

# Voies alternatives à la combustion classique

*Etat de l'art*



**VOIES ALTERNATIVES A LA COMBUSTION CLASSIQUE**

**ETAT DE L'ART**

**RAPPORT FINAL**

juin 2008

Ph. SAJET - ETIA



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

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

**Avertissement :**

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

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

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :  
**RECORD**, Voies alternatives à la combustion classique - Etat de l'art, 2008, 110 p, n°06-0224/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

© RECORD, 2008

## **RESUME**

L'objectif de cette étude est de fournir aux industriels du domaine du déchet, des éléments détaillés concernant les développements en cours de filières alternatives de traitement thermique des déchets. Ces filières mettent en œuvre des nouveaux procédés de combustion qui permettent entre autres, l'amélioration des rendements de valorisation énergétique, la minimisation des rejets et polluants à l'environnement, associés à la possibilité de capture du CO<sub>2</sub> émis.

Après un bref rappel sur les principales propriétés physiques et caractéristiques thermo-chimiques des déchets, ainsi que sur les caractéristiques de l'incinération classique, nous abordons, en s'appuyant sur de nombreuses références bibliographiques, les différentes voies alternatives telles que les procédés d'oxycombustion, de combustion à l'air enrichi, d'oxycombustion avec recyclage des fumées (O<sub>2</sub>/FGR), de pyro-gazéification intégrée, de boucle thermo-chimique, de combustions à l'air ou oxygène, à haute température, ....

Pour chaque voie recensée, après une présentation détaillée du principe de fonctionnement, des avantages et inconvénients, une synthèse de connaissances actuelles sur chaque procédé est réalisée en s'appuyant sur les recherches mais également sur les réalisations et validations en cours, du stade laboratoire au stade industriel. Nous abordons également les technologies connexes de type production d'oxygène et les traitements de gaz ou fumées couplés ou non au piégeage du CO<sub>2</sub>.

Finalement, une synthèse avec définition de critères de sélection est proposée afin d'aider l'industriel dans son choix, et de définir, en fonction du type de déchet et des critères retenus, la ou les voies les plus prometteuses.

## **SUMMARY**

The objective of this study is to provide the industrialists of the field of waste, of the elements detailed concerning the developments in the course of alternate routes of thermal treatment of wastes. These routes implement new processes of combustion which allow, inter alia, the improvement of the outputs of energy valorization, the minimization of the emissions and pollutants to the environment, associated with the possibility of capture of emitted CO<sub>2</sub>.

After a short recall on the principal physical properties and thermo-chemical characteristics of waste, like on the characteristics of the traditional incineration, we approach, while being based on many bibliographical references, the various alternative ways, such as the oxy-combustion processes, enriched air combustion, oxy-combustion with flue-gas recycling (O<sub>2</sub>/FGR), integrated pyro-gasification, chemical looping combustion, combustions with air or oxygen, at high temperature,....

For each way listed, after a detailed presentation of the principle of operation, advantages and disadvantages, a synthesis of current knowledge on each process is carried out while being based on research, but also, on the achievements and validations in the course, on the laboratory to the industrial stage. We also approach related technologies, like oxygen production units, or the flue gas treatments, coupled or not with a CO<sub>2</sub> capture.

Finally, a synthesis with definition of selection criteria is proposed in order to help the industrialist in his choice, and to define, according to the type of waste and the selected criteria, the most promising routes.

## **MOTS CLES**

Combustion, Boucle thermo-chimique, Piégeage CO<sub>2</sub>, Gazéification, Combustion sans flamme, Recyclage des fumées, Combustion à l'air haute température, Production d'hydrogène, Oxycombustion, Torche à plasma, Vitrification, Production d'oxygène, Déchets industriels

## **KEY WORDS**

Combustion, Thermo-chemical looping, CO<sub>2</sub> capture, Gasification, Flameless combustion, Flue gas Recycling, high temperature air combustion, Production of hydrogen, Oxy-combustion, Plasma torch, Vitrification, Production of oxygen, Industrial Wastes

## **SOMMAIRE**

1.	Introduction .....	5
2.	Propriétés physiques et principales caractéristiques thermochimiques des déchets .....	7
3.	Modifications des caractéristiques des déchets par prétraitement.....	9
4.	Rappels sur l'incinération « classique » .....	10
5.	Les procédés d'oxycombustion ou de combustion à l'air enrichi .....	15
6.	Les procédés d'oxycombustion avec recyclage des fumées (O <sub>2</sub> /FGR) .....	20
7.	Les procédés de pyro-gazéification intégrée.....	30
8.	Les combustions par oxydes métalliques en boucle thermochimique (CLC).....	49
9.	Les combustions à l'air ou oxygène haute température .....	60
10.	Les traitements assistés par arc ou plasma thermique .....	71
11.	Perspectives : Procédés de combustion/gazéification à dé-carbonisation amont : filière hydrogène.....	75
12.	Les technologies connexes .....	79
12.1.	<u>Les techniques de production d'oxygène ou d'enrichissement de l'air (Air Separation Unit ou ASU)</u> 79	
12.1.1.	<i>Procédés cryogéniques</i> .....	79
12.1.2.	<i>Procédés non-cryogéniques</i> .....	79
12.1.3.	<i>Comparaison des différents procédés</i> .....	84
12.1.4.	<i>Problèmes de sûreté associés à la production d'air enrichi/O<sub>2</sub></i> .....	86
12.2.	<u>Traitements de gaz et fumées</u> .....	86
13.	Synthèse et critères de sélection des voies alternatives à la combustion classique applicables au secteur du déchet .....	94
13.1.	<u>Identification des caractéristiques analytiques initiales du déchet</u> .....	94
13.2.	<u>Procédé global de traitement thermique d'un déchet</u> .....	95
13.3.	<u>Identification des critères de choix des nouvelles voies de combustion</u> .....	98
13.4.	<u>Processus de sélection</u> .....	98
14.	Conclusions et perspectives .....	103
15.	Références bibliographiques .....	104
16.	Glossaire.....	107
17.	Annexe : Note ADEME sur les rejets gazeux.....	108

## 1. Introduction

L'objectif principal de cette étude est de fournir aux industriels, traiteurs de déchets, ainsi qu'aux exploitants et équipementiers, des éléments détaillés concernant les développements en cours de filières alternatives de traitement thermique des déchets. Ces filières mettent en œuvre des nouveaux procédés de combustion qui permettent l'amélioration des rendements de valorisation énergétique (Waste to Energy), avec minimisation des rejets et polluants à l'environnement, associés à la possibilité de capture du CO<sub>2</sub> émis.

L'acceptabilité du public concernant l'incinération des déchets reste limitée, particulièrement compte tenu des émissions gazeuses de polluants au milieu naturel. L'intérêt croissant autour des questions liées aux émissions de gaz à effet de serre, particulièrement le dioxyde de carbone, s'ajoute à la suspicion autour des techniques d'élimination des résidus et déchets par voie thermique.

Le réchauffement climatique est majoritairement associé aux rejets massifs de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, du fait notamment des installations thermiques de production d'énergie primaire.

Tous les scénarios énergétiques envisagés pour les années à venir prévoient un recours important de l'utilisation des combustibles fossiles. Comme le signale le récent rapport du conseil économique et social [1] dans les recherches à engager, une part importante doit être consacrée pour mettre au point les technologies du futur pour la capture du CO<sub>2</sub>. Selon les estimations de la commission européenne, jusqu'en 2020, pour l'Europe de l'ouest, un grand nombre de centrales thermiques, représentant environ 200 000 MW devront être remplacées et environ 100 000 MW de demande additionnelle devront être construites, sans inclure les 10 nouveaux membres de l'union européenne.

Pour le déploiement industriel rapide de la capture du CO<sub>2</sub>, il est nécessaire de modifier les technologies actuelles de combustion pour obtenir un CO<sub>2</sub> relativement concentré et donc plus aisément capturable.

Trois types de systèmes de production d'énergie, adaptés à la capture du CO<sub>2</sub>, sont envisagés, actuellement :

- Les systèmes à capture en aval d'une combustion conventionnelle (procédés de postcombustion), sur les fumées primaires, issues d'installations thermiques existantes (combustion, incinération).
- La capture sur fumées concentrées en CO<sub>2</sub>, (procédés d'oxycombustion) telles qu'issues d'installations thermiques à fonctionnement modifié (oxycombustion /recyclage de fumées), ou à fonctionnement thermochimique (oxy-gazéification, Chemical Looping Combustion), telles que présentées dans le présent rapport.
- Les systèmes à dé-carbonisation avant combustion (procédés de précombustion). Dans ce cas, le combustible est d'abord gazéifié à l'oxygène et/ou à la vapeur d'eau, pour produire essentiellement un mélange CO+H<sub>2</sub>, le monoxyde de carbone étant ensuite reformé à la vapeur d'eau, en réacteur catalytique, pour fournir du CO<sub>2</sub> et de l'hydrogène séparés ensuite.

Les procédés de capture aval du CO<sub>2</sub> produit par des combustions conventionnelles, conduisent à une réduction du rendement des centrales de conversion actuelles fonctionnant aux combustibles fossiles ou aux déchets, et par conséquent, à une augmentation sensible des coûts de l'électricité produite.

Ces nouvelles voies de combustion, au delà de leur intérêt économique, sont susceptibles de renforcer la pérennité des traitements thermiques des déchets.

Compte tenu de la diversité des options mises en jeu, une analyse détaillée des techniques et procédés associés est nécessaire, afin de présenter les diverses voies alternatives sous forme claire et synthétique, pour permettre aux industriels d'effectuer les choix de la ou des filières de traitement les mieux adaptées aux nouveaux défis concernant l'élimination et la valorisation matière ou énergie des déchets.

Le champ des innovations susceptibles d'être incluses dans les voies alternatives à l'incinération conventionnelle sont :

- Les procédés d'oxycombustion ou de combustion à l'air enrichi
- Les procédés d'oxycombustion avec recyclage des fumées (O<sub>2</sub>/FGR)
- Les procédés de pyro-gazéification intégrée
- Les combustions par oxydes métalliques
- Les combustions à l'air ou oxygène, à haute température
- Les procédés assistés par arc ou plasma thermique

Après un bref rappel sur les principales propriétés physiques et caractéristiques thermochimiques des déchets, ainsi que sur les caractéristiques de l'incinération classique, nous abordons les différentes voies alternatives en s'appuyant sur de nombreuses références bibliographiques. Pour chaque voie recensée, après une présentation détaillée du principe de fonctionnement, des avantages et inconvénients, nous réalisons une synthèse des connaissances actuelles sur chaque procédé et des travaux de recherche et développement en cours, mais également sur les réalisations et validations du stade laboratoire au stade industriel.

Nous abordons également les technologies connexes de type production d'oxygène et les traitements de gaz ou fumées couplés ou non au piégeage du CO<sub>2</sub>.

Finalement, une synthèse avec définition de critères de sélection est proposée afin d'aider l'industriel dans son choix, et de définir en fonction du type de déchet et des critères retenus la ou les voies les plus prometteuses.

## 2. Propriétés physiques et principales caractéristiques thermochimiques des déchets

Il existe différentes classifications des déchets industriels, selon leur état matière, selon leur nature chimique ou, selon leur caractère dangereux. La classification selon l'état matière vise à identifier l'état physique du déchet, indispensable au dimensionnement des dispositifs de manutention du déchet, ainsi qu'au choix des équipements de traitement de ce déchet.

Les déchets industriels se présentent, en général, sous forme de mélanges hétérogènes complexes, dans divers états physiques (liquide, solide, gazeux). En général, on considère comme « solide » un déchet pelletable, et comme liquide, un déchet pompable (liquide, suspension, boue, pâte, ...). La distinction entre états est quelquefois difficile du fait des évolutions possibles de ces caractéristiques en fonction du temps et de la température (ramollissement, fusion, vaporisation, ...)

Dans le cas de déchets solides, la masse volumique apparente et la granulométrie moyenne conditionnent leurs propriétés de coulabilité/tassement (silos) ainsi que leur manœuvrabilité en transport, et donc corrélativement les équipements de stockage et de manutention adaptés à ces produits.

Pour les produits liquides ou pâteux, la viscosité apparente est un facteur essentiel pour le dimensionnement des équipements de pompage (relation perte de charge/débit) et/ou de pulvérisation (par exemple au niveau d'un injecteur).

La chaleur spécifique d'un mélange peut être calculée comme la moyenne pondérée des chaleurs spécifiques de chacun des constituants, de fraction massique connue dans le mélange. Par contre, certaines propriétés, comme la conductivité thermique, la viscosité ne sont pas des propriétés additives et celles-ci doivent être estimées ou mesurées séparément.

Les déchets peuvent subir des opérations de transformation thermochimique, soit de décomposition thermique (craquage, pyrolyse), soit de transformation réactionnelle (combustion, gazéification, reformage, ...).

Ces transformations sont associées à une variation de l'enthalpie standard du système,  $\Delta H^\circ$ , soit positive (transformation endothermique), soit négative (réaction exothermique).

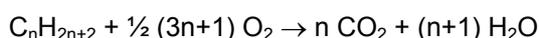
La variation d'enthalpie accompagnant la transformation peut également être déterminée à partir de la différence entre les enthalpies standards de formation des produits de la réaction et celles des réactifs :

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{f(\text{produits})} - \sum \Delta H^\circ_{f(\text{réactifs})}$$

L'enthalpie de formation  $\Delta H^\circ_f$  d'un composé est égale à la variation d'enthalpie accompagnant la réaction de formation, à pression constante, d'une mole du composé à partir des corps simples le constituant, pris dans leur état le plus stable dans les conditions de la réaction, c'est à dire, ayant eux-mêmes une enthalpie de formation nulle.

Les valeurs des  $\Delta H^\circ_f$  de différents composés, à 298 K, sont largement disponible dans la littérature, et ce, pour un grand nombre de composés.

Par exemple, la combustion stœchiométrique des hydrocarbures gazeux, de type alcanes, peut être décrite par la réaction suivante :

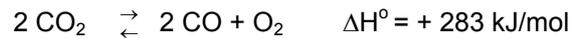


cette réaction est exothermique, avec  $\Delta H^\circ = - (609 n + 193)$  (kJ/mol)

Concernant la réaction d'oxydation du carbone, et si l'oxygène est en excès, le produit de la réaction est le dioxyde de carbone  $CO_2$  :



A haute température, cette réaction est limitée par la dissociation réversible de CO<sub>2</sub> :



Ce processus de dissociation devient significatif pour des températures supérieures à 2 000°C. Le pourcentage de dissociation de CO<sub>2</sub> n'est que de 0,04 % à 1 200°C, alors qu'il atteint 4 % à 2 000°C.

Si des limitations cinétiques interviennent, la réaction d'oxydation du carbone peut être partielle :



Si le carbone est en excès, ou l'oxygène en défaut, le dioxyde de carbone produit, peut être réduit suivant la réaction d'équilibre :



Le produit de la réaction, à l'équilibre, est un mélange de CO et CO<sub>2</sub>, dans la proportion dépendant de la température et de la pression. A pression atmosphérique, la fraction volumique de CO (%) est de 23% à 600°C, alors qu'elle passe à 97% à 900°C.

Dans le cas de la combustion d'un corps pur, la variation d'enthalpie  $\Delta H^\circ$  dans la réaction d'oxydation, changée de signe, est désignée par chaleur de combustion. Elle représente alors la quantité d'énergie calorifique (J/mol) libérée par la combustion complète, sous la pression standard constante, d'une mole de ce corps, pris à 25°C, les produits de la réaction étant ramenés à 25°C.

En divisant la chaleur de combustion par sa masse molaire, ou encore par le volume molaire normal (0,0224 m<sup>3</sup>), on obtient le pouvoir calorifique supérieur PCS, à pression constante, du composé.

L'énergie calorifique libérée par combustion complète d'un déchet peut être mesurée (dispositif de type bombe calorimétrique, DSC ...) ou estimée à partir de la composition élémentaire du déchet.

Dans le cas d'effluents gazeux, on utilise généralement la composition volumétrique centésimale (%) en espèces gazeuses élémentaires. Dans le cas d'un déchet solide ou liquide, on utilise la composition massique centésimale en ses différents constituants élémentaires (C% de carbone, H% d'hydrogène, O% d'oxygène, N% d'azote, S% de soufre, E% d'humidité et I% d'inertes), ainsi que ses teneurs en éléments polluants (chlore, soufre, sodium, potassium, métaux lourds ...).

Le pouvoir calorifique inférieur PCI d'un déchet gazeux, liquide ou solide, est la grandeur, en J/Nm<sup>3</sup> ou en J/kg, qui correspond à la quantité d'énergie thermique utilisable, libérée par l'oxydation complète de l'unité de volume (Nm<sup>3</sup>) et/ou de masse du déchet, l'eau formée, par la libération de l'humidité initiale du déchet et/ou par la recombinaison de son hydrogène élémentaire, étant supposée vaporisée et non condensée ultérieurement (chaleur perdue).

Pour un effluent gazeux, le pouvoir calorifique pourra être calculé comme la moyenne, pondérée à l'aide de la composition du mélange, des pouvoirs calorifiques de chacun des constituants de l'effluent, tels que fournis dans l'exemple ci-dessous :

Pour des déchets liquides ou solides, on a :

$$\text{PCI} = \text{PCS} - ( 226 \text{ H} + 25 \text{ E} ) \quad (\text{kJ/kg})$$

où le PCS est le pouvoir calorifique supérieur du déchet, donné, en première approximation, par :

$$\text{PCS} = 418 \text{ C} - 1672 \quad (\text{kJ/kg})$$

Une expression plus précise peut être utilisée pour l'évaluation, a priori du PCS (formule de Vondracek) de déchets ou combustibles solides :

$$\text{PCS} = [328,9 + 11,7 (100-C)^{0,25}] C + 899,7 (H - 0,1 O) + 104,6 S \quad (\text{kJ /kg})$$

Les grandeurs C, H, O, S expriment respectivement les teneurs massiques (%) en carbone, hydrogène, oxygène et soufre du déchet.

Ainsi, à titre d'exemple, on peut donner quelques PCI de déchets industriels : déchets caoutchoutiques : 21-39 MJ/kg ; déchets carton : 15-17 MJ/kg ; déchets plastiques : 10-45 MJ/kg ; huiles usagées : 43,8 MJ/kg.

On peut également caractériser un déchet par son analyse immédiate (procédure de caractérisation classiquement utilisée pour les combustibles). Celle-ci donne sa teneur en carbone fixe, en matières volatiles et en humidité.

### 3. Modifications des caractéristiques des déchets par prétraitement

L'état physique des déchets et leurs caractéristiques thermochimiques effectives, peuvent être modifiés ou adaptés, par des opérations de préparation préalable du déchet selon sa forme initiale, par :

- Criblage/séparation
- Déchiquetage/broyage
- Homogénéisation/mélange
- Déshydratation mécanique / thermique
- Mise en forme, pelletisation

Le premier type d'opération vise à séparer, avant traitement thermique, une fraction du déchet brut, soit parce qu'elle est indésirable vis-à-vis du procédé utilisé, soit que l'on cherche, par ce tri préalable, une valorisation matière séparée de ce constituant.

Les opérations préalables de déchiquetage/broyage visent à l'adaptation granulométrique des déchets aux procédés mis en œuvre.

Les opérations d'homogénéisation visent à conférer aux produits des propriétés physiques moyennes, dans le but de minimiser les fluctuations de composition, par exemple. Les opérations de mélange préalable ont pour but d'adapter une propriété du déchet, en général son pouvoir calorifique, aux conditions de post-traitement ou à la nécessité de réaliser un co-traitement de déchets. Ces opérations de mélange ne peuvent être réalisées qu'à la condition de disposer d'une composition précise des déchets entrant en mélange, sous peine de provoquer des réactions chimiques indésirables entre constituants incompatibles (génération de chaleur par oxydation, décarboxylation, polymérisation, hydrolyse..., production de gaz inflammables et/ou toxiques).

Les opérations de déshydratation visent à l'élimination d'une fraction de l'eau contenue dans le déchet brut, soit afin d'en réduire le volume, soit afin d'y restreindre les processus de fermentation en stockage, soit enfin, afin d'en augmenter le pouvoir calorifique en vue de son traitement thermique. Cette déshydratation peut être obtenue par voie mécanique (filtre-presse, centrifugation...), ou bien, par voie thermique (séchage), et ce, quelle que soit l'état initial du déchet (solide, liquide, pâteux), en fonction de la technologie utilisée. Elle permet, dans le cas d'un déchet liquide/pâteux, de le transformer en produit solide, en général pulvérulent. Dans ce cas, le départ d'eau provoque tout d'abord une augmentation de la viscosité apparente du produit, suivie d'un passage à l'état de solides divisés, régis par la coulabilité des milieux pulvérulents.

Des opérations de mise en forme préalable du déchet ou de mélange de déchets, sous forme de granulés calibrés séchés, sont également envisageables, en particulier pour la fourniture de combustibles dérivés, ou pour l'adaptation d'un déchet à une technologie de traitement donnée.

#### 4. Rappels sur l'incinération « classique »

La combustion d'un déchet nécessite en général, pour être complète, un excès d'air par rapport à la demande stœchiométrique en oxygène, et ce, particulièrement pour les solides, et d'autant plus qu'il est grossier. Les produits de combustion gazeux (fumées) ou solides (mâchefers, cendres), sont alors incombustibles, si les réactions d'oxydation ont été complètes.

Pour atteindre cet objectif, la combustion à l'air d'un déchet est, en général, organisée dans deux enceintes thermiques successives, à savoir, une chambre primaire de combustion, assimilable à un réacteur mélangé, suivie d'une chambre secondaire, assimilable à un réacteur piston, destinée à la post-combustion des gaz issus de la chambre primaire.

