d'éviter la séparation CO₂/N₂ et l'installation d'un système lourd de captage du CO₂.

A noter que le développement des filières CCS est influencé par les acteurs positionnés sur le marché. Par exemple, certains gaziers soutiennent des projets en faveur de l'oxycombustion alors que des vendeurs de produits chimiques soutiennent plutôt des projets de développement de l'absorption chimique.

Un compromis à ne pas écarter entre la combustion et l'oxycombustion est la combustion à l'air enrichi. Faisant intervenir une unité de séparation de l'air plus petite que pour l'oxycombustion, elle conduit à la production de débits de fumées plus faibles et plus concentrés en CO₂ que la combustion classique, réduisant ainsi les coûts de captage du CO₂. D'autre part, ceci permet d'envisager un panel plus large de procédés de séparation qui sont exclus pour des teneurs en CO₂ typiques de la postcombustion classique (de l'ordre de 10 % vol.) (131; 132). Dans le cas où les teneurs en CO₂ des fumées deviennent supérieures à 30 % vol., certains procédés tels que par exemple les procédés membranaires peuvent se révéler très compétitifs par rapport aux procédés d'absorption.

La précombustion n'apparaît pas comme une solution pertinente pour le captage de CO₂ dans le contexte du traitement thermique des déchets.

Globalement, l'installation d'une filière de captage de CO₂ se révèle complexe et coûteuse pour une unité de traitement de déchets qui :

- produit peu d'énergie par rapport à une usine de production d'électricité (charbon, gaz) et ne bénéficie que d'une faible économie d'échelle,
- produit des fumées peu concentrées en CO₂ par rapport à d'autres industries telles que les industries de la sidérurgie,
- produit des fumées contenant des impuretés variées et variables dans le temps,
- représente un gisement de CO₂ relativement faible.

C'est pourquoi des réflexions à première vue originales méritent peut-être d'être approfondies :

- pyrolyse des déchets et enfouissement d'une partie du coke produit (partie A, section 2.1.),
- carbonatation des mâchefers (MIOM) produits lors de l'incinération des déchets par contact avec les fumées produites (133). La part de CO₂ des fumées qui peut carbonater les MIOM est faible par rapport aux tonnages moyens de MIOM, mais peut finalement représenter des quantités de CO₂ capté non négligeables. En contre partie, les MIOM ayant été mis en contact avec les fumées peuvent éventuellement être déclassés vis à vis de valorisations classiques en travaux publics⁴³.

Tableau 47 : maturité technologique des options de captage du CO₂

Procédé/filière de captage	Application à l'échelle industrielle (toutes applications)	Application au CC (toutes échelles)	Application au traitement des déchets
Absorption aux amines	+++	+++	Taille des pilotes existants adaptée aux débits des fumées, tests à réaliser sur fumées typiques du traitement des déchets Points faibles : sensibilité des amines à l'oxygène, dégradation, émissions de composés
Absorption à l'ammoniac	+	+	Taille des pilotes existants adaptée aux débits des fumées, tests à réaliser sur fumées typiques du traitement des déchets Point faible principal : volatilité de l'ammoniac
Absorption par solvants solides	+	+/-	A définir en fonction du développement de la technologie pour une application au CC
Absorption par liquides ioniques	-	-	-
Séparation membranaire	++	+	A définir en fonction du développement de la technologie pour une application au CC
Membranes liquides	-	+/-	-
Adsorption (PSA)	++	+	A définir en fonction du développement de la technologie pour une application au CC
Adsorption par les MOF	-	-	-
Condensation cryogénique (CO₂)	++	+	-
Antisublimation	-	+/-	A définir en fonction du développement de la technologie pour une application au CC
Formation d'hydrates	-	-	-
Précombustion avec captage par des solvants physiques	++	++	Chaîne complexe de procédés, nombreux verrous, coûts d'investissements importants, peu d'économie d'échelle
Oxycombustion	++	++	Applicable d'un point de vue technique. Surcoût lié à la production d'O ₂ à comparer au surcoût engendré par une filière de captage en postcombustion.
Combustion en Boucle Chimique (CLC)	-	+	-

Dans le corps du rapport, les projets cités sont principalement les projets en fonctionnement en 2012. Les tableaux 48 et 49 fournissent une liste des projets à grande échelle et à l'échelle pilote en fonctionnement en 2012 et également en prévision pour les années 2012 - 2020 d'après une source du Massachusetts Institute of Technology mise à jour en août 2012 (125).

⁴³ Voir les travaux de thèse de Eva Rendek, 2006, <http://scd.docinsa.insa-lyon.fr/>

Tableau 48 : projets à grande échelle de captage et stockage sur des usines de production d'électricité (125)

RAP : Récupération assistée du pétrole

Postcombustion						
Localisation	Nom du projet	Leaders	Combustible	Capacité de la centrale (MW)	Date de démarrage	Destination du CO₂
Etats-Unis, Texas	Trailblazer	Tenaska	Charbon	765	2014	RAP
Etats-Unis, Texas	WA Parish	NRG Energy	Charbon	60	2017	RAP
Canada, Saskatchewan	Boundary Dam	SaskPower	Charbon	110	2014	RAP
Canada, Alberta	Bow City	BCPL	Charbon	1000	2017	RAP
Pologne	Belchatow	PGE	Charbon	258-858	2015	Stockage géologique
Royaume-Uni	Ferrybridge	SSE	Charbon	500	2015	Stockage géologique
Royaume-Uni	Peterhead	Shell, SSE	GAz	385	2015	Stockage géologique
Pays-Bas	ROAD	E.ON	Charbon	250	2015	Stockage géologique
Roumanie	Getica	Turceni Energy	Charbon	330	2015	Stockage géologique
Italie	Porte Tolle	ENEL	Charbon	660	En attente	Stockage géologique
Norvège	Mongstad	Statoil	Gaz	350	2012	Stockage géologique
Norvège	Kårstø	Naturkraft	Gaz	420	Retardé	Stockage géologique
Précombustion						
Etats-Unis, Texas	TCEP	Summit Power	Charbon	400	2014	RAP
Etats-Unis, Mississippi	Kemper County	Southern	Charbon	582	2014	RAP
Etats-Unis, Californie	HECA	SCS	Coke	390	2014	RAP
Canada, Saskatchewan	Belle Plaine	TransCanada	Coke	500	Non décidé	Non décidé
Royaume-Uni	Don Valley Power Project	2Co	Charbon	650	2015	RAP
Royaume-Uni	Teeside	Progressive	Charbon	432	2016	Stockage géologique
Royaume-Uni	Killingholme	C.GEN	Charbon	430	2016	Stockage géologique
Pays-Bas	Magnum	Nuon	Variés	1200	2020	Récupération assistée d'hydrocarbures (pétrole, gaz)

Postcombustion						
Localisation	Nom du projet	Leaders	Combustible	Capacité de la centrale (MW)	Date de démarrage	Destination du CO₂
Allemagne	Goldenbergwerk	RWE	Charbon	450	En attente	Stockage géologique
Chine	GreenGen	GreenGen	Charbon	250-400	2018	Stockage géologique
Oxycombustion						
Etats-Unis, Illinois	Future Gen	Future Gen Alliance	Charbon	200	2015	Stockage géologique
Espagne	Compostilla	ENDESA	Charbon	323	2015	Stockage géologique
Royaume-Uni	White Rose	Alstom	Charbon	426	2016	Stockage géologique
Chine	Daqing	Alstom & Datang	Charbon	350 & 1000	2015	RAP

Tableau 49 : projets à l'échelle pilote de captage et stockage sur des usines de production d'électricité (125)

