

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**POLLUANTS ET TECHNIQUES D'ABATTAGE DES GAZ
DE SYNTHESE ISSUS DE PROCEDES DE TRAITEMENT
THERMIQUE DES DECHETS PAR GAZEIFICATION**

**STATE OF AFFAIRS ON POLLUTANTS AND SYNGAS
REMOVAL TECHNIQUES STEMMING FROM THERMAL
TREATMENT OF WASTE BY GASIFICATION**

octobre 2011

O. MEGRET, L. BEQUET - CADET International



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets – 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.

- ✓ En Bibliographie, le document dont est issue cette synthèse sera cité sous la référence :
RECORD, Polluants et techniques d'abattage des gaz de synthèse issus de procédés de traitement thermique des déchets par gazéification, 2011, 100 p, n°09-0232/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

RESUME

L'objet de cette étude est de réaliser un état de l'art sur les polluants et les techniques d'abattage des gaz de synthèse issus de procédés de traitement thermique des déchets par gazéification.

L'étude débute par une revue visant à la classification des différentes technologies de gazéification, appliquées au traitement thermique des déchets. Cette partie distingue les procédés autothermiques des procédés allothermiques. On trouve les principes généraux, les paramètres de fonctionnement et de réglage des facteurs caractérisant le traitement thermique en milieu réducteur, pour terminer sur la composition des gaz de synthèse produits suivant les différents modes de conduite des gazéificateurs. Enfin, il est décrit succinctement les différents modes de valorisation possibles du gaz de synthèse et ceux en cours de développement ainsi que les seuils de polluants à atteindre permettant ces différentes valorisations.

Le rapport présente un ensemble de fiches caractérisant les différents polluants présents dans les gaz de synthèse. Les composés minoritaires polluants, gazeux et particulaires sont détaillés en y reportant leurs conditions thermochimiques de formation (température, pression, agent réactionnel, atmosphère, ...) et leurs concentrations dans le cas de la gazéification.

Enfin sont présentés les différents types de dispositifs d'abattage en milieu réducteur disponibles actuellement, ou en cours de développement, en relation avec leurs performances en abattage et les seuils à atteindre permettant la valorisation des gaz de synthèse. Cette partie détermine les positions clefs et les points bloquants de ces technologies ainsi que les axes de recherche.

MOTS CLES : Gazéification, gaz de synthèse, traitement thermique des déchets, polluants, milieu réducteur, procédés de traitement des gaz.

SUMMARY

The aim of the current study is to outline the state of affairs of pollutants and removal techniques of syngas that result both from waste thermal treatment by gasification.

The study starts by a review permitting to classify the gasification techniques applied to waste thermal treatment. This review leads to distinguish between autothermal and allothermal equipments. Furthermore, are described, in this first part, the general principles and parameters of functioning and adjustment of the factors characterizing the thermal treatment in reducing atmosphere. It is also about the composition of the syngas products according to the different driving behaviours of gasifier. Finally, we state succinctly, on one hand, the possible promotion procedures in the frame of syngas development and, on the other hand, the point that we ought to reach in order to make this promotion achievable.

Next, the study deals with the characteristics of the pollutants located in the syngas. This description took the shape of a detailed index card where pollutants are classified into minority components (including those of pollutants, those of gaseous and those of particulates) according to their concentrations, to their driving behaviours and to their thermochemical conditions of formation (temperature, pressure, response-type agents, atmosphere...).

In the last part, we discuss the current and the considered types of removal devices in reducing atmosphere in relation with their performance in removal and regarding the departure point of syngas promotion ways. Finally, are exposed the key postures and the barricades within those technologies. Hereupon, research axes are proposed.

KEY WORDS: Gasification, syngas, thermal treatment of waste, pollutants, reducing atmosphere, gas treatment equipment.

1. Historique de la gazéification

Origine des applications de la gazéification

Le premier gaz de synthèse a été produit par pyrolyse du charbon à la fin du XVIII^e siècle. Le procédé de gazéification fut appliqué dès le milieu du XIX^e siècle à partir du charbon pour la production du gaz d'éclairage puis en production de chaleur. Électricité et gaz naturel remplacèrent ensuite ce gaz de ville pour les usages domestiques. Lors de la Première Guerre mondiale, les industriels utilisèrent à nouveau la gazéification pour la synthèse chimique et la production d'hydrocarbures, à partir de l'invention du procédé Fischer et Tropsch. L'arrivée des carburants bon marché entraînera l'abandon du procédé qui renaîtra avec le premier choc pétrolier.

Aujourd'hui dans un contexte de plus en plus favorable aux énergies renouvelables (prise de conscience collective, incitations économiques,...), on observe un regain d'intérêt pour cette technologie. La gazéification représente l'un des moyens les plus efficaces pour produire de l'électricité (rendement de 35% pour une production conventionnelle et de 45% pour la gazéification). Le développement de ce procédé s'intensifie principalement avec la gazéification de la biomasse mais également des déchets, solution qui se positionne en alternative aux techniques traditionnelles d'incinération mises à mal par une image publique négative.

Le principe de la gazéification

La gazéification est un procédé de transformation thermo-chimique qui a pour but de convertir des matières carbonées présentes dans la charge combustible utilisée (charbon, pétrole, ou encore biomasse ou déchets) en monoxyde de carbone et en hydrogène, et ce par réaction de la charge avec de la vapeur d'eau en présence d'une quantité contrôlée d'oxygène à des températures élevées (supérieures à 600°C). Le gaz de synthèse obtenu, appelé aussi « syngas » peut être alors utilisé directement après épuration en cogénération par moteur à combustion interne ou turbine à gaz (production combinée d'électricité et de la chaleur), ou bien être transformé en essence synthétique, en SNG (gaz naturel synthétique), ou bien encore être utilisé pour produire de l'hydrogène. Le syngas peut également être brûlé en chaudière classique par l'intermédiaire d'un brûleur et ainsi alimenter un réseau de chaleur et/ou une turbomachine de production combinée d'électricité et de chaleur. Dans ce dernier cas, on parle alors de gazéification intégrée, dite de première génération. L'utilisation directe du syngas est par opposition appelée gazéification de seconde génération.

La transformation de la charge combustible par gazéification met en œuvre un ensemble complexe de réactions chimiques à hautes températures entre la charge et des agents de gazéification (O₂, H₂O, CO₂). Ces réactions interviennent dans le gazéifieur sous l'effet d'un agent de gazéification après une décomposition de la charge par pyrolyse (apport de chaleur transformant la charge en produits volatils de type hydrocarbures gazeux et liquides ainsi qu'en un résidu carboné appelé coke). Le carbone fixe, formé par pyrolyse, se mettra donc à réagir avec les agents de gazéification dans des réactions endothermiques, à des températures de 800 à 900°C. Cet ensemble de réactions produit un mélange de composition variable en monoxyde de carbone (CO), méthane (CH₄), hydrogène (H₂), dioxyde de carbone (CO₂), eau (H₂O), sulfure d'hydrogène (H₂S), ammoniac (NH₃). La teneur de ces différents composés varie en fonction des conditions opératoires (pression, température), de la composition chimique de la charge entrante, et du type de technologie utilisé.

Suivant les conditions de pression/température dans le gazéifieur et de l'agent de gazéification choisi, certaines des réactions seront plus ou moins inhibées, ce qui influera donc sur la composition du gaz de synthèse produit. Généralement, les réactions endothermiques sont rendues possibles grâce à l'exothermicité des autres réactions. Cependant, certaines technologies nécessitent un apport d'énergie extérieure (plasma).

Le choix de l'agent de gazéification a un effet significatif sur la qualité et les caractéristiques du syngas. L'agent oxydant utilisé est soit de l'oxygène pur ou, selon le cas, l'oxygène de l'air (réaction exothermique), ou l'oxygène contenu dans la vapeur d'eau introduite au gazéifieur (réaction endothermique). Dans le cas de la gazéification à l'air, l'azote de l'air produit un effet de ballast diminuant le PCI du syngas. La température d'équilibre de la réaction avec l'agent de gazéification est essentiellement fonction du procédé choisi et, en particulier, de la forme sous laquelle les cendres seront évacuées (solides ou fondues). Dans ce dernier cas, on parle de vitrifiats.

La composition finale du gaz de synthèse et son PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) est donc fonction des conditions thermochimiques imposées par la technologie retenue.

La gazéification à l'air, la plus répandue car ne nécessitant pas d'installation de production d'oxygène, conduit à un gaz pauvre contenant 55 à 60 % d'azote avec un PCI allant de 4,2 à 7,5 MJ/Nm³. La gazéification par des mélanges air/vapeur d'eau conduit à la génération de gaz pauvres de meilleur PCI (< 7,9 MJ/Nm³). Enfin, la gazéification par utilisation de mélanges oxygène/vapeur d'eau, avec suppression du ballast azote, permet de produire des gaz combustibles à contenu énergétique intermédiaire (7,95 MJ/Nm³ < PCI < 15,9 MJ/Nm³) entre gaz pauvres et gaz riches (PCI > 25,1-35,1 MJ/Nm³). La gazéification à l'oxygène permet ainsi d'augmenter le pouvoir calorifique du gaz produit, mais nécessite des consommations importantes d'oxygène industriel, ou l'installation d'unités de séparation de l'air (ASU) couplées au gazéifieur. A titre de comparaison, le gaz naturel (composé entre 81 et 97% par du méthane CH₄) atteint des PCI de l'ordre de 35 MJ/Nm³.

Ainsi, le choix de la technologie de gazéification (et de l'agent de gazéification) s'effectue en fonction des caractéristiques de la charge combustible et du mode de valorisation énergétique final du syngas.

Les différents procédés

Pour pouvoir produire, in situ, les réactions endothermiques nécessaires à la gazéification de la charge, l'apport d'énergie est en général réalisé par la combustion partielle (CO) d'une fraction de la charge en présence d'air ou d'air enrichi : ces procédés sont appelés auto-thermiques, comme le sont la plupart des procédés actuellement disponibles commercialement. A l'inverse, on distingue les procédés allothermiques qui utilisent une source extérieure d'énergie, calorifique ou électrique. Dans le premier cas, l'énergie est fournie par combustion ménagée dans une chambre adjacente, et transférée au gazéifieur par un média caloporteur (sable, billes,...). Dans le second cas, l'énergie calorifique est fournie par un apport électrique direct à la charge (torche à plasma).

Les différentes technologies de gazéifieur, actuellement utilisées, peuvent être classées en six groupes:

- Les gazéifieurs à lits fixes co-courant et contre-courant
- Les gazéifieurs à lits fluidisés denses ou circulants
- Les gazéifieurs à lits entraînés
- Les gazéifieurs à four tournant
- Les gazéifieurs à sole rotative
- Les gazéifieurs indirects
- Les gazéifieurs à arc à plasma

L'étude présente les tableaux de classification comparatifs des différentes technologies actuellement sur le marché en fonction des applications et du mode de valorisation énergétique souhaitée.

Les différents modes de valorisation possibles

Différents modes de fonctionnement sont envisageables en gazéification :

- Production de chaleur dans une chaudière de post-combustion et d'électricité dans un groupe turboalternateur (gazéification intégrée ou procédé de 1^{ère} génération)
- Production de gaz de synthèse en substitution de gaz naturel ou de gaz industriels, dans des installations de chauffe (sècheur, four de cuisson, ...),
- Production de gaz de synthèse épuré pour une cogénération en moteurs thermiques ou turbine à gaz, pour la production optimisée d'électricité (procédés de 2^{ème} génération).