Pour un déchet de composition donnée, le volume spécifique  $V_a$  effectif d'air mis en jeu par kg de déchet, en vue de sa combustion complète est :

$$V_a = (1 + e/100) V_a^\circ = \lambda V_a^\circ$$

où :  $V_a^\circ$  : volume d'air stœchiométrique nécessaire à la combustion complète du déchet ( $\text{Nm}^3/\text{kg}$ )  
 $e$  : excès/défaut d'air (%)  
 $\lambda$  : facteur d'air ( $\lambda > 0$ )

Les excès d'air utilisés dans la pratique vont de 80 à 120%, pour la combustion complète de solides divisés, mais, peuvent être réduits à 5 à 15%, pour la combustion des gaz, du fait de leur aptitude au mélange avec le gaz comburant.

La demande spécifique en air dans le cas d'une combustion complète stœchiométrique peut être estimée à partir de la composition massique élémentaire de la fraction combustible déchet, C, H, O, N, S, E (%) (carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre et humidité) par la relation :

$$V_a^\circ = 0,089 C + 0,267 H + 0,033 (S - O) \quad (\text{Nm}^3/\text{kg})$$

Ainsi, si :  $V_a < V_a^\circ$  les réactions thermo-chimiques auront lieu en atmosphère réductrice ( $\lambda < 1$ ), tandis que si  $V_a > V_a^\circ$ , elles auront lieu en atmosphère oxydante ( $\lambda > 1$ ).

Dans le cas où  $\lambda > 1$ , l'air de combustion doit être convenablement mélangé aux déchets (turbulence) de façon à assurer leur combustion complète pendant leur temps de séjour dans le foyer. Un niveau minimum de température au foyer (850 à 950°C) est également nécessaire pour s'affranchir des limitations cinétiques.

Notons ici que la demande spécifique en oxygène pour la réaction stœchiométrique complète s'exprime à l'aide de la relation suivante :

$$V_{O_2}^\circ = 0,0187 C + 0,056 H + 0,007 (S - O) \quad (\text{Nm}^3/\text{kg})$$

Et on retrouve  $V_a^\circ$  à partir de la composition du comburant (composition volumique centésimale  $\tau_{O_2}$  :  $O_2$  (%) et  $\tau_{N_2}$  :  $N_2$  (%)) :

$$V_a^\circ = (100 / \tau_{O_2}) V_{O_2}^\circ$$

Pour  $\tau_{O_2} = 21$ , on retrouve l'expression précédente de  $V_a^\circ$ . Le passage par  $V_{O_2}^\circ$  permet de calculer le besoin réel en oxygène pour des incinérations à l'oxygène pur.

Le volume spécifique de fumées, ou pouvoir fumigène, généré par unité de masse d'un déchet de composition massique élémentaire donnée (C, H, O, N, S, E), peut être calculé par la relation :

$$V_{fh} = V_{fh}^\circ + (e/100) V_a^\circ \quad (\text{Nm}^3/\text{kg}) \quad \text{avec :}$$

$$V_{fh}^\circ = 0,0187 C + 0,112 H + 0,0124 E + 0,008 N + 0,007 S + (\tau_{N_2} / 100) V_a^\circ + (e/100) V_a^\circ$$

Le volume de fumées sèches, pouvant se déduire à partir de l'humidité des fumées

$$V_{H_2O} = 0,112 H + 0,0124 E$$

$$V_f = V_{fh} - V_{H_2O}$$

où :  $V_f$  : volume spécifique de fumées sèches générées par la combustion complète du déchet (Nm<sup>3</sup>/kg)  
 $V_{fh}$  : volume spécifique de fumées humides générées par la combustion complète du déchet (Nm<sup>3</sup>/kg)

Les produits gazeux de combustion sont alors CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> dans le cas d'un excès d'air ou de comburant.

L'expression précédente de  $V_{fh}$  est particulièrement intéressante car elle met en évidence un certain nombre de facteurs que nous allons retrouver par la suite dans les nouveaux modes de combustion :

- Le volume minimal de fumées humides est constitué des 5 premiers termes [0,0187 C + 0,112 H + 0,0124 E + 0,008 N + 0,007 S] et ne dépend que de la composition massique du déchet ou du combustible
- La dilution des fumées par l'azote apportée par l'air se fait par l'intermédiaire du 6<sup>ème</sup> terme [ $(\tau_{N_2} / 100) V_a^\circ$ ]. A l'air, les fumées sont constituées majoritairement d'azote (plus de 70 %). A l'oxygène pur (pouvant être également apporté par les oxydes métalliques), ce terme est annulé montrant ainsi le gain important au niveau du volume des fumées. Dans le cas d'une oxy-combustion avec recyclage des fumées, on retrouvera le même comportement que pour l'oxygène pur après le point de recirculation (dilution dans le foyer mais composition et volume inchangés après le point de recyclage).
- Le rôle de l'excès d'air qui vient diluer les fumées par le 7<sup>ème</sup> terme [ $(e/100) V_a^\circ$ ]. Ici encore, nous remarquons que dans le cas de combustion avec fort excès d'air (combustion de combustible ou déchet solide), on aura une très grande augmentation du volume de fumées par l'intermédiaire de ce terme. Celui-ci est minimisé pour une combustion à l'oxygène pur ( $V_a^\circ = V_{O_2}^\circ$ ) mais également dans le cas d'une pyro-gazéification intégrée (combustion en phase gazeuse avec excès d'air très faible) si le contenu thermo-chimique du déchet a été préalablement libéré en phase gaz.

La teneur en dioxyde de carbone dans les fumées humide est donnée par l'expression suivante :

$$CO_2 (\%) = \frac{1,867 C}{V_{fh}}$$

Cette expression met également en évidence, le rôle des nouveaux modes de combustion pour la capture du CO<sub>2</sub> où l'on cherche à augmenter les teneurs en CO<sub>2</sub> dans le flux de fumées pour faciliter ensuite les procédés de capture ou séquestration.

Cette teneur est augmentée lors de la diminution du volume de fumées humides :

- Par remplacement de l'air par de l'air enrichi ou par de l'oxygène pur
- Par apport d'oxygène par des oxydes métalliques
- Diminution de l'excès d'air (pyro-gazéification intégrée)

Dans le cas où l'azote de l'air est substitué par des fumées riches en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, le numérateur est inchangé si on considère l'analyse après la recirculation (dilution dans le foyer mais composition et volume inchangés après le point de recyclage). Le volume total de fumées est réduit comme lors de la combustion à l'oxygène.

Les volumes de fumées générés en incinération à l'air de déchets solides sont compris, dans la pratique, entre 5 et 7 Nm<sup>3</sup>/kg, en fonction de la nature du déchet, de sa granulométrie, de l'excès d'air employé, et du type de foyer utilisé.

Le débit correspondant de fumées humides ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ ) avec excès d'air est :  $Q_{\text{fh}} = m_d V_{\text{fh}}$ , où  $m_d$  est le débit massique de déchet incinéré ( $\text{kg}/\text{h}$ ).

La température atteinte par les fumées peut être estimée en effectuant un bilan de puissance au niveau du foyer de combustion :

$$\phi_{\text{air}} + \phi_{\text{déchet}} + m_d \text{ PCI} - \phi_{\text{récepteur}} = \phi_{\text{fumées}}$$

où :

- $\phi_{\text{air}}$  représente le débit d'enthalpie entrant dans le foyer, par préchauffage de l'air de combustion,
- $\phi_{\text{déchet}}$  représente le débit d'enthalpie entrant dans le foyer, par préchauffage du déchet,
- $m_d \text{ PCI}$  est la puissance calorifique libérée par la combustion d'un déchet, de débit massique B et de pouvoir calorifique inférieur PCI.
- $\phi_{\text{récepteur}}$  est la puissance récupérée par un récepteur placé en vis-à-vis radiatif avec le foyer, par exemple, tubes d'eau d'une chaudière de récupération,
- $\phi_{\text{fumées}}$  est puissance calorifique récupérée par les fumées de combustion, avec:

$$\phi_{\text{fumées}} = \rho C_p Q_{\text{fh}} T_f$$

$T_f$  étant la température des fumées,  $\rho$  la masse volumique moyenne des fumées humides, et  $C_p = C_p(T_f)$ , la chaleur spécifique moyenne des fumées, à la température  $T_f$ . La température de référence est prise égale à  $0^\circ\text{C}$ .

On peut alors estimer la température des fumées, dans l'hypothèse simplificatrice où, ni l'air, ni le déchet ne seraient préchauffés, ainsi qu'en absence de récepteur thermique dans l'enceinte de traitement. Alors, la température, dite adiabatique, atteinte par les fumées peut s'écrire :

$$T_{\text{fa}} = \frac{m_d \text{ PCI}}{\rho C_p Q_{\text{fh}}}$$

Cette température est d'autant plus grande que le pouvoir calorifique inférieur est élevé et/ou que le débit volumique de fumées humides générées lors d'une combustion complète, est faible (faible excès d'air et/ou combustion à l'air enrichi ou oxygène pur).

On voit ici l'importance de l'humidité initiale du déchet qui tend à diminuer le pouvoir calorifique d'un déchet de composition élémentaire donnée. De même, de fortes teneurs en inertes incombustibles dans le déchet, en abaissant sa fraction combustible, diminue directement son pouvoir calorifique, et donc la température du foyer. On considère qu'un pouvoir calorifique de  $7\,500 - 8\,000 \text{ kJ}/\text{kg}$  est la limite inférieure pour atteindre l'auto-thermicité d'un déchet, pour des températures comprises entre  $800$  à  $900^\circ\text{C}$ .

Dans le cas de déchets à trop faibles pouvoirs calorifiques, ceux-ci peuvent être préalablement déshydratés/séchés, ou bien brûlés en mélange avec un déchet à plus fort pouvoir calorifique. On peut également soutenir leur combustion par utilisation d'un combustible d'appoint, brûlé en injection séparée dans le foyer. L'air de combustion et le déchet peuvent également être préchauffés, avant introduction dans le foyer (le terme  $\phi_{\text{air}}$  n'étant plus négligeable).

Si l'inflammabilité d'un solide dépend directement de sa teneur en matières volatiles (température  $T_{\text{ig}}$ ), source de production de gaz combustibles permettant la combustion exothermique du mélange air-gaz formé en surface, la combustion du résidu carboné consiste en une réaction hétérogène d'oxydation vive de la surface elle-même du solide carboné.

Dans la pratique, de même que pour des liquides, on a alors intérêt à en augmenter la surface spécifique, de façon à réduire les durées nécessaires au chauffage du solide et à accroître la surface totale de l'interface solide/gaz.

Ceci est réalisé par la division plus ou moins grossière du solide, le temps de séjour nécessaire à sa combustion complète étant d'autant plus important que sa taille moyenne est grande. La taille des

solides ainsi obtenue, après concassage ou broyage, peut varier de quelques dizaines de centimètres à quelque dizaines de microns (type pulvérisé industriel 80% < 80µm). Dans le cas de déchets liquides, cette division est réalisée par pulvérisation dans le foyer.

Les polluants gazeux toxiques, émis lors de la combustion à moyenne ou haute température des déchets, sont nombreux (HCl, HF, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, métaux lourds gazeux, dioxine et furanes, composés organiques volatils (COV), composés bromés et iodés). Des émissions particulières sont également observées [2].

Le chlorure d'hydrogène (HCl), ou gaz chlorhydrique, est formé du fait de la présence de chlore dans les déchets sous forme de composés organochlorés, de solvants chlorés, de produits phytosanitaires, etc... Le chlore apparaît également du fait de la décomposition de NaCl contenu dans les papiers, cartons, les déchets végétaux. Le PVC (bouteilles, films) contient par exemple 59% en masse de chlore. La teneur moyenne en chlore des déchets industriels est de 3% en masse, conduisant pour des déchets riches en plastiques à des concentrations en HCl dans les fumées allant de 1000 à 2000 mg/Nm<sup>3</sup> avant traitement.

Du fluorure d'hydrogène ou gaz fluorhydrique HF est susceptible de se former dans le foyer de combustion. Du fluor et des fluorures sont, en effet, présents dans les déchets de type matériaux inertes, aluminium, tissus synthétiques, résidus de pesticides. Pour des déchets industriels, les teneurs mesurées dans les fumées avant traitement sont comprises entre 3 et 25 mg/Nm<sup>3</sup>.

Des oxydes de soufre, dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> et trioxyde de soufre SO<sub>3</sub>, sont présents dans les fumées de combustion. Ils proviennent du contenu en soufre du déchet à traiter, soit sous forme organique soit sous forme de sulfate. Parmi les déchets à forte teneur en soufre, citons les pneus, le plâtre, certains déchets de process industriels. Lors de la combustion, le SO<sub>2</sub> est produit en quantité plus importante que le SO<sub>3</sub> (90% contre 10%).



La concentration en SO<sub>3</sub> augmente avec l'excès d'air, et diminue avec la température. Au delà de 950°C, la formation de SO<sub>3</sub> devient négligeable. Les teneurs mesurées en sortie de foyer d'incinération de déchets industriels avant traitement des fumées peuvent atteindre 500 mg/Nm<sup>3</sup>.

Des oxydes d'azote sont également présents dans les fumées de combustion. Ces oxydes d'azote NO<sub>x</sub> sont une famille de composés formés lors des processus d'oxydation à moyenne ou haute température (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, ...).

Le composé majoritaire est le monoxyde d'azote NO. Celui-ci est formé par trois mécanismes : NO thermique, par oxydation de l'azote de l'air, NO « combustible » par oxydation des composés organiques azotés contenu dans la partie combustible du déchet sous l'effet d'une espèce radicalaire contenant de l'oxygène (O, OH), et, NO « précoce » par oxydation de l'azote de l'air dans le front de flamme riche, en présence de radicaux libres carbonés CX.

Le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> résulte de la ré-oxydation du NO au cours de sa phase de dilution dans l'air (>600°C). Le protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O apparaît dans les processus de combustion en phase gazeuse dans la zone d'oxydation des flammes. La raison de la très faible quantité formée provient de la recombinaison avec des radicaux H dans les flammes qui les réduisent en N<sub>2</sub>.

En incinération de déchets industriels, la gamme des concentrations émises en NO<sub>x</sub> est comprise entre 200 à 2000 mg/Nm<sup>3</sup>, voire plus, avant traitement.

Les métaux lourds, émis lors du processus de combustion des déchets, représentent une famille de polluants (As, Cd, Hg, Ni, Pb, ...) initialement présents dans les déchets et volatilisés à haute température. Ils subissent une série de réactions d'oxydation et autres réactions avec HCl et SO<sub>x</sub> pour former des halogènes (chlorures, bromures, fluorures, iodures) du métal considéré, des oxydes métalliques, des sulfates et sulfures métalliques, des dérivés organiques. Ces composés volatils peuvent se retrouver tels quels dans les fumées, se décomposer sous l'action de la chaleur ou se fixer à la surface des particules et cendres volantes. Des réactions de réduction, par le carbone imbrûlé ou

le monoxyde de carbone, peuvent également donner naissance à des émissions de métal élémentaire. Les concentrations totales en métaux lourds émises dans les fumées sont en général comprises entre 1 à 100 mg/Nm<sup>3</sup>.

Les dioxines (PCDD) et furanes (PCDF) peuvent être émis sous forme de traces lors de la combustion des déchets. Il s'agit d'un ensemble de composés organiques polycycliques halogénés gazeux, de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dont certains sont particulièrement toxiques. Ces composés se forment au cours de l'incinération (dans les cas où il y a des zones « froides » dans la chambre de combustion), à partir de précurseurs que sont les polychlorophénols, polychlorobiphényles (PCB) et de façon générale, à partir de composés chlorés et aromatiques. Ils peuvent également se former par synthèse lors du refroidissement des fumées (« synthèse de NoVo ») en aval de la chambre de combustion (300 à 400°C).

Enfin les composés organiques volatils (COV) peuvent être émis en cas de combustion incomplète de déchets. Par COV, on entend une famille de composés regroupant les hydrocarbures évaporés et les solvants. Il s'agit également de diverses molécules organiques qui n'auraient pas été totalement décomposées au cours de la combustion (hydrocarbures oléfiniques, aldéhydes, les homologues ou supérieurs du benzène, les solvants chlorés, les amines, les cétones ...). La concentration en COV émis dépend étroitement des conditions de température et temps de séjour, et de l'homogénéité (turbulence) dans la chambre de combustion.

Des composés gazeux bromés et iodés peuvent également apparaître (HBr, HI) lors de la combustion de déchets contenant du brome (industrie des colorants, industrie photographique, phytosanitaire...), ou de l'iode (industrie pharmaceutique, colorants, désinfectant, photographie ...)

A côté de ces émissions gazeuses toxiques, qui doivent faire l'objet d'un traitement spécifique de fumées en aval de la chambre de combustion, on observe également des émissions particulières, provenant de la chambre de combustion. Ces poussières consistent en particules solides entraînées par les gaz de combustion et sont constituées aussi bien des cendres volantes inertes que d'imbrûlés particuliers. Ces poussières sont fines (< 20µm) et de composition très variables. De plus, des espèces en phase gazeuse (métaux lourds) peuvent se condenser ou s'adsorber sur ces poussières, ce qui peut leur conférer des propriétés chimiques et catalytiques (synthèse de Novo des dioxines), en même temps qu'accroître leur toxicité.

Elles résultent de la combustion de produits cendreux (goudrons, peintures, liqueurs chargées, ..). Leur origine est soit mécanique (envol, éclatement thermique conduisant en général à des tailles importantes, soit thermique par condensation (nucléation/croissance) entraînant la génération de très fines particules (< 1µm), plus ou moins agglomérées.

Les gaz bruts sortis d'un incinérateur avant dépoussiérage peuvent contenir de 1 à 20 g/Nm<sup>3</sup> de poussières, suivant le type de déchet incinéré.

Enfin, l'incinération conventionnelle étant réalisée en utilisant l'air comme agent oxydant, le CO<sub>2</sub> produit par la combustion complète du déchet, se trouve dilué dans le ballast azote de l'air, et en présence des polluants gazeux et particuliers évoqués précédemment. Les importants excès d'air, utilisés pour atteindre des combustions complètes, augmentent encore cette dilution. Dans ces conditions, il devient très difficile de séparer le CO<sub>2</sub> produit des fumées. Les procédés de capture aval sont ainsi rendus inenvisageables par des procédés de séparation gaz/gaz. Les voies utilisables concernent l'utilisation de procédés de séparation par adsorption ou par absorption. La capture du dioxyde de carbone est envisagée sur solution d'amines. Cependant, les polluants gazeux et l'oxygène résiduel, contenus dans ces fumées, entraînent une dégradation rapide des solutions d'amines utilisées (MEA, MDEA), entraînant des surcoûts d'exploitation élevés.

Les nouvelles voies de combustion présentées dans ce rapport doivent permettre à la fois l'amélioration des rendements énergétiques, la minimisation des rejets mais également la capture éventuelle du CO<sub>2</sub>.

## 5. Les procédés d'oxycombustion ou de combustion à l'air enrichi

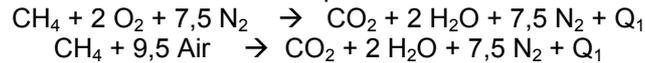
Lorsque le gaz comburant n'est plus l'air, mais de l'oxygène et/ou de l'air enrichi on parle d'oxycombustion, la composition du comburant devient  $\tau_{O_2} > 21\%$ .

### Principe de l'oxy-combustion :

Afin d'expliciter les principaux avantages de l'oxy-combustion, nous allons ci-après comparer la combustion du méthane dans l'air et dans l'oxygène pur.

L'air contient environ 21 % d'O<sub>2</sub> et 79 % de N<sub>2</sub>

Si on écrit la réaction de combustion stœchiométrique du méthane dans l'air :



Cette réaction montre qu'il faut 9,5 volumes d'air pour 1 volume de CH<sub>4</sub>. Du côté du volume des fumées, on se retrouve avec un ratio de 10,5 volumes pour 1 volume de méthane.

Maintenant considérons la réaction de combustion du méthane à l'oxygène pur :



On se retrouve avec un ratio de 2 pour 1 pour le comburant par rapport au combustible et un ratio de 3 pour 1 pour le volume de fumées.

Afin de mieux mettre en évidence l'effet de la proportion d'oxygène dans le comburant, nous avons comparé dans le tableau suivant la composition volumique et le volume des fumées humides pour 3 cas (air, air enrichi à 50 % et oxygène pur), en supposant les hypothèses suivantes :

- % O<sub>2</sub> de 3 % dans les fumées de combustion humides
- Oxygène pur à 100 % et pas d'infiltration parasite d'air
- Oxydation complète sans dissociation haute température

	Composition volumique des fumées humides (%)				Excès Comburant %	Volume relatif de fumées humides
	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>		
Air : 21 % O <sub>2</sub>	72.6	8.1	16.3	3	18.4	100
Air enrichi : 50 % O <sub>2</sub>	40.6	18.8	37.6	3	8	43.3
Oxygène pur : 100 % O <sub>2</sub>		32.3	64.7	3	4.6	25.2

Tableau 1 : Effet de la teneur en O<sub>2</sub> du comburant sur les caractéristiques des fumées produites

### Propriétés et caractéristiques de l'oxycombustion :

Le tableau précédent montre tout de suite les principaux avantages de l'utilisation de l'oxygène :

- La réduction du volume de fumées générées (jusqu'à 75 %) lors de la combustion, liée à la suppression ou la diminution du ballast azote du comburant.
- De plus faibles excès de comburant pour obtention de la même teneur en oxygène dans les fumées humides.
- Au niveau de la composition des fumées remplacement de l'azote par de la vapeur d'eau et du CO<sub>2</sub> avec des propriétés thermo-physiques différentes comme nous le verrons par la suite
- Le changement de la composition de fumées modifie également les limites d'inflammabilité du mélange combustible/comburant (7 à 15 % dans l'air et 5 à 50 % dans l'oxygène pur)
- L'augmentation de la proportion de la vapeur d'eau dans les fumées humides augmente également le point de rosée humide (ou température de rosée) des fumées et également le point de rosée acide (surtout pour l'acidité liée au SO<sub>3</sub>).