RAP : Récupération assistée du pétrole

Postcombustion						
Localisation	Nom du projet	Leaders	Combustible	Capacité de la centrale (MW)	Date de démarrage	Destination du CO₂
Etats-Unis, Ohio	ECO ₂ Berger	Powerspan	Charbon	1	2008	Rejeté
Etats-Unis, Wisconsin	Pleasant Prairie	Alstom	Charbon	5	2008	Rejeté
Etats-Unis, Virginie Occidentale	AEP Mountaineer	AEP	Charbon	30	2009	Stockage géologique
Etats-Unis, Alabama	Plant Barry	Southern Energy	Charbon	25	2011	RAP
Etats-Unis, Floride	Big Ben Station	Siemens	Charbon	1	2013	Rejeté
Etats-Unis, Floride	Polk	Tampa Electric	Charbon	0,3 Mt/an	2013	Stockage géologique
Chine	Shidongkou	Huaneng	Charbon	0,1 Mt/an	2009	Usage commercial
Italie	Brindisi	Enel & Eni	Charbon	48	2011	RAP
Norvège	Mongstad	Statoil	Gaz	0,1 Mt/an	2012	Stockage géologique
Royaume-Uni	Ferrybridge	SSE	Charbon	5	2012	Stockage géologique
Précombustion						
Espagne	Puertollano	ELCOGAS	Charbon	14	2010	Recyclage
Pays-Bas	Buggenum	Vattenfall	Charbon	20	2011	Rejeté
Oxycombustion						
Etats-Unis, Californie	Kimberlina	Clean Energy Systems	Charbon	50	En attente	Stockage géologique
France	Lacq	Total	Huile lourde	35	2010	Stockage géologique
Australie	Callide-A oxy-Fuel	CS Energy	Charbon	30	2011	Stockage géologique
Espagne	Compostilla	ENDESA	Charbon	30	2015	Stockage géologique
Allemagne	Schwarze Pumpe	Vattenfall	Charbon	30	2008	Stockage géologique

C. Transport et stockage du CO₂

La plupart des travaux de recherche décrits dans la littérature réfèrent au captage-transport-stockage du CO₂ en postcombustion sur des usines de production d'électricité à partir de charbon. En effet, les volumes de CO₂ sont tels que le stockage est la principale voie envisagée et envisageable. Le stockage de CO₂ peut dans certains cas être couplé à sa valorisation, dans le cadre de la récupération assistée du pétrole ou du gaz ou pour l'exploitation des gaz de schiste. Le stockage de CO₂ étant la filière la plus étudiée à grande échelle, elle fera l'objet de cette dernière section du rapport.

Néanmoins, d'autres voies de valorisation du CO₂ sont à l'étude pour des quantités moindres telles que la valorisation chimique (synthèse de nouvelles molécules) et la production de microalgues conduisant à de multiples débouchés (produits à forte valeur ajoutée, biocarburants, etc.). On rappelle qu'une UIOM française moyenne génère environ 100 000 tonnes de CO₂ par an. Un retour d'expérience a été publié (134) et annonce qu'un hectare de cultures de microalgues serait capable d'absorber 100 à 200 tonnes de CO₂ par an, soit 150 tonnes en moyenne par an. Dans ces conditions, il faudrait plus de 700 hectares d'algues pour capter le CO₂ produit par une UIOM moyenne. D'autre part, il convient de rappeler qu'il s'agit d'un chiffre théorique et que le bullage des fumées dans un bassin de microalgues ne permet pas d'atteindre des taux de captage aussi satisfaisants que grâce aux procédés de captage décrits en partie B.



En vue de son stockage, le CO₂ capté est conditionné sous forme liquide ou supercritique (étages de compression et de déshydratation en chaîne), le CO₂ est transporté vers des formations géologiques où il pourra être stocké. Le gaz doit être à nouveau comprimé avant injection (80 bar).

1. Transport du CO₂

1.1. Types de transports (25; 46; 135; 136)

Le transport de CO₂ pourrait être effectué par voie terrestre via la route, les réseaux ferrés ou les gazoducs ou par voie maritime via les bateaux et éventuellement les conduites sous-marines.

Les volumes importants de CO₂ à transporter favorisent l'option du transport par pipeline. Cette solution bénéficie d'une expérience importante dans le transport d'hydrocarbures (gaz naturel et pétrole), de gaz industriels (H₂, N₂, O₂, etc.) mais également de CO₂ en vue de la récupération assistée du pétrole. Aux Etats-Unis, le premier gazoduc installé pour le transport de CO₂ sur une longue distance date de 1970. Aujourd'hui, le réseau de pipelines pour le transport de CO₂ est de l'ordre de 7 500 km. Il s'agit ainsi d'une filière de transport commerciale qui peut a priori se développer à travers le monde sans difficultés techniques particulières.

Le transport de CO₂ par bateau est mis en œuvre pour de faibles volumes (en vue de la production de boissons gazeuses) sur des bateaux d'une capacité de 1000 m³. Celui-ci doit être transporté sous pression et à basse température (par exemple -30 °C et 15 bar ou - 50°C et 7 bar), ce qui implique des coûts de préparation élevés, auxquels s'ajoutent les coûts de stockage et de déchargement. Néanmoins, le coût du kilomètre parcouru décroît avec la distance de transport, ainsi cette option peut devenir intéressante pour des distances de transport importantes (à partir de 500 km pour une conduite offshore, 1000 km pour une conduite terrestre). C'est pourquoi certaines sociétés travaillent au développement de bateaux capables de transporter massivement le CO₂. Pour l'instant, il n'est pas envisagé de transporter le CO₂ sur de très longues distances car il n'existe pas de marché mondial du CO₂ où le gaz serait considéré comme une marchandise.

Le transport par route ou rail devient très complexe et onéreux pour des grandes échelles, ce qui est le cas de la plupart des usines visées pour le captage de CO₂. Néanmoins, cette option peut être intéressante dans le cas des unités de traitement thermique des déchets où le gisement de CO₂ serait moindre.

1.2. Risques et réglementation (100; 136; 137)

Le transport du CO₂ est généralement considéré comme une étape bien maîtrisée entre le captage et la séquestration de CO₂ étant donnée l'expérience décrite dans la section précédente. Néanmoins cette expérience reste singulière puisque le CO₂ transporté pour la récupération assistée du pétrole provient le plus souvent de gisements naturels et présente ainsi moins d'impuretés. A l'inverse, le CO₂ d'origine industrielle est plus corrosif et contient des impuretés réactives telles qu'O₂, H₂O, SO_x, NO_x, H₂S. La création de réglementations devrait limiter ces problèmes.

Un compromis doit être opéré entre un taux de pureté en CO₂ élevé en sortie de la filière de captage et l'adaptation des canalisations (revêtement, type de matériaux) à un captage imparfait du CO₂. Plus le taux de pureté est élevé, plus les coûts de captage sont importants. A l'inverse, moins le CO₂ est pur, plus il faut adapter les matériaux contre la corrosion, ce qui implique des coûts d'investissement et de maintenance importants. Outre ces questions d'ordre technico-économique, des limitations concernant les impuretés doivent être spécifiées pour des questions d'ordres sanitaire et environnemental lors du transport de CO₂.

De Visser et al. (2008) (138) ont proposé des spécifications⁴⁴ pour le transport du CO₂ à partir de plusieurs sources, celles-ci sont comparées à la composition des fumées moyennes réelles en sortie d'UIOM dans le tableau 50.

⁴⁴ Voir aussi rapport 2012 du Global CC Institute p.123-124 (137)

Tableau 50 : composition typique des fumées produites par des UIOM et pureté en CO₂ à atteindre en sortie de traitement (138)

Composés	Composition moyenne des fumées en sortie d'UIOM ⁴⁵	Teneurs acceptables pour le transport du CO ₂ en gazoduc
CO ₂	9 % vol.	>95,5 % vol.
H ₂ O	> 10 % vol.	10 – 500 ppm
N ₂	> 70 % vol.	< 4 % pour le total d'incondensables
O ₂	3 - 15 % vol.	10 ppm (EOR) à 4 % (stockage aquifères)
CO	9 % vol.	100 – 4000 ppm
Ar	-	< 4 % pour le total d'incondensables
NOx	~ 75 ppm	100 – 1500 ppm
SOx	~ 3 ppm	100 – 1500 ppm
Poussières	2 mg/Nm ³	0,1 – 10 mg/Nm ³

A la lecture de ces recommandations, il semble que la plupart des composés présents dans les fumées d'UIOM après traitement soient en quantités suffisamment faibles pour ne pas compromettre le transport du CO₂. D'autre part, les réglementations sur les contaminants en vue du stockage de CO₂ seront a priori moins strictes que pour la récupération assistée de pétrole/gaz. Finalement, l'attention devra principalement porter sur la présence d'eau et d'oxygène qui peut entraîner des problèmes de corrosion lors du transport.

La plupart des projets portent sur le captage et le stockage du CO₂, l'absence de réglementation pour le transport de CO₂ d'origine anthropogénique à des fins de stockage risque de ralentir le développement global de la filière CSC.

1.3. Coûts

Le coût du transport par gazoduc sur terre et en mer a été évalué, il dépend fortement de la distance parcourue et de la quantité transportée. D'autres paramètres entrent en jeu tels que la situation (terre ou mer), le degré d'encombrement (habitations), la présence d'obstacles de types montagnes, fleuves etc. Le coût de la recompression du gaz via des stations relais doit également être pris en compte, mais il représente des sommes relativement faibles. Aussi, il n'a pas été pris en compte dans les estimations de coûts présentées sur la figure 34. Celle-ci montre l'évolution du coût de transport du CO₂ par gazoduc sur terre et en mer sur une distance fixée de 250 km en fonction du débit massique. Les estimations supérieures sont représentées en pointillés, les estimations inférieures en trait plein (135).