Dans ces deux derniers cas, le gaz de synthèse produit doit être refroidi et épuré en amont de son utilisation en alimentation de moteurs ou turbines à gaz, afin d'atteindre des caractéristiques compatibles avec les contraintes d'alimentation gaz des dispositifs à combustion interne.

Le mode de valorisation peut être le but ultime de la gazéification, comme la production de biocombustibles (liquides ou gazeux), dans ces cas précis c'est le produit de la valorisation qui influencera le choix technologique et de charge combustible.

Il est important de remarquer que dans tous ces modes de valorisation la pureté du gaz de synthèse est un paramètre majeur dans la qualité de sa valorisation. Les différents modes de valorisation rencontrent souvent les mêmes problèmes techniques comme, par exemple, l'élimination des goudrons dans les gaz.

2. L'application au traitement thermique des déchets

Recensement des expériences

Les premières applications recensées dans le domaine du traitement thermique des déchets remontent aux années 1980 mais le développement s'est réellement produit dès le début des années 2000, laissant uniquement un recul d'une dizaine d'années. L'application au monde du déchet fait encore partie du domaine de l'innovation technologique bien que plus de 80 installations soient maintenant recensées au travers le monde.

La majorité des unités soit plus de 60% se situe sur le territoire japonais, construites par des sociétés japonaises (Ebara, JFE, Kobelco notamment). Le parc d'unités de gazéification des déchets s'est développé pour répondre au problème d'élimination des déchets par des outils à forte performance énergétique et occupant peu d'emprise au sol. Le syngas est essentiellement valorisé en production d'électricité, après combustion en chaudière et détente de la vapeur en turbine.

L'Amérique du Nord mais également l'Europe, avec principalement l'Allemagne, a mis en service des unités de taille industrielle. En France, 2 unités sont en fonctionnement (OP Système à Lacq et Europlasma à Cenon) mais seule la première, de puissance 4MW, traite des déchets issus de DIB.

A ce jour, 2 projets industriels sont en phase d'étude et devraient voir le jour prochainement : l'unité de la SEMARDEL à Vert-le-Grand (CSR issus de DIB) et l'unité de Morcenx (biomasse et déchets triés) réalisée par CHO-Power.

Dans la majorité des cas, il s'agit de technologie de gazéification par lit fixe dense ou fluidisé avec valorisation du syngas par brûlage dans une chaudière avec cogénération par turbine à vapeur. Depuis ces 5 dernières années on observe également un développement marqué de la technologie à torche plasma au travers de sociétés récentes (Plasco Hera, Enerkem, CHO-Power, Alter NRG) essentiellement pour le marché nord-américain et chinois.

Un recensement des références au niveau mondial est présenté dans l'étude.

L'intérêt dans le scope des solutions de traitement

La réglementation française relative aux solutions de traitement des déchets ménagers et assimilés pousse à la valorisation matière et organique, la valorisation énergétique étant néanmoins positionnée comme une filière pertinente pour peu qu'elle dépasse un taux d'efficacité énergétique de plus de 65%.

Ainsi, les maîtres d'ouvrages publics et privés optent pour des solutions de traitement qui permettent de séparer la fraction organique des déchets (FFOM) et de valoriser les fractions matières à valeur ajoutée (métaux ferreux et non ferreux, plastiques recyclables, emballages et papier cartons non souillés entres autres). Ces opérations sont réalisées dans des unités de tri mécano-biologiques (TMB). Néanmoins, ces unités génèrent de l'ordre de 50% de refus non valorisables, qui se présentent sous forme d'une fraction peu humide et disposant d'un PCI élevé (entre 14 à 23 MJ/Kg). Cette fraction, dite à haut PCI, trouve donc directement une application en qualité de Combustibles Solides de Récupération (CSR ou RDF en anglais). A ce jour, outre l'envoi vers les incinérateurs à déchets, seule la filière cimenterie peut prendre cette fraction et ce sous des conditions d'acceptabilité spécifiques. De plus, le CSR n'a pas de valeur marchande dans cette filière et reste un coût pour le

maître d'ouvrage. Enfin, les incinérateurs à déchets ne peuvent pas nécessairement accepter des tonnages élevés de déchets à PCI élevé sans modification majeure de leur conception et mode de fonctionnement.

Ces conditions d'acceptabilité ne sont pas nécessaires dans le cas de la technologie de gazéification. Cette technique requiert uniquement la limitation des taux d'inertes et de métaux et une préparation en termes de granulométrie (de l'ordre de 300 à 600 mm en fonction des technologies).

La gazéification trouve donc une place toute particulière comme unité de traitement thermique des refus haut PCI des unités TMB des déchets ménagers et assimilés.

Le positionnement en comparaison à l'incinération

La gazéification se présente comme une alternative à l'incinération des déchets à haut PCI, combustion en atmosphère oxydante.

Les principaux avantages de la technologie sont un rapport performance énergétique / dimension de l'unité beaucoup plus élevé (de l'ordre de 2,5), la production limitée de résidus ultimes (de l'ordre de 15%), la réduction par 2 du flux de polluants atmosphériques (voir l'absence dans le cas d'une gazéification de seconde génération) et la possibilité d'évolution des modes de valorisation vers la production de carburant de synthèse.

Les désavantages sont essentiellement liés à la « jeunesse » de la technologie sur le marché français : risque de non maîtrise technologique du constructeur et coût d'investissement plus élevé (variable selon le choix de la technologie).

3. Les polluants générés par le procédé

Compositions des gaz de synthèse

Les gaz majoritaires présents dans le syngas et valorisables sont le Monoxyde de carbone (CO), le Dihydrogène (H₂) et le Méthane (CH₄).

Les constituants du syngas à traiter sont : le Chlorure d'hydrogène (HCl), l'Ammoniac (NH₃), le Sulfure d'hydrogène (H₂S), les Métaux lourds, les Poussières – Polluants particuliers (solides/carbone, liquides/aérosols, ...), les Goudrons, les HAP (Hydrocarbures aromatiques polycycliques), les COV (Composés Organiques Volatils), les Composés bromés et iodés, l'Azote (N₂), le Dioxyde de carbone (CO₂), les Inorganiques et les Alcalins.

Le tableau suivant présente les formes sous lesquelles les constituants sont présents en milieu réducteur, comparés à celles en milieu oxydant (incinérateur par exemple) :

Elément	Milieu oxydant	Milieu Réducteur
Soufre	SO _x	H ₂ S (majoritaire), COS, CS ₂
Azote	NO _x	N ₂ , HCN, NH ₃
Chlore	HCl	HCl, NaCl, KCl, PbCl ₂ , ...
Plomb	PbO, PbCl ₂	PbS, PbCl ₂
Mercur	HgO, HgCl ₂	Hg ₀ (majoritaire), HgCl ₂ , HgS

Chaque composant formé est décrit ainsi que ses mécanismes de formation sous la forme de fiches polluants dans le rapport d'étude.

Les composants valorisables

La richesse du syngas sera fonction de la composition en composants valorisables. Cette richesse est dépendante essentiellement de la charge combustible et de la technologie de gazéification, dont en particulier l'agent de gazéification.

Les compositions moyennes que l'on retrouve pour les gaz de synthèse sont :

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

Les composants à abattre

Parmi les composés issus des réactions de gazéification qui présentent des contraintes spécifiques, nous attirerons dans cette synthèse l'attention sur certains composés.

Les goudrons

Qu'il soit d'ordre sanitaire ou bien simplement préjudiciable à la tenue dans le temps des équipements, la formation de goudrons représente un risque spécifique à la gazéification. Les goudrons évoquent un ensemble d'hydrocarbures condensables complexes, incluant des composés d'un ou plusieurs cycles aromatiques. Les constituants principaux des goudrons sont les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), composés comprenant plusieurs cycles aromatiques, les Composés Organiques Volatils (COV) et les phénols.

Les goudrons se condensent facilement ce qui implique des difficultés pour la bonne marche du procédé de gazéification et également des procédés en aval. Les goudrons se condensent sur les points froids et induisent des problèmes d'usure et de corrosion des installations et une moins bonne efficacité des échanges thermiques. De plus, les goudrons peuvent former du coke par cokage ou des suies par polymérisation. Tous ces dépôts sont à l'origine non seulement de colmatage des canalisations ou des installations mais également de la désactivation des catalyseurs. Par ailleurs, les goudrons sont susceptibles de former des aérosols quand la température décroît.

En fonction des modes de valorisation, le gaz de synthèse produit devra respecter des teneurs strictes en goudrons pour être utilisé en aval du gazéifieur.

Application	Concentration en goudrons
Compresseur	50 ppm à 5 mg.Nm-3
Moteur à combustion	30 – 500 mg.Nm-3
Turbines à gaz	0,05 ppm à 5 mg.Nm-3
Piles à combustible : MCFC	0,5 % vol pour les aromatiques
Gaz de synthèse	0,02 mg.Nm-3 en particules solides 0,1 mg.Nm-3 en goudrons

Les oxydes d'azote

En gazéification, compte tenu de l'atmosphère réductrice, on n'observe peu ou pas de formation de NOx thermiques. L'azote lié au combustible, se transforme, lui, principalement en azote moléculaire, du fait de la présence simultanée de carbone fixe et les cendres, entraînant la réduction catalytique des NO combustibles éventuellement générés par la combustion partielle de la charge. Le carbone fixe (char) fournit une surface catalytique pour la réduction du NO par le CO. De même, le char formé apparaît très efficace pour la réduction catalytique du N₂O. Ainsi, les réacteurs de gazéification permettent la réduction des émissions de NOx à la source.

L'azote lié au combustible, se transforme principalement en azote moléculaire N₂, en ammoniac NH₃ et en acide cyanhydrique HCN.

La présence de N₂ dans le gaz de synthèse est due principalement à l'air utilisé comme agent de gazéification. Cet azote moléculaire, contenu dans l'air, ne forme pas dans le cas de la gazéification d'oxydes d'azote (NOx), puisqu'en milieu réducteur.

Néanmoins, si le syngas est brûlé en chaudière, en atmosphère oxydante, on retrouvera les mêmes processus de formation de NOx qu'en incinération.

Les dioxines furanes

La technique de gazéification ne génère quasiment pas de dioxines furanes.

L'acide chlorhydrique

Le HCl se forme à partir du chlore contenu dans les déchets et des vapeurs issues de la gazéification. La formation apparaît aux environs de 200°C, puis plus rapidement à partir de 450°C. La volatilité du chlore n'est pas dépendante de l'atmosphère (oxydante ou réductrice), bien que la présence de donneurs d'hydrogène, comme la vapeur, puisse favoriser la formation de HCl.

Le sulfure d'hydrogène

En gazéification, le soufre est émis majoritairement sous forme de H₂S en présence d'une faible proportion (3-10%) de sulfure de carbone COS et de CS₂, et ce du fait de l'atmosphère réductrice.

La présence, dans les parties minérales de la charge, d'éléments tels que les alcalins (Na, K, Ca), ainsi que des métaux (Fe, Mg), de l'oxyde de calcium ou des carbonates, peut entraîner la capture *in-situ* de H₂S, diminuant ainsi sa concentration dans la phase gazeuse.