Si on reprend la forme simplifiée du bilan matière/énergie permettant de déterminer la température adiabatique de fumées :

$$T_{fa} = \frac{m_d \text{ PCI}}{\rho C_p Q_{fn}}$$

nous allons ci-après décrire les différentes conséquences liées à la fois à la diminution du volume de fumées et à la modification de la composition des fumées.

La première conséquence liée à la diminution du volume (ou du débit) de fumées est l'augmentation de la température des fumées. En effet, la puissance calorifique dégagée par l'oxydation complète du combustible est utilisée pour chauffer un volume de fumées plus faible d'où une augmentation importante de la température.

Nous présentons sur la figure suivante, les variations de la température de flamme d'une combustion de méthane avec différents comburants (air, air enrichi, oxygène). Notons ici que pour les hautes températures obtenues avec l'oxygène pur, des réactions de dissociations des molécules (réactions endothermiques) apparaissent dans la flamme oxy-gaz. Nous remarquons une augmentation d'environ 1000°C entre la flamme de combustion à l'air et la flamme de combustion à l'oxygène. Cette augmentation de température est consécutive à la diminution du volume de fumées. Comme nous le verrons par la suite, l'utilisation de l'oxygène à la place de l'air dans des fours pour augmenter la teneur en CO<sub>2</sub> dans les gaz de combustion, imposera une recirculation ou recyclage d'une partie des fumées générées pour venir diluer les fumées et éviter une trop forte montée en température.

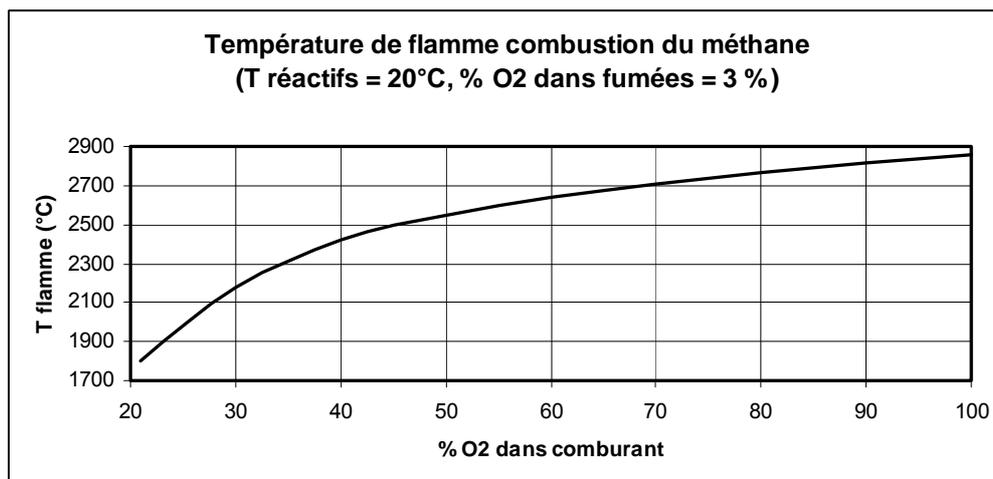


Figure 1 : Variation de la température de flamme avec la teneur en O<sub>2</sub> du comburant

Nous remarquons que l'augmentation de la température, qui permet une amélioration des vitesses de réaction, peut être gérée simplement par le degré d'enrichissement en oxygène du comburant. Cela apporte également d'autres avantages :

- Un ajustement du taux d'oxygène pour atteindre la température minimale pour la destruction d'espèces récalcitrantes (DRE) ou d'espèces chlorées (PCB par exemple) éventuellement présentes dans le déchet
- Un ajustement pour permettre la fusion/vitrification simultanée des fractions minérales du déchet ou des cendres recueillies après traitement de neutralisation des fumées d'incinérateur, de type REFIOM [3]
- La possibilité d'atteindre les températures d'accrochage de flammes (~800°C) pour des déchets à faible pouvoir calorifique, par exemple trop humides. Le gain sur le volume ou le débit de fumées permet d'obtenir une combustion complète, pour des déchets avec des pouvoirs calorifiques aussi bas que 3 000 kJ/kg. Ainsi, des déchets ou effluents, à très faibles PCI (< 3 000 à 4 500 kJ/kg), peuvent être incinérés à l'air enrichi (75% < O<sub>2</sub> < 90%) à des températures conventionnelles (900 à 1000°C), sans nécessité de pré-concentration, ni

d'utilisation massive de combustibles d'appoint. En comparaison, le seuil bas des PCI praticables en incinération conventionnelle à l'air, est d'environ 6 000 kJ/kg en fours à grille, et 8 000 kJ/kg, en fours rotatifs.

Nous présentons dans le tableau suivant, un bilan matière/énergie pour 3 types de comburant pour fournir 10 kWh à une charge dans un four, les fumées sortant du four à 150°C avec une teneur en oxygène dans les fumées humides de 3%. On définit le rendement thermique comme le potentiel de récupération du contenu énergétique du déchet ou du combustible soit la chaleur récupérée par rapport à la chaleur apportée par le combustible. La différence correspond aux pertes dans les fumées, qui sont directement proportionnelles au produit du débit de fumées par la température des fumées.

Nous mettons en évidence l'augmentation du rendement thermique liée à la diminution du volume de fumées (jusqu'à 74,83 %), lors du passage de l'air à l'oxygène. Dans l'hypothèse d'un rejet de fumées à température plus élevée que 150°C, les effets précédents seraient amplifiés. Notons ici, que pour le bilan thermique, on ne prend pas en compte l'énergie pour la production d'oxygène ou pour la recirculation de fumées qui viendrait réduire l'économie dans le cas d'une combustion à l'oxygène.

	Volume (Nm <sup>3</sup> )				Rendement thermique (%)	Réduction volume fumées (%)
	Méthane	Comburant	Fumées (150°C)	CO <sub>2</sub>		
Air : 21 % O <sub>2</sub>	1,07	11,28	12,28	8,15	93	
Air enrichi : 50 % O <sub>2</sub>	1,03	4,19	5,19	19,28	96,8	57,74
Oxygène pur	1,02	2,09	3,09	32,33	98	74,83

Tableau 2 : Effet du comburant sur les caractéristiques des fumées générées et sur les rendements thermiques

De plus, l'augmentation de la pression partielle en oxygène dans la flamme, améliore les cinétiques de combustion (proportionnellement à la racine de la concentration en O<sub>2</sub>), permettant :

- la combustion de déchets à très faibles teneurs en matière volatiles, difficilement inflammables, tels que les suies, graphite contaminé, catalyseurs usagés etc,
- ainsi que, d'une manière générale, une stabilisation des pieds de flamme (endroit de l'ouvrage où se forme la flamme) de déchets à faibles PCI,
- et une réduction des imbrûlés carbone dans les résidus de traitement thermique des déchets.

La modification de la composition des fumées entraîne une augmentation de la proportion de gaz tri-atomiques (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O) en remplacement du gaz di-atomique (N<sub>2</sub>), ce qui assure un meilleur transfert thermique de la flamme et des fumées lié à une meilleure émissivité.

La réduction du volume de fumées générées lors de la combustion entraîne plusieurs conséquences :

- lors de la conception de nouvelle unité, une réduction du volume des enceintes nécessaire au traitement thermique d'un déchet pendant un temps de séjour donné (le volume de l'enceinte est proportionnel au débit volumique de fumées et au temps de séjour), ainsi que de celui des dispositifs de traitement des fumées en aval de la combustion. Pour des déchets solides, le volume effectif des fumées générées en combustion peut passer de 6,5-7 Nm<sup>3</sup>/kg à 2,5-5 Nm<sup>3</sup>/kg selon le degré d'enrichissement en oxygène [2]. Cette réduction de taille peut être mise à profit pour la réalisation d'unités mobiles de traitement d'effluents industriels [4] à faible pouvoir calorifique.
- pour des installations existantes, une augmentation du temps de passage et donc du temps des espèces gazeuses dans le four
- pour une installation existante, le remplacement de l'air par l'oxygène nécessite pour les réfractaires une capacité à résister à des températures supérieures.

La minimisation du ballast azote permet également une réduction des émissions de NOx thermiques dans les fumées mais attention à la pureté de l'oxygène et aux infiltrations d'air parasite qui peuvent apporter un peu d'azote qui réagira à haute température avec l'oxygène pour produire des NOx. Pour éviter les infiltrations d'air, quand cela est possible, il est souhaitable de fonctionner en légère surpression dans le four ou foyer de combustion.

De nouvelles technologies de brûleurs réalisant des injections pulsées de combustible (Combustion oscillante : OCT : Oscillating Combustion Technology) permettent également de minimiser la génération de NOx, en se situant dans la flamme soit en sur- soit en sous-stœchiométrie (effet dilution ou effet combustion incomplète ou partielle).

La diminution des débits de fumées (réduction du volume de gaz comburant, lié à l'enrichissement en oxygène) conduit à une diminution des vitesses de fumées et par voie de conséquence à une réduction des envols et du taux de cendres volantes, émis par le foyer, minimisant ainsi les processus de dépôt/encrassement des surfaces d'échange de la chaudière de récupération aval, associée à une réduction observée des émissions de dioxines (combustion plus complète d'où moins de suies générées et donc moins de sites précurseurs de formation des dioxines).

Il est important de signaler que les émissions doivent être rapportées en mg/kg de combustible, et non plus en mg/Nm<sup>3</sup>, du fait de la réduction du volume des fumées, en général pratiquée en oxycombustion. Remarquons que les procédés de désulfuration par ajout de calcaire in situ, s'avèrent plus efficaces, en oxycombustion, qu'en combustion à l'air, et ce par un facteur 4 à 6 [5].

Les cendres minérales, bien que sous des formes plus oxydées sont sensiblement identiques en oxycombustion et en combustion à l'air. Les cendres fondues conduisent à des matrices fortement non lixiviables.

Les surcoûts liés à l'achat d'oxygène industriel (>90% d'O<sub>2</sub>), ou les coûts d'équipement d'une unité d'enrichissement d'air, doivent être évalués précisément afin de déterminer leur impact sur les avantages techniques, économiques et environnementaux, évoqués précédemment, pour l'oxycombustion.

Parmi les autres inconvénients de l'oxycombustion, on peut également citer le choix et le coût initial des réfractaires au niveau des ouvreaux mais également leur usure dans le temps et donc leur durée de vie. De plus, pour éviter la production de NOx lié au niveau des températures élevées dans la flamme, il faut veiller à la fois à la pureté de l'oxygène utilisé mais aussi aux infiltrations parasites d'air dans les fours comme le montre la figure suivante.

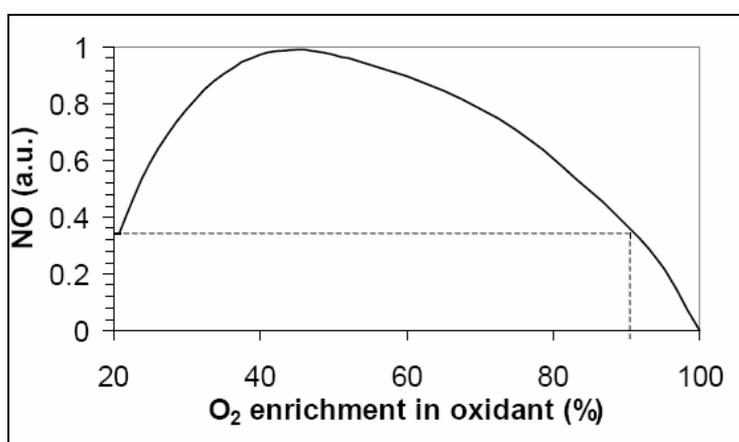


Figure 2 : Evolution de la production de NOx générés (en unité arbitraire) en fonction de la teneur en O<sub>2</sub> du comburant

Enfin, signalons que l'oxycombustion est une voie vers la capture du CO<sub>2</sub>. Les produits gazeux majoritaires dans les fumées d'oxycombustion étant H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, ce dernier est facilement séparé par condensation de la vapeur d'eau, ouvrant ainsi la voie à sa séquestration.

Ainsi que nous l'avons précédemment détaillé, les procédés d'oxycombustion conduisent à des températures de foyer élevées. Cette caractéristique n'est pas toujours souhaitée, en particulier, lorsque l'on désire se limiter aux technologies existantes de foyers conventionnels. Les procédés d'oxycombustion peuvent néanmoins être appliqués, et ce, en utilisant un recyclage des fumées neutres, issues de combustion, mélangées en amont du foyer avec l'oxygène comburant, en

substitution du ballast azote présent en combustion à l'air. Ce type de procédé est présenté dans le chapitre suivant.

#### Contraintes sécuritaires et réglementaires :

Plusieurs contraintes sont à prendre en compte pour l'utilisation de l'oxygène :

- l'aspect sécurité : par rapport à sa fiche FDS : 097A, nous pouvons citer les dangers liés à son coté oxydant qui entretient vivement la combustion et peut réagir violemment avec les matières combustibles. Des conditions spécifiques au niveau de la manipulation et du stockage sont à prendre en compte en fonction du mode de production utilisée.
- L'aspect réglementaire : il fait partie des rubriques 1200 (Fabrication de comburants) et 1220 (Emploi et stockage de l'oxygène) de la nomenclature des installations classées :

#### Contraintes spécifiques à l'application aux déchets :

Nous avons déjà détaillé dans les paragraphes précédents les applications potentielles de l'utilisation d'oxygène pour le traitement de déchet. Aucune contrainte spécifique aux déchets n'est à ajouter, il est tout à fait possible d'alimenter des unités avec de l'oxygène pour faciliter l'incinération et/ou la vitrification de certains déchets. Le coût de l'oxygène restera sans doute le principal obstacle.

#### Applications industrielles :

On rencontre de nombreuses applications dans les fours de fusion depuis les années 1990 :

- Métaux ferreux (acier, fonte)
- Métaux non ferreux et alliages (plomb, aluminium, antimoine, cuivre, bronze, ...)
- Verre et émail

Mais aussi d'autres applications dans les domaines :

- Préchauffage de poches en fonderie
- Fours de réchauffage d'acier
- Incinération de déchets

Pour chaque domaine, une étude technico-économique doit être faite pour savoir si les avantages de l'utilisation de l'oxygène (gain énergétique, conduite du four, réduction NOx, qualité du produits, investissement initial plus faible lié à la suppression des régénérateurs par exemple, ...) compensent le coût de l'oxygène (investissement et coûts de production). Par exemple, dans le domaine du verre l'utilisation est intéressante pour les verres spéciaux mais pas pour les productions de masse (type bouteilles et verre plat représentant 85 % de la production en France).

#### Spécifications des brûleurs :

- Matériau : cuivre, acier inoxydable ou autres matériaux refroidis ou pas
- Capacité de chauffe : jusqu'à 10 000 kW avec des ratios de réglage de 1 à 10 sans altération des caractéristiques de la flamme
- Type de brûleur déterminé selon le combustible ou le déchet (liquide ou gazeux) et la flamme désirée (haute température pour chauffe localisée ou flamme basse température pour chauffe homogène)

#### Fournisseurs d'oxygène et de brûleurs :

AGA, Air Liquide, Air Products, Linde, Praxair, ...

Quelques brûleurs à l'oxygène :

- Air Liquide ; Alglass FC, Alglass FC VM, Alglass Sun, Alroll S
- Linde : brûleur CGM
- Praxair : brûleur J-L

## 6. Les procédés d'oxycombustion avec recyclage des fumées (O<sub>2</sub>/FGR)

### Principe :

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, le remplacement de l'air par de l'oxygène, à même débit de combustible ou de déchet augmente considérablement les températures réactionnelles ce qui ne peut être supporté par les réfractaires standards des installations classiques.

Afin de contrôler et limiter la température de combustion et conserver les principaux avantages de l'utilisation de l'oxygène, il est nécessaire d'envisager une réintroduction d'une partie du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O produits par combustion (« Flue Gas Recycling »), après prélèvement en aval de la chaudière de récupération et mélange en amont du foyer avec l'oxygène comburant. Cette solution permet au global, une conservation des principaux avantages (réduction taille du traitement de fumées, limitation pertes en chaleur sensible des fumées, meilleur transfert thermique, ..) et inconvénients (coût de la production, aspect sécuritaire et réglementaire, ...) de l'oxygène avec une contrainte en moins sur les réfractaires et un avantage perdu sur la réduction de taille du four/chaudière.

Ce nouveau type de combustion à l'oxygène ou à l'air enrichi, avec recyclage des fumées et condensation de la vapeur d'eau, avant capture du CO<sub>2</sub>, permet de substituer le ballast azote présent en combustion traditionnelle à l'air, sans détarage notable des équipements thermiques associés (chambre de combustion, chaudière de récupération...). Ce type de procédé pourra ainsi être implanté sur des installations de chauffe existantes, après un certain nombre de modifications, consistant essentiellement en l'équipement d'une unité de séparation d'air (ASU), une ligne de recyclage des fumées et un condenseur pour la séparation aval du CO<sub>2</sub> avant sa compression/ séquestration. Notons ici que cette configuration nécessite de régler les problèmes d'étanchéité et de fonctionner en légère surpression pour réduire les entrées d'air parasite (limitation entrée N<sub>2</sub>). Le recyclage des fumées pourra se faire après un traitement partiel des fumées (dépoussiérage) ou plus poussé (après traitement polluants acides).

Par rapport aux différentes techniques de capture du CO<sub>2</sub>, cette voie permet de générer des flux de gaz en CO<sub>2</sub> plus concentré, pouvant être directement purifié et comprimé et éventuellement ne nécessitant pas d'unités de traitement des gaz de combustion (comme celles de désulfuration par exemple) car les SOx pourraient potentiellement être capturés et stockés avec le CO<sub>2</sub>.

Le schéma suivant présente un exemple de configuration pour une application sur du charbon.

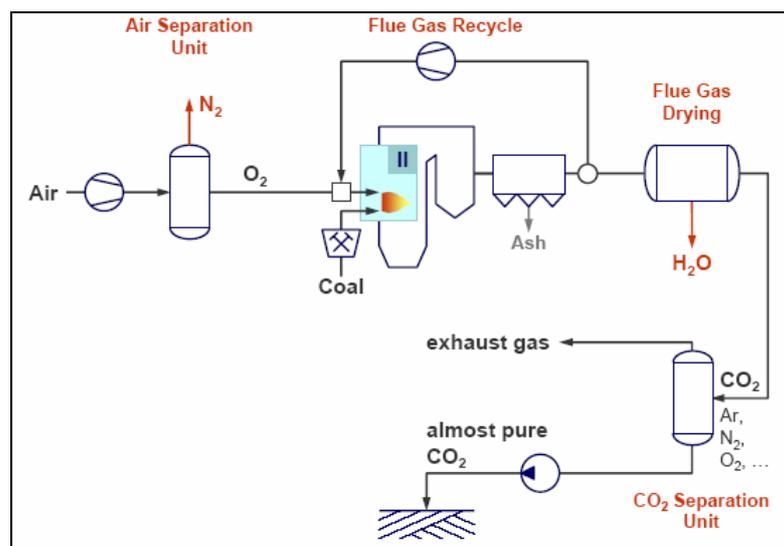


Figure 3 : Schéma de principe d'un procédé d'oxycombustion avec recyclage des fumées [14]

Le fait de réaliser un recyclage des fumées modifie la composition des fumées dans le foyer puisque globalement la combustion à l'air, qui se fait en atmosphère  $O_2/N_2$ , est remplacée par une combustion en atmosphère  $O_2/CO_2$  et  $H_2O$ , dont les caractéristiques physico-chimiques sont différentes.

#### Propriétés physiques comparées pour $N_2$ et $CO_2$ à 1200 K (927°C)

Dans le tableau suivant, nous comparons quelques propriétés physico-chimiques du  $CO_2$  (masse molaire 44 g) et de  $N_2$  (masse molaire 28 g) à 1200 K (927°C). On définit pour cela le ratio valeur  $CO_2$ /valeur  $N_2$ .

Propriété	Ratio $CO_2/N_2$
Conductivité thermique	1
Chaleur spécifique molaire ( $C_p$ )	1.6
Masse volumique ( $\rho$ )	1.7
Volume énergétique ( $\rho C_p$ )	1.7
Diffusivité thermique ( $\alpha$ )	0,6
Diffusivité massique (D)	0,8

Tableau 3 : Comparaison des propriétés physiques du  $CO_2$  et  $N_2$

Nous remarquons tout de suite des différences importantes entre le  $N_2$  et le  $CO_2$  qui vont induire des propriétés spécifiques à ce nouveau mode de combustion en milieu riche en  $CO_2$ , que ce soit au niveau :

- de la température de flamme, du transfert de chaleur liée à l'émissivité et à la chaleur spécifique comparé
- du temps de séjour : pour un même débit massique de fumées, le débit volumique de fumées (débit massique divisé par masse volumique) riches en  $CO_2$  est beaucoup plus faible que celui pour des fumées avec  $N_2$  d'où un temps de séjour plus important,
- de la vitesse de propagation de flamme qui est inversement proportionnelle à la chaleur spécifique, ...

Ces différences de propriétés vont modifier la proportion d'oxygène dans le flux du comburant en entrée du foyer de combustion. En effet, avec des propriétés voisines, il aurait suffi de réaliser une dilution du comburant pur (oxygène) par les fumées pour obtenir une proportion de 21 % comme dans l'air. Ici, les différentes études réalisées à l'échelle laboratoire, montrent que cette teneur dans le mélange  $O_2/FGR$  doit être comprise entre 27 et 30 %. Notons ici qu'augmenter la proportion d'oxygène revient surtout à diminuer la proportion de gaz recyclés à base de  $CO_2$  (de 70 à 73 %) par rapport à l'azote de l'air (79 %), pour diminuer ainsi leur incidence sur les transferts de chaleur.

#### Etudes laboratoires de combustibilité en milieu riche en $CO_2$ :

De nombreuses études ont été menées à l'échelle laboratoires [6 à 11] et sont particulièrement intéressantes pour la compréhension des caractéristiques et des mécanismes de combustion (temps d'ignition, temps de dé-volatilisation, vitesse d'oxydation, stabilité des flammes, ...).