Le coût des infrastructures pour le transport de CO₂ représenterait de 2 à 5 % des investissements nécessaires pour une filière CCS complète (137). Néanmoins, le transport représente une part significative des coûts lors de la phase d'opération de la filière, soit entre 2 et 7 \$ par tonne de CO₂ transporté sur une distance inférieure à 200 km (137).

⁴⁵ Les valeurs fournies ont pour référence un flux de fumées sec contenant 11 % d'O₂. La teneur en eau des fumées humides est néanmoins précisée.

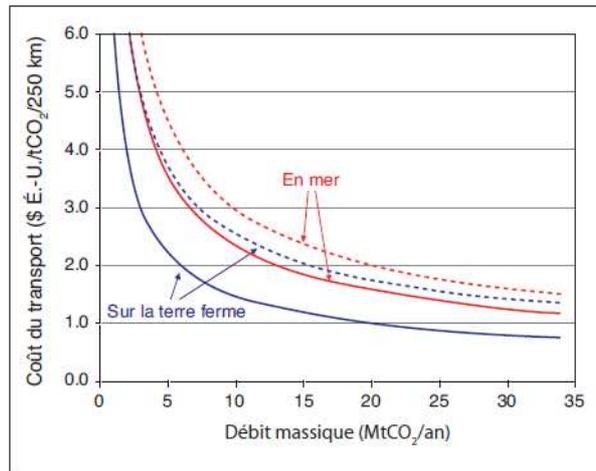


Figure 34 : coût du transport de CO₂ par gazoduc sur terre et en mer en fonction de la masse transportée (135)

La figure 35 représente l'évolution du coût de transport de CO₂ en fonction de la distance. Au-delà de 1000 km, il semble que le transport par navire devienne intéressant (135).

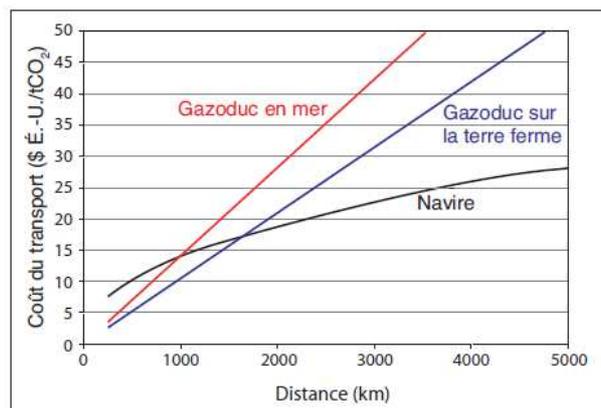


Figure 35 : coût du transport de CO₂ par gazoduc et par bateau en fonction de la distance (135)

2. Stockage du CO₂

2.1. Solutions de stockage du CO₂

Les trois principaux types de stockage géologique du CO₂ envisagés sont (25):

- les aquifères salins profonds,
- les gisements de pétrole et de gaz naturel épuisés ou en phase de récupération assistée,
- les veines de charbon profondes, inexploitable.

Le stockage de CO₂ consiste toujours à injecter le gaz à haute densité dans des formations poreuses souterraines qui renferment ou ont renfermé des fluides (gaz, pétrole, saumures) se trouvant dans des bassins sédimentaires. Le stockage de CO₂ dans des veines de charbon ou l'utilisation de CO₂ pour la récupération assistée du méthane sont des techniques moins matures, au stade de la démonstration (135).

La solution du stockage minéral est à l'étude, alors que l'alternative du stockage au fond des océans, anciennement envisagée, a été abandonnée à cause notamment des risques et des impacts environnementaux.

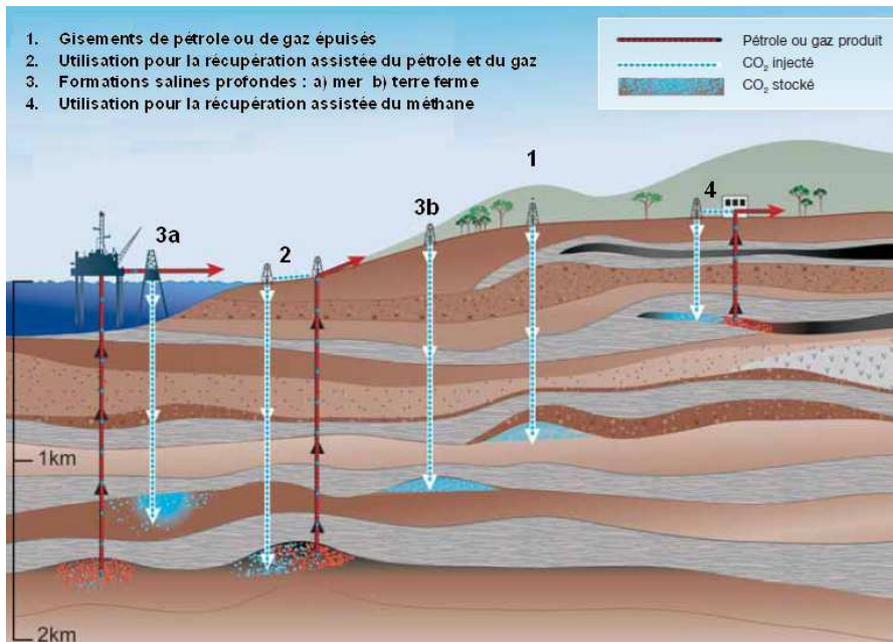


Figure 36 : représentation des solutions de stockage du CO₂ (135)

Le choix d'un site de stockage est effectué selon plusieurs critères (46):

- environnementaux : protection des ressources en eau, flux de CO₂ sol/atmosphère,
- géologiques : capacité de stockage et de confinement, réactivité du réservoir vis-à-vis du CO₂ et autres composés (SO_x, NO_x, etc.), configuration du réservoir en vue de l'injection,
- économiques : température et pression du réservoir qui vont déterminer la puissance à fournir pour l'injection, proximité des sources d'émission, nombre de puits à prévoir, etc.,
- acceptabilité sociale,
- sécurité, par l'analyse des risques de fuites vers la surface ou les nappes phréatiques.

Le tableau 51 décrit le niveau de maturité des voies de stockage envisageables.

Tableau 51 : niveau de maturité des options de stockage du CO₂ (135)⁴⁶

Type de stockage	Technique mise en œuvre	Niveau de maturité			
		Recherche	Démonstration	Economiquement réalisable dans des conditions précises	Marché parvenu à maturité
Stockage géologique	Récupération assistée du pétrole (RAP)				X
	Champs de gaz naturel ou de pétrole			X	
	Formations salines			X	
	Récupération assistée de méthane dans une couche de houille		X		

⁴⁶ Avertissement : ces informations sont issues d'un document du GIEC datant de 2005 (le plus récemment rédigé sur le sujet du piégeage et du stockage de CO₂).

2.2. Risques et réglementation

Le premier type de risques à analyser est celui concernant les fuites de CO₂ et autres composés mineurs dont les conséquences peuvent être multiples (135):

- A l'échelle globale, la pérennité des stockages effectués doit être avérée, car un relargage diffus et rapide provoquerait une accélération de l'augmentation de la teneur en CO₂ qui pourrait ainsi annuler une part des bénéfices du système de captage (si perte en CO₂ équivalente à l'énergie déployée pour le captage global du CO₂ par exemple). Un taux limite de fuites jugé acceptable doit être fixé (139).
- A l'échelle locale, les fuites peuvent être dangereuses pour les populations, les écosystèmes et les eaux souterraines.

A titre d'exemple, une modélisation du transport de CO₂ et des impuretés dans les eaux souterraines a été réalisée par le BRGM. La carbonatation et l'acidification des eaux pourraient favoriser la dissolution de métaux (fer, manganèse). Par ailleurs, l'oxydation des NO_x et SO_x par l'O₂ peut éventuellement engendrer une augmentation de la teneur en sulfates et nitrates dans l'eau (140).

D'autre part, les roches peuvent potentiellement réagir avec certains gaz co-injectés avec le CO₂ tels que l'O₂ et les SO_x, même s'ils sont présents à l'état de trace. Les transformations qui en résultent peuvent modifier certaines caractéristiques des roches telles que la perméabilité et la porosité (141).