Les poussières

Les émissions particulaires correspondent à l'ensemble des polluants particulaires sous forme de fines particules solides, inertes ou carbonées, ainsi qu'aux aérosols formés en gazéification, et entraînés par le gaz de synthèse sous forme solide ou liquides condensés.

Les taux d'envols particulaires sont fonction des technologies de gazéification utilisées (notamment les lits fluidisés). Ils sont cependant limités par les faibles volumes gazeux générés en gazéification (2500-3500 Nm³/t déchet) et par la formation éventuelle de slag, en particulier, dans les gazéificateurs entraînés.

La fraction minérale de ces émissions particulaires provient principalement des envols libérés à l'issue de la gazéification complète des particules. Cependant, une fraction importante de la charge carbonée, est fragmentée dans la phase de pyrolyse par des processus de gonflement dus au départ des volatils, suivi de processus de rupture des particules carbonées, entraînant des envols de fines particules de carbone non converti, venant s'ajouter aux fractions minérales.

Des particules solides peuvent également être formées par la condensation de vapeurs. Les particules formées sont d'autant plus petites que la température initiale de formation des vapeurs est plus élevée et que le refroidissement est plus brutal.

Une attention particulière doit être apportée au niveau de la température pratiquée dans les enceintes de gazéification, et ce, quand la charge entrante consiste essentiellement en biomasse lignocellulosique ou en déchets, du fait de la composition des cendres produites dans ce cas, en particulier leur forte teneur en composés alcalins. En effet, les teneurs élevées en composés alcalins (Na, K) contenus dans les cendres, diminuent la température de ramollissement/fusion de ces dernières, amplifiant les processus d'enrochage et de dépôts dans les installations. Ces dépôts minéraux fondus, se collent alors sur les parois des enceintes de gazéification, ainsi que sur les parois des dispositifs aval de traitement des gaz produits, diminuant fortement l'opérabilité du procédé.

4. Les techniques d'abattage des polluants

Introduisons tout d'abord la problématique de mesures des polluants, l'efficacité de l'abattage étant bien entendu mesurée par une instrumentation spécifique (continue, semi-continue ou différée). Bien que les techniques de mesures utilisées pour mesurer la teneur en polluants dans les gaz de synthèse existent chez les principaux fabricants d'appareils de mesures (principaux fournisseurs : ABB, Environnement SA, Sick maihak et Siemens), certaines polluants dont les goudrons requièrent des dispositifs spécifiques.

La technique de mesure des goudrons a été développée en gazéification afin de tester et d'améliorer les performances des procédés. Les installations sont relativement complexes et nécessitent une ligne d'échantillonnage précise permettant de condenser à froid les goudrons avant leur analyse par chromatographie. Issu d'un projet européen du 5ème PCRD, une procédure d'échantillonnage et d'analyse des goudrons (Tar Protocol) a été développée dans le but de rédiger une norme européenne applicable à tout type de procédés de gazéification et de fixer des seuils limites d'émissions de polluants. Le protocole de mesure est à utiliser pour des conditions de gazéification se situant entre 0°-900°C, 0,9-60bar et pour des concentrations de 1 à 100 g/m³n.

Les techniques classiques et les particularités liées à la gazéification

Dans les procédés de gazéification intégrée dit aussi de première génération, le gaz de synthèse produit par l'étage de gazéification est oxydé en postcombustion. Les traitements des polluants contenus dans les fumées sont donc identiques à ceux utilisés en incinération. Le lecteur se référera à l'ouvrage réalisé par S.Bicocchi de Cadet international pour l'association RECORD « *Les polluants et les techniques d'épuration des fumées. Cas des unités de traitement et de valorisation des déchets. État de l'art (2° Éd.)* » (Tec&doc 11-2009). La différence des installations de traitement des fumées dans le cas de la gazéification intégrée d'avec l'incinération, subsiste surtout dans la taille des installations de traitement des fumées plus réduites (2 fois plus petite à capacité de traitement équivalente).

En revanche, dans les procédés de deuxième génération, le gaz de synthèse, produit en milieu réducteur, contient des polluants différents ou sous forme différente (goudrons, H₂S, ...), qu'il est nécessaire d'épurer avant toute utilisation avale du gaz produit.

Les techniques spécifiques à la gazéification

On distinguera les techniques d'abattage *in-situ* (au sein même du gazéifieur) des techniques *ex-situ* (dans des équipements connexes). Néanmoins, pour la valorisation du syngas, l'abattage *in-situ* ne permet pas d'atteindre les caractéristiques de dépollution adéquates et par conséquent il est nécessaire d'ajouter un abattage *ex-situ*.

ABATTAGE IN-SITU

L'abattage *in-situ* des polluants formés en milieu réducteur, peut-être obtenu en mélangeant à la charge, ou au lit de gazéification, des charges jouant le rôle d'absorbeur ou de catalyseur.

- Dans le cas du H₂S, en présence de COS, celui-ci peut être converti *in-situ* par l'ajout d'oxyde de calcium CaO, provenant de la décarbonation préalable de calcaire. Le sulfure de calcium formé est ensuite évacué avec les cendres.
- Dans le cas des goudrons, ceux-ci peuvent être reformés *in-situ*, par l'action de catalyseurs, dits primaires. Les goudrons sont convertis catalytiquement par la vapeur d'eau ou le CO₂ présents dans l'atmosphère du gazéifieur, pour produire CO et H₂ au contact de la surface du catalyseur.

On soulignera que la formation d'un dépôt de carbone est un obstacle majeur lors du reformage et peut désactiver les catalyseurs (réaction de Boudouard, réactions d'hydrogénation de CO et CO₂ avec formation d'eau).

Parmi les catalyseurs utilisés en abattage *in-situ* dans le cas de la gazéification de la biomasse ou des déchets, on peut faire une distinction entre deux types de catalyseurs : les oxydes non métalliques et les oxydes métalliques supportés, ces derniers étant essentiellement actifs pour le reformage des goudrons :

Oxydes non métalliques :

- La dolomite calcinée (espèce minérale formée de carbonate de calcium et de magnésium, de formule chimique CaMg(CO₃)₂ avec des traces de Fe ; Mn ; Co ; Pb ; Zn) , utilisée à haute température (800 - 900°C). Une des difficultés rencontrées avec l'ajout de dolomite en lit fluidisé est sa relative friabilité, entraînant la formation de fines d'attrition, et donc l'apparition d'envols minéraux dans le gaz de synthèse.
- L'olivine (minéral naturel abondant de formule (Mg,Fe)₂SiO₄), dont l'activité catalytique est due à la magnésite (MgO) et à l'oxyde fer III (Fe₂O₃), présents à hauteur de 7% en masse. Moins sujet à l'attrition que la dolomite, sa dureté mécanique est comparable à celle du sable, même à haute température. L'olivine est considérée comme étant le matériau le plus prometteur pour le craquage des goudrons en lit fluidisé.

Catalyseurs métalliques :

- A base de nickel, disponible sur le marché grâce à leurs applications répandues dans l'industrie pétrochimique pour le reformage du méthane et du naphta, ils sont très efficaces pour la conversion des hydrocarbures et agissent mieux en tant que catalyseurs secondaires situés dans un réacteur aval. Leur activité et leur longévité est optimales pour une température de 780°C dans un réacteur à lit fluidisé. Le nickel catalyse également la destruction des composés azotés comme l'ammoniac en azote et en hydrogène. Ce matériau rencontre néanmoins des problèmes de désactivation par empoisonnement à l'H₂S, par les sulfures, les chlorures métalliques, les oxydes alcalins ainsi que par formation de coke à la surface. Toutefois, le coke peut être éliminé par régénération du catalyseur à température élevée en présence d'oxygène. On souligne également des effets d'agglomération d'autant plus importants que la quantité de goudrons dans les gaz est élevée. Les pertes de matériau doivent être contrôlées car le nickel est toxique pour l'environnement.

Des solutions hybrides, catalyseurs mixtes Ni-olivine, existent pour englober l'efficacité des deux matériaux : la présence de fer dans l'olivine favorise la stabilisation du nickel dans des conditions réductrice (utilisation : procédé FICFB de Güssing en Autriche).

ABATTAGE EX-SITU

Parmi les polluants visés par l'abattage *ex-situ*, on distingue les poussières, les composés alcalins, les goudrons, les hydroxydes de soufre ou encore de l'acide chlorhydrique et le mercure moléculaire.

- L'étape de filtration des particules solides

La première étape de nettoyage des gaz issus des réacteurs de gazéification consiste à séparer les particules solides du gaz chaud. Un traitement du gaz à l'aide de cyclones ou de filtres électrostatiques est souvent mis en œuvre. La filtration des particules (aérosols ou suie entre 0,5 μm et 100 μm) sur filtres poreux métalliques ou céramiques (en silice ou en alumine) peut être réalisée par filtration à chaud (HGC, Hot Gas Cleaning) par passage du gaz sur un ensemble de bougies céramiques, couplé à un lit fixe d'adsorbants minéraux, en particuliers pour les composés soufrés et chlorés.

Les composés alcalins (Na, K) contenus dans le gaz de synthèse sont sous forme vapeur pour des températures supérieures à 800°C. Lors du refroidissement du gaz, ceux-ci se condensent sous formes d'aérosols très fins (< 5 μm), difficiles à piéger. Leur piégeage peut-être réalisé à chaud, par des filtres céramiques, ou des lits de filtration contenant des adsorbants solides (charbon actif, bauxite activée). L'ajout de cyclones, en amont du filtre à chaud, permet de réduire la charge déposée sur le média de filtration.

- Les goudrons

L'abattage des goudrons peut s'effectuer par lavage à l'eau ou bien par craquage thermique ou catalytique.

Avec le lavage à l'eau, des efficacités de séparation de goudron allant de 51% à 91% ont été mesurées (épurateur venturi en sortie d'un gazogène paille de riz à contre-courant) ainsi que des concentrations en goudrons dans les gaz inférieures à 20-40 mg/Nm³ et des niveaux de particules voisins de 10 - 20 mg/Nm³, après laveur à haute efficacité.

De l'ordre de 60% des goudrons peuvent être nettoyés des gaz bruts en voie humide. Néanmoins, ces systèmes sont assez onéreux. En outre, les méthodes de ces procédés refroidissent le gaz et l'énergie contenue dans les goudrons est perdue. Enfin, ces systèmes génèrent beaucoup d'effluents aqueux contaminés et la nécessité d'un traitement avant rejet à l'environnement.

Le traitement thermique par craquage est une solution entraînant la décomposition des goudrons. Les gaz, en sortie de gazéifieur, sont portés à haute température dans une chambre secondaire, entraînant la décomposition des goudrons par craquage thermique des hydrocarbures lourds.

Pour atteindre une efficacité de craquage thermique des hydrocarbures lourds assez élevée, le temps de séjour doit être au minimum de 0,5 s sous une température de 1250°C afin d'atteindre des concentrations en goudrons compatibles avec la valorisation du gaz en moteur thermique.

Ce réchauffage du gaz peut être obtenu à l'aide d'un contacteur à chauffage indirect ou par mélange du gaz dans une chambre secondaire, dans laquelle on dispose une torche à plasma, venant chauffer le gaz de synthèse, sans modification primaire (procédé Hera-Plasco et Europlasma).