Globalement, elles montrent que:

- Le temps d'ignition d'une particule de charbon est augmenté quand on substitue le  $N_2$  par le  $CO_2$  (lié à la différence au niveau de  $\rho C_p$  qui ralentit la montée en température)
- Le temps de dévolatilisation des matières volatiles pour la combustion de charbon est augmenté quand on substitue le  $N_2$  par le  $CO_2$  (lié à la différence de la diffusivité massique qui réduit le flux massique)
- Les vitesses de propagation de flamme pour la combustion sont moins rapides (de 1/3 à 1/5) pour des flammes d'oxycombustion par rapport à l'air, lié à la forte chaleur spécifique du  $CO_2$  par rapport à  $N_2$
- Les limites d'inflammabilité semblent plus faibles et la stabilité de la flamme semble moins bonne dans un milieu  $CO_2$  par rapport à  $N_2$ . Cependant, les études conduites sur des installations pilotes ne montrent aucun phénomène particulier au niveau de la stabilité de la flamme

- Sur la combustion et la réactivité du coke, aucun ralentissement n'est noté en milieu riche en CO<sub>2</sub> dans la plage de température de 400 à 900°C. La réaction de gazéification entre la particule et le CO<sub>2</sub> en excès reste négligeable devant la réaction d'oxydation pour les plages de température classiquement rencontrées. Cependant, comme nous le verrons ci-après les imbrûlés sont réduits en milieu CO<sub>2</sub> du fait de l'augmentation de la pression partielle d'oxygène et du temps de séjour (volume de fumées plus faible).

Ces différentes études sont parfois couplées à des modélisations (ASPEN, FLUENT, GAMBIT, ...) pour étudier les différents phénomènes (aérodynamique, transfert de chaleur, ...).

*Transfert de chaleur :*

Le choix de la proportion d'oxygène dans le mélange en entrée associé à un taux de recyclage est déterminé par la partie thermique. En effet, on souhaite que la dilution par les fumées assure la même température adiabatique de flamme dans le foyer afin de ne pas remettre en cause d'une part les réfractaires du four mais également les performances thermiques du foyer et de la chaudière éventuellement couplée.

La comparaison du transfert de chaleur dépend de la composition des fumées et de la proportion de vapeur d'eau (si on considère que les fumées sont recyclées avant étape de déshydratation). Les 2 propriétés importantes pour les mécanismes de transfert de chaleur sont :

- Les propriétés radiatives de la flamme
- La chaleur spécifique des fumées

La principale contribution du transfert de chaleur par la flamme en combustion classique est le transfert radiatif par la vapeur d'eau, le CO<sub>2</sub>, les cendres volantes, les suies et le CO. La substitution du N<sub>2</sub> par le CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O modifie la concentration en gaz tri-atomique et donc change l'émissivité du gaz. Le transfert de chaleur, lié à l'émissivité supérieure du CO<sub>2</sub>, augmente de 20 à 30 % pour une même température adiabatique de flamme [10] comme le montre la figure suivante :

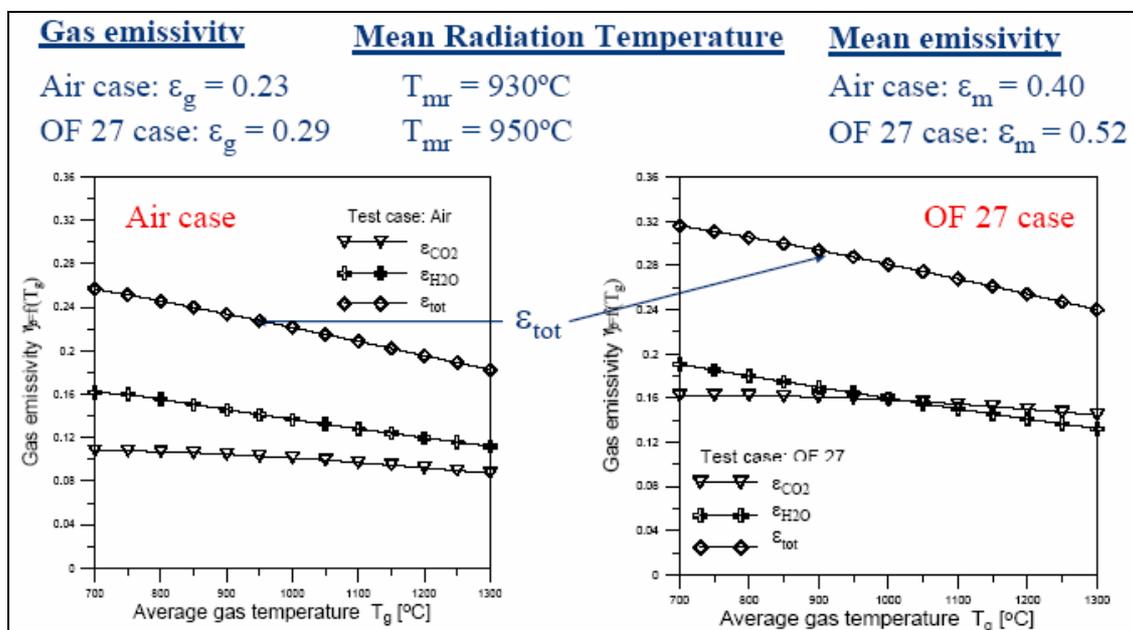


Figure 4 : Comparaison des propriétés radiatives de la combustion à l'air et en milieu riche en CO<sub>2</sub>

Par conséquent, la substitution du N<sub>2</sub> par le CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O conduirait à une température adiabatique plus faible.

Concernant la capacité thermique, les valeurs supérieures du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O par rapport au N<sub>2</sub> permettent une augmentation du transfert convectif au niveau des tubes des chaudières.

Cependant les quantités de gaz dans le foyer et chaudière dans le cas d'une oxycombustion avec FGR sont plus faibles ce qui se traduit par une température plus faible si le transfert de chaleur est augmenté.

Ces différentes considérations sur les modifications du transfert de chaleur conduisent donc à augmenter la proportion d'oxygène dans le comburant entrant (c'est-à-dire à diminuer la proportion de gaz recyclé de type  $\text{CO}_2$  par rapport à  $\text{N}_2$ ) si on veut, pour un débit de fumées moindre, maintenir la même température adiabatique de flamme et le même profil de température dans le foyer.

Pour la combustion de charbon, Anderson [10] pour un pilote de 100 kW ou Yamada [13] sur une unité pilote de 1 MW montrent que l'on retrouve expérimentalement les mêmes flux de chaleur et profil de température qu'avec l'air pour une teneur en oxygène dans le flux d'entrée respectivement de 27 % et de 26 %. Notons qu'Anderson condense la vapeur d'eau avant recyclage des fumées ce qui conduit à une teneur d'oxygène sur gaz sec supérieure à celle sur gaz humides (Yamada).

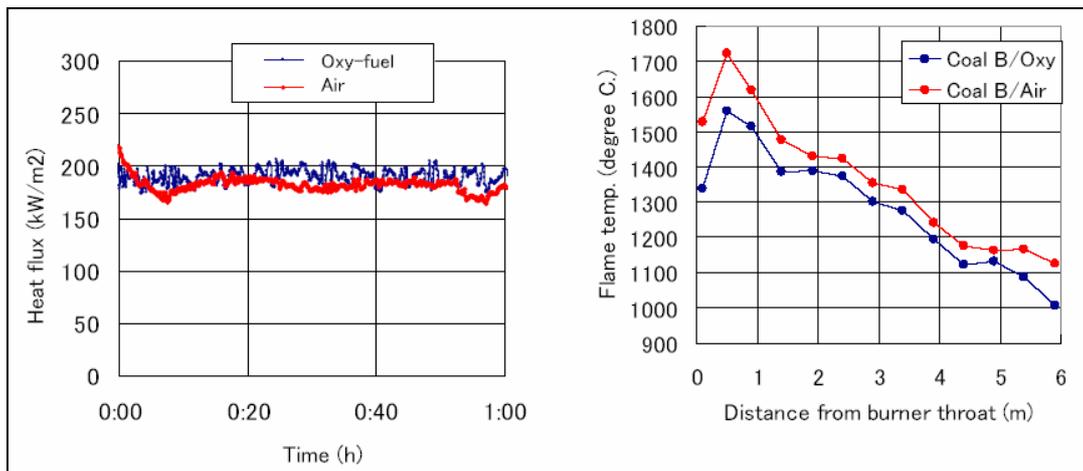


Figure 5 : Comparaison des flux de chaleur et des profils de température d'une combustion à l'air et en milieu riche en  $\text{CO}_2$  [13]

Globalement, les différentes études expérimentales montrent que pour maintenir les mêmes propriétés de combustion obtenues dans l'air (21 %), la substitution du ballast azote par le  $\text{CO}_2$  et la vapeur d'eau nécessite d'augmenter la proportion d' $\text{O}_2$  dans le mélange avant combustion [6, 10, 11, 13]:

- Pour le charbon, de 25 à 30 %
- Pour les combustibles liquides environ 27 %
- Pour le méthane, la proportion d' $\text{O}_2$  dans le mélange doit atteindre 30 % pour retrouver une même température adiabatique [6] tandis que pour le propane [7], un taux de 27 % suffit pour retrouver les mêmes profils de température.

*Taux de recyclage :*

Le taux de recyclage des fumées est directement relié à la teneur en oxygène souhaitée dans le mélange comburant injecté ( $\text{O}_2$  avec fumées recyclées constituées de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).

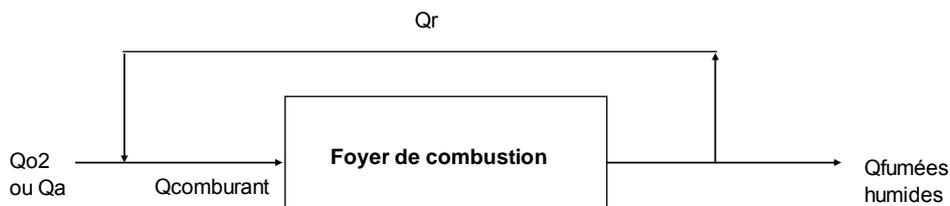


Figure 6 : Schéma de principe d'une oxycombustion avec recyclage des fumées

Dans un premier temps, on peut définir un bilan matière simplifié entre les 2 voies de combustion en supposant que l'oxygène injecté est pur et qu'il n'y a aucune infiltration d'air dans le foyer. Sans prendre en compte l'aspect thermique, il suffit alors de considérer que le débit volumique d'azote apporté par l'air est remplacé par le même débit volumique de fumées, ce qui permet alors de maintenir la même proportion de 21 % d'oxygène dans le comburant en entrée, l'excès de comburant étant supposé nul.

*Combustion classique à l'air sans recyclage :*

- Taux d'oxygène (%) dans le comburant en entrée :  $\tau_{O_2}$
- $Q_{1r} = 0$  et  $Q_{1\text{comburant}} = Q_{1a}$
- $Q_{1O_2} = \tau_{O_2} \times Q_{1a} = \tau_{O_2} \times m_{\text{déchet}} \times V_a^\circ = m_{\text{déchet}} \times V_{O_2}^\circ$
- $Q_{1N_2} = (1-\tau_{O_2}) \times Q_{1a} = (1-\tau_{O_2}) \times m_{\text{déchet}} \times V_a^\circ$
- $Q_{1\text{fh}} = m_{\text{déchet}} \times V_{\text{fh}}$

*Combustion à l'oxygène dilué dans des fumées recyclées :*

- Taux d'oxygène (%) dans le comburant en entrée (oxygène + fumées recyclées) :  $\tau_{O_2}$
- $Q_{2r} = Q_{1N_2}$
- $Q_{2O_2} = m_{\text{déchet}} \times V_{O_2}^\circ = Q_{1O_2}$
- $Q_{2\text{comburant}} = Q_{2O_2} + Q_{2r}$
- Taux d'oxygène dans le comburant (mélange  $O_2$ /fumées recyclées) en entrée :  $\tau_{O_2} = Q_{1O_2} / (Q_{1O_2} + Q_{2r})$  d'où si  $\tau_{O_2}$  imposé, alors  $Q_{2r} = (1/\tau_{O_2} - 1) \times Q_{1O_2}$
- $Q_{2\text{fh}} \text{ après recyclage} = Q_{1\text{fh}}$
- $Q_{2\text{fh}} \text{ avant recyclage} = Q_{1\text{fh}} + Q_{2r}$
- $R \text{ (taux de recyclage)} = 100 \times Q_{2r} / (Q_{1\text{fh}} + Q_{2r})$

La connaissance du taux d'oxygène dans le comburant fixe le débit de fumées recyclées et le volume spécifique de fumées (dépendant du déchet, du taux d'oxygène, de l'excès de comburant) fixe le taux de recyclage.

De façon plus générale, nous montrons avec l'exemple suivant, que l'augmentation de la proportion d'oxygène dans le flux entrant dans la chambre de combustion (en tête de brûleur) nécessite une diminution du taux de recyclage des fumées. Le bilan est établi pour la combustion d'un charbon, avec excès d'oxygène de 3 % dans les fumées humides en sortie.

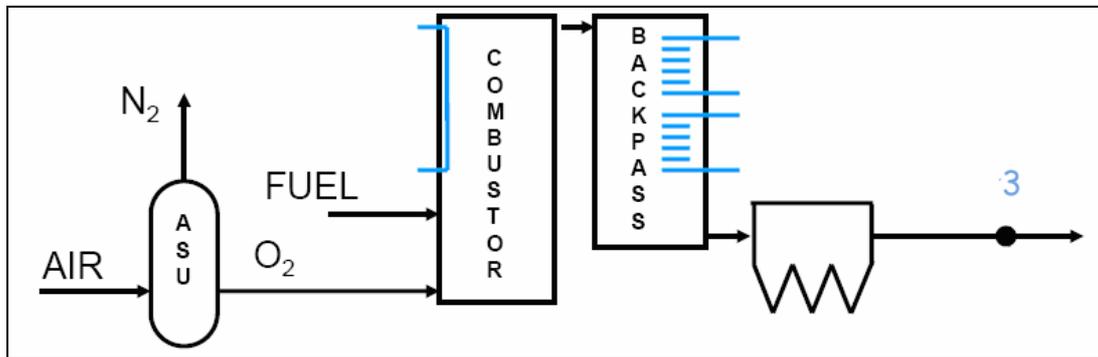


Figure 7 : Schéma de principe oxycombustion

	Composition des fumées humides				Volume relatif des fumées en 3
	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	
Combustion à l'air	75	15	7	3	100
Combustion à l'O <sub>2</sub> pur	0	66.1	30.9	3	22.6

Tableau 4 : Comparaison des caractéristiques des fumées de combustion à l'air et à l'oxygène

Nous retrouvons dans un premier temps la modification de la composition des fumées liée au remplacement de l'air par de l'oxygène et le gain important au niveau du volume de fumées générées.

Maintenant, nous faisons varier la proportion d'oxygène dans le comburant en entrée (en 1) et nous étudions l'effet sur le taux de recyclage et son incidence sur les caractéristiques des fumées en 2 et 3.

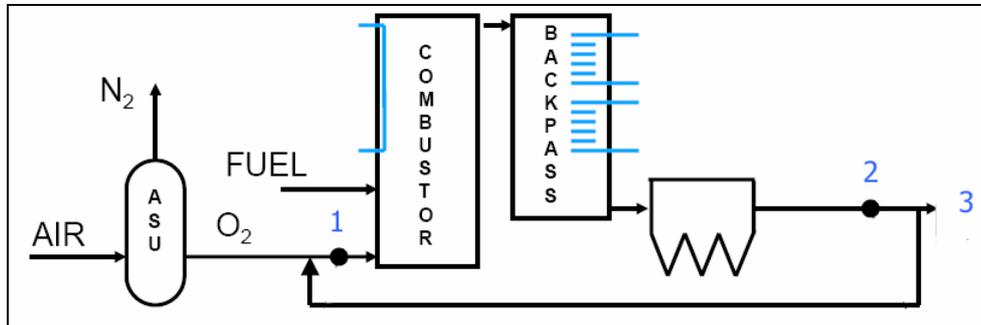


Figure 8 : Schéma de principe de l'oxycombustion avec recyclage des fumées

	Taux O <sub>2</sub> en 1	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	Vol relatif en 2 (%)	Taux recirculation R	Vol relatif en 3 (%)
Combustion à l'air	21	75	15	7	3	100	0	100
Combustion à l'O <sub>2</sub> pur	100	0	66.1	30.9	3	22.6	0	22.6
Combustion (O <sub>2</sub> /FGR) à 21 % O <sub>2</sub>	21	0	66.1	30.9	3	100	73.8	22.6
Combustion (O <sub>2</sub> /FGR) à 30 % O <sub>2</sub>	30	0	66.1	30.9	3	68.3	63.6	22.6
Combustion (O <sub>2</sub> /FGR) à 50 % O <sub>2</sub>	50	0	66.1	30.9	3	41.4	42.9	22.6

Tableau 5 : Comparaison des caractéristiques des fumées de combustion avec différents comburants et recirculation de fumées

L'exemple précédent nous montre que l'augmentation de la proportion d'oxygène dans le mélange O<sub>2</sub>/fumées recyclées en entrée, impose une diminution du taux de recirculation. Le volume de fumées après recyclage n'est bien entendu pas modifié.

Notons que la composition des fumées ne dépend pas du taux de recyclage puisque ce dernier ne constitue qu'une dilution avec des fumées de même composition que celles générées par la combustion. Cette remarque est en fait vraie pour les constituants majoritaires CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub> mais fautive pour les polluants en faible concentration de type NO<sub>x</sub> et SO<sub>2</sub> dont les concentrations dans les fumées diminuent avec le taux de recyclage (voir ci-après).

Nous avons vu précédemment que le choix de la proportion d'oxygène dans le mélange en entrée est déterminé par la partie thermique (transfert radiatif de la flamme, convectif des fumées). En effet, on souhaite que la dilution par les fumées assure la même température adiabatique de flamme dans le foyer afin de ne pas remettre en cause d'une part les réfractaires du four mais également les performances thermiques du foyer et de la chaudière éventuellement couplée.

Cette détermination dépend en réalité également d'autres paramètres :

- La pureté de l'oxygène utilisé (de 95 à 99 %)
- Les infiltrations parasites d'air

- La température des fumées recyclées (liée à la chute de température des fumées après passage dans la chaudière, le filtre et la boucle de recirculation)
- Le taux d'oxygène dans les fumées humides en sortie
- Le combustible ou déchet traité dans le four (modification du volume de fumées et donc de la proportion d'oxygène à apporter pour assurer un taux d'oxygène constant en sortie de foyer)

#### Incidence de la température de recyclage des fumées :

On présente sur la figure suivante, l'incidence de la température de recyclage des fumées sur la concentration d'oxygène en entrée et sur le taux de recyclage [14].

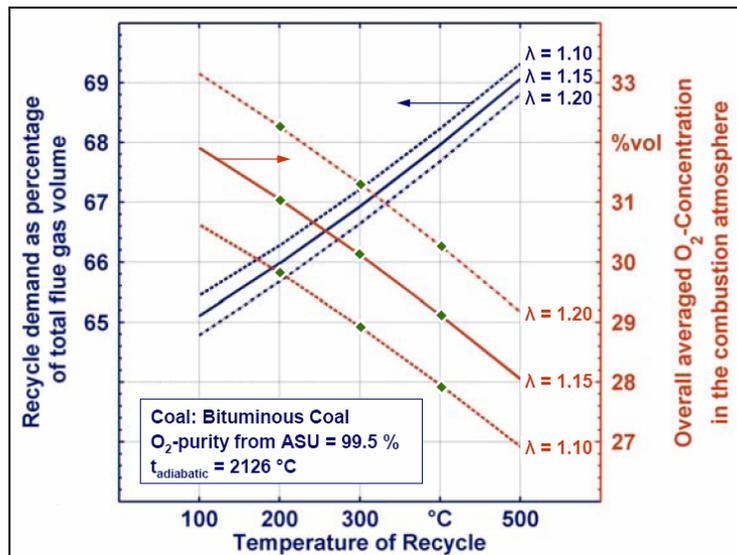


Figure 9 : Effet de la température des gaz recyclés sur le taux de recyclage et l'excès d'oxygène dans le comburant entrant

La figure précédente montre ainsi que l'augmentation de la température des gaz recyclés ou la diminution de l'excès d'oxygène entraîne une baisse de la teneur moyenne en oxygène dans le flux entrant et nécessite donc d'augmenter le taux de recyclage.

Finalement, les différentes études expérimentales montrent que le taux d'oxygène en entrée se situe entre 25 et 30 % ce qui donne en moyenne un taux de recyclage des fumées situé entre 60 et 70 %.

Globalement, une fois la dilution effectuée, on conserve les avantages de la combustion à l'oxygène qui permet de réduire considérablement le volume de fumées générées (de 70 à 75 %). Le recyclage des fumées a permis à la fois de maintenir des températures acceptables au niveau du four et du foyer, de minimiser les pertes par chaleur sensible des fumées et de générer des fumées très riches en CO<sub>2</sub> permettant la capture et la séquestration éventuelles.

#### Etudes pilotes :

Les études à l'échelle pilote sur des débits beaucoup plus importants apportent beaucoup plus de renseignements sur le transfert de chaleur, sur la stabilité des flammes, sur les émissions de polluants, la combustion du coke, ...

On retrouve des études réalisées par de nombreuses équipes partout dans le monde :

- EERC (USA), 3,2 MW
- IFRF (Pays Bas), 2,5 MW
- IHI (japon), 1,5 MW
- Air liquide et Babcock & Wilcox (USA), pilote de 1,5 MW
- CANMET ou CETC-O (Canada), pilote de 0,3 MW (four de combustion verticale)
- ALSTOM, Power plant labs Windsor, (USA), 3 MW
- CCSD (Australie), pilote 1,2 MW

- IVD Université de Stuttgart, pilote de 0,5 MW
- Chalmers University, 100 kW, ....