La réglementation sur le stockage du CO₂ est en train de se mettre en place. L'une des difficultés à endiguer réside dans le caractère permanent des stockages de CO₂, et de la nécessité à terme de transférer à l'Etat la responsabilité d'un site après qu'il ait été exploité, fermé et vérifié selon des procédures bien précises. La Directive 2009/31/CE relative au stockage du CO₂ a été adoptée par le Parlement européen et le Conseil européen le 23 avril 2009. Celle-ci est « destinée à s'appliquer au stockage de CO₂ sur les territoires des Etats Membres, dans leur zone économique exclusive et sur leurs plateaux continentaux » (46). La réglementation insiste plus particulièrement sur la sécurité du stockage et donc ainsi sur l'analyse des risques et le monitoring. S'il n'existe pas encore de procédure ou de protocoles normalisés pour la surveillance, ceux-ci devraient voir le jour au fur et à mesure que la technologie s'améliore, en fonction des dangers présents et des règlements locaux (46).

En termes de contaminants dans le CO₂ à stocker, la Directive ne fournit pas pour l'instant de seuils limites.

2.3. Coûts du stockage et coût global de la filière CCS

2.3.1. Coûts de stockage du CO₂

Les coûts de stockage incluent (25):

- Coûts de reconnaissance, caractérisation et modélisation du réservoir,
- Coûts d'injection du CO₂,
- Coûts de surveillance (« monitoring »).

Les coûts de stockage peuvent représenter environ un cinquième des coûts globaux de la filière CSC. Bien qu'ils soient relativement bien définis grâce à l'expérience de l'exploitation pétrolière et gazière, les coûts de stockage peuvent fluctuer de façon importante en fonction du site. Le stockage en mer est par exemple plus élevé que celui du stockage terrestre car les coûts des équipements, de l'exploitation et de la fermeture y sont plus importants. En contre partie, le stockage de CO₂ peut dans certains cas conduire à des profits, dans le cas de la récupération assistée du pétrole ou du méthane par exemple (25). A titre indicatif, le coût du stockage géologique (formations salines et gisements

épuisés de gaz et pétrole) est estimé entre 0,5 à 8 \$/tCO₂ auquel s'ajoute 0,1 à 0,3 \$/tCO₂ pour la surveillance (142).

2.3.2. Coût global de la filière CCS

Les coûts de transport et de stockage comptent pour une part relativement faible des coûts totaux de la filière CCS, environ 5 à 7 % dans la plupart des cas. Ceci est dû au fait que le CO₂ est le plus souvent transporté vers des réservoirs de grande capacité avec des bonnes performances d'injection et situés à moins de 200 km de la source d'émissions (137).

Le coût du kWh (estimation 2010, contexte Etats-Unis) pour différentes technologies de production d'énergie équipées d'une filière de CCS est compris entre 114 \$/MWh et 130 \$/MWh pour la postcombustion sur un site de combustion de charbon pulvérisé. Ceci représente une augmentation des coûts par rapport à des unités sans filière de CCS de 40 % pour des unités NGCC et IGCC et de plus de 60 % pour une centrale au charbon (137). Attention, ces chiffres concernent le contexte des Etats-Unis et peuvent être très différents selon les pays.

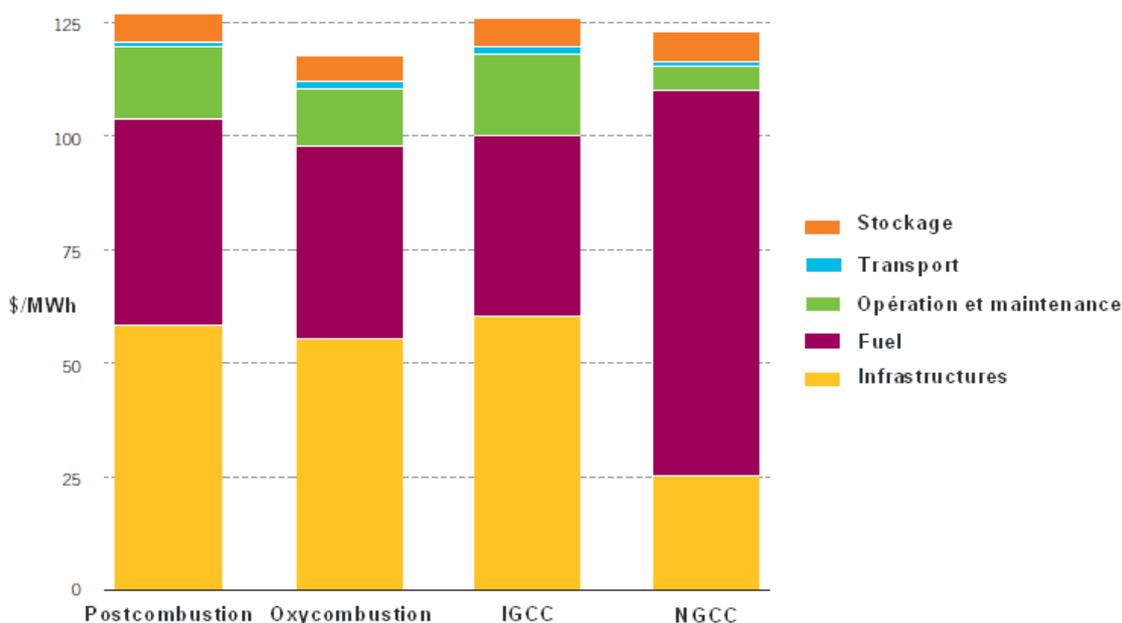


Figure 37 : coût global de la production d'1 kWh avec différents système de captage du CO₂ (137)

Etant donné le nombre de paramètres à prendre en compte pour l'estimation des coûts, des travaux pour améliorer et harmoniser la méthodologie d'estimation et de communication des coûts d'une filière CCS sont réalisés par des groupes internationaux d'experts (industries, agences gouvernementales, universités, organisations environnementales).

Le coût de la tonne de CO₂ évité est estimé entre 23 et 92 \$/tCO₂ pour une centrale de production d'énergie à partir de charbon et entre 67 et 106 \$/tCO₂ pour une installation au gaz (137)⁴⁷.

Sur la référence des estimations de coûts de 2012, une analyse montre que pour encourager le développement de centrales à gaz à cycle combiné intégrant un système de captage des émissions de CO₂, il convient de fixer des taxes sur le carbone d'au moins 125 \$/tCO₂ pour s'assurer que les centrales avec CCS soient moins chères que celles sans CCS (143).

⁴⁷ Figure 27 page 45 du rapport 2012 produit par Global CC Institute

En France, il n'existe pas en 2012 de taxe carbone explicite et la fiscalité sur l'énergie rapportée au PIB y est l'une des plus faibles d'Europe. Néanmoins, le carbone est globalement taxé à un niveau supérieur à la moyenne européenne : une tonne de CO₂ est implicitement taxée à environ 64 € contre une moyenne de 47 € en Europe (144).

2.4. Projets de stockage géologique

Le tableau 52 (source 2011) liste quelques projets de stockage du CO₂ en fonctionnement en 2012 à travers le monde (46).

Tableau 52 : projets de stockage du CO₂ en opération (46)

Pays	Projet	Leaders	Date de lancement	Type de stockage	Quantité de CO ₂ injectée
Norvège	Sleipner	Statoil-Hydro	1996	Aquifère	1 Mt/an (soit 20 Mt au total)
Etats-Unis, Canada	Beulah/Weyburn	Dakota gasification company Pan Canadian	2000	EOR	2,7 à 3,2 Mt/an
Algérie	In Salah	BP Sonatrach, Statoil	2004	Champs de pétrole/gaz	1,2 Mt/an
Allemagne	Ketzin	CO ₂ Sink	2008	Aquifère salin	0,06 Mt au total
France	Lacq	Total	2009	Champs de gaz	150 000 t

Le projet européen EU FP 6 GeoCapacity a estimé à 7922 Mt la capacité de stockage de CO₂ en France au sein de trois larges bassins sédimentaires situés en Aquitaine, dans le Centre Nord (bassin Parisien) et dans le Sud-Est.

Le projet France Nord (54 M€) signé début 2012 est financé à 40 % par l'ADEME et à 60 % par les partenaires du projet. Ce partenariat est composé de six partenaires industriels (Air Liquide, EDF, GDF Suez, Lafarge, Total et Vallourec) et cinq organismes de recherche français et allemands (BRGM, IFP, Ineris, Eifer, GeoforschungsZentrum). Il vise à étudier la faisabilité d'implanter un pilote de transport et de stockage de CO₂ dans le Centre Nord de la France.