Le craquage des goudrons conduit à la formation d'éléments légers (CO, H₂, CH₄, ...), permettant non seulement d'épurer le gaz, mais également de l'enrichir, les composés hydrocarbonés lourds étant décomposés eux-mêmes en gaz contribuant à l'accroissement secondaire du PCI du gaz.

Enfin, un craquage catalytique des goudrons peut-être effectué par passage du gaz dans des lits fixes contenant des catalyseurs. Ce craquage est réalisé à une température voisine de 800°C avec des catalyseurs non métalliques (dolomite (CaMg(CO₃)₂), olivine, zéolite, calcite) ou métalliques (Ni, Fe).

Il est à noter également le procédé d'abattage des goudrons par lavage des gaz aux hydrocarbures. Connu sous la dénomination de procédé OLGA, il a été développé en Hollande par ECN (Energy research Centre of the Netherlands), et a été utilisé en France par Eneria (pilote de Moissanes). Le procédé de l'usine de Güssing (Autriche) utilise un méthylester de colza pour laver les gaz, qui montre d'excellentes propriétés d'absorption des goudrons (de quelques g/Nm³ en sortie du gazéifieur, à 10-40 mg/Nm³ en sortie du scrubber). Sur le principe, le gaz est en premier lieu refroidi au travers d'échangeur en sortie du gazéifieur. Pour éviter la condensation des goudrons, la température est maintenue supérieure à 350°C. Les gaz passent ensuite dans un cyclone dans le but d'éliminer les

particules solides (plus de 90% des solides sont éliminés). L'abattage des goudrons se fait ensuite par lavage. Enfin l'eau et l'ammoniac sont ensuite condensés.

- Le soufre

Quatre procédés en voie sèche permettent l'abattage *ex-situ* de H₂S. Les deux premiers consistent à traiter le H₂S dans les gaz de synthèse, soit par lavage par des amines (MDEA) ou par solvants physiques (procédé humide) ou par la capture oxydante par des oxydes de fer, de type Fe₂O₃ (procédé sec). Ces procédés sont désignés AGR (Acid Gas Removal). Les deux autres types concernent l'oxydation en soufre élémentaire (Procédé Claus) et la destruction valorisante en soufre et hydrogène par plasma. Ces derniers sont désignés procédés SRU (Sulphur Recovery Unit).

Le lavage chimique par des amines est utilisé pour récupérer le H₂S par absorption, dans le but de le concentrer avant traitement lors d'une phase ultérieure de désorption. Les solvants chimiques classiquement employés pour le traitement du gaz naturel ou en absorption de gaz acides, sont des solutions aqueuses d'alcanolamines. Le gaz réagit chimiquement avec l'absorbant liquide par réaction exothermique pour former des complexes. La solution saturée du fond de l'absorbant est envoyée à une colonne de stripping à environ 90°C. L'augmentation de la température permet de libérer des ions H⁺ qui réagissent avec les ions SH⁻, ce qui conduit à la formation d'H₂S. Les vapeurs de sorbant et d'eau sont séparées, par le biais d'un condenseur, du flux de gaz riche en H₂S, afin de réduire l'appoint de sorbant neuf. Enfin, les gaz acides sont envoyés à un système de traitement approprié.

L'absorption du H₂S peut également être réalisée dans un solvant physique sans réaction chimique. Ce type de solvant est en général constitué d'un mélange de diméthylethers de polyéthylène glycol, commercialisé sous le nom de Solexol de formule CH₃(CH₂CH₂O)_nCH₃ (3 < n < 9). Les gaz acides y sont absorbés sous pression (Procédé PSA pressure swing absorption). Le même processus peut-être réalisé avec du méthanol réfrigéré (Rectisol). La capacité d'absorption à pression modérée des solvants physiques est moins élevée que celle des amines, mais meilleure à haute pression. Le coût énergétique de la régénération des solvants physiques pas PSA est moins élevé que ceux nécessaires à la régénération des amines, par TSA (Temperature Swing Absorption).

Le deuxième type de procédé d'absorption d'H₂S est une capture combinée à une oxydation sur supports solides imprégnés, plutôt utilisé en purification mais encore dans l'industrie du charbon. Il s'appuie sur les transformations successives, réalisées à des températures proches de l'ambiance, dans des contacteurs à lit fixe ou tombant suivie d'une régénération de l'oxyde de fer, par oxydation. La première réaction est réalisée, en défaut ou absence d'oxygène, dans des contacteurs G/S, tandis que la deuxième opération est réalisée en enceinte séparée, ou bien dans le contacteur lui-même par régénération *in-situ* par addition d'air ou d'oxygène. La récupération du soufre est réalisée à l'aide de solvant (CS₂), le solvant étant ensuite distillé, le soufre étant récupéré en phase liquide.

La désulfuration à chaud du gaz, peut, elle, être réalisée par adsorption sur sorbants sélectifs régénérables, à base de zinc par exemple. Signalons qu'une adsorption de H₂S sur des charbons actifs peut être réalisée (charbons actifs imprégnés préalablement à l'iodure de potassium ou à l'oxyde de fer). Cela permet d'augmenter la capacité d'adsorption des charbons actifs d'un facteur 3 à 5. Des charbons actifs, imprégnés en métaux (Zn, Cu) s'avèrent également très performants en désulfuration de gaz réducteurs à chaud avec une bonne capacité à la régénération.

Un troisième type de procédé est le procédé Claus d'oxydation/réduction de H₂S, permettant la transformation de H₂S en soufre élémentaire. Il s'appuie sur deux réactions en cascade : une oxydation de H₂S en SO₂, suivi d'une réduction de SO₂ par H₂S. Ces réactions sont mises en œuvre au cours de deux étapes successives de traitement. La première étape, dite thermique, a lieu dans un four à réaction où le tiers de l'H₂S est oxydé en SO₂, selon la première réaction. Cette réaction, fortement exothermique, s'accompagne d'une élévation importante de la température, jusqu'à 1000°C, qui permet à la réaction de Claus de se développer simultanément. Cependant, à ces températures, le taux de conversion reste limité à un peu plus que 50%. La deuxième étape, dite étape catalytique, se compose de deux ou trois étages catalytiques, où la réaction de Claus se poursuit à plus basse température, entre 230°C et 330°C. Les taux de conversion peuvent alors atteindre 90 à 95%, mais les réactions sont plus lentes et doivent être catalysées par des alumines activées. Le soufre est récupéré à l'état liquide, par condensation, après chaque étape de réaction (température de formation de soufre solide T_f = 119°C). Pour sa manutention à l'état liquide, il doit être maintenu à une température voisine de 140°C, pour laquelle sa viscosité présente un minimum. Cette viscosité augmente brusquement pour les températures supérieures à 160°C, en raison de la rupture des

cycles de type S2, provoquant la formation de chaînes d'atomes de soufre polymérisé. Le degré de polymérisation, et donc la viscosité, croissent jusqu'à 200°C, pour re-décroître ensuite lentement.

Les procédés de traitement des gaz acides, essentiellement par procédé Claus permettent d'abattre 95-99% de H₂S et COS, en fournissant du soufre élémentaire et/ou de l'acide sulfurique, commercialisables. En effet, la valorisation du soufre produit est utilisée par l'industrie chimique pour produire de l'acide sulfurique H₂SO₄. L'acide sulfurique est le premier des produits de synthèse fourni par l'industrie chimique, en termes de production annuelle dans le monde (150 Mt/an) dont 60% est utilisé à l'élaboration des engrais et 34% à des utilisations non agricoles.

Les gaz de queue, après traitement Claus contiennent du H₂S, SO₂, COS, CS₂ et du S solide, résiduels. Les procédés de traitement de ces gaz de queue sont désignés par procédés TGT (Tail Gas Treatment). Ce gaz de queue peut être converti en SO₂ dans la turbine à combustion en aval, traitable par des procédés conventionnels, ou bien en aval par une unité d'hydrogénation des composés soufrés, alors transformés en H₂S, qui est retourné à l'unité de capture du H₂S, par exemple en solution d'absorption liquide de MDEA.

Le quatrième type de procédé possible consiste en la destruction de H₂S par plasma et permet d'envisager, non seulement la fourniture de soufre élémentaire, mais aussi une production d'hydrogène sur site. Cette possibilité, en développement, s'avère intéressante pour des grandes centrales IGCC produisant des quantités significatives de H₂S. L'intérêt de cette voie repose sur le fait que la décomposition endothermique du H₂S nécessite une énergie de 20,1 KJ/mol pour détruire H₂S et produire simultanément de l'hydrogène. Cette réaction est globalement exothermique. Par contre, l'hydrogène est perdu, puisque transformé en eau. Or, l'hydrogène produit par décomposition thermique, peut être utilisé sur place, pour l'hydrogénation ou la désulfuration de bruts pétroliers, par exemple. Cet hydrogène nécessaire est actuellement fourni par vapo-reformage d'hydrocarbures. Ce type de procédé est en cours de développement.

Il est important de rappeler que la teneur en soufre d'un gaz de synthèse produit par gazéification du charbon est plus importante que pour un syngas produit à partir de déchets.

- Acide chlorhydrique

L'abattage du HCl peut-être réalisé après l'étape de filtration à chaud (HGC, Hot Gas Cleaning), par passage au travers d'un lit fixe d'absorbants minéraux. En particulier, il a été démontré que le Na₂CO₃ a une cinétique de capture du HCl optimum en milieu réducteur entre 400 et 500°C.

Cet abattage peut également être réalisé par lavage, en voie humide, dans un laveur du type venturi, permettant une épuration particulière poussée, ainsi que la capture et la neutralisation des composés hydrosolubles (NH₃, HCN, HCl, ...) du gaz.

Ces composés étant très hydrosolubles, ils sont récupérés dans le lavage des gaz.

- Le mercure

Le mercure élémentaire s'accumule dans les boucles de lavages de gaz, ou dans l'unité de récupération de soufre. Une partie des composés à base de mercure, se trouve dans les rejets aqueux. Néanmoins les composés mercuriels peuvent aisément être éliminés du gaz de synthèse produit en gazéification, par des tamis moléculaires ou des charbons actifs, et ce à 90-95%.

Les techniques d'amélioration de la qualité du syngas

Dans l'objectif d'améliorer la qualité et le pouvoir calorifique du gaz de synthèse certains procédés sont mis en œuvre pour par exemple abattre l'azote ou encore le CO₂. Ces éléments ne représentent pas un polluant dans le gaz pour une combustion en turbine ou en moteur à gaz mais il est utile de les éliminer pour améliorer les rendements de l'unité.

Par exemple, l'azote présent en grande quantité dans le syngas, quand le gazéifieur est à l'air (79% N₂), peut être éliminé pour obtenir un meilleur pouvoir calorifique du gaz de synthèse en diminuant l'effet ballast que créer l'azote.

Pour le traitement de l'azote, des membranes à faisceaux de tube à base de polymères spéciaux, configurés de manière similaire à un échangeur de chaleur à tube, permettent la séparation de l'azote

par différence de perméabilité entre les éléments (N₂, CO₂, CO, ...), l'azote diffusant moins rapidement que les autres éléments. Ces unités de séparations sont appelés VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption), VSA (Vacuum Swing Adsorption) ou PVSA (Pressure-Vacuum Swing Adsorption). Les fournisseurs connus de cette technologie sont principalement : Air Liquide (FR), Cirmac (NL), Universal Industrial Gases (USA).