ALTOM Power est présent dans de nombreux montages et financement de programmes que ce soit sur maquettes froides ou chaudes pour les technologies en charbon pulvérisé ou en Lit Fluidisé Circulant (Chalmers, IVD, UTC, Mulhouse, ..)

Il n'existe cependant aujourd'hui aucune installation d'oxycombustion avec recyclage de fumées en France, que ce soit comme pilote ou installation pré-industrielle.

Les produits testés sont les plus souvent des combustibles solides de type charbon (bitumeux, sub-bitumeux, lignite, ...) mais on retrouve également quelques travaux sur le gaz naturel, le propane ou le fuel.

Concernant les émissions gazeuses et particulaires, issues de la combustion de solides de type charbon, les différentes études pilotes montrent qu'elles sont plus faibles en oxycombustion avec recyclage des fumées qu'en combustion à l'air :

- les émissions de  $SO_x$  par tonne de charbon brûlé sont réduites (de l'ordre de 30 %) par la proportion de  $SO_2$  transformée en  $SO_3$ , qui est piégée sous forme de sulfates dans les cendres [12, 13]. Il apparaît cependant préférable de désulfurer les gaz avant recyclage, afin d'éviter une augmentation trop importante de la teneur en  $SO_3$  dans le flux recyclé, pouvant entraîner des problèmes de corrosion au niveau du four/ chaudière [15].
- les émissions massiques de  $NO_x$  sont très réduites de 60 à 70 %. Cet effet est lié d'une part à la diminution de la pression partielle d'azote dans le gaz dans le cas  $O_2$ /FGR et d'autre part au fait que le  $NO$  généré est réduit par mécanisme de type re-burning lors du retour des fumées dans le foyer [13,16].
- une forte réduction (de 30 à 40%) des imbrûlés carbone est observée, du fait de l'amélioration des cinétiques de combustion du char [7] et de l'accroissement du temps de séjour dans le foyer [13]. Il n'y a pas de différence notable dans les caractéristiques des cendres de combustion charbon [13].

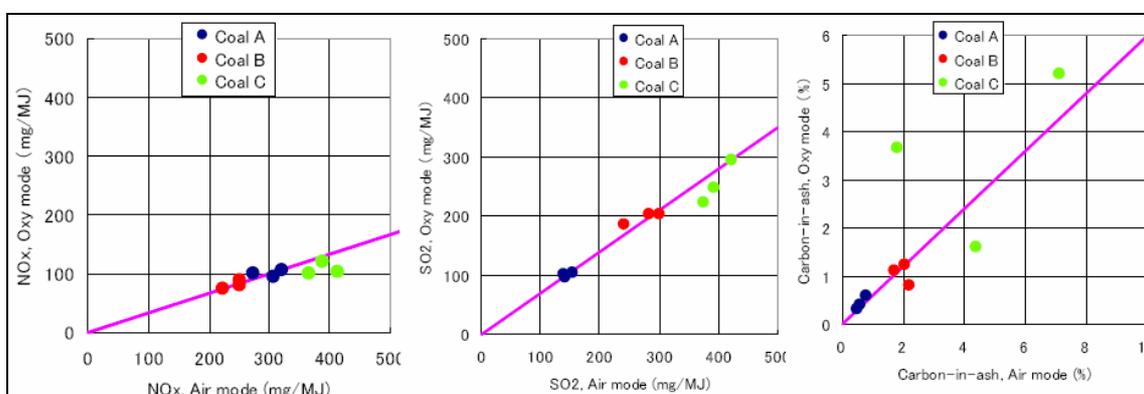


Figure 10 : Comparaison des polluants générés par la combustion de 3 charbons dans l'air et dans mélange  $O_2/CO_2 + H_2O$  à 27 % d'oxygène en entrée [13]

- une augmentation de la génération de particules submicroniques dans les fumées, avec l'augmentation de la pression partielle en  $O_2$  [16], et ce d'autant plus forte que la teneur initiale du combustible en soufre est élevée.
- une réduction des émissions de Hg est possible
- les émissions de CO sont comparables ou légèrement plus élevées en  $O_2$ /FGR qu'en combustion à l'air [10, 17]

Finalement concernant la proportion de  $CO_2$  dans les fumées, les études laboratoires montrent que pour la combustion d'un charbon pulvérisé, on peut atteindre sur fumées sèches des teneurs de 95 %. Lors d'essais pilote, compte tenu des infiltrations parasites d'air, les différentes études donnent des

valeurs entre 80 et 92 %. Concernant les infiltrations d'air, elles peuvent être réduites en mettant le foyer en légère surpression.

De nombreuses études technico-économiques [18 à 20] sont conduites sur des installations existantes qui pourraient être transformées pour réaliser de l'oxycombustion avec recyclage de fumées.

#### Contraintes spécifiques à l'application au traitement de déchets :

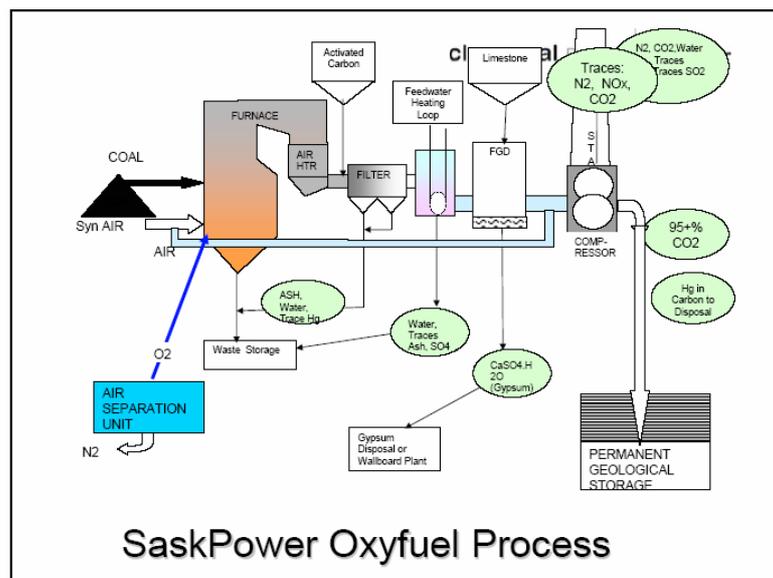
Les techniques O<sub>2</sub>/FGR présentées dans ce chapitre sont surtout intéressantes pour des installations existantes et pour une récupération du CO<sub>2</sub>. Néanmoins, à part le coût de l'oxygène, aucune contrainte supplémentaire liée aux déchets n'est à ajouter, si ce n'est la filtration haute température des fumées avant le recyclage ce qui permet ensuite de disposer d'une unité plus compacte pour le traitement des fumées.

#### Validation industrielle :

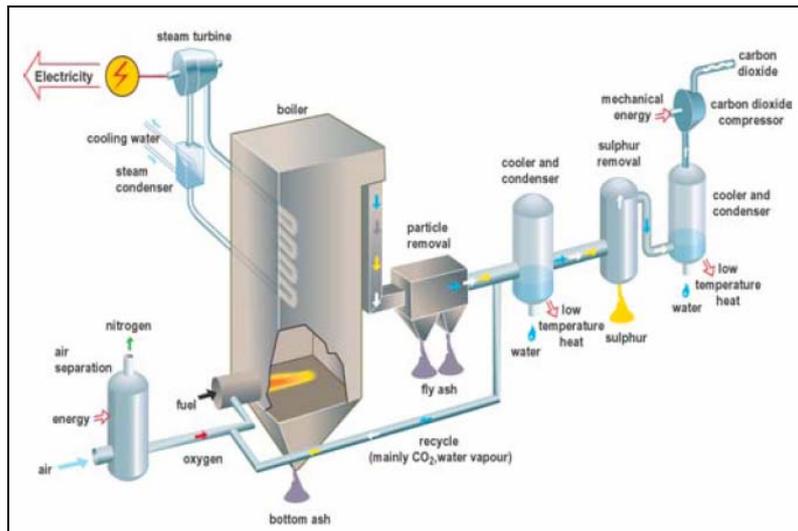
Plusieurs programmes de validation industrielle sur l'oxycombustion avec recyclage de fumées sont en cours de réalisation, on peut citer :

- CS Energy, Australie, 30 MWe, charbon, 2010
- Sask Power, Canada, 300 MWe, charbon, 2014
- Jupiter Oxygen, USA, 75 MWth pilote démonstration, 2011
- Total, France (Lacq), 30 MWth, Huile lourde de type bitume, 2008
- Vattenfall AB (Schwarze Pumpe Power Plant), Allemagne, pilote 30 MWth, 2008 (ALSTOM Power est fournisseur de la chaudière et des équipements de combustion)

(1 MWe = 3 MWth )



Procédé Sask Power



### Procédé Vattenfall

Figure 11 : Schémas de principe des procédés d'oxycombustion avec recyclage de fumées (en cours de réalisation)

Ces 2 schémas diffèrent principalement par le fait que les fumées sont recirculées après épuration totale dans le cas "Sask Power process", ou épuration partielle (dépoussiérage) dans le cas "Vattenfall process".

Concernant le projet français, il s'agit de la conversion d'une chaudière existante en combustion à l'air, en oxycombustion avec recyclage des fumées. Ce pilote devrait démontrer la faisabilité industrielle d'une chaîne complète de captage, injection et stockage géologique de CO<sub>2</sub> dans des gisements appauvris du bassin de Lacq.

## 7. Les procédés de pyro-gazéification intégrée

### Préambule :

La pyrolyse seule, de même que la gazéification seule (c'est-à-dire sans combustion des gaz de synthèse), ne seront pas considérées comme des voies alternatives à la combustion classique. En effet, comme nous le verrons dans le chapitre de synthèse, ces 2 processus thermo-chimiques seront considérés comme une étape de prétraitement d'un déchet solide hétérogène permettant de générer une ou plusieurs fractions homogènes combustibles (solide et/ou liquide et/ou gazeuse).

La pyro-gazéification consiste à combiner pyrolyse et gazéification ce qui permet de transformer un déchet solide hétérogène en produits gazeux combustibles. Ces gaz pouvant alors subir un processus d'oxydation dans une chambre de combustion secondaire, on parlera alors de pyro-gazéification intégrée. Dans ce chapitre sont rappelées les principales caractéristiques de ces traitements.

### Historique :

La gazéification, procédé parfaitement maîtrisé depuis la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle pour produire à partir du charbon, du gaz de ville utilisé pour l'éclairage urbain, a connu des périodes d'engouement et de délaissement pour devenir depuis les années 1970 un procédé important pour la production de gaz de synthèse pour la chimie (ammoniac, engrais, ..) selon la réaction de Fischer Tropsch. Depuis les années 1990, c'est un procédé de plus en plus envisagé pour le traitement thermique de la biomasse mais également pour le traitement thermique de déchets, et pour des applications en valorisation de chaleur, ou production d'électricité (cogénération, cycle IGCC, Pile à combustible,...) ou d'hydrogène.

Une enquête mondiale sur la gazéification menée par le DOE (Département of Energy) américain faisait état en 2004 [21], d'une puissance totale installée de 45 GWth de gaz de synthèse, répartie sur 117 installations avec un total de 385 gazéifieurs (toutes tailles et combustibles confondus). Les projets en cours annoncent la mise en place de 38 nouvelles installations (66 gazéifieurs) entre 2005 et 2010 ce qui devrait permettre d'atteindre une puissance totale de 70 GWth en 2010.

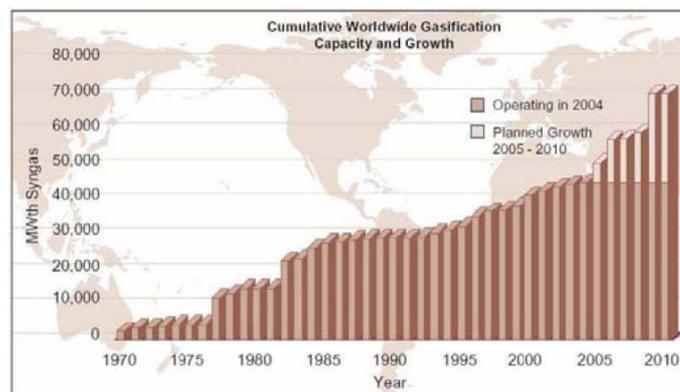


Figure 12 : Evolution de la capacité mondiale (MWth gaz de synthèse) des installations de gazéification entre 1970 et 2010

La moitié de la capacité mondiale concerne le charbon minéral tandis que la biomasse en cours de développement ne concerne que 3 %.

L'application de la gazéification à la biomasse pose de nombreux problèmes liés au taux importants de goudrons générés lors de la phase de pyrolyse. La présence de ces goudrons dans le gaz de synthèse rend difficile sa valorisation dans les systèmes de production d'électricité. Notons ici, que la présence de goudrons se rencontre surtout pour la gazéification basse température (< 900°C), pour les gazéifications haute température, ils sont craqués.

Principe :

La gazéification est une transformation thermochimique d'un solide combustible (charbon, bois, paille, déchet solide, ...) en présence d'un composé gazeux (air, O<sub>2</sub>, vapeur d'eau, CO<sub>2</sub>, ...). Le but de cette transformation est généralement de convertir le solide (ou le liquide) en un mélange gazeux combustible. Elle se distingue donc de la pyrolyse, opération de décomposition thermique s'effectuant en l'absence de gaz réagissant avec le solide, et de la combustion dans laquelle la plus grande partie du carbone contenu dans le solide est transformée en CO<sub>2</sub>.

La gazéification permet, par l'intermédiaire du gaz de synthèse produit, différentes voies de valorisation chimique ou énergétique.

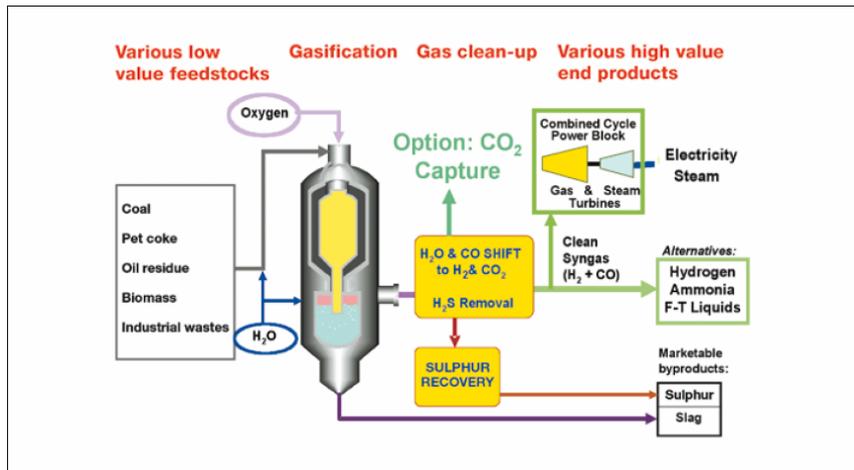


Figure 13 : Schéma de principe de la gazéification et des valorisations possibles

On présente sur la figure suivante une synthèse comparative des 3 procédés de transformation thermochimique [22] avec les produits et sous produits générés.

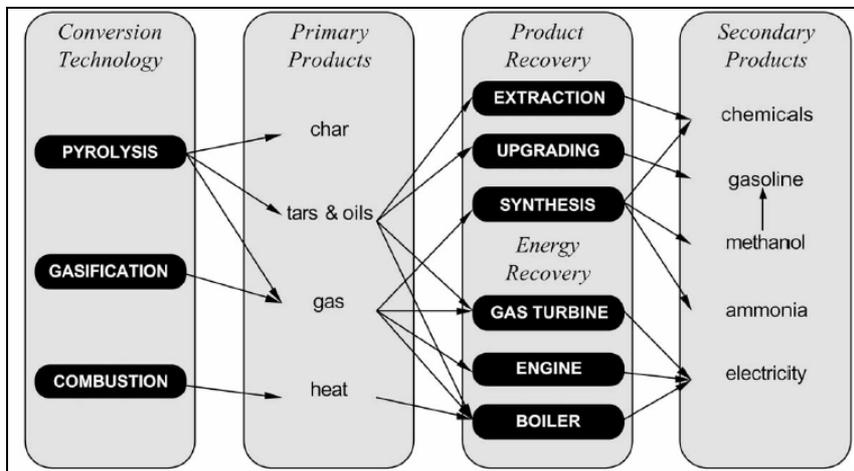


Figure 14 : Comparaison des procédés de transformation thermochimique

La gazéification d'un déchet est en réalité souvent réalisée en deux étapes :

- une première étape de pyrolyse du déchet, entraînant sa décomposition thermochimique, en atmosphère réductrice, pour produire des matières volatiles ou gaz de pyrolyse contenant des hydrocarbures gazeux (goudrons), et du coke essentiellement constitué de carbone fixe (avec des cendres)

- suivie d'une seconde étape de gazéification du carbone fixe produit et éventuellement de craquage thermique des hydrocarbures gazeux, par réaction avec un agent de gazéification (air, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>).

On parle globalement de processus de pyro-gazéification du déchet. Ces 2 étapes comme nous le verrons au niveau des différents gazéifieurs pourront être réalisées dans une même enceinte ou dans deux réacteurs séparés. Les gaz issus de la pyro-gazéification sont eux-mêmes combustibles, et pourront être brûlés directement en aval de la chambre de gazéification, on parlera alors de pyro-gazéification intégrée.

Les procédés actuels de pyro-gazéification des déchets visent essentiellement, non pas la production de gaz de synthèse, considérés comme matière première pour l'industrie chimique, mais la destruction thermique de ces déchets, avec valorisation du contenu énergétique des gaz combustibles produits.

Nous montrons dans le tableau suivant, pour un traitement thermo-chimique appliqué au bois, le rôle important des conditions opératoires (température, temps de traitement lié à cinétique de chauffage) sur la composition des différents produits générés : phase liquide (condensables), phase solide (char) et phase gazeuse (incondensables).

		Liquid (%)	Char (%)	Gas (%)
Fast pyrolysis	Moderate temperature, short residence time, particularly vapour	75	12	13
Carbonisation	Low temperature, very long residence time	30	35	35
Gasification	High temperature, long residence times	5	10	85

Tableau 6 : Comparaison des produits générés lors de traitement thermique de bois [23]

Si on souhaite générer majoritairement des produits gazeux, on devra opérer à haute température et avec de long temps de séjour.

Par ailleurs, selon le mode d'apport thermique de la gazéification (réaction endothermique), on parlera :

- de gazéification directe si l'apport de chaleur se fait par combustion/oxydation d'une partie de la charge (apport oxydant air ou oxygène)
- de gazéification indirecte si on a un apport externe de chaleur (pas d'apport d'air ou oxygène)

La composition et par voie de conséquence le PCI du gaz combustible produit par pyro-gazéification, dépend du type de déchet traité, du type de gazéifieur utilisé et de l'agent de gazéification utilisé.

Process	Gasification agent	Producer gas heating value (MJ/Nm <sup>3</sup> )
Direct gasification	Air	4-7
Pure oxygen gasification	Oxygen	10-12
Indirect gasification	Steam	15-20

Tableau 7 : Variation du pouvoir calorifique du gaz en fonction de l'agent de gazéification et du mode d'apport thermique

Ainsi, nous pouvons remarquer que la gazéification à l'air conduit, par la présence du ballast azote introduit par l'air, à la génération de gaz pauvres (PCI < 7 MJ/Nm<sup>3</sup>), tandis que l'utilisation de mélanges oxygène/vapeur d'eau permet de produire des gaz combustibles à contenu énergétique intermédiaire (10 MJ/Nm<sup>3</sup> < PCI < 20 MJ/Nm<sup>3</sup>) entre gaz pauvres et gaz riches (généralement PCI > 25-35 MJ/Nm<sup>3</sup>).

Signalons qu'une gazéification à l'oxygène, permet de fournir un gaz combustible exempt d'azote, et d'envisager la séparation/ capture du CO<sub>2</sub> issu de sa combustion, et ce, par exemple, par condensation de la vapeur d'eau des fumées de combustion du gaz produit.

#### La pyro-gazéification des déchets :

De nombreux procédés développés en gazéification des déchets, peuvent être considérés comme des procédés de *pyro-gazéification intégrées*, dans la mesure où, dans ce cas, les gaz combustibles produits sont brûlés, sur place, dans des chambres de combustion secondaires, la valorisation d'énergie étant effectuée par utilisation de chaudières de récupération conventionnelles.

Ce type de procédé, qui semble présenter peu d'intérêt par rapport à l'incinération classique, autre que l'étagement de la combustion, est, en réalité porteur d'améliorations importantes.

En effet, l'étagement des procédés intégrés (pyro-gazéification/ post-combustion), permet de traiter les solides à températures modérées et défaut d'air important, dans l'étage de pyro-gazéification, permettant d'y éviter les problèmes de fusion de cendres, ainsi que la réduction de la taille des installations (four, chaudière, traitement de fumées), compte tenu des faibles facteurs d'air pratiqués (~ 0,2 à 0,3), par rapport à l'incinération conventionnelle de déchets solides (~ 1,8 à 2, par rapport à la stœchiométrie).

La combustion des gaz produits dans une chambre secondaire, peut, comme c'est le cas pour la combustion des gaz combustibles, être complète avec des facteurs d'air peu élevés, par rapport à la combustion des solides, à savoir de 1,1 à 1,2, et ce, à hautes températures. Il en résulte une amélioration globale du rendement thermique de l'installation, jointe à une réduction de sa taille (facteur d'air global passant à 1,3) par rapport à une installation d'incinération de même puissance. De plus, des oxycombustions du gaz combustible produit sont réalisables, avec ou sans recyclage des fumées, permettant, éventuellement, la capture simultanée du CO<sub>2</sub> produit.