Le projet ULCOS-BF situé dans la partie Est du bassin Parisien est un projet de démonstration à grande échelle piloté par ArcelorMittal et regroupant des producteurs d'aciers européens, des cimentiers, des producteurs d'énergie et des fournisseurs d'équipements. Deux sites possibles pour le stockage de CO₂ ont été identifiés en Lorraine, il est prévu que les essais d'injection démarrent en 2014 dans l'objectif de stocker 700 000 tonnes par an de gaz.

Enfin, le 3^{ème} projet important de stockage de CO₂ (mais également captage et transport) en France est celui porté par Total à Lacq depuis 2010 et décrit précédemment (section sur l'oxycombustion).

Conclusion

Le captage puis le stockage de CO₂ est une solution envisagée pour la réduction des émissions de GES sur des usines de production d'électricité ou des industries telles que les sidérurgies et les cimenteries, c'est-à-dire prioritairement sur les grands sites émetteurs de CO₂. Relativement à ces sites, le cas des UIOM correspond à des émissions bien plus faibles, soit moins de 1/15 en moyenne. Cependant, à l'échelle nationale, la production d'électricité provient majoritairement de l'énergie nucléaire qui n'émet pas de CO₂ et certaines industries émettrices de CO₂ telles que la sidérurgie tendent à disparaître, si bien qu'il peut être judicieux de s'intéresser aux cas des unités de traitement thermique des déchets.

Typiquement, les problématiques de captage du CO₂ pour des unités de traitement thermique des déchets se rapprochent du cas des usines de production d'électricité, le problème de la variabilité des impuretés est quant à lui spécifique à la filière. A notre connaissance, ce rapport bibliographique est le 1^{er} sur ce sujet concernant le secteur des déchets ; il a principalement été dressé grâce aux projets de recherche de CCS en lien avec le secteur de l'énergie parus en France ou à l'étranger depuis les 10 dernières années. Si beaucoup de projets sont en cours, seules quelques technologies matures pour certains secteurs industriels ont été testées à l'échelle pilote pour le captage du CO₂ et semblent pouvoir être adaptées à la filière de l'incinération thermique des déchets. La « faisabilité économique » des procédés de captage dépend quant à elle de l'évolution de la réglementation en matière de rejets de CO₂. Par ailleurs, il serait nécessaire également de dresser un bilan environnemental global (Analyse de Cycle de Vie) afin d'évaluer le gain net de ces filières, au-delà de la prise en compte des GES.

Pour la problématique spécifique des impuretés, il convient dans une configuration de captage en postcombustion de placer la chaîne de capture après la chaîne actuelle de mise aux normes de rejet des fumées d'incinération de déchets. Ainsi, seule l'incidence sur l'agent de captage devrait être à évaluer en termes de stabilité. La pureté du CO₂ pouvant être atteinte par les différents procédés de captage présentés est supérieure à 90 % et même supérieure à 99% dans le cadre de l'absorption chimique. Les objectifs en matière de pureté du CO₂ vont dépendre de son devenir, plus la pureté visée sera élevée, plus les coûts d'opération du procédé de captage seront élevés, le meilleur compromis doit être recherché. Par ailleurs, pour le transport et le stockage ultérieur, le regroupement des flux de CO₂ concentrés provoquera une très forte dilution de la part provenant des unités d'incinération de déchets et par conséquent du taux d'impuretés résiduel. En ce qui concerne le transport de CO₂, l'attention portera principalement sur la présence d'eau et d'oxygène qui peut causer des risques de corrosion, les autres composés étant présents en quantités très faibles après traitement des fumées. Aucune norme légale n'étant encore connue, il conviendra de vérifier ce point.

S'il semble possible d'adapter les avancées techniques relatives au secteur de l'énergie au secteur du traitement des déchets, des projets spécifiques seront nécessaires pour prendre en compte certains paramètres particuliers (spécificité des fumées, coût de captage) avant de pouvoir statuer définitivement sur la faisabilité. Globalement, il est clair que l'installation d'un procédé de captage de CO₂ se révèle complexe et coûteuse pour une unité de traitement thermique de déchets offrant par ailleurs peu d'économie d'échelle, excepté peut-être si le procédé de captage valorise de la chaleur issue de l'incinération des déchets, celle-ci étant généralement perdue. De plus, il faudra également prévoir le raccordement à un futur réseau de pipeline CO₂ concentré ou le transport par une flotte de véhicules dédiés.

Il convient de rappeler que le captage de CO₂ est l'une des voies envisagées pour la réduction des émissions de GES, mais ce n'est ni la seule, ni la plus privilégiée. En effet, en ce qui concerne le secteur de l'énergie, le développement de systèmes plus économes en énergie et de nouvelles filières

de production d'énergie (autres que fossiles) sont mises en avant sur le long terme. Notons enfin pour ce qui est du secteur du traitement des déchets, que tous les efforts supplémentaires visant la réduction et la valorisation matière des déchets vont de pair avec la diminution effective de rejets gazeux et en particulier des émissions de CO₂.

Pour aller plus loin, consulter les ressources de :

- ***Global CC Institute,***
- ***Massachusetts Institute of Technology (MIT),***
- ***International Energy Agency (IEA),***
- ***Electric Power Research Institute (EPRI),***
- ***National Energy Technology Laboratory (NETL),***
- ***Institut Français du Pétrole (IFP).***

Bibliographie

1. Andrieu, M., Chewe, X., Mathery, C., Nicklaux, D. Lexique à l'usage des acteurs de la gestion des déchets. s.l. : Collection "Références" du Service de l'Economie, de l'Evaluation et de l'Intégration du Développement Durable (SEEIDD) du Commissariat Général du Développement Durable (CGDD), 2012.
2. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. Déchets - s.l. : ADEME Editions, 2012.
3. ITOM. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, 2008.
4. Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (MEDDTL). Thème Environnement/déchets. Observation et Statistiques. http://www.statistiques.developpementdurable.gouv.fr/lessentiel/s/dechets-menagers-assimiles.html?tx_ttnews%5Btt_news%5D=11019&tx_ttnews%5Bcatdomaine%5D=1154&cHash=4d4927da2ddef29f451dea30db115de, 2012.
5. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. La composition des ordures ménagères et assimilées en France. s.l. : ADEME Editions, 2009.
6. Doka, G. Processus « disposal, municipal solid waste, 22.9% water, to municipal incineration/kg/CH ». [Base de données] Suisse : Ecoinvent, 2003.
7. Commission Européenne - Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer. Document de référence sur les meilleures techniques disponibles - Incinération des déchets. Août 2006.
8. Fritsch, C. Directeur du Service des déchets ménagers - Communauté urbaine du Grand Nancy. Informations sur l'unité d'incinération d'ordures ménagères de Ludres. Mars 2012.
9. Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer. Le point sur 10 millions de tonnes de déchets dangereux produits en 2007. s.l. : Observation et Statistiques, 2009.
10. Doka, G. Processus "Disposal, hazardous waste, 25% water, to hazardous waste incineration/kg/CH". [Base de données] Suisse : Ecoinvent, 2003.
11. Dufour, A. Optimisation de la production d'hydrogène par conversion du méthane dans les procédés de pyrolyse/gazéification de la biomasse. 2005.
12. Antonini, G. Traitements thermiques des déchets - procédés et technologies associées. s.l. : Techniques de l'Ingénieur, 2005.
13. Antonini, G., Hazi, M. Pyrolyse - Gazéification de déchets solides, Partie 1 : Etat de l'art des procédés existants. s.l. : ETUDE ADEME/PROCEDIS, 2004.
14. Dufour, A. Chargé de recherche CNRS - Equipe GREENER (Génie des REactions pour l'ENvironnement et les Energies Renouvelables). Nancy : LRGP (Laboratoire des Réactions et du Génie des Procédés), 2012.
15. Velghe, I., Carleer, R., Yperman, J., Schreurs, S. Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. s.l. : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, Vol. 92, p366-375.
16. Antonini, G., Gislais, P. Traitements thermiques des déchets industriels - Etat de l'art. s.l. : Lavoisier - TEC&DOC, 1995.
17. Zaman, A. U. Comparative study of municipal solid waste treatment technologies. Sweden : Int. J. Environ. Sci. Tech, 2010, Vol. 7, p.225-234
18. Gentil, E., Clavreul, J., Christensen, T. H. Global warming factor of municipal solid waste management in Europe. s.l. : Waste management and research, 2009, Vol. 27, no. 9, p. 850-860.
19. Gaunt, J. L. and Lehmann, J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production. s.l. : Environ. Sci. Technol., 2008, Vol. 42, p. 4152-4158.
20. Arena, U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. Italy : Waste Management, 2012, Vol. 32, p.625-639.