Plus prometteuse, la technique d'oxy-gazéification. La gazéification peut être réalisée en utilisant de l'oxygène ou de l'air enrichi, en tant qu'agent de gazéification. Cela permet de réduire le ballast azote du gaz, et donc la teneur en N₂ du gaz de synthèse produit.

Dans ce cas, l'air enrichi est fourni par une unité de séparation de l'air (ASU), permettant d'obtenir des teneurs en oxygène d'au moins 90%. Ces ASU utilisent la capacité de certains matériaux naturels ou synthétiques d'adsorber préférentiellement l'azote. C'est le cas des zéolithes. Lorsqu'un débit d'air traverse un lit fixe de zéolithes, les molécules d'azote, plus polarisables, sont plus fortement adsorbées que celles d'oxygène (dans un rapport 4/1), et donc retenues par le lit. Le flux gazeux de sortie sera alors riche en oxygène. C'est aussi le cas des tamis moléculaires carbonés (CMS), de taille moyenne de leur porosité interne de l'ordre de grandeur de celles des molécules d'air.

Les zéolithes sont les adsorbants en général utilisés pour la production d'air enrichi. On alimente en air sous pression un premier réacteur rempli d'adsorbant. L'azote y est capturé et un flux de gaz riche en oxygène est fourni en sortie jusqu'à la saturation en azote du lit. A cet instant, l'alimentation du réacteur est coupée, et le flux d'air dirigé vers un deuxième réacteur, permettant alors la régénération de l'adsorbant saturé en azote, contenu dans le premier réacteur. Cette régénération peut être effectuée par chauffage du lit (procédés TSA), ou par diminution de sa pression interne (procédés PSA), modifiant ainsi l'équilibre d'adsorption de l'azote, ce qui conduit à sa désorption. Ce premier réacteur peut alors de nouveau être utilisé en adsorption, tandis que le second entre en régénération. Le nombre d'étages peut être multiplié. Les puretés obtenues en oxygène sont typiquement de 93-95% en volume. Notons également que l'utilisation d'oxygène cryogénique permet de supprimer la présence d'azote dans l'agent de gazéification, avec, cependant, des coûts opératoires élevés.

Pour traiter ou séparer le CO₂, on utilise des membranes qui fonctionnent comme des barrières semi perméables et séparent sélectivement certains composés des autres. La société DOW (USA) fournit des membranes de différents matériaux suivant le type de gaz de synthèse à traiter et le constituant à éliminer (membranes céramiques pour la purification du gaz dans l'industrie des semi-conducteurs, membranes métalliques à base de palladium pour l'extraction d'hydrogène, membranes à base d'alcool de polyvinyle pour déshydratation d'éthanol).

La ligne de traitement du syngas

Dans le cas de la gazéification, on ne peut définir une ligne de traitement type adaptable à tout type de technologie. Il s'agit de définir un ensemble de traitement adapté notamment au mode de valorisation énergétique retenue.

On peut cependant distinguer deux modes principaux d'intégration des procédés d'abattage dans une unité de traitement aval des gaz de synthèse, produits par un gazéifieur : le traitement des gaz à froid (Cold Gas Cleaning, CGC) et le traitement des gaz à chaud (Hot Gas Cleaning, HGC).

Pour simplifier, le traitement des gaz à froid (CGC) contient grossièrement les différentes étapes suivantes (et non nécessairement toujours dans le même ordre) : refroidissement du gaz avec récupération de chaleur, lavage des gaz et des goudrons, dépoussiérage du gaz, absorption ou abattage d'H₂S, traitement des effluents liquides, mais d'autres configurations sont possibles.

Le traitement des gaz à haute température (HGC) permet de réduire les pertes d'exergie liées à leur refroidissement dans le cas CGC. La chaleur sensible élevée du gaz chaud est directement transférée à la turbine à gaz. On peut ainsi augmenter le rendement de 1 à 1,5 point. On limite aussi l'usage de coûteux et délicats récupérateurs de chaleur, exposés à des conditions opératoires très sévères (atmosphère réductrice, érosion-corrosion, ...). La plupart des unités de HGC ont des températures de fonctionnement proche de la limite maximale de 540°C, qui est compatible avec une élimination efficace des éléments alcalins qui nuirait à la turbine à gaz. A cette température les vapeurs alcalines condensent sur les surfaces des particules et peuvent donc être supprimées dans le filtre à particules.

Le traitement des gaz à chaud est encore en développement et des unités sont à l'heure actuelle au stade de la démonstration.

5. Conclusions sur la gazéification et l'épuration des polluants

Il est aujourd'hui parfaitement envisageable d'aborder le développement d'unité de cogénération traitant les déchets, s'appuyant sur la technologie de production d'un gaz de synthèse. Le syngas préalablement épuré devient le combustible d'alimentation de moteurs thermiques voire de turbine à gaz en vue d'une production optimisée d'électricité et de chaleur (à l'échappement, au refroidissement moteurs). Ces unités sont à qualifier de véritables centrales de production d'énergie avec des rendements énergétiques supérieurs à 90%.

Le traitement des gaz en milieu réducteur est technologiquement maîtrisé, et ce avec une grande variété de procédés disponibles.

Contrairement à l'incinération, il est plus difficile de déterminer un dispositif d'abattage des polluants « type » présentant les meilleures performances. Cela tient au fait que les technologies de gazéification présentent des conditions opératoires très spécifiques à leurs process et ainsi les polluants présents dans le syngas sont à traiter suivant les particularités du déchet en entrée et de la technologie utilisée. Ensuite vient en plus s'ajouter le choix du débouché de ce gaz de synthèse (chaudière, turbine, moteur, gaz de synthèse, ...) qui détermine les performances de traitement à atteindre.

Le dispositif de traitement du gaz est donc indissociable du type de déchet traité, de la technologie de gazéification et du mode de valorisation souhaité.

Nous relèverons que le principal polluant à traiter en gazéification est les goudrons. Pour son traitement, deux méthodes ressortent globalement suivant le type de débouché énergétique recherché (à forte ou moyenne valeur ajoutée). Pour la production de gaz de synthèse à forte valeur ajoutée (carburant de synthèse par exemple), il est en général prévu de traiter directement les goudrons *in-situ* au dépend du coût d'investissement et du bilan énergétique de l'installation. Alors que dans le cas de la production de gaz de synthèse à plus faible valeur ajoutée principalement produit en réacteur autothermique, le goudron est massivement traité (par lavage ou craquage par exemple) dès la sortie du gazéifieur dans le but de ne pas endommager les différents dispositifs de traitement du gaz en aval « plus conventionnel ».

Les unités de gazéification ne viennent pas directement se substituer aux usines d'incinération mais pourront s'impliquer dans le schéma moderne de la gestion et la valorisation des déchets. En France, le développement de la gazéification pourrait se faire avec celui du tri/compostage sur des ordures ménagères résiduelles car la technologie est appropriée à traiter les refus de traitement présentant des caractéristiques de haut PCI (déchets de type CSR).

Les technologies de gazéification de seconde génération (production et utilisation du syngas épuré) permettent également d'envisager à moyen terme la production de produit ou carburant de synthèse à partir des déchets et de proposer la séquestration de CO₂. A l'état de pilote aujourd'hui, le passage à un fonctionnement industriel requière encore des étapes de validation, fiabilité et sécurité des process. L'essor de ces applications sera toutefois conditionné à la rentabilité économique de la production de ces produits, en relation avec l'augmentation progressive des prix des matières fossiles (pétrole, charbon, gaz) mais ce jour approche.

1. Gasification history

Origin of gasification applications

The first syngas was produced by a coal pyrolysis at the end of the XVIIIth century. The gasification process was first applied during the XIXth century from coal in order to produce gaslight and then heat. Gas and electricity replaced later city gas for domestic use. During the First World War, industrialists used again gasification for the chemical synthesis and the production of hydrocarbons, based on Fischer and Tropsch process. The arrival of good buy fuels leads to the relinquishment of this process. The latter gained consideration by the first oil crisis.

Nowadays, within a context in favour of renewable energies (collective consciousness, economic incitement...), we notice a renewed interest at gasification. This technology represents one of the most efficient means of electricity producing (a return of 35 % for a conventional production and of 45 % for gasification). The process has been mainly developed by biomass gasification and waste gasification. This solution substitutes the traditional techniques of incineration, which have been characterized by a negative public image.

Gasification principle

Gasification is a process of thermochemical transformation that aims to convert carbon materials in the used combustible load (coal, oil, biomass or waste) into carbon monoxide and hydrogen. This is possible thanks to a load reaction with water vapour in presence of a controlled quantity of oxygen in high temperatures (over 600°C). The obtained syngas can be used directly after purge in cogeneration by combustion engine or gas turbine (combined production of heat and electricity). It also can be either turned into synthetic gasoline or natural syngas or used to produce hydrogen. Syngas can be also burned in classic boiler through a distiller and so feed a network of heat and/or a turbomachine of production combined by electricity and by heat. In this last case, we speak then about integrated gasification, called first generation gasification. The direct use of the syngas is, by opposition, called second generation gasification.

The transformation of the combustible load by gasification implements complex set of chemical reactions with high temperatures between the load and the agents of gasification (O₂, H₂O and CO₂). These reactions intervene in the gasifier under the influence of an agent of gasification after a decomposition of the load by pyrolysis (contribution of heat transforming the load into volatile products of gaseous hydrocarbons type and liquid as well as into a carbon residue called coke). The fixed carbon, formed by pyrolysis, will thus begin reacting with the agents of gasification, in endothermic reactions, in temperatures between 800 and 900°C. This set of reactions produces a composition mixture variable in carbon monoxide (CO), methane (CH₄), hydrogen (H₂), carbon dioxide (CO₂), water (H₂O), hydrogen sulphide (H₂S) and ammonia (NH₃). The level of these different compounds varies according to the operating conditions (pressure, temperature), to the chemical composition of the entering load and to the used type of technology.

According to the conditions of pressure / temperature in the gasifier and the chosen agent of gasification, some of the reactions will be more or less inhibited, what will thus influence the composition of the produced syngas. Generally, the endothermic reactions are made possible thanks to the exothermicity of the other reactions. However, certain technologies require a contribution of outside energy (plasma).

The choice of the agent of gasification has a significant effect on the quality and the characteristics of the syngas. The used oxidizing agent is either pure oxygen or, as the case may be, the air oxygen (exothermic reaction), or the oxygen contained in the steam introduced in the gasifier (endothermic reaction). In the case of the gasification in the air, the nitrogen of the air produces an effect of roadbed decreasing the Lower Calorific Value (LCV) of the syngas. The balance temperature of the reaction with the agent of gasification is essentially a function of the chosen process and, in particular, the shape under which ashes will be evacuated (solid or melted). In this last case, we talk about vitrifiats.

The final composition of the syngas and its LCV is thus a function of thermochemical conditions imposed by the chosen technology.