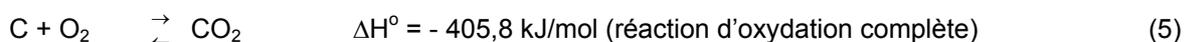
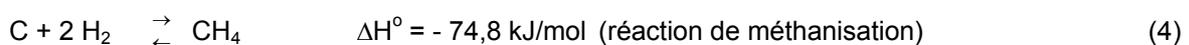
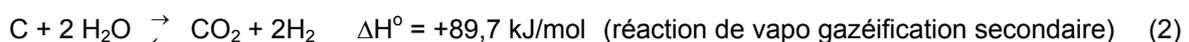
Finalement, les niveaux de températures accessibles en combustion phase gaz, dans la chambre secondaire, permettent d'envisager l'intégration, dans cette chambre, d'une zone dédiée à la vitrification des fractions minérales du déchet (a priori exemptes de carbone fixe), éliminant le recours à une installation de vitrification dédiée.

#### Les mécanismes de gazéification :

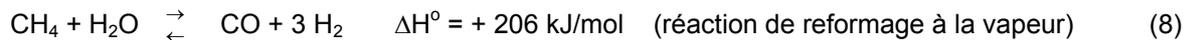
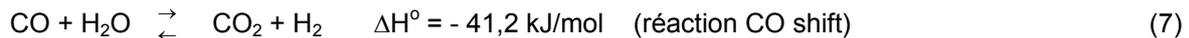
Notons ici que la gazéification d'un point de vue purement scientifique, se décrit comme une réaction endothermique hétérogène, entre le carbone contenu dans le solide et l'agent de gazéification. Ces réactions sont lentes comparées à l'oxydation (avec l'oxygène) que l'on retrouve lors de la combustion. En effet, elle est environ 50 fois plus lente pour une gazéification à la vapeur d'eau et 100 à 150 fois plus lente pour réaction avec le dioxyde de carbone.

La composition des gaz issus d'une transformation de type pyro-gazéification d'un déchet, est difficile à prédire car de nombreuses réactions sont en compétition, et il faudrait prendre en compte les différentes constantes d'équilibre, les vitesses de ces réactions, et la composition du mélange oxygène/vapeur de réaction pour tenter toute évaluation.

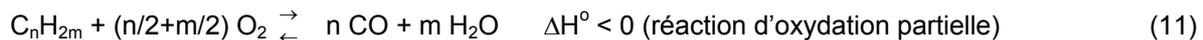
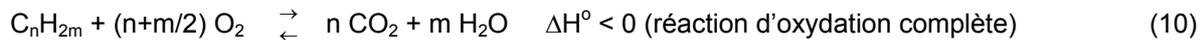
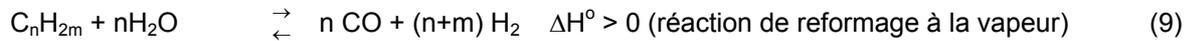
On peut néanmoins citer les 6 réactions hétérogènes principales :



Et deux réactions homogènes secondaires entre les produits de réaction



Si les hydrocarbures générés lors de l'étape de pyrolyse sont également craqués, il faut alors rajouter les réactions suivantes :



Globalement, on peut retrouver lors de la pyro-gazéification d'un déchet un mélange gazeux constitué de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> (si apport éventuel d'air) et C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> (hydrocarbures issus de la pyrolyse).

Lorsqu'on utilise de l'air ou de l'oxygène pour la réaction de gazéification, la combustion partielle ou totale d'une faible partie du coke (5 et 6) ou des hydrocarbures (10 et 11) permet de faire l'apport thermique aux différentes réactions endothermiques. Ces réactions sont néanmoins généralement minoritaires car dans les procédés classiques, l'oxygène représente moins de 5 % de l'atmosphère de réaction.

Le choix de l'agent de gazéification mais également l'effet de la pression et de la température modifient la proportion relative du mélange gazeux formé. Par exemple, l'augmentation de la température favorise les réactions endothermiques (1, 2 et 3) tandis que l'augmentation de la pression favorise les réactions conduisant à une diminution du nombre de moles gazeuses (4).

Par conséquent, la réaction de formation de méthane, n'est présente qu'à haute pression et faible température (10-20 bars, 700°C) tandis que la formation majoritaire de CO et H<sub>2</sub> est favorisée à basse pression et haute température (850-900°C, 1 bar).

Notons ici que selon les technologies de gazéificateurs utilisées, les réactions n'ont pas lieu au même endroit, et on peut retrouver plusieurs zones :

- zone de combustion (oxydation) pour faire l'apport thermique aux réactions endothermiques
- zone de gazéification du coke ou du CO généré
- zone de réaction shift en phase gazeuse pour production CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>

L'utilisation d'enceintes de gazéification pressurisées, permet la production de gaz combustibles sous pression, bien adaptés, après épuration, à l'alimentation de moteurs thermiques à gaz, ou de turbines à gaz (TAG), couplés à un alternateur, pour la production électrique. Sinon, comme c'est le cas en gazéification à pression atmosphérique, le gaz combustible produit doit être comprimé, avant introduction en moteurs ou turbines à gaz.

Les hauts rendements électriques autorisés par l'utilisation de turbines à gaz, du fait des températures élevées pratiquées dans les chambres de combustion, permettent d'atteindre des taux de conversion en électricité élevés (40 à 50%), abaissant, en conséquence, le rapport CO<sub>2</sub> / kW-h produit, par rapport aux installations d'incinération conventionnelles.

Les turbines à gaz se répartissent, selon leur puissance, en :

- turbines à gaz (TAG), pour les puissances supérieures à 1 MW<sub>e</sub>, de rendement thermique compris entre 40 et 50 %, associé à un rendement électrique allant de 31 à 38 %. Leur pression d'admission doit être de 10 à 20 bars. Leur rendement thermique peut être amélioré, dans le cas d'installations de puissances supérieures à 5 MW<sub>e</sub>, par utilisation de cycles combinés, en associant une turbine à vapeur (TAV) à une chaudière à vapeur, placée en récupération sur les gaz d'échappement de la turbine à gaz.
- micro-turbines (MT), pour les équipements dont la puissance est comprise entre 50 et 300 kW<sub>e</sub>, de rendement thermique compris entre 40 et 50 %, associé à un rendement électrique allant de 25 à 30 %. Leur pression d'admission peut aller de 3 à 4 bars.

Les principaux constructeurs sont :

- pour les TAG : Alstom, General Electric, Turbomeca, Allison, Centrax
- pour les MT : Capstone, Rand, Ingersoll, Turbec

Rappelons que les cycles à turbines à gaz permettent, également l'emploi de cycles combinés performants (IGCC). Grâce à une chaudière disposée à l'échappement de la turbine à gaz (température de 502°C), alimentée en gaz de gazéification, on peut générer de la vapeur pour alimenter une turbine à vapeur (TAV), participant ainsi à l'augmentation de la fourniture en énergie électrique, dans le cas de marches à condensation. Le rendement global du cycle combiné peut atteindre 49%. Celle-ci autorise également la production combinée chaleur-force, dans le cas de turbines à vapeur à contre-pression, permettant la production simultanée d'énergie électrique et de chaleur sous forme de vapeur moyenne ou basse pression, ou d'eau surchauffée.

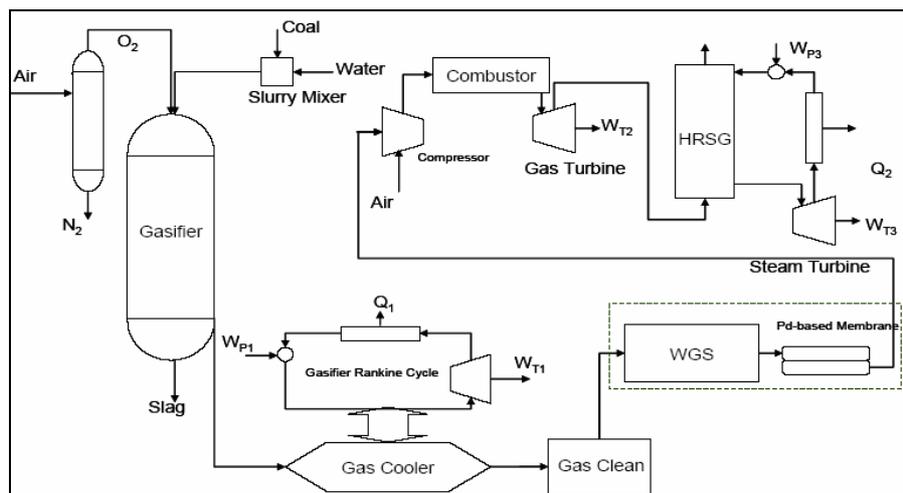


Figure 15 : Schéma de principe d'un système IGCC

General Electric est, depuis trente ans, le leader de la ligne de produits IGCC, jumelant TAG et TAV, et conçue pour traiter des gaz de synthèse à bas pouvoir calorifique. La gamme de puissances proposée va de 10 à 300 MW. Il y a actuellement 34 TAG GE « H » installées, qui ont, pour la plupart, accumulé plus de 380 000 heures de marche avec du gaz de synthèse.

#### Les réacteurs de gazéification :

Différents types de réacteurs de gazéification ont été développés. Ils peuvent être classés globalement en 3 groupes : les gazéificateurs à lits fixes, les gazéificateurs à lits fluidisés et les gazéificateurs indirects [24] :

Les procédés à lit fixe : Ils sont généralement de construction simple et robuste. Le combustible ou le déchet forme un lit dense au sein du réacteur et se déplace verticalement.

- Les procédés à contre courant ("updraft") : Alimentation du déchet ou combustible en partie haute et air en partie basse. Les produits de réaction sortent par la partie supérieure. Procédés acceptant humidité élevée mais générant gaz chargés en goudrons formés lors de la phase de pyrolyse. Les gaz sont refroidis sans passer dans zone haute température pour les craquer. Pas adapté à la production d'électricité
- Les procédés à co-courant ("downdraft") : Alimentation du déchet ou combustible en partie haute et air dans partie intermédiaire dans zone avec restriction de diamètre. Les produits de réaction sortent par le bas. Gaz produits traversant zone d'oxydation à haute température sont craqués et génèrent donc moins de goudrons.
- Les procédés étagés : Il ressemble aux procédés à co-courant mais les 2 étapes de pyrolyse et de gazéification sont réalisées dans 2 réacteurs distincts, ce qui permet un contrôle séparé.

Les procédés à lits fluidisé : Les particules sont en suspension dans le réacteur ce qui favorise les échanges thermiques et massique entre le solide et le gaz. Ces procédés sont adaptés à des installations de forte puissance. Ils nécessitent un ajustement initial de la répartition granulométrique du déchet à gazéifier.

- Les procédés à lit fluidisé dense (LFD) avec vitesse de fluidisation relativement faible (1 à 2 m/s) sans entraînement du lit.
- Les procédés à lit fluidisé circulant (LFC) avec vitesse de fluidisation plus élevée (4 à 6 m/s) avec entraînement d'une partie du lit et également à lit fluidisé rotatif (LFR)
- Les procédés à lit entraîné avec vitesse de fluidisation supérieure à 6 m/s telle que la vitesse des particules est proche de celle des gaz. Le combustible ou déchet doit être introduit sous forme pulvérulente et la réaction se fait à très haute température (1200 à 1500°C).
- Les procédés à lit fluidisé sous pression. Dans le cas d'installation de grosses puissances (> 5 MW) où le gaz de synthèse sera valorisé dans une turbine à gaz, les lits fluidisés sous pression permettent de produire gaz de synthèse directement à la pression de la chambre de combustion de la turbine.

Les gazéificateurs indirects : cette technologie en cours de développement et de validation s'appuie :

- Gazéification indirecte d'une partie du coke : On brûle dans un second réacteur (lit fluidisé) une partie du coke pour faire l'apport thermique de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau du premier réacteur (transfert de chaleur par le sable)
- Gazéification indirecte d'une partie du gaz : combustion d'une partie du gaz généré pour faire l'apport thermique de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau sur une injection de la vapeur d'eau (transfert de chaleur par échangeur immergé)

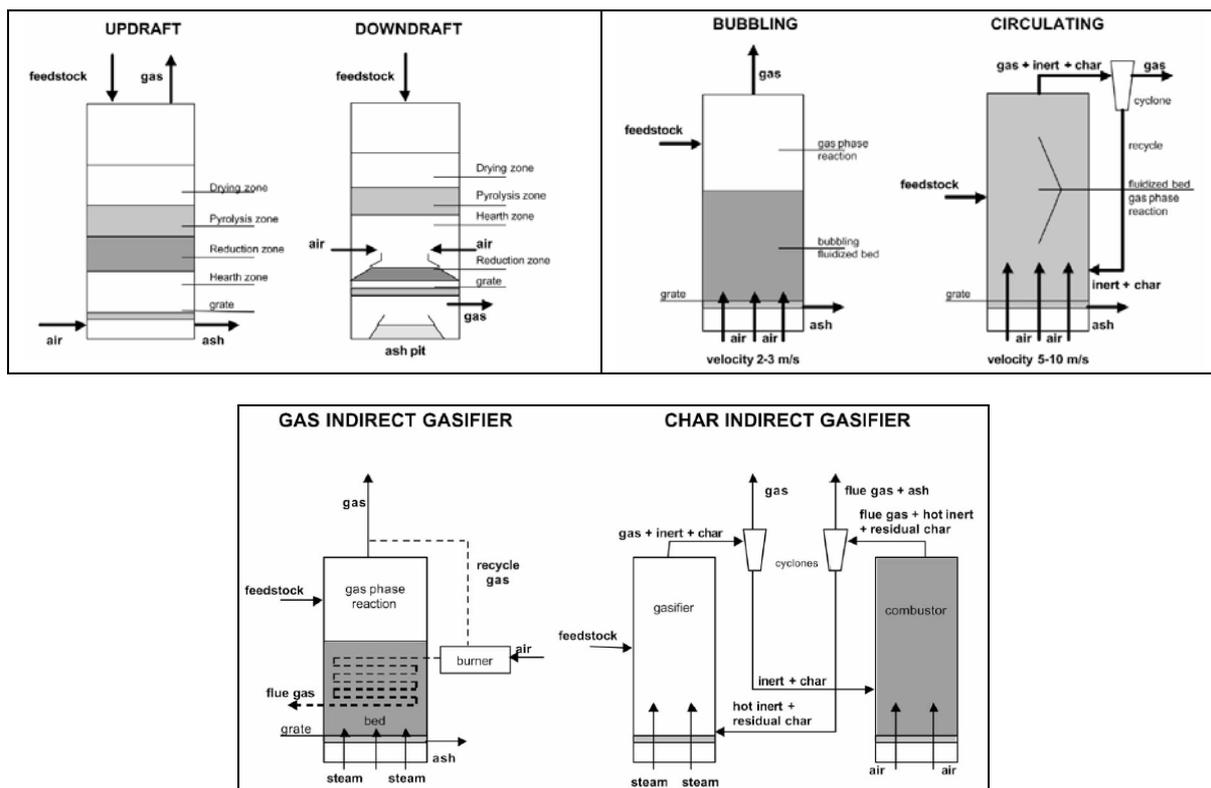


Figure 16 : Schémas de principe des différents types de gazéificateurs [24]

Le tableau suivant regroupe les principaux avantages et inconvénients des différents gazéificateurs rencontrés.

Characteristics <sup>a</sup>	Fixed bed		Fluidised bed		Indirect gasifier	
	Updraft	Downdraft	Bubbling	Circulating	Char	Gas
Carbon conversion	****	****	**	****	*****	**
Thermal efficiency	*****	****	***	****	***	***
CGE	*****	***	***	****	***	***
Turndown ratio	***	**	****	****	****	****
Start-up facility	*	*	***	***	*****	*****
Management facility	****	****	**	**	*	*
Control facility	**	**	****	****	*****	*****
Scale-up potential	***	*	***	*****	**	***
Sized feed elasticity	****	*	**	**	**	**
Moisture feed elasticity	****	**	***	***	*	*
Ash feed elasticity	*	*	****	****	***	****
Fluffy feed elasticity	****	**	*	***	***	*
Sintering safety	*	*	***	****	*****	***
Mixing	*	*	****	*****	*****	*****
Cost safety	*****	****	**	**	*	*
Tar content	*	*****	**	***	**	**
Particulate content	*****	***	***	**	**	****
LHV	*	*	*	**	*****	*****

<sup>a</sup> \* poor, \*\* fair, \*\*\* good, \*\*\*\* very good, \*\*\*\*\* excellent.

Tableau 8 : Comparaison des performances des différents gazéificateurs [24]

Le choix d'un réacteur de gazéification peut se faire selon différents facteurs :

- puissance des installations : dans les technologies déjà validées (2 premiers groupes) les lits fixes à co-courant ne sont utilisables que pour des installations de faible puissance tandis que les lits fluidisés sous pression sont adaptés pour les fortes puissances

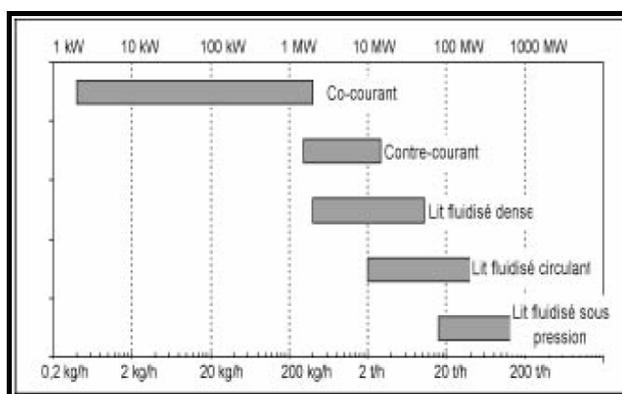


Tableau 9 : Choix du gazéificateur en fonction de la puissance des unités [25]

- les caractéristiques initiales du déchet ou combustibles (taille, homogénéité, humidité, ..)

Type de procédé	Co-courant	Contre-courant	Lit fluidisé	Lit entraîné
Granulométrie (mm)	20-100	5-100	1-10	< 1
Humidité (%wb)	< 15-20	< 50	< 40	< 15
Cendres (% db)	< 5	< 15	< 20	< 20
Point fusion cendres (°C)	> 1250	> 1000	> 1000	> 1250
Densité (kg/m <sup>3</sup> )	> 500	> 400	> 100	> 400

Tableau 10 : Choix du gazéificateur en fonction des caractéristiques du déchet [26]

- L'application aval de la gazéification (moteur à gaz, turbine à gaz, chimie, Pile A Combustible) nécessite des caractéristiques spécifiques pour le gaz : niveau de température, propreté (taux de goudrons, poussières), composition du gaz de synthèse et PCI

Applications	Goudrons Mg/Nm <sup>3</sup>	Particules Mg/Nm <sup>3</sup>	Alkalins Mg/Nm <sup>3</sup>	Ammoniaque (Mg/Nm <sup>3</sup> )	Chlorures Mg/Nm <sup>3</sup>	Sulphures Mg/Nm <sup>3</sup>
Moteur gaz	< 50	<50	<1	<50	<10	<100
Turbine gaz	< 5	< 30	~ ppmv			
Synthèse Fisher Tropsch / Méthanol	< 1	< 0.02	~ ppmv			
PAC	< 1	~ ppmv				

Tableau 11 : Choix du gazéifieur en fonction de l'application aval [26]

Quelques exemples de procédés :

Nous détaillons ci-après quelques exemples de procédés de pyro-gazéification [24] :

- En lit fixe à co-courant : Nippon Steel (Tokyo, Japon)
- Etagé : PKA (Aalen, Allemagne)
- Etagé : Compact Power (Grande Bretagne)
- En lit entraîné : Carbo V (Choren, Allemagne)
- En lit fluidisé circulant FICFB - Babcock Borsig (Autriche)
- En lit fluidisé rotatif TwinRec (Ebara, Japon)

*Le pyro-gazéifieur Nippon-Steel :*

C'est un gazéifieur intégré à lit fixe en co-courant, atmosphérique, utilisant l'air comme agent de gazéification.

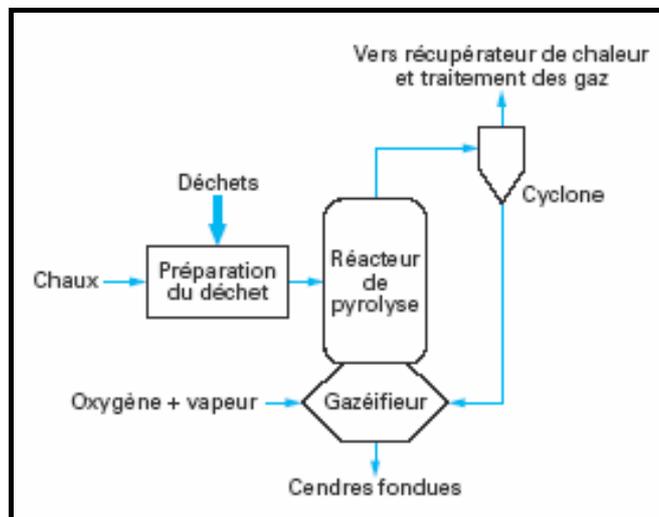


Figure 17 : Schéma de principe du gazéifieur Nippon Steel

Les déchets alimentés à co-courant des gaz, en partie haute du gazéifieur sont pré-mélangés avec 50 kg/t de coke, 30 kg/t de chaux, pour une désulfuration in situ de gaz.

Les cendres sont vitrifiées au fond du gazéifieur, l'addition de la chaux permet également le contrôle de viscosité des scories ainsi que leur granulation.

Les produits traités sont des déchets pétroliers, résidus d'incinération, déchets industriels et hospitaliers.

Actuellement, quatre unités sont opérationnelles au Japon, principalement, pour le traitement des déchets municipaux, industriels ou médicaux (36 000 à 110 000 t/an). Dans ces unités, le gaz est brûlé en aval, dans une chambre de combustion équipée d'une chaudière pour la production de la vapeur d'eau.