21. Megret, O., Bequet, L. - CADET International. Polluants et techniques d'abattage des gaz de synthèse issus de procédés de traitement thermique des déchets par gazéification. s.l. : RECORD, 2011.
22. Adanez, J., Abad, J., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., F. de Diego, L. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. Spain : Progress in Energy and Combustion Science, 2012, Vol. 38, p.215-282.
23. ETIA. Voies alternatives à la combustion classique. Etat de l'art. s.l. : RECORD, 2008.
24. Chandel, M. K., Hoteit, A., Delebarre, A. Experimental investigation of some metal oxides for chemical looping combustion in a fluidized bed reactor. s.l. : Fuel, 2009, Vol. 88, p.898-908.
25. Lecomte, F., Broutin, P., Lebas, E. Le captage du CO₂. s.l. : Editions TECHNIP - IFP Publications, 2010.
26. Wang, J., Cheng, G., Yanli, Y., Xiao, B., Liu, S., He, P., Guo, D., Guo, X., Zhang, G. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of municipal solid waste (MSW) using NiO supported on modified dolomite. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2012, Vol. 37, p.6503-6510.
27. Hamelink, C.N., Faaij, A.P.C. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. s.l. : Journal of Power Sources, 2002, Vol.111 p.1-22.
28. Tijmensen, M.J.A. The production of Fischer Tropsch liquids and power through biomass gasification. p.45 et annexes. The Netherlands : Department of Science, Technology and Society, Utrecht University, 2000.
29. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. Déchets - Traitements thermiques - Incinération. <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=15456>, 2012.
30. Labouze, E., Beton, A., Michaud, J.-C., Hestin, M. Application de la méthode "bilan carbone ®" aux activités de gestion des déchets. s.l. : RECORD, 2008.
31. Global Environment Facility. Technical report on energy efficiency and production of unintended pops. 2009.
32. Larsen, A. W., Astrup, T. CO₂ emission factors for waste incineration: Influence from source separation. Denmark : Waste Management, 2011, Vol. 31, p.1597-1605.
33. Centre National Indépendant d'Information sur les Déchets (CNIID). Dossiers thématiques - Incinération. <http://www.cniid.org/L-incineration-le-changement-climatique-et-l>, 17.
34. Cleary, J. Life cycle assessments of municipal solid waste management systems: A comparative analysis of peer-reviewed literature. s.l. : Environment International, 2009, Vol. 35, p.1256-1266.
35. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. Évaluation environnementale des plans d'élimination des déchets. s.l. : ADEME Editions, 2006.
36. Bio Intelligence Service pour la Fédération Nationale des Activités de Dépollution et de l'Environnement (FNADE). Le secteur des déchets ménagers et son rôle dans la lutte contre le changement climatique - 2ème édition, 2007.
37. Otoma, S., Mori, Y., Terazono, A., Aso, T., Sameshima, R. Estimation of energy recovery and reduction of CO₂ emissions in municipal solid waste power generation. s.l. : Resources, Conservation and Recycling, Vol. 20, p.95-117.
38. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. Base Carbone de l'ADEME. http://www.basecarbone.fr/search/search/index/element/page:2/n:6?element_fulltext=incin%C3%A9ration&check_in=&mode_query=exact&type_element=&perimetre_id=17, 2012.
39. Guendehou, G.H.S., Koch, M., Hockstad, L., Pipatti, R., Yamada M. Lignes directrices 2006 du GIEC pour les inventaires nationaux de gaz à effet de serre - Chapitre 5 : incinération et combustion à l'air libre des déchets. s.l. : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), 2006.
40. Bicocchi, S., Boulinguez, M., Diard, K. Les polluants et les techniques d'épuration des fumées - Cas des unités de traitement et de valorisation des déchets. s.l. : TEC & DOC, 2009. ISBN : 978-2-7430-1190-1.
41. Pierotti, G. Emissions atmosphériques en sortie de cheminées de trois UIOM. Juillet 2012.
42. INERIS. Étude de la composition du biogaz de méthanisation agricole et des émissions en sortie de moteur de valorisation. 2009.

43. INERIS - AIDA. Circulaire du 10/12/03 relative aux Installations classées : installations de combustion utilisant du biogaz. Réglementation des activités à risques.
http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.3063, 2012.
44. Couturier, Ch. - SOLAGRO. Techniques de production d'électricité à partir de biogaz et de gaz de synthèse. s.l. : RECORD, 2009.
45. Jean-Baptiste, P., Ducroux, R. Potential des méthodes de séparation et stockage du CO₂ dans la lutte contre l'effet de serre. s.l. : C. R. Geoscience, 2003, Vol. 335, p.611-625.
46. Tocqué, E., Rojey, A. Captage et stockage géologique de CO₂ - CSC. s.l. : Techniques de l'Ingénieur, 2011.
47. Salkuyeh, Y.K., Mofarahi, M. Comparison of MEA and DGA performance for CO₂ capture under different operational conditions. International journal of energy research, 2012, Vol. 36, pp. 259-268.
48. Chakravarti, S., Gupta, A., Hunek, B. Advanced Technology for the Capture of Carbon Dioxide. USA : Praxair, Inc., 2001.
49. Gupta, M., Coyle, I., Thambimuthu, K. CO₂ capture technologies and opportunities in Canada. 1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop : s.n., 2003.
50. Herzog, H., Meldon, J., Hatton, A. Advanced Post-Combustion CO₂ Capture. s.l. : Clean Air Task Force, 2009.
51. Kothandaraman, A. Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study. Massachusetts : Massachusetts Institute of Technology, 2010.
52. Darde, V. CO₂ capture using aqueous ammonia. Denmark : DTU Chemical Engineering, 2011.
53. Intergovernmental Panel on Climate Change. Carbon Dioxide Capture and Storage - Chapter 3. 2005.
54. Alie, Colin F. CO₂ capture with MEA: Integrating the absorption process and steam cycle of an existing coal-fired power plant. Ontario, Canada : University of Waterloo, 2004.
55. Rubin, E. S., Rao, A. B. A Technical Economic and Environmental Assessment of Amine-Based. s.l. : Carnegie Mellon University, 2002.
56. Goff, S.G., Rochelle, G.T. Monoethanolamine Degradation : O₂ Mass Transfer Effects under CO₂ Capture Conditions. s.l. : Ind. Eng. Chem. Res., 2004, Vol. 43, p. 6400-6408
57. Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., Wright, I. Progress in carbon dioxide separation and capture : a review. s.l. : Journal of Environmental Sciences, 2008, Vol. 20, p.14-27.
58. Rivera-Tinoco, R., Bouallou, C. Comparison of absorption rates and absorption capacity of ammonia solvents with MEA and MDEA aqueous blends for CO₂ capture. s.l. : Journal of Cleaner Production, 2010, Vol. 18, p.875-880.
59. Oexmann, J., Kather, A. Post-combustion CO₂ capture in coal-fired power plants comparison of integrated chemical absorption processes. Germany : Energy Procedia, 2009, Vol. 1, pp. 799-806.
60. Strazisar, B. R., Anderson, R. R. et White, C.M. Degradation of Monoethanolamine Used in Carbon Dioxide Capture from Flue Gas of a Coal-fired Electric Power Generating Station. National Energy Technology Laboratory, 2001.
61. Plasynski, S. I., Chen, Z.-Y. Review of CO₂ capture technologies and some improvement opportunities.
62. Favre, E. Carbon dioxide recovery from post-combustion processes : can gas permeation membranes compete with absorption? s.l. : Journal of Membrane Science, 2007, Vol. 294, p.50-59.
63. Herzog, H. An introduction to CO₂ separation and capture technologies. s.l. : MIT Energy laboratory, 1999.
64. Luis, P., Van Gerven, T., Van der Bruggen, B. Recent developments in membrane-based technologies for carbon dioxide capture. Belgium : Progress in Energy and Combustion Science, 2012, Vol. 32, p.419-448.
65. Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J., Ramshaw, C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption : A state-of-the-art review. s.l. : Chemical Engineering Research and Design, 2011, Vol. 80, p.1609-1624.