The gasification in the air is the most spread technology because it does not require installation of oxygen production. It leads to a poor gas containing from 55% to 60 % of nitrogen with a LVC going from 4,2 to 7,5 MJ / Nm³. The gasification by mixtures of air and water vapour leads to the generation of poor gases of better LVC (< 7,9 MJ / Nm³). Finally, the gasification by use of mixtures of oxygen and water vapour, with deletion of the nitrogen roadbed, allows to produce fuel gases with intermediate energy contents (7,95 MJ / Nm³ < LVC < 15,9 MJ / Nm³) between poor gases and rich gases (LVC > 25,1-35,1 MJ / Nm³). The gasification by oxygen so allows increasing the calorific value of the produced gas, but requires important consumptions of industrial oxygen, or the installation of Air Separation Units (ASU) coupled with the gasifier. As comparison, the natural gas (formed by between 81 and 97 % of methane CH₄) reaches LVC of the order of 35 MJ / Nm³.

Therefore, the choice of the technology of gasification (and of the agent of gasification) is made according to the characteristics of the combustible load and of the final energy mode of valuation of the syngas.

Various processes

To be able to produce, in situ, the endothermic reactions necessary for the gasification of the load, the contribution of energy is generally realized by the partial combustion (CO) of a fraction of the load in the presence of air or enriched air: These processes are called auto-thermal, like the most currently commercially available processes. On the contrary, we distinguish the allothermal processes which use an outside source of energy, calorific or electric. In the first case, the energy is supplied by combustion arranged in a neighbouring chamber, and transferred to the gasifier by a coolant media (sand, balls...). In the second case, the calorific energy is supplied by a direct electric contribution in the load (plasma torch).

The various currently used technologies of gasifier can be classified in six groups:

- Gasifiers with co-current and counter-current fixed beds
- Gasifiers with dense or circulating fluidized beds
- Gasifiers with entailed beds
- Gasifiers with rotating oven
- Gasifiers with rotary sole
- Indirect gasifiers
- Gasifiers with plasma bow

The study presents the comparative boards of classification of the various technologies, currently on the market, according to the applications and to the mode of wished energy valuation.

Various possible modes of valuation

Various ways of functioning are possible in gasification:

- Heat production within a boiler of post-combustion and electricity in a turboalternator group (integrated gasification or process of 1st generation)
- Production of syngas in replacement of natural gas or industrial gases, in installations of stoking (drier, cooking oven...)
- Production of purified syngas for a cogeneration in heat engines or gas turbine, for an optimized production of electricity (process of 2nd generation).

In these last two cases, the produced syngas must be cooled and purified upstream to its use in engines or gas turbines supply, in order to reach compatible characteristics with the supply gas constraints of the intern combustion devices.

The mode of valuation can be the ultimate purpose of the gasification, as the production of biofuels (liquid or gaseous). In these precise cases, it is the product of the valuation that will influence the technological choice and the combustible load.

It is important to notice that in all these ways of valuation the purity of the syngas is a major parameter regarding the quality of its valuation. The various modes of valuation often face the same technical problems like, for instance, the elimination of tars in gases.

2. Application in the thermal treatment of waste

Experiences census

The first applications listed in the field of thermal treatment of waste go back up to 1980s but the development really occurred from the beginning 2000s, leaving a drop of around ten years. The application to the world of the waste is still a part of the domain of technological innovation although more than 80 installations are now counted around the world.

The majority of the units (more than 60 %) is situated on the Japanese territory, built by Japanese companies (Ebara, JFE, Kobelco in particular). The park of waste gasification units has grown up to answer the problem of elimination of the waste by developing tools which are with strong energy performance and which does not operate important influence on the ground. The syngas is essentially valued in electricity production, after combustion in boiler and relaxation of the vapour in turbine.

North America but also Europe, with mainly Germany, put in service industrial-wide units. In France, 2 units are in functioning (OP System in Lacq and Europlasma in Cenon) but only the first one, of power 4MW, treats waste stemming from DIB. To date, 2 industrial projects are in study shift and should soon be born: the unity of the SEMARDEL in Vert-le-Grand (CSR stemming from DIB) and the unity of Morcenx (biomass and sorted out waste) realized by CHO-Power.

In most cases, it is about technology of gasification by fixed dense or fluidized bed with valuation of the syngas by singeing in a boiler with cogeneration by steam turbine. For these last 5 years we also observe a marked development of the torch plasma technology through recent companies (Plasco Hera, Enerkem, CHO-Power, Alter NRG), essentially for the North American and Chinese market.

A census of the references at the world scale is presented in the study.

The interest in the scope of the solutions of treatment

The French rule relative to the solutions of household and assimilated waste treatment encourages the material and organic valuation, the energy valuation being nevertheless positioned as a relevant sector so long as it exceeds a rate of more than 65 % of energy efficiency.

Therefore, the public and private project owners opt for solutions of treatment which allow to separate the organic fraction of the waste (Fermentable Fractions of Household Refuse) and to value the fractions of value-added materials (notably ferrous metals and non-ferrous, recyclable plastics, and not soiled cardstock packaging). These operations are realized in units of mechanical biological sorting (MBS). Nevertheless, these units generate 50 % of invaluable refusals, which appear in the form of a little wet fraction with a high LCV (between 14 and 23 MJ / KG). This fraction, said with high LVC, finds thus directly an application as Combustible Solids of Recovery (CSR or RDF). To date, besides the sending towards incinerators with waste, only the cement works sector can take this fraction, under specific conditions of acceptability Furthermore, the CSR has no market value in this sector and remains of important cost for the project owner. Finally, incinerators with waste cannot necessarily accept high tonnages of waste with high LCV, without major modification of their conception and way of functioning.

These conditions of acceptability are not necessary in the case of the gasification technology. This technique requires only a limitation of the rates of sluggish and metals and a preparation in terms of size grading (300 to 600 mm according to the technologies).

The gasification thus finds a quite particular place as a unit of heat treatment of the high LVC refusals of the units MBS of the household and assimilated waste.

Positionning in comparaisn with incineration

The gasification appears as an alternative of high LCV waste incineration which is combustion in oxidizing atmosphere.

The main advantages of the technology are: a report energetic performance / dimension of the unity which is much more raised (2,5), the limited production by ultimate residues (15 %), the reduction by 2 of the flow of atmospheric pollutants (or even the absence in the case of a second generation gasification) and the possibility of evolution of valuation modes towards the production of synthetic motor fuel.

The disadvantages are essentially bound to the "youthfulness" of the technology on the French market: risk of technological lack of control of the builder and higher capital cost (variable according to the choice of the technology).

3. Pollutants generated by the process

Syngas composition

Valuable gases that are present in syngas are the Monoxide Carbon (CO), the Dihydrogen (H₂) and the Methane (CH₄).

The syngas constituents to treat are: the Hydrogen Chloride (HCl), the Ammonia (NH₃), the Hydrogen Sulfide (H₂S), heavy Metals, Dusts – Particulate Pollutants (solids / carbon, liquids / sprays), Tars, PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), the VOCs (Volatile Organic Compounds), brominated and iodized Compounds, the Nitrogen (N₂), the Dioxide Carbon (CO₂), the Inorganic and the Alkaline.

The following board presents the forms under which constituents are present in reducing environment, compared with those in oxidizing environment (incinerator for example):

Element	Oxidizing environment	Reducing environment
Sulphur	SO _x	H ₂ S (in majority), COS, CS ₂
Nitrogen	NO _x	N ₂ , HCN, NH ₃
Chlorine	HCl	HCl, NaCl, KCl, PbCl ₂ , ...
Lead	PbO, PbCl ₂	PbS, PbCl ₂
Mercury	HgO, HgCl ₂	Hg ₀ (in majority), HgCl ₂ , HgS

Every formed component is described as well as its mechanisms of formation under the shape of pollutants index cards in the report of study.

Valuable components

The wealth of the syngas will be a function of the composition in valuable components. This wealth is dependent essentially on the combustible load and on the technology of gasification, of which in particular the agent of gasification.

The average compositions that we find for syngas are:

Product	Air gasification	O ² gasification
H ₂ (% volume)	11 – 15 %	40 – 50 %
CO (% volume)	12,5 – 19 %	20 – 25 %
CO ₂ (% volume)	14 – 19 %	25 – 35 %
CH ₄ (% volume)	2 – 4 %	0 – 1 %

Components to be slaughtered

Among compounds stemming from reactions of gasification which present specific constraints, we shall, in this synthesis, attract attention on certain compounds.

Tars

The formation of tars represents a specific risk to the gasification because it is harmful to the equipments holding, in the time. Tars evoke a set of complex condensable hydrocarbons, including compounds of one or several aromatic cycles. The main constituents of tars are Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), compounds including several aromatic cycles, Volatil Organic Compounds (VOCs) and phenols.

Tars condense easily, which involves difficulties for the proper functioning of the process of gasification and also processes downstream. Tars condense on the cold points and lead to problems of wear and corrosion of the installations and a less good efficiency of the thermal exchanges. Furthermore, tars can form some coke by coking or soots by polymerization. All these deposits spark off not only sealing of pipes or installations but also deactivation of catalysts. Besides, tars may form aerosols when the temperature decreases.

According to the modes of valuation, the produced syngas will have to respect strict contents in tars to be used downstream to the gasifier.

Application	Tars Concentration
Compressor	50 ppm à 5 mg.Nm-3
Combustion engine	30 – 500 mg.Nm-3
Gas turbines	0,05 ppm à 5 mg.Nm-3
Molten-Carbonate Fuel Cells	0,5 % vol for aromatics
Syngas	0,02 mg.Nm-3 of solid particles 0,1 mg.Nm-3 of tars

Nitrogen oxides

In gasification, considering the reducing atmosphere, we observe little or no formation of thermal NOx. The nitrogen linked to the fuel, is transformed mainly into molecular nitrogen, because of the simultaneous presence of fixed carbon and ashes, entailing the catalytic reduction of combustible NO possibly generated by the partial combustion of the load. The fixed carbon supplies a catalytic surface for the reduction of NO by CO. Also, the formed tank seems very effective for the catalytic reduction of the N₂O. So, the reactors of gasification allow the reduction of the emissions of NOx from the source.

The nitrogen connected to the fuel, is mainly transformed into molecular nitrogen N₂, into ammonia NH₃ and into hydrocyanic acid HCN.

The presence of N₂ in the syngas is mainly due to the air used as agent of gasification. This molecular nitrogen, contained in the air, does not form in the case of the gasification of nitrogen oxides (NO_x), because it is in reducing environment. Nevertheless, if the syngas is burned in boiler, in oxidizing atmosphere, we shall find the same processes of formation of NO_x as in incineration.

Dioxins and Furans

The technique of gasification does not almost generate dioxins and furans.

Hydrochloric acid

The HCl is formed from the chlorine contained in the waste and the vapours stemming from the gasification. The formation appears in the neighbourhood of 200°C, then more quickly from 450°C. The volatility of the chlorine is not dependent on the atmosphere (oxidizing or reducing), although the presence of hydrogen donors, as vapour, can favour the formation of HCl.

Hydrogen sulfide

In gasification, the sulphur is mainly uttered in the form of H₂S in the presence of a small proportion (3-10%) of COS carbonyl sulphide and of CS₂, because of the reducing atmosphere.

In the mineral parts of the load, the presence of elements such as the alkaline (Na, K, That), as well as metals (Fe, Mg) and some calcium oxide or carbonates, can pull the capture, *in-situ*, of H₂S, decreasing thus its concentration in the gaseous phase.

Dusts

Particulates emissions correspond to all the particulate pollutants in the form of fine, sluggish or carbon, solid particles, as well as to aerosols formed in gasification, and entailed by the syngas in the shape of solid or of condensed liquids.