#### Le Procédé PKA

Le procédé PKA est basé sur une pyro-gazéification à deux étages : un premier étage de pyrolyse à basse température, dans un tambour tournant à double enveloppe et un deuxième étage où est effectuée la gazéification dans deux chambres séparées :

- Une chambre de craquage des gaz de pyrolyse, fonctionnant à 1000 °C,
- Une chambre de gazéification à l'oxygène à haute température (1500°C) où sont effectuées la gazéification du résidu carboné issu de l'étape de pyrolyse ainsi que la fusion des cendres.

Les gaz issus de ces deux chambres sont dirigés vers un traitement des gaz puis vers une valorisation thermique. Une proportion de ce gaz sert à l'alimentation de la double enveloppe du pyrolyseur.

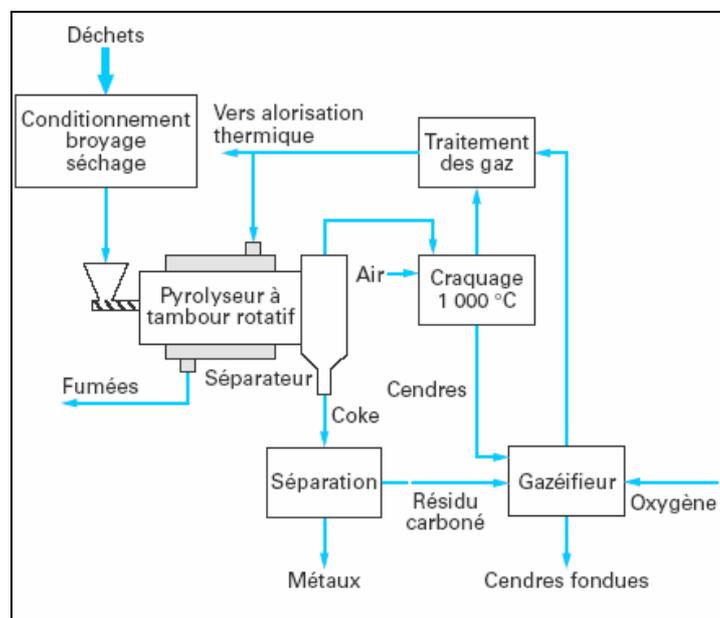


Figure 18 : Schéma de principe du procédé PKA

Les produits traités sont des déchets ménagers, pneus, DIB.

Toshiba est détenteur d'une licence du procédé PKA. Une unité de 24 000 t/an d'O.M. a été installée à Aalen-Goldshöfen, Allemagne en 1999.

Une unité pilote de 25 kWth est en fonctionnement à Energieonderzoek Centrum Nederland, depuis 1997, pour des essais de déchets de bois, déchets plastiques.

#### Le Procédé Compact-Power

C'est un procédé de pyro-gazéification en four à vis à deux étages :

- Un pyrolyseur lent à moyenne température constitué de deux pyrolyseurs à vis de 500 kg/h chacun avec chauffage externe par les gaz chauds (800 °C) provenant de la chambre de combustion des gaz produit dans des conditions à défaut d'oxygène.

- Une chambre de gazéification atmosphérique verticale dans laquelle le coke, produit par le pyrolyseur, est introduit avec un mélange air-vapeur d'eau utilisé comme agent de gazéification

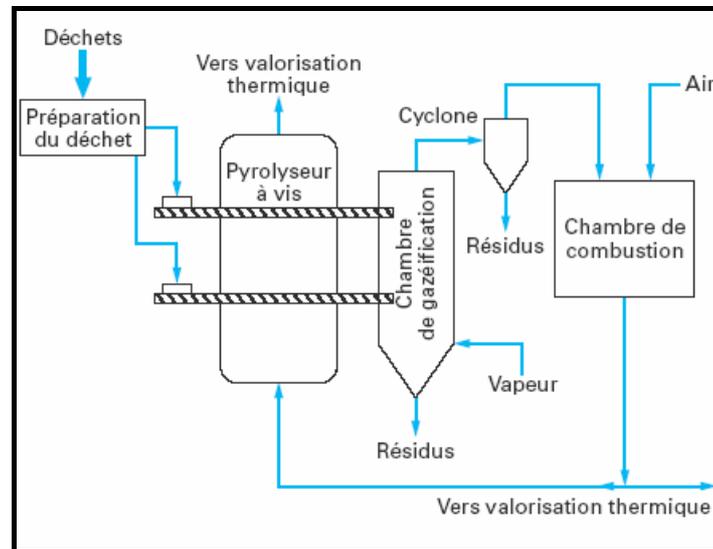


Figure 19 : Schéma descriptif du procédé Compact Power

Le gaz produit est cyclonné et brûlé dans une chambre de combustion. Une partie des gaz chauds issus de la chambre de combustion sert à effectuer l'apport endothermique à la pyrolyse (chauffage indirect des pyrolyseurs à vis), le gaz excédentaire destiné à une valorisation thermique.

Les produits traités sont du charbon, de la biomasse, des Ordures Ménagères et des déchets hospitaliers.

Les réalisations sont :

- Unité pilote de 500 kg/h à Avonmouth/Bristol en Grande Bretagne pour le traitement d'ordures ménagères et de déchets hospitaliers,
- Unité de 7,8 MWe installée à Ddagavel/Dumfries en Grande Bretagne, pour le traitement de 60 000 t/an d'OM, en 2003.

*Le procédé Carbo-V :*

Ce procédé développé par la société allemande Choren, est un procédé de pyro-gazéification à lit entraîné, à double étage :

- Pyrolyse lente à basse température (500 à 600°C)
- Gazéifieur à lit entraîné haute température (1 500 à 1 600°C)

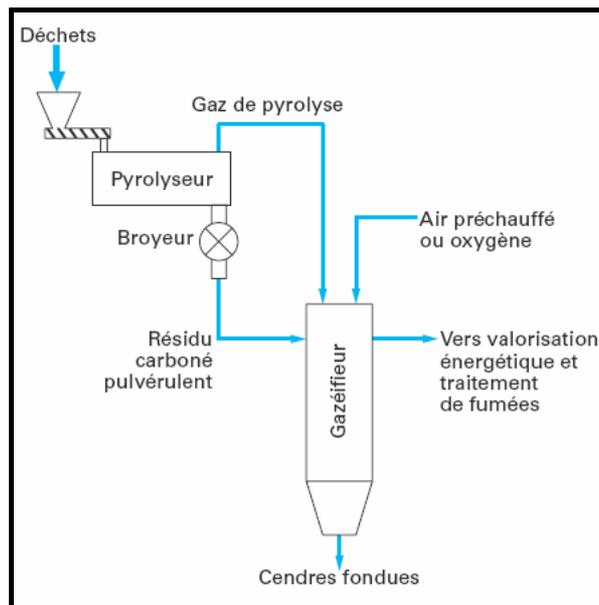


Figure 20 : Schéma de principe du procédé Carbo V

Les matières à traiter sont décomposées par oxydation partielle à une température variant entre 400 et 500°C, afin d'obtenir des composants volatils et du coke, qui sont gazéifiés localement dans une tuyère coaxiale à une température de 1500 à 1600 °C. Le pyrolyseur est constitué d'un four rotatif, équipé de racleurs pour favoriser le brassage de la charge, et chauffé par double enveloppe par une partie de la chaleur générée dans le gazéifieur.

Les températures atteintes en partie haute du réacteur à flux entraîné, permettent non seulement la gazéification du coke de pyrolyse, produit dans le pyrolyseur et introduit en partie médiane du gazéifieur, mais aussi la fusion des cendres, récupérées en aval et réintroduites dans le gazéifieur. Le slag (cendres fondues) formé le long des parois du gazéifieur, est récupéré sous forme de vitrifiats en partie basse, les fumées sortant à une température de 1100 à 1200°C.

Les produits traités sont : rebuts de bois, charbon, boues d'épuration, déchets industriels (agroalimentaire, biologique...).

Une installation pilote de 1 MW<sub>th</sub> a été construite sur le site de SAXONIA Industrial pour permettre la validation technologique du procédé Carbo-V. Ce pilote a été conçu en même temps qu'une usine de recherche, et a été équipé d'un système de contrôle surveillance pour gérées et évaluées toutes les étapes du procédé.

Le procédé Carbo-V a été utilisé avec succès pour une variété de produits (biomasse, déchets, ...) depuis le début 2000. Une unité industrielle a été également construite à Freiberg, de 20 000 t/an de bois pour production de biocarburant.

#### *Le procédé FICFB - Babcock Borsig*

Ce procédé de pyro-gazéification FICB « Fast Internally Circulating Bed gasifier », développé par l'Université Technique de Vienne et AE Energietechnik, est basé sur une gazéification à chambres séparées.

La réaction de gazéification a lieu en lit fluidisé dense par action de la vapeur d'eau. L'apport endothermique de la réaction de gazéification est assuré par la circulation du sable chaud issu d'un lit fluidisé circulant adjacent où a lieu la combustion du résidu carboné issu de la chambre de gazéification.

Les fumées de combustion de cette chambre sont alors évacuées dans un circuit indépendant. Dans ces conditions, les gaz obtenus par gazéification à la vapeur d'eau ont un pouvoir calorifique élevé qui peut atteindre 12 000 kJ/Nm<sup>3</sup>.

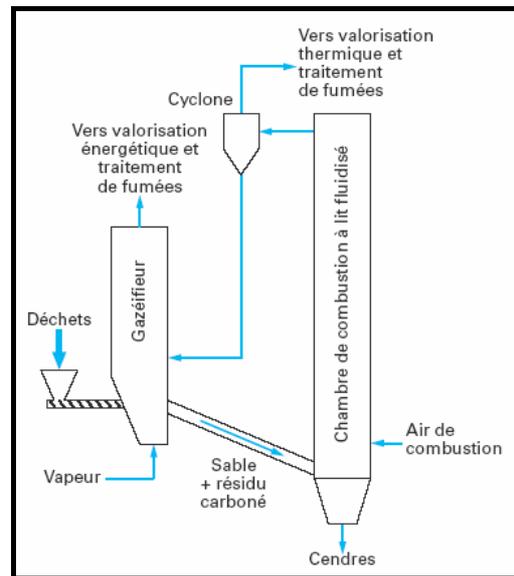


Figure 21: Schéma de principe du procédé FICFB

Une unité a été réalisée à Güssing en Autriche en 2000, réalisée par Babcock Borsig Power, pour une production d'énergie combinée de 4,5 MW thermique et 2 MW électrique.

#### Le procédé TwinRec (Ebara)

Ce procédé de gazéification intégrée/vitrification, développé par Ebara, est basé sur gazéifieur à lit fluidisé rotatif. Il s'appuie sur deux technologies développées antérieurement par Ebara : le procédé Rowitec ou TIF (Twin Internally circulating Fluid bed) et le procédé Meltox de vitrification des boues de station d'épuration.

Les composants principaux du procédé sont :

- Un gazéifieur à lit fluidisé rotatif, avec une grille inclinée basée sur la technologie de lit fluidisé rotatif permettant la séparation des non-combustibles solides (mâchefers) et des fractions métalliques à recycler. Les conditions opératoires sont température: 600 - 700°C et pression de 0,5 - 1,6 MPa
- Une chambre de post-combustion cyclonique à haute température (1300 - 1500°C) avec vitrification des cendres fines au fond, soutirage, refroidissement à l'eau sous forme de granulés. La chaleur produite est récupérée sur les fumées (4000 Nm<sup>3</sup>/t) par une chaudière, placée en aval. Les fumées sont épurées avant rejet à l'atmosphère.

Produits traités : Les déchets à traiter doivent être préparés par broyage avant introduction dans le gazéifieur (< 30 cm), la plage de PCI est de 7-12 MJ/kg. Plusieurs types de déchets peuvent être traités : Combustibles solides, DMA (Déchets Ménagers ou Assimilés), RBA (Résidus de Broyage Automobile), CSR (Combustibles Solides de Récupération), produits humides.

Plusieurs unités ont déjà été réalisées :

- Sodegaura, 1996 : 7 t/j pour 1,5 MW<sub>th</sub> (OM, RDF, déchets plastiques, résidus broyés d'automobile)
- Fujisawa, 1997 : 24 t/j pour 4,8 MW<sub>th</sub> (OM, RDF, déchets plastiques, résidus broyés d'automobile)
- Ritto, 2001, 38 t/j pour 9,1 MW<sub>th</sub> (déchets plastiques, déchets liquides, déchets médicaux)
- Aomori, 2000 : 14,3 t/j pour 2 x 40 MW<sub>th</sub> (résidus broyés d'automobile, boues)

- Jeestu City, 2000 : 15,7 t/j pour 2,2 MW<sub>th</sub> (boues sèches, déchets plastiques)
- Krobe, 2000 : 63 t/j pour 7,4 MW<sub>th</sub> (résidus broyés d'automobile, déchets plastiques)
- Sakata Area, 2002 : 2 x 98 t/j pour 2 x 12,3 MW<sub>th</sub> (OM)
- Kuwaguchi, 2002 : 3 x 140 t/j pour 3 x 21 MW<sub>th</sub> (OM)

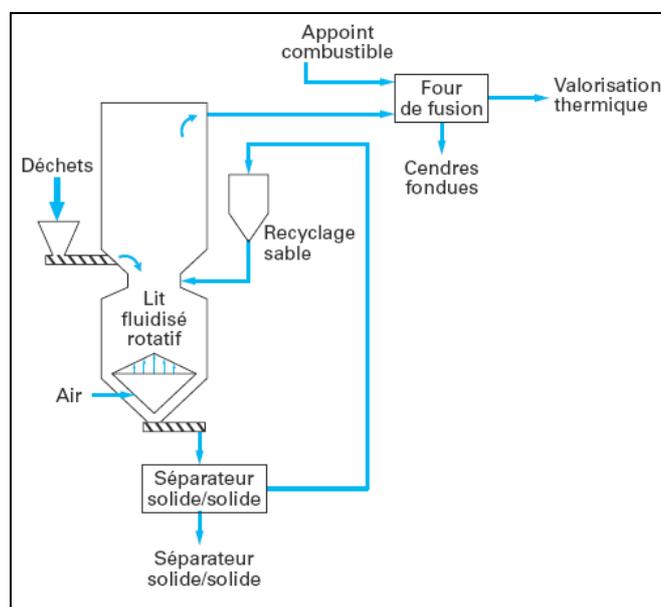


Figure 22 : Schéma de principe du procédé TwinRec (EBARA)

### Emissions gazeuses en gazéification

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le processus de gazéification peut constituer une étape de prétraitement du déchet solide hétérogène pour le transformer en produits gazeux combustibles pouvant alors être oxydés selon différents processus d'oxydation détaillés dans ce rapport (air, O<sub>2</sub>, HiTAC (High Temperature Air Combustion), oxydes métalliques, ...).

Ces produits gazeux doivent être éventuellement purifiés avant de subir une étape d'oxydation. Par exemple la boucle thermochimique est très contraignante sur la qualité des produits gazeux compte tenu de l'utilisation d'oxydes métalliques.

Les émissions particulières sont limitées par les faibles volumes gazeux et la formation de slag dans les gazéifieurs entraînés. Les particules sont généralement traitées par un ou plusieurs cyclones avec recyclage dans le foyer de gazéification combiné à des filtres céramiques haute température. Un abattage des poussières supplémentaire est réalisé dans les dispositifs de refroidissement aval si besoin.

En gazéification, le soufre est émis sous forme de H<sub>2</sub>S en présence d'une faible proportion de carbonyle COS, et ce, du fait de l'atmosphère réductrice des gazéifieurs. Les traitements spécifiques de ce type de constituant qui généralement conduisent à du soufre élémentaire et/ou de l'acide sulfurique sont détaillés dans le chapitre 12 sur les technologies connexes.

Pour les mêmes raisons, l'azote contenu dans le déchet ou le combustible, se transforme principalement en azote moléculaire, avec formation de faibles quantités de NH<sub>3</sub> et HCN. Cependant ces composés étant très hydrosolubles, ils sont récupérés dans le lavage des gaz et/ou sont convertis en azote moléculaire dans la désulfuration.

D'autres polluants sont également présents selon le combustible ou le déchet traité. Le plomb, métal semi-volatil, est émis en gazéification sous forme de PbS, PbCl. Ces espèces sont majoritairement éliminées au niveau d'un laveur de gaz. Les émissions de composés organiques sont faibles, avec absence de dioxine, dans la limite de détection. Les émissions de mercure sont un problème aussi bien pour les installations de combustion que de gazéification, du fait des points d'ébullition très bas

du mercure ( $360^{\circ}\text{C}$ ). Les formes chimiques du mercure émis sont  $\text{Hg}_0$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgS}$ . Le mercure élémentaire  $\text{Hg}_0$  est majoritaire en gazéification. Ce mercure élémentaire est éliminé dans les pièges MEA, et s'accumule dans les boucles de lavage de gaz, ou dans l'unité de récupération de soufre. Une partie des composés à base de mercure, se retrouve dans les rejets aqueux mais peut être piégé par des filtres à charbon actif en aval.

### Nouveaux procédés de gazéification haute température

De nombreux travaux, effectués dans le domaine de la combustion HiTAC (High Temperature Air Combustion) présentés dans un chapitre ultérieur ont permis de développer des systèmes régénératifs très efficaces pour le préchauffage de l'air et de la vapeur d'eau.

Ces progrès ont permis d'appliquer ces procédés à la gazéification haute température (HiTAG : High Temperature Air/steam Gasification). L'utilisation d'un agent de gazéification, consistant en un mélange air-vapeur d'eau, surchauffé jusqu'à des températures de  $1000$  à  $1200^{\circ}\text{C}$ , permet d'assurer le double rôle de :

- d'agent réactif de gazéification, du fait de leur teneur en  $\text{H}_2\text{O}$ , et  $\text{O}_2$ .
- de gaz caloporteur pour un fonctionnement allotropique en apport d'énergie calorifique externe, nécessaire à la gazéification

Les principaux travaux effectués dans le domaine ont été conduits, au Japon, par le TIT (Tokyo Institute of Technology) et en Suède par le KTH (Royal Institute of Technology) [28,32]. Un état de l'art de la gazéification à l'air haute température a été proposé par Pian et Yoshikawa [33]. Cette technique peut être utilisée pour des résidus solides, telles que des déchets de biomasse (paille, écorce,...), ou des résidus ligno-cellulosiques humides.

Le principe est de faire l'apport thermique aux réactions de gazéification endothermiques par l'enthalpie élevée de l'agent de gazéification. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, si on veut produire des gaz combustibles à haut pouvoir calorifique, il est nécessaire d'apporter de l'énergie au réacteur, que ce soit sous forme électrique, ou sous forme d'oxygène pur pour brûler une partie de fraction combustible du déchet. Cet apport énergétique nécessite une conversion de chaleur en électricité avec un rendement d'environ 40 %.

Si l'apport d'énergie est fait par l'air ou la vapeur d'eau préchauffé à haute température, cela permet de minimiser la quantité d'oxygène apporté et donc permet de générer des gaz à haut pouvoir calorifique en conservant de forts rendements énergétiques globaux.

La figure suivante présente un schéma classique de gazéification intégrant la récupération de chaleur pour préchauffage de l'air.

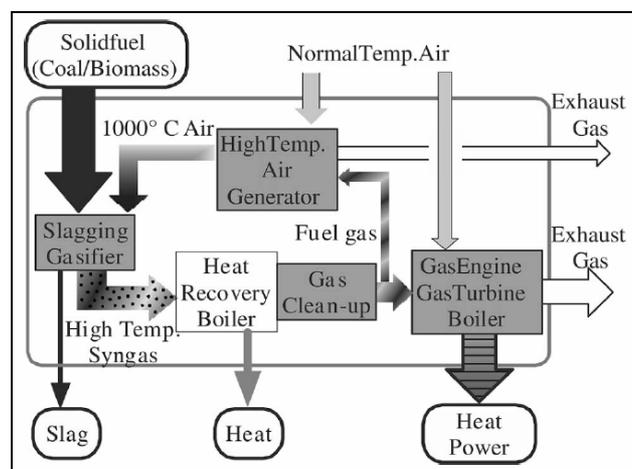


Figure 23 : Schéma de principe de la gazéification haute température [29]

On retrouve notamment :

- Un réacteur de pyro-gazéification du déchet
- Un dispositif de récupération d'énergie couplé à un système de purification des gaz générés
- Une production d'énergie électrique
- La récupération de chaleur sur les gaz pour préchauffé l'air

D'autres avantages de ce nouveau mode de gazéification peuvent être cités :

- les températures élevées améliorent la quantité d'hydrogène générée et la quantité de gaz combustible produite,
- la production de goudrons est minimisée
- les cinétiques réactionnelles sont rapides, autorisant des temps de séjour réduits,
- les unités de gazéification sont plus compactes et donc moins coûteuses
- les systèmes d'épuration et de traitement de fumées sont également de taille réduite compte tenu du volume de fumées générées minimisé
- les températures élevées dans le gazéifieur permettent de vitrifier directement les parties minérales et de générer un résidu inerte stabilisé ;

Selon ce principe, nous pouvons citer, le développement par le KTH d'un gazéifieur à lit fixe utilisant de l'air à haute température [31].

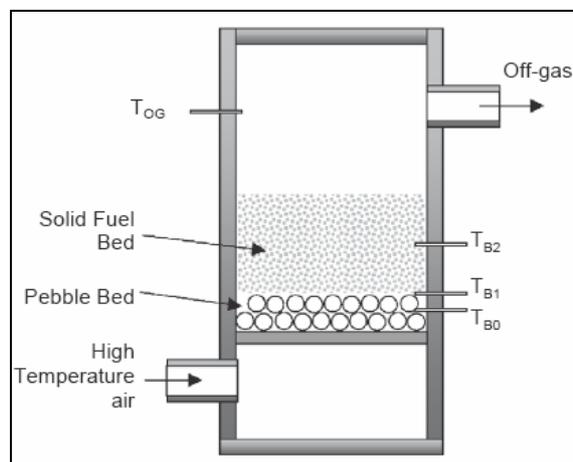


Figure 24 : Schéma de principe du gazéifieur à lit fixe KTH

Il s'agit d'un gazéifieur vertical à lit fixe à contre-courant constitué d'une boîte à vent pour répartition de l'air préchauffé et d'un lit fixe de gazéification constitué de billes de céramiques. Ce système ne permet pas la vitrification des parties minérales.