66. Merkel, T. C., Lin, H., Wei, X., Baker, R. Power plant post-combustion carbon dioxide capture : an opportunity for membranes. s.l. : Journal of Membrane Science, 2010, Vol. 359, p.1 26-139.
67. Fluor Econamine FG Plus (SM). 2012. <http://www.fluor.com/econamine/Pages/efgprocess.aspx>, 2012.
68. Rao, A. B., Rubin, E. S., Berkenpas, M. B. Amine-Based CO₂ Capture and Storage Systems. Pittsburgh : Carnegie Mellon University, Center for Energy and Environmental Studies, Department of Engineering and Public Policy, 2004.
69. Iijima, M., Nagayasu, T., Kamijyo, T., Nakatani, S. MHI's Energy Efficient Flue Gas CO₂ Capture Technology and Large Scale CCS Demonstration Test at Coal-fired Power Plants in USA. s.l. : Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, 2011, Vol. 48.
70. Favre, E. Professeur à l'ENSIC. Nancy 2012.
71. Tatsumi, M., Yagi, Y., Kadono, K., Kaibara, K., Iijima, M., Ohishi, T., Tanaka, H., Hirata, T., Mitchell, R. New Energy Efficient Processes and Improvements for Flue Gas CO₂ Capture. s.l. : Procedia, 2010.
72. Endo, T., Kajiya, Y., Nagayasu, H., Iijima, M., Ohishi, T., Tanaka, H., Mitchell, R. Current Status of MHI CO₂ Capture Plant technology, Large Scale Demonstration project and Road Map to Commercialization for Coal Fired Flue Gas Application. s.l. : Procedia, 2011, Vol. 4, p.1513-1519.
73. Padurean, A., Cormos, C.-C., Agachi, P.-S. Pre-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants. s.l. : International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, Vol. 7, p.1-11.
74. Figueroa, J.D., Fout, T., Plasynski, S., Mcllvried, H., Srivastava, R. D. Advances in CO₂ capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. s.l. : International Journal of Greenhouse Gas Control , 2008, Vol. 2, p.9-20.
75. Shaw, D. Cansolv CO₂ Capture: The Value of Integration. s.l. : Green House Gas Control Technologies 9, 2008, Vol. 1, p.237-246.
76. Sarlis, J., Shaw, D. Cansolv Activities & Technologies Focus for CO₂ Capture. Austria, Vienna : IEA meeting, 2011.
77. Cansolv - Shell. Landmark CCS project goes ahead with Cansolv's CO₂ capture technology. s.l. : Canada, Montréal, 2011.
78. Munoz, D. M., Portugal, A. F., Lozano, A. E., De La Campa, J. G., De Abajo, J. New liquid absorbents for the removal of CO₂ from gas mixtures. s.l. : Energy & Environmental Science, 2009, Vol. 2, p.883-891.
79. Brouwer, J. P., Feron, P. H. M., Ten Asbroek, N. A. M. Amino-acid salts for CO₂ capture from flue gases. s.l. : TNO Science & Industry - Department of Separation Technology.
80. Liu, J., Wang, S., Zhao, B., Tong, H., Chen, C. Absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia. s.l. : Energy Procedia, 2009, Energy Procedia, Vol. 1, p.933-940.
81. Park, H., Jung, Y. M., You, J. K., Hong, W. H., Kim, J.-N. Analysis of the CO₂ and NH₃ Reaction in an Aqueous Solution by 2D IR COS: Formation of Bicarbonate and Carbamate. s.l. : J. Phys. Chem. A, 2008, Vol. 112, p. 6558–6562.
82. DOE - NETL (Department Of Energy - National Energy Technology Laboratory). Chilled Ammonia-based wet scrubbing for post-combustion CO₂ capture, 2007.
83. Valenti, G., Bonalumi, D., Macchi, E. Energy and exergy analyses for the carbon capture with the Chilled Ammonia Process (CAP). s.l. : Energy Procedia, 2009, Energy Procedia, Vol. 1, p.1059-1066.
84. Rhudy, D. CO₂ Testing Program - An Industry/EPRI Initiative to develop CO₂ Capture and Storage Test Capabilities. IEAGHG. June 2006. <http://www.ieaghg.org/docs/capture/M-Rhudy.pdf>, 2012.
85. Kozak, F., Telikapalli, V., Hiwale, R., Bollinger, R. CCS Project : Chilled Ammonia Process at the AEP Mountaineer Plant. Columbia, Ohio : ALSTOM - Coal Gen Conference & Exhibition, 2011.
86. MIT. AEP Mountaineer Fact Sheet: Carbon Dioxide Capture and Storage Project. Carbon Capture & Sequestration Technology (CC&ST) @ MIT, 2012.
http://sequestration.mit.edu/tools/projects/aep_alstom_mountaineer.html.
87. MIT. AEP Alstom Northeastern Fact Sheet: Carbon Dioxide Capture and Storage Project. Carbon Capture & Sequestration Technology (CC&ST) @ MIT, 2012.

88. Bai, H., Yeh, A. C. Removal of CO₂ Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing. s.l. : Ind. Eng. Chem. Res., 1997, Vol. 36, 2490-2493.
89. Liu, W., An, H., Qin, C., Yin, J., Wang, G., Feng, B., Xu, M. Performance Enhancement of Calcium Oxide sorbents for Cyclic CO₂ capture - a review. s.l. : Energy Fuels, 2012, Vol. 26, p.2751-2767.
90. Vieille, L., Govin, A., Grosseau, P. Improvements of Calcium Oxide Based Sorbents for multiple CO₂ Capture cycles. s.l. : Powder Technology, 2012, Vol. 228, p.319-323.
91. Shimizu, T., Hiramata, T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M., Tejima, K. A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes. s.l. : Chem. Eng. Res. Des., 1999, Vol. 77, p. 62-68.
92. Adanades, J. C., Grasa, G., Alonso, M., Rodriguez, N., Anthony, E. J., Romeo, L. M. Cost structure of a postcombustion CO₂ capture using CaO. s.l. : Environ. Sci. Technol., Vol. 41, p.5523-5527.
93. Lu, D. Y., Hughes, R. W., Anthony, E. J. Ca-based sorbent looping combustion for CO₂ capture in pilot-scale dual fluidized beds. s.l. : Fuel Process. Technol., 2005, Vol. 89, p.1386-1395.
94. Abanades, J. C., Alonso, M., Rodriguez, N., Gonzales, B., Fuentes, F., Grasa, G. Capture of CO₂ from flue gases with CaO : results from a 30 kW interconnected fluidized bed facility. London : In-situ carbon removal, 2008.
95. Masek, O., Bosoaga, A., Oakey, J. E. Progress in Ca-based carbon oxide capture research at Cranfield University. London : In-situ carbon removal, 2008.
96. Hawthorne, C., Charitos, A., Perez-Pulido, C. A., Bing, Z., Scheffknecht, G. Design of a dual fluidized bed system for the post-combustion removal of CO₂ using CaO. part I : CFB carbonator reactor model. Germany : 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds, 2008.
97. Ramdin, M., De Loos, T. W., Vlugt, T. J. H. State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids. Delft : Engineering Thermodynamics, Process & Energy Department.
98. Roizard, D., Favre, E. Conception et étude de contacteurs gaz/liquide à peau dense pour le captage du dioxyde de carbone - Une étape importante pour l'intensification du captage en postcombustion. s.l. : Techniques de l'Ingénieur, 2012.
99. Roizard, D. Directeur de Recherche CNRS - Equipe MSP (Membranes, Séparation, Procédés). Nancy, 2012.
100. Favre, E. Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture : Challenges and prospects. s.l. : Chemical Engineering Journal, 2011, Vol. 171, p.782-793.
101. Merkel, T., Lin, H., Wei, X., He, J., Firat, B., Amo, K., Daniels, R., Baker, R. - MTR. A Membrane Process to Capture CO₂ from Coal-Fired Power Plant Flue Gas. s.l. : NETL, 2009.
102. Merkel, T., Wei, X., He, Z., Amo, K., Firat, B., White, S., Baker, R., Pande, S., Kaschemekat, J. Août 2011. <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/11/co2capture/presentations/1-Monday/22Aug11-Merkel-MTR-Efficient%20Membrane%20Pilot%20Test.pdf>, 2012.
103. Scholes, C. A., Kentish, S. E., Stevens, G. W. Effects of Minor Components in Carbon Dioxide Capture Using Polymeric Gas Separation Membranes. s.l. : Separation & Purification Reviews, 2009, Vol. 38, p.1-44.
104. Brandup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A. Polymer Handbook. New York : John Wiley & Sons, 1999.
105. Lie, J. A., Vassbotn, T., Hägg, M.-B., Grainger, D., Kim, T.-J. Optimization of a membrane process for CO₂ capture in the steelmaking industry. s.l. : International Journal of Greenhouse Gas Control, 2007, Vol. 1, p.309-317.
106. Xomeritakis, G., Tsai, C. Y., Jiang, Y. B., Brinker, C.J. Tubular ceramic-supported sol-gel silica-based membranes for flue gas carbon dioxide capture and sequestration. s.l. : Journal of Membrane Science, 2009, Vol. 341, p.30-36.
107. TREDI - Groupe Sécché. Captage, Stockage et Valorisation du CO₂ - Une solution pour demain. Club CO₂. <http://www.captage-stockage-valorisation-co2.fr/sites/default/files/MECAFI.pdf>, 2012.
108. Durécu, S. Responsable scientifique ANR MECAFI. Procédés membranaires pour la capture du CO₂ des fumées d'incinération, Septembre 2012.
109. PROGEPI. Etat des lieux des procédés de décarbonatation des gaz à forte teneur en CO₂. 2004.