The rates of particulate flights are a function of the used technologies of gasification (in particular fluidized beds). They are however limited by the low gaseous volumes generated in gasification (2500-3500 Nm³ / t waste) and by the possible formation of slag, particularly, in the entailed gasifier.

The mineral fraction of these particulate emissions results mainly from flights released at the conclusion of the complete gasification of particles. However, an important fraction of the carbon load is split up in the phase of pyrolysis by processes of inflation caused by the departure of volatiles, followed by processes of break of the carbon particles, leading then to the flights of fine particles of converted carbon, just added to the mineral fractions.

Solid particles can also be formed by vapours condensation. The formed particles are small all the more as the initial temperature of vapours formation is higher and as the cooling is more sudden.

A particular attention must be brought at the level of the temperature practiced in the surrounding compound of gasification, and this, when the entering load consists essentially of lignocellulosic biomass or waste, because of the composition of ashes produced in that case, in particular their strong content in alkaline compounds. Indeed, high contents of alkaline compounds (Na, K), contained in ashes, decrease the temperature of softening / fusion of the latter, amplifying thus the processes of enrochage and deposit in the installations. These melted mineral deposits stick then on the walls of the gasification compound, as well as on the walls of devices approval of produced gases treatment, decreasing strongly the operability of the process.

4. Pollutants removal techniques

Let us introduce first of all the problem of pollutants measurement, removal efficiency being naturally measured by a specific instrumentation (continuous, semi-continuous or postponed). Although the techniques used to measure the content of pollutants in syngas exist at the main equipments manufacturers (main suppliers: ABB, Environnement SA, Sick maihak and Siemens), certain pollutants (among which tars) require specific devices.

The measurement technique of tars was developed in gasification to test and improve the performances of the processes. The installations are relatively complex and require a precise sampling line permitting to condense tars under cold conditions before their analysis by chromatography. Stemming from a European project from the 5th Programme-Cadre Recherche et Développement (Research and Development Management Program), a procedure of sampling and analysis of tars (Tar Protocol) was developed. It aims to elaborate a European standard applicable to every type of the gasification processes and to limit thresholds of pollutant emissions. The measurement protocol is to be used for gasification conditions that are situated between 900°C, 0,9-60bar and for concentrations from 1 to 100 g / m³n.

The classic techniques and the peculiarities linked to gasification

In the processes of integrated gasification (1st generation), the syngas produced by the floor of gasification is oxidized in post-combustion. The treatments of pollutants contained in smokes are thus identical to those used in incineration. The reader will refer to the work realized by S. Bicocchi from Cadet International for RECORD association "pollutants and techniques of smokes purge. Case of the units of treatment and of valuation of the waste. State of the art (2nd Ed.)" (Tec*doc 11-2009). The difference of the smokes processing plants between integrated gasification and incineration remains especially in the size of the processing plants of more reduced smokes (twice smaller with an equivalent processing capacity). On the other hand, in the second generation processes, the syngas, produced in reducing environment, contains different pollutants, in different forms (tars, H₂S,...), whom it is necessary to purify before any use swallow some produced gas.

Specific gasification techniques

We shall distinguish the *in-situ* (within the gasifier) from the *ex-situ* (in related equipments) removal techniques. Nevertheless, for the syngas valuation, the *in-situ* removal does not permit to reach the adequate characteristics of cleanup and consequently it is necessary to add an *ex-situ* removal.

In-situ removal

The *in-situ* removal of the pollutants formed in reducing environment, maybe obtained by mixing in the load, or in the bed of gasification, loads playing the role of absorber or catalyst.

- In the case of the H₂S, in the presence of COS, the latter can be converted *in-situ* by the addition of calcium oxide CaO, resulting from the preliminary decarbonation of limestone. Sulphide of formed calcium is then evacuated with ashes.
- In the case of tars, these can be re-formed *in-situ*, by the action of catalysts, said primary. Tars are catalytically converted by the steam or the CO₂ present in the atmosphere of the gasifier, to produce CO and H₂ in the contact with the surface of the catalyst.

We shall underline that the formation of a carbon deposit is a major obstacle during the reforming and can deactivate catalysts (Boudouard reaction, reactions of CO's hydrogenation and CO₂ with formation of water).

Among catalysts used in *in-situ* removal, in the case of the biomass or waste, we can make a distinction between two types of catalysts: nonmetal oxides and supported metal oxides, these last ones being essentially active for the reforming of tars:

Non-metal oxides :

- The calcined dolomite (mineral species formed by carbonate of calcium and by magnesium, its chemical formula is CaMg(CO₃)₂ with tracks of Fe; Mn; Co; Pb; Zn), used at high

temperature (800 - 900°C). One of the difficulties faced in the addition of dolomite in fluidized bed is its relative flakiness, entailing the formation of attrition brandies, and thus the appearance of mineral flights in the syngas. .

- The olivine (natural mineral abounding in formula $(Mg, Fe)_2SiO_4$), whose catalytic activity is due to the magnésite (MgO) and to the oxide iron III (Fe_2O_3) that are present at the level of 7 % of the mass. Less subject to the attrition than the dolomite, its mechanical hardness is comparable to that of sand-colored, even in high temperature. The olivine is considered as being the most promising material for the cracking of tars in fluidized bed.

Metallic catalysts:

- Nickel-based, metallic catalysts are available on the market thanks to their applications spread in the petrochemical industry for the reforming of the methane and the naphtha. They are very efficient for the conversion of hydrocarbons and act better as secondary catalysts situated in a forward reactor. Their activity and their longevity are optimal for a temperature of 780°C in a reactor with fluidized bed. The nickel also catalyses the destruction of nitrogenous compounds like ammonia in nitrogen and in hydrogen. This material meets nevertheless problems of desactivation by poisoning by H₂S, by sulphides, by metallic chlorides, by alkaline oxides as well as by the formation of coke on the surface. However, the coke can be eliminated by regeneration of the catalyst with high temperature, in the presence of oxygen. We also underline clustering effects all the more important as the quantity of tars in gases is high. The losses of material must be controlled because the nickel is toxic for the environment. Hybrid solutions, mixed catalysts Ni/olivine, exist to include the efficiency of both materials: the iron presence in the olivine favors the stabilization of the nickel in reducing conditions (use: FICFB process of Güssing in Austria).

In-situ removal

Among pollutants aimed by the *ex-situ* removal, we distinguish dusts, the alkaline compounds, the tars, hydroxides of suffers or some hydrochloric acid and the molecular mercury.

- The stage of solid particles filtration

The first stage of cleaning of gases stemming from gasification reactors consists in separating the solid particles of the warm gas. A treatment of the gas by means of cyclones or electrostatic filters is often implemented. The filtration of particles (aerosol or soot between 0,5 µm and 100 µm) on metallic or ceramic porous filters (in silica or in alumina) can be realized by Hot Gas Cleaning (HGC) by passing of the gas on a set of ceramic candles, coupled with a fixed bed of adsorbent minerals, in particular for the sulphurated and chlorinated compounds.

The alkaline compounds (Na, K) contained in syngas are in the form of vapor for temperatures superior to 800°C. During the cooling of gas, they condense in the form of very fine aerosols (< 5 µm), difficult to trap. Their trapping may be realized under heat, by ceramic filters, or filtration beds containing solid adsorbents (activated coal, activated bauxite).

- Tars

The removal of tars can be made either by washing with water or by thermal or catalytic cracking. With the wash in the water, separation efficiencies of tar going from 51 % to 91 % were measured (venturi purifier in exit of a rice straw gas producer with countercurrent) as well as tars concentrations in gases that are inferior to 20-40 mg / Nm³ and nearby levels of particles of 10 - 20 mg / Nm³, after high-efficiency washer.

About 60 % of tars can be cleaned by some raw gases in wet way. Nevertheless, these systems are rather expensive. Besides, these processes methods cool the gas and the energy contained in tars is lost. Finally, these systems generate many contaminated aqueous effluents and the necessity of a treatment before discharge in the environment.

The thermal treatment by cracking is a solution that entails the decomposition of tars. Gases, in gasifier exit, are carried at high temperature in a secondary chamber, entailing the decomposition of tars by thermal cracking of heavy hydrocarbons. In order to reach a high enough efficiency of thermal cracking of heavy hydrocarbons, the stay time has to be at least of 0,5s under a 1250°C temperature

to reach tars concentrations that are compatible with the valuation of gas in heat engine. This gas reheating can be obtained by means of a contactor with indirect heating or by mixture of the gas in a secondary chamber, in which we arrange a plasma torch, coming to warm the syngas, without primary modification (Hera-Plasco and Europlasma process).

Tars cracking leads to form light elements (CO, H₂, CH₄), allowing not only to purify the gas, but also to enrich it, the heavy hydrocarbon compounds being themselves decomposed into gas contributing to the secondary increase of the gas LCV.

Finally, a catalytic tars cracking may be made by passage of the gas in fixed beds containing catalysts. This cracking is realized in a nearby temperature of 800°C with metallic catalysts (dolomite (CaMg(CO₃)₂), olivine, zéolite, calcite) or nonmetal catalysts (Nor, Fe).

The process of tars removal by wash of gases in hydrocarbons has to be noticed. Known as OLGA the process, it was developed in Holland by ECN (Energy research Centres of the Netherlands), and was used in France by Eneria (pilot of Moissanes). The process of Güssing (Austria) uses a methylester of colza to wash gases, which shows excellent properties of tars absorption (from g / Nm³ in exit of the gasifier to 10-40 mg / Nm³ in exit of the scrubber). In the principle, the gas is cooled first of all through heat exchanger in exit of the gazifier. To avoid the condensation of tars, the temperature is maintained superior to 350°C. Gases pass then in a cyclone with the aim of eliminating the solid particles (more than 90 % of solids is eliminated). Tars removal is then made by wash. Finally water and ammonia are condensed.

- Sulphur

Four processes in dry way allow the ex-situ removal of H₂S. Both first ones consist in treating the H₂S in syngases, either by wash by amines (MDEA) or by physical solvents (wet) or by the oxidizing capture by iron oxides of Fe₂O₃ type (dry process). These processes are called AGR (Acid Gas Removal). The other types concern the oxidation in elementary sulphur (Claus Process) and the enhancing destruction in sulphur and hydrogen by plasma. These last ones are called proceeded SRU (Sulphur Recovery Unit). The chemical wash by amines is used to get back the H₂S by absorption, with the aim of concentrating it before treatment during a later phase of desorption. The chemical solvents classically used for the treatment of the natural gas or in absorption of acid gases are aqueous solutions of alcanolamines. The gas reacts chemically with the liquid absorbent by exothermic reaction to form complexes. The saturated solution in the bottom of the absorber is sent to a column of stripage in approximately 90°C. The increase of the temperature allows to release H⁺ ions which react with SH⁻ ions, this leads drives to the the formation of H₂S. The vapors of sorbant and water are separated, by means of a condenser, from the flow of rich-in-H₂S gas, to reduce the supplement of new sorbant. Finally, acid gases are sent to the appropriate system of treatment.

The absorption of the H₂S can be also realized in a physical solvent without chemical reaction. This type of solvent is generally constituted by a mixture of polyethylene glycol of dimethylethers marketed under the name of Solexol and of formula CH₃ (CH₂CH₂O)_n CH₃ (3 < n < 9). Acid gases are absorbed there under pressure (Pressure Swing Absorption process). The same process maybe realized with some cooled methanol (Rectisol). The physical solvents absorption capacity with moderate pressure is lower than that of the amines, but better under high pressure. The energy cost of the physical solvents regeneration by PSA is lower than that necessary for the regeneration of amines, by TSA (Temperature Swing Absorption).

The second type of H₂S absorption process is a capture combined with an oxidation on impregnated solid supports, rather used in purification but still in the industry of the coal. It leans on the successive transformations realized in temperatures close to the atmosphere, in contactors with fixed or downstream bed, followed by a regeneration of iron oxide, by oxidation. The first reaction is realized, in the absence or the lack of oxygen, in contactors G/S, whereas the second operation is realized either in separate compounds or in the contactor itself by *in-situ* regeneration by addition of air or oxygen. The recovery of the sulphur is realized by means of solvent (CS₂), the solvent being then distilled, the sulphur being got back in liquid phase. The hot gas desulphurization can be realized by adsorption on selective sorbents that can be regenerated, with zinc for example. Let us indicate that an adsorption of H₂S on active coals can be realized (active charcoals impregnated before the potassium iodide or before the iron oxide). It allows increasing the adsorption capacity of active coals from a factor 3 to 5.

The third type of process is the Claus process of oxidation / reduction of H₂S, allowing the transformation of H₂S into elementary sulphur. It relies on two reactions: an oxidation of H₂S into SO₂, followed by a reduction of SO₂ by H₂S. These reactions are implemented during two successive steps of treatment. The first step, said thermal, takes place in an oven with reaction where the third H₂S is oxidized into SO₂, according to the first reaction. This reaction, strongly exothermic, comes along with an important rise of temperature, until 1000°C, which allows the reaction of Claus to develop simultaneously. However, in these temperatures, the rate of conversion remains limited in a little more than 50 %. The second step, said catalytic stage, consists of two or three catalytic floors, where the reaction of Claus continues in more low-temperature, between 230°C and 330°C. The rates of conversion can then reach 90-95 %, but the reactions are slower and must be catalysed by activated aluminas. The sulphur is got back in liquid state, by condensation, after every stage of reaction (temperature of solid sulphur formation T_f = 119°C). For its handling in the liquid state, it must be maintained in a nearby temperature of 140°C, for which its viscosity presents a minimal. This viscosity increases abruptly for the superior temperatures of 160°C, because of the break of the S₂ type cycles, provoking the formation of suffers polymerized chains of atoms. The degree of polymerization, and thus the viscosity, grows until 200°C, to re-decrease then slowly.

The processes of treatment of acid gases, essentially by process Claus allow remove 95-99 % of H₂S and COS, by supplying marketable elementary sulphur and/or sulphuric acid. Indeed, the valuation of the produced sulphur is used by the chemical industry to produce the H₂SO₄ sulphuric acid. The sulphuric acid is the first one of synthetic products supplied by the chemical industry, in terms of annual production in the world (150 the Mt / year, among which 60 % is used in the elaboration of fertilizers and 34 % in non agricultural uses).

After a Claus treatment, tail gases contain H₂S, SO₂, COS, CS₂ and S (solid residual). The treatment processes of these tail gases are called TGT (Tail Gas Treatment) processes. This tail gas can be converted either upstream in SO₂ treatable by conventional processes in the combustion turbine or downstream by hydrogenation unit of the sulphurated compounds, then transformed into H₂S who returned to the capture unit of the H₂S, for example in solution of liquid absorption of MDEA. The fourth possible type of process consists in the destruction of H₂S by plasma and allows to envisage, not only the supply of suffers elementary, but also a production of on-site hydrogen. This developing possibility turns out interesting for big power IGCC plants producing significant quantities of H₂S. The interest of this way lies on the fact that the endothermic decomposition of the H₂S requires an energy of 20,1 KJ / mol to destroy H₂S and produce simultaneously some hydrogen. This reaction is globally exothermic. On the other hand, the hydrogen is lost, because transformed into water. But, the hydrogen produced by thermal decomposition can be used on the spot for the hydrogenation or the desulphurization of oil raw products, for example. This necessary hydrogen is at present supplied by vapo-reforming of hydrocarbons. This type of process is in the course of development.

It is important to remind that the content in suffers of the syngas produced by coal gasification is more important than that produced by waste gasification.

- Hydrochloric acid

The removal of the HCl can be realized after the stage of hot filtration (HGC, Hot Gas Cleaning), by passage through a fixed bed of mineral absorbents. In particular, it was demonstrated that Na₂CO₃ has kinetics of capture of the optimal HCl in reducing environment of 400 - 500°C.

This removal can be also realized by wash, in wet way, in a venturi washer, allowing a thorough particulate purge, as well as the capture and the neutralization of the water-soluble compounds (NH₃, HCN, HCl) of gas. These compounds being very water-soluble, they are got back in the wash of gases.

- Mercury

The elementary mercury accumulates in the gas wash buckles, or in the suffer recovery units. A part of mercury-based compounds is in the aqueous refusals. Nevertheless, mercury-based compounds can be easily eliminated from syngas produced in gasification, by molecular sieves or active coals, and this in a proportion of 90-95 %.

Improvement techniques of the syngas quality

In order to improve the quality and the calorific value of the syngas, some processes are implemented, to remove for example the nitrogen or the CO₂. These elements do not represent a pollutant in the gas for a combustion in turbine or in gas engine, but it is useful to eliminate them to improve the performance of the unit.

For example, the nitrogen present in great quantities in the syngas, when the gasifier is an air one (79 % of N₂), can be eliminated to obtain a better calorific value of the syngas by decreasing the ballast effect that the nitrogen creates.

For the treatment of the nitrogen, membranes with special polymers-based beams of tube and configured in a similar way than a heat exchanger with tube, allow the separation of the nitrogen by difference of permeability between elements (N₂, CO₂, CO), the nitrogen spreading less quickly than the other elements. These separation units are called VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption), VSA (Vacuum Swing Adsorption) ou PVSA (Pressure-Vacuum Swing Adsorption). The famous suppliers of this technology are mainly: Air Liquide (FR), Cirmac (NL), Universal Industrial Gases (USA).

More promising, the technique of oxy-gasification: The gasification can be realized by using oxygen or the enriched air, as agent of gasification. It allows to reduce the gas ballast nitrogen, and thus the content in N₂ the produced syngas.

In that case, the enriched air is supplied by an Air Separation Unit (ASU), allowing to obtain contents in oxygen of at least 90 %. ASU use the capacity of certain natural or synthetic materials to adsorb preferentially the nitrogen. It is the case of zeolites. When an air flow crosses a fixed bed of zeolites, the molecules of nitrogen, more polarizable, are more strongly adsorbed than those of oxygen (in a 4/1 relationship), and thus retained by the bed. The gaseous flow of exit will be then rich in oxygen. It is also the case of the carbon molecular sieves (CMS), with a medium-sized internal porosity as big as air molecules.

Zeolites is generally used for the production of enriched air. We feed with under pressure air a first filled of adsorbing reactor. The nitrogen is captured there and a gas flow rich in oxygen is supplied in exit until the saturation of the bed in nitrogen. At this moment, the supply of the reactor is cut, and the airflow managed towards the second reactor, allowing then the regeneration of the nitrogen saturated adsorbent contained in the first reactor. This regeneration can be made by bed heating (TSA process), or by decrease of its internal pressure (PSA process), modifying thus the balance of adsorption of the nitrogen. This leads to its desorption. This first reactor can be used then again in adsorption, whereas the second enters regeneration. The number of floors can be multiplied. The purities obtained in oxygen are typically of 93-95 % in volume. Also let us note that the use of cryogenic oxygen allows to delete the presence of nitrogen in the agent of gasification, with, however, high operating costs. To treat or separate the CO₂, we use membranes which work as semi permeable barriers and separate selectively certain compounds from the others. The DOW company (USA) supplies membranes of various materials following the type of syngas to be treated and the constituent to be eliminated (ceramic membranes for the purification of the gas in the semiconductor industry, the metallic membranes with palladium for the extraction of hydrogen, alcohol-based membranes of polyvinyle for dehydration of ethanol).

Syngas treatment line

In the case of gasification, we cannot define a line of typical treatment adaptable to every type of technology. It is about defining a set of treatment adapted in particular to the valuation mode of reserved energy. However, we can distinguish two main modes of integration of the processes of removal in a downstream treatment unit of syngases produced by a gasifier: Cold Gas Cleaning (CGC) and Hot Gas Cleaning (HGC).

To simplify, the CGC contains roughly the following various stages (and not inevitably always in the same order): Cooling of the gas with recovery of heat, wash of gases and tars, absorption or removal of H₂S, treatment of the liquid effluents, but other configurations are possible.

The treatment by HGC allows to reduce the losses of exergy connected to their cooling in the case of CGC. The high sensitive heat of the warm gas is directly transferred to the gas turbine. We can so increase the performance from 1 to 1,5. We limit also the use of expensive and delicate heat

exchanger, exposed to very severe operating conditions (reducing atmosphere, erosion-corrosion...). Most of HGC units have a functioning temperature nearby the maximum, 540°C, this is compatible with an efficient elimination of alkaline elements which would damage the gas turbine. In this temperature, the alkaline vapors condense on the practices surfaces can be thus eliminated in the filter with particles.

HGC is still in development and units are currently at the stage of demonstration.

5. Conclusions on the gasification and the purge of pollutants

It is today perfectly possible to approach the development of cogeneration unit that treats the waste, leaning on the technology of production of a syngas. The syngas uncluttered beforehand becomes the combustible fuel of heat engines and even of gas turbine with the aim of an optimized production of electricity and heat (in the escape, at the engines cooling). These units are to qualify real powerful plants of energy production with energy yield superior to 90 %.

The treatment of gases in reducing environment is technologically mastered, with a big variety of available processes.

Contrary to the incineration, it is more difficult to determine a device pollutants removal, presenting the best performances. This is due to the fact that the current operating technologies of gasification are very specific regarding their processes. Then, we should add the choice of the outlet of this syngas (boiler, turbine, engine, and syngas) which determines the treatment performances to achieve.

The device of gas treatment is thus inseparable from the type of treated waste, the technology of gasification and the wished mode of valuation.

We shall notice that the main pollutant to be treated in gasification is tars. For the production of syngas with strong added value (synthetic motor fuel for example), it is generally planned to treat directly tars *in-situ* on the detriment of the capital cost and on the energy balance of the installation. While in the case of the production of lower added value syngas mainly produced in autothermal reactor, the tar is massively handled (by wash or cracking for example) from the exit of the gasifier, not to damage the various devices of gas treatment downstream. The units of gasification do not directly come to substitute themselves for incineration plants but can get involved in the modern plan of the management and the valuation of the waste. In France, the development of the gasification could be made with that of the sorting / stamping on residual household waste because the technology is appropriate to treat(handle) the treatment refusals presenting characteristics of high LCV (type CSR's waste).

The technologies of second generation gasification (production and use of the uncluttered syngas) also allow to envisage in the medium term the production of product or synthetic motor fuel from the waste and to propose the detention of CO₂. In pilot state today, the passage in an industrial functioning still requires stages of validation, reliability and safety of processes. The development of these applications will however be conditioned on the economic profitability of their production, in connection with the progressive increase of the prices of the fossil materials (oil, coal, gas).