Yoshikawa and all (Tokyo Institute of Technology) ont développé également un dispositif de pyro-gazéification utilisant un air avec vapeur d'eau préchauffée à haute température appelé MEET (Multistaged Enthalpy Extraction Technology) [28, 29].

Un schéma gazéifieur est présenté sur la figure suivante. Il est constitué de 2 sections : une section entraînée où le déchet ou combustible est mélangé à de l'air préchauffé à haute température couplée à une zone de séparation des particules dans un lit de billes en céramiques à température de 1350 à 1400°C assurant la fusion de la partie minérale.

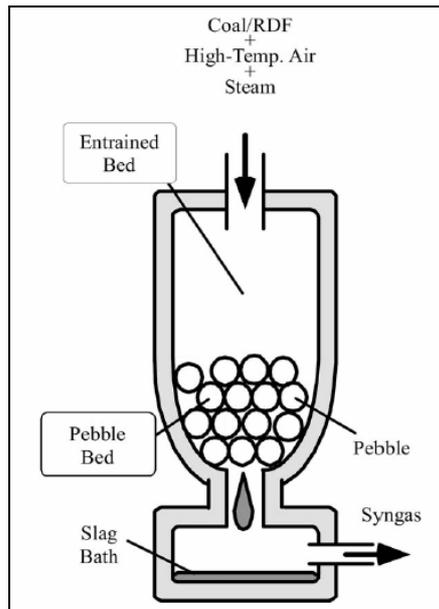


Figure 25 : Schéma de principe du gazéifieur MEET

Le gain important au niveau de la récupération d'énergie de ce nouveau mode de gazéification permettant de produire un gaz de synthèse à haut pouvoir calorifique est montré sur la figure suivante :

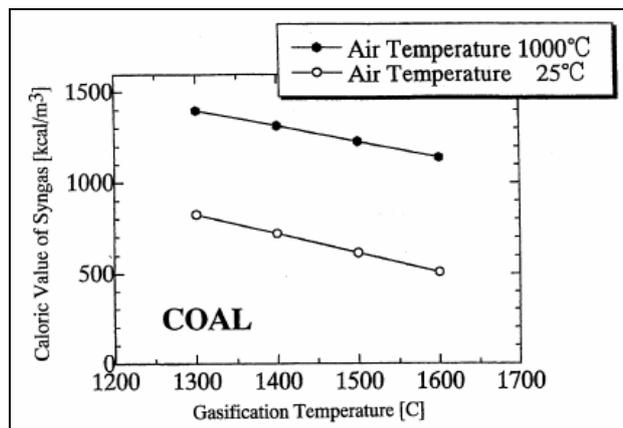


Figure 26 : Effet du préchauffage haute température sur le pouvoir calorifique du gaz de synthèse généré

Une unité pilote de démonstration a été construite au Japon (TIT) pour traiter plus de 2t/jour de charbon.

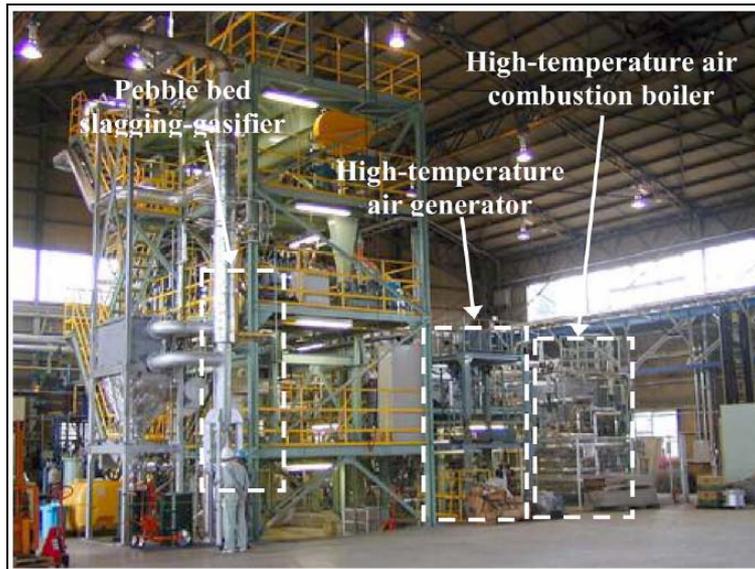


Figure 27 : Pilote de 2t/jour de HiTAG au TIT (Japon)

Parmi les autres développements de gazéification, nous pouvons également citer le STAR MEET (STeam Air Reforming type Multistaged Enthalpy Extraction Technology) conçu également par le TIT (Japon) [34]. Par rapport au gazéifieur MEET à air préchauffé, il est rajouté une étape de reformage où les gaz issus du gazéifieur contenant des goudrons sont mélangés à de l'air et vapeur d'eau haute température pour former majoritairement CO et H<sub>2</sub>.

Notons finalement que les gaz générés lors d'une combustion haute température peuvent également être utilisés comme agent de gazéification, permettant d'assurer le double rôle de :

- d'agent réactif de gazéification, du fait de leur teneur en H<sub>2</sub>O, et CO<sub>2</sub>.
- de gaz caloporteur pour un fonctionnement allotropique en apport d'énergie calorifique externe, nécessaire à la gazéification.

#### Contraintes sécuritaires et réglementaires :

Plusieurs contraintes sont à prendre en compte au niveau des procédés de gazéification produisant un gaz combustible (gaz de synthèse) :

- l'aspect sécurité : par rapport à la fiche de sécurité de l'hydrogène (FDS 067A) ou du monoxyde de carbone (FDS 019), nous pouvons citer les dangers liés à leur côté extrêmement inflammable, ils peuvent former un mélange explosif avec l'air et peuvent réagir violemment avec les oxydants. Des conditions spécifiques au niveau de la manipulation et du stockage sont à prendre en compte en fonction du mode de production utilisée. Comme nous l'avons déjà signalé, il est important que les unités thermiques (four ou autres) soient parfaitement étanches pour éviter toute infiltration d'air.
- L'aspect réglementaire : il fait partie de la rubrique 1410 : Fabrication industrielle de gaz inflammables par distillation, pyrogénération,... de la nomenclature des installations classées :

#### Contraintes spécifiques à l'application au traitement de déchets :

Les procédés de pyro-gazéification sont déjà particulièrement validés pour le traitement des déchets pour les nombreux avantages déjà cités.

Que ce soit en incinération, en gazéification ou en pyro-gazéification la valorisation complète du contenu énergétique d'un déchet libère la même quantité de CO<sub>2</sub> à l'atmosphère, via soit une combustion directe (incinération), soit dans une chambre de combustion des gaz ou dans une combustion interne en moteur ou turbine du gaz produit (gazéification).

Par conséquent, les procédés de gazéification intégrée apparaissent comme une réelle alternative à l'incinération étant donné que le rendement de conversion électrique d'un ensemble gazéification /turbine à gaz est toujours bien meilleur que celui d'un ensemble incinération/chaudière/turbine à vapeur. Ceci permettra, à terme, de diminuer le rapport  $\text{CO}_2 / \text{kW-h}$  produit, contribuant ainsi à installer les nouvelles filières de destruction thermique des déchets dans le cadre d'un développement durable.

Comme nous le verrons dans la suite du rapport, la gazéification ou la pyro-gazéification apparaisse comme une étape de prétraitement thermo-chimique des déchets, permettant ainsi de s'affranchir des différents problèmes inhérents au solide pour retrouver les avantages d'une phase liquide ou gazeuse dont l'oxydation est ensuite traitée comme pour un combustible liquide ou gazeux.

Les contraintes spécifiques sont surtout liées à la conception d'installations étanches pour éviter toute infiltration d'air entraînant une inflammation instantanée des gaz combustibles générés.

Au niveau du traitement de fumées, on retrouvera les traitements classiques rencontrés en incinération dans l'hypothèse d'une combustion complète.

Notons également ici que la pyro-gazéification de déchets contenant des métaux permet de récupérer les métaux sous forme réduites non oxydées.

## 8. Les combustions par oxydes métalliques en boucle thermochimique (CLC)

### Principe de la boucle chimique ou "Chemical Looping Combustion" (CLC)

Parmi les voies alternatives à la combustion, la boucle chimique diffère notamment des autres procédés de combustion par le donneur d'oxygène qui n'est plus le comburant habituel (oxygène, air enrichi ou air) mais un oxyde métallique finement divisé.

La boucle chimique fonctionne grâce à deux réacteurs reliés entre eux. Dans le premier (réacteur à air ou réacteur de régénération), un métal s'oxyde au contact de l'air, avant d'être injecté dans le second réacteur (réacteur de combustion). Le combustible injecté réagit alors avec l'oxygène du porteur pour former un mélange de CO<sub>2</sub> et d'eau, facilement séparables, tandis que le métal formé est réinjecté dans le premier réacteur pour suivre un nouveau cycle. Globalement, les porteurs d'oxygènes (oxydes métalliques) transfèrent l'oxygène de l'air au combustible à oxyder.

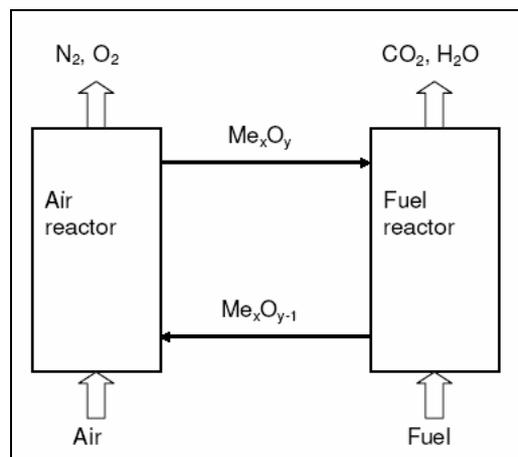
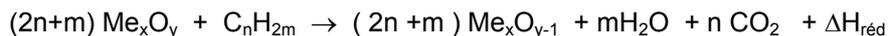


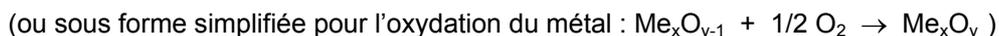
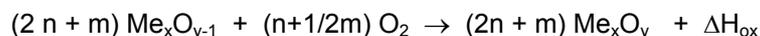
Figure 28 : Schéma de principe d'une oxydation régénérative par oxydes métalliques

La réaction de base de l'oxydation d'un composé gazeux ou d'une vapeur organique par un oxyde métallique est présentée ci-après :

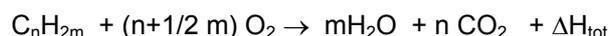


Cette réaction est généralement endothermique (excepté pour l'oxydation avec l'oxyde de cuivre qui est exothermique).

Le métal réduit est alors re-oxydé dans une seconde enceinte à l'air, selon une réaction exothermique :



Ce qui conduit à une réaction globale d'oxydation du composé gazeux :



Nous pouvons tout de suite noter que nous retrouvons bien entendu en additionnant les 2 réactions, la chaleur de combustion du composé gazeux ou de la vapeur organique. Cependant d'un point de vue thermodynamique, les simulations et travaux de recherche sur du gaz naturel et du gaz de synthèse montrent un accroissement du rendement thermique global par minimisation de la destruction d'exergie dans une boucle chimique par rapport aux procédés de combustion classiques.

Il faut distinguer l'énergie calorifique ou la quantité de chaleur  $Q$ , en Joules, de sa qualité, c'est-à-dire sa fraction mécanisable. En effet, un Joule à 25°C n'a aucune valeur dans une transformation di-therme, alors que le même Joule, à 1000°C, a un fort potentiel de transformation mécanique, la température de référence de la source froide étant prise, dans les deux cas, à 25°C.

L'exergie représente la qualité d'une quantité de chaleur  $Q$  vaut :  $Q (1 - T_0/T)$  avec  $T_0$  est une température de référence, en général, la température ambiante, et  $T$  est la température de la source chaude.

En combustion conventionnelle, la puissance calorifique est libérée à la température de combustion (1200-1400°C), alors que son utilisation dans un cycle vapeur est limitée à la température maximale des cycles vapeur, soit 400-500°C : il y a donc perte d'exergie. La dégradation de l'exergie correspond à la cascade des températures entre la source de chaleur et le niveau de température de son utilisation.

Les dispositifs CLC permettent de limiter la température à laquelle le pouvoir calorifique du combustible est libéré, sans points chauds, fronts de flammes, etc. Cette température peut être fixée autour de 800-850°C, particulièrement en lit fluidisé, minimisant ainsi la dégradation d'exergie entre la production et l'utilisation de la chaleur libérée.

#### Caractéristiques principales de ce mode de combustion :

Par rapport aux autres procédés de séparation et de capture du CO<sub>2</sub> (pré-combustion, oxy combustion et post-combustion), cette technique permet tout d'abord d'éviter la problématique d'enrichissement de l'air ou de production d'oxygène avec une grande pureté.

Ce procédé ne s'applique efficacement et couramment qu'aux gaz, il est donc nécessaire en fonction de l'état physique initial du déchet de réaliser une gazéification pour les déchets solides (transformation en gaz) ou une vaporisation pour les déchets liquides. La gazéification sera réalisée classiquement à la vapeur d'eau, avec préférentiellement de l'oxygène (nécessite alors production d'oxygène mais quantités très faibles car combustion partielle d'une partie de la charge) ou de l'air (mais présence de diazote généré même si les volumes mis en jeu sont faibles).

L'autre avantage de ce mode d'oxydation en boucle régénérative est l'absence de contact direct entre l'air et le combustible. On ne doit pas retrouver de diazote dans le réacteur de combustion et par conséquent le dioxyde de carbone produit lors de la réaction d'oxydation n'est pas dilué dans l'azote de l'air et peut être ainsi aisément récupéré après condensation de la vapeur d'eau présente dans les gaz de combustion. On peut estimer des taux de capture du CO<sub>2</sub> supérieur à 90%

Les deux premiers avantages n'entraînent aucune pénalité énergétique pour la production d'oxygène et la séparation du CO<sub>2</sub> et permettent d'envisager un coût inférieur à 20 €/tonne de CO<sub>2</sub> évitée.

On peut également citer l'absence d'émission d'oxyde d'azote (NO<sub>x</sub> thermique) pour ce mode de combustion (absence de N<sub>2</sub> et faibles niveaux de température).

Comme pour l'utilisation d'oxygène à la place de l'air, l'utilisation d'oxydes doit permettre également un gain significatif au niveau du volume et du poids des installations de combustion.

#### Travaux de recherche sur la boucle chimique :

Les premiers travaux sur la boucle chimique sont apparus au Japon en 1987 [35] comme un procédé alternatif à la combustion classique pour l'optimisation des rendements des centrales thermiques. Il était postulé que l'utilisation de certains porteurs d'oxygène pouvait conduire à des rendements thermiques plus importants que la combustion classique à l'air. A cette époque l'utilisation de la boucle chimique pour la capture du CO<sub>2</sub> n'était pas encore d'actualité. Depuis le milieu des années 90, l'ensemble des travaux dans le monde (Japon, Suède, USA, ..) sur la boucle chimique concerne la problématique du CO<sub>2</sub>.

L'ensemble de la littérature sur le domaine de la boucle chimique peut être divisé en 3 groupes :

- Le choix et le développement de porteurs d'oxygène
- L'étude du procédé d'oxydation
- Le design et la conception des réacteurs

#### *Développement des porteurs d'oxygène*

La majorité des travaux sur la boucle chimique concerne des tests sur les porteurs d'oxygène. En effet, on retrouve au cours des dix dernières années de nombreuses études sur les oxydes métalliques dans différents pays : Japon (Tokyo Institute of Technology), Suède (Chalmers University of Technology in Göteborg), Espagne (CSIC à Saragosse), Corée du sud (Institute of Energy Research), France (IFP, Université de Technologie de Compiègne).

Mattison et al [36] ont réalisé une synthèse des résultats obtenus pour les différents réactifs testés.

#### *Oxydes testés :*

De nombreux oxydes ont été étudiés ou cités dans la littérature. On retrouve principalement les oxydes suivants combinés avec leur forme réduite : NiO/Ni, CuO/Cu, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO/Co

#### *Matériau de supportage :*

Les études montrent que ces différents oxydes doivent être supportés sur une matrice inerte (souvent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais également SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, sépiolite, bentonite, kaolin...) lui conférant plus de réactivité (porosité accrue) et de résistance.

#### *Ratio oxydes activé/support :*

De nombreux ratios sont étudiés. Un optimum est à trouver entre un faible ratio qui permet une meilleure tenue mécanique et un fort ratio qui permet de diminuer les quantités d'oxydes supportés.

#### *Méthode de préparation :*

Ils peuvent être fabriqués de différentes manières :

- Extrusion
- Imprégnation
- Pulvérisation couplé à séchage
- Granulation à froid

Ces modes de préparation influencent la surface spécifique des produits finis.

#### *Granulométrie :*

Le diamètre des particules testées est généralement compris entre 0,007 et 3,5 mm.

#### *Réacteurs testés :*

Principalement lit fluidisé, lit fluidisé circulant, boucle chimique miniature, balance thermogravimétrique, lit fixe.

#### *Mélanges à oxyder testés :*

Lors des tests d'efficacité sur les oxydes, on retrouve principalement l'oxydation de gaz du type CH<sub>4</sub>, gaz naturel, H<sub>2</sub>, CO, gaz de synthèse, mélangés ou pas avec de la vapeur d'eau.

#### *Température de traitement :*

Majoritairement de 600 à 1000°C.

#### *Propriétés de base d'un porteur d'oxygène :*

Un bon porteur d'oxygène doit avoir les propriétés suivantes :

- Très grande réactivité et sélectivité lors de l'oxydation (avec l'oxygène) et/ou réduction (avec combustible)
- Conversion/oxydation du combustible ou gaz à traiter en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O avec rendement le plus proche de 100%
- Ratio (oxygène apporté/porteur d'oxygène) élevé
- Bonne résistance mécanique à la compression (lits fixes) et à l'attrition et à la fragmentation (lits fluidisés)
- Température de fusion élevée

- Faible tendance à l'agglomération
- Bonne réversibilité au cours des cycles répétés, assurant sa durabilité
- Faible coût de fabrication et compatible avec l'environnement (faible toxicité).

Malgré l'ensemble de littérature abondante sur les tests d'oxydation, il est parfois difficile de comparer les résultats obtenus. En effet, ceux-ci dépendent du type de réacteur ou du type de combustible oxydé mais également d'autres facteurs liés à l'oxyde tels que la méthode de préparation, la répartition granulométrique, etc. Seules les validations sur unités pilotes ou industrielles permettront de valider les propriétés importantes telles que réactivité, sélectivité, résistance mécanique, durabilité,...

On peut néanmoins donner les tendances suivantes :

#### Ratio oxygène/oxyde :

Ce ratio est important car il conditionne la capacité de l'oxyde à apporter de l'oxygène pour la réaction d'oxydation dans le réacteur de combustion. Si on définit le ratio massique de la masse d'oxygène apportée sur la masse d'oxyde, on peut établir le classement suivant pour les couples (forme oxydée/forme réduite) suivants :

MnO<sub>2</sub>/Mn (0,37), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe (0,3), CoO/Co (0,21), NiO/Ni (0,21), CuO/Cu (0,20), Cu<sub>2</sub>O/Cu (0,11), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO (0,1), Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO (0,07), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (0,03).

#### Conversion /oxydation

L'étude de la conversion du combustible CH<sub>4</sub> en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, d'un point de vue thermodynamique par Mattison [37], montre que les couples NiO/Ni, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O/Cu et CoO/Co permettent d'atteindre de forts taux de conversion (figure suivante).

Les oxydes de nickel ne peuvent pas totalement convertir les combustibles en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (taux de conversion maximal de 98,8 % à 1000°C). En outre, le nickel réduit (Ni<sup>0</sup>) catalyse la réaction de reformage à la vapeur d'eau et la formation de carbone.

Il a été montré au niveau des oxydes de cuivre que CuO se décompose en Cu<sub>2</sub>O. De même pour les oxydes de fer, les 2 autres couples ne présentent pas d'intérêt vis-à-vis des faibles taux de réactions.

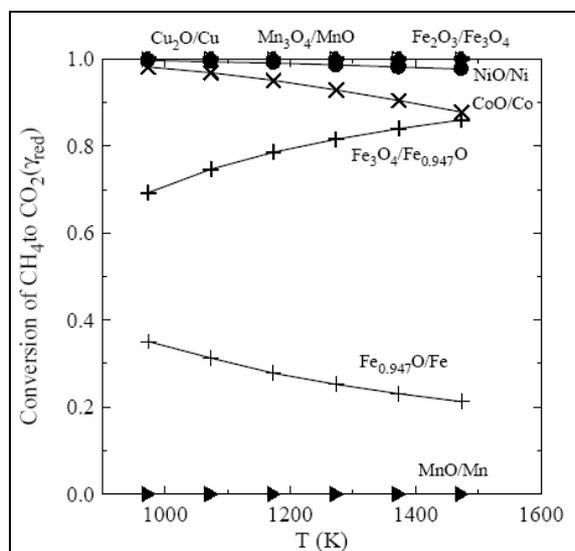


Figure 29 : Conversion du méthane en CO<sub>2</sub> en fonction de la température pour différents oxydes [37]

#### Réactivité des oxydes :

Globalement, les oxydes de nickel et de cuivre sont de loin les porteurs d'oxygène les plus réactifs devant les oxydes de fer de manganèse et de cobalt.

La réactivité des oxydes est généralement plus rapide avec H<sub>2</sub> et CO qu'avec CH<sub>