110. Yu, J., Ma, Y., Balbuena, P. B. Evaluation of the Impact of H₂O, O₂, and SO₂ on Postcombustion CO₂ Capture in Metal-Organic Frameworks. s.l. : Langmuir, 2012, Vol. 28, p.8064-8071.
111. Phan, A., Doonan, J. C., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C. B., O'Keeffe, Yaghi, O. M. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. Los Angeles, US : Accounts of Chemical Research, 2009.
112. NIST (National Institute of Standards and Technology). Selective Gas Sorption in Metal Organic Framework, 2010. <http://www.ncnr.nist.gov/programs/CHRNS/pdf/2010White.pdf>, 2012.
113. Metal-organic frameworks As Catalysts and Adsorbents: Discovery and Engineering of Materials for Industrial Applications. MACADEMIA. <http://www.macademia-project.eu/sites/macademia-project.eu/files/Macademia%20project%20brief%20issue%201%20-%20final%20for%20printing.pdf>, 2012.
114. Fraunhofer IWS. nanoMOF, <http://www.nanomof-project.eu/>, 2012.
115. Clodic, D., El Hitti, R., Younes, M., Bill, A., Casier, F. CO₂ capture by anti-sublimation. Thermo-economic process evaluation. US : 4th annual Conference on Carbon Capture & Sequestration, 2005.
116. MINES ParisTech, centre énergétique et procédés - CEP. J'innoVe en Nord-Pas-De-Calais. <http://www.jinnove.com/fr/techno/MINES-ParisTech-centre-energetique-et-procedes-CEP-37049.html>, 2012.
117. Belaïssaoui, B., Le Moullec, Y., Willson, D., Favre, E. Hybrid membrane cryogenic process for post-combustion CO₂ capture. s.l. : Journal of Membrane Science, 2012, Vol. 415–416, p.424-434.
118. Burr, B., Lyddon, L. A comparison of physical solvents for acid gas removal. Texas, US : Bryan Research & Engineering, Inc.
119. Xiao, P., Wilson, S., Xiao, G., Singh, R., Webley, P. Novel adsorption processes for carbon dioxide capture within an IGCC process. s.l. : Energy Procedia, 2009, Vol. 1, p. 631-638.
120. Imperial College London. Research : Carbon Capture and Storage. <http://www3.imperial.ac.uk/carboncaptureandstorage/carboncapture/zeca>, 2012.
121. Fan, L.-S. Chemical Looping Systems for Fossil Energy Conversions. s.l. : Wiley, 2010.
122. Chiesa, P., Consonni, S., Kreutz, T., Williams, R. Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part A : Performance and emissions. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2005, Vol. 30, p.747-767.
123. DOE - NETL. Publications - proceedings - CO₂ Capture. <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/11/co2capture/presentations/5-Friday/26Aug11-%20Merkel-MTR-PolymerMembraneProcess%20for%20Pre-Combustio.pdf>, 2012.
124. Couling, D. J., Prakash, K., Green, W. H. Analysis of Membrane and Adsorbant Processes for Warm Syngas Cleanup in Integrated Gasification Combined-Cycle Power with CO₂ Capture and Sequestration. s.l. : Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, Vol. 50, p. 11313-11336.
125. Massachusetts Institute of Technology. Carbone Capture and Sequestration Technology at MIT. <http://sequestration.mit.edu/tools/projects/index.html>, 2012.
126. De Mello, L. F., Pimenta, R. D. M., Moure, G. T., Pravia, O. R. C., Gearhart, L., Milios, P. B., Melien, T. A technical and economical evaluation of CO₂ capture from FCC units. s.l. : Energy Procedia, 2008, Vol. 1, p. 117-124.
127. Andrews, G. ALSTOM – Datang Co-operation on CCS. Février 2012. <http://www.iea.org/media/workshops/2012/cert/Andrews.pdf>, 2012.
128. Aimard, N. The CO₂ pilot at Lacq. An integrated oxycombustion CO₂ capture and storage project. Paris : 2nd International Symposium, Capture and Geological Storage of CO₂, 2007.
129. Agence Nationale de la Recherche. TACOMA - Mise en oeuvre de Techniques Avancées de COmbustion pour Minimiser les rejets Atmosphériques. 2006. http://www.agence-nationale-recherche.fr/Colloques/NTE2009/pdf/5/CO22006%20TACOMA%20resume_bilan-26-10-2009.pdf, 2012.
130. Club CO₂. Production d'oxygène à basse consommation d'énergie dédiée à l'oxycombustion. Captage, Stockage et Valorisation du CO₂. 2011. <http://www.captage-stockage-valorisation-co2.fr/production-d-oxygene-basse-consommation-d-energie-dediee-l-oxycombustion>, 2012.

131. Favre, E., Bounaceur, R., Roizard, D. A hybrid process combining oxygen enriched air combustion and membrane separation for post-combustion carbon dioxide capture. s.l. : Separation and Purification Technology, 2009, Vol. 68, p.30-36.
132. Huang, Y., Wang, M., Stephenson, P., Rezvani, S., McIlvenn-Wright, D., Minchener, A., Hewitt, N., Dave, A., Fleche, A. Hybrid coal-fired power plants with CO₂ capture : A technical and economic evaluation based on computational simulations. s.l. : Fuel, 2012, Vol. 101, p.244-253.
133. Sanna, A., Dri, M., Hall, M.R., Maroto-Valer, M. Waste materials for carbon capture and storage by mineralisation (CCSM) - A UK perspective. s.l. : Applied Energy, 2012, Vol. 99, p.545-554.
134. Extrait publication Rhodia, 2011. Confidentiel.
135. Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M., Meyer, L. Piégeage et stockage du dioxyde de carbone. s.l. : Rapport spécial du GIEC, 2005.
136. Calas, G. Le transport de dioxyde de carbone par canalisation. s.l. : Agro Paris Tech, 2010.
137. Global CCS Institute. The Global status of CCS. 2012.
138. De Visser, E., Hendriks, C., Barrio, M., Mølnvik, M.J., De Koeijer, G., Liljemark, S. Dynamics CO₂ quality recommendations. s.l. : International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, Vol. 2, p.478-484.
139. Teng, F., Tondeur, D. Efficiency of Carbon storage with leakage: Physical and economical approaches. s.l. : Energy, 2007, Vol. 32, p.540-548.
140. Jacquemet, N., Picot-Colbeaux, G., Vong, C. Q., Lions, J., Bous, O., Rohmer, J. Intrusion of CO₂ and impurities in a freshwater aquifer - impact evaluation by reactive transport modelling. s.l. : Energy Procedia, 2011, Vol. 4, p. 3202-3209.
141. Renard, S., Sterpenich, J., Pironon, J., Chiquet, P., Lescanne, M., Randi, A. Geochemical study of the reactivity of a carbonate rock in a geological storage of CO₂ : implications of co-injected gases. s.l. : Energy Procedia, 2011, Vol. 4, p.5364-5369.
142. Le Cloirec, P. CO₂ (dioxyde de carbone). s.l. : Techniques de l'Ingénieur, 2008.
143. Rubin, E. S., Zhai, H. B. The Cost of Carbon Capture and Storage for Natural Gas Combined Cycle Power Plants. s.l. : Environmental Science and Technology, 2012, Vol. 46, p.3076-3084.
144. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. Fiscalité comparée de l'énergie et du CO₂ en Europe et en France. s.l. : Ademe&Vous - Stratégie et études, 2009.
145. Pipatti, R., Sharma, C., Yamada, M. Lignes directrices 2006 du GIEC pour les inventaires nationaux de gaz à effet de serre - Chapitre 2 : Production, composition et données de gestion des données. 2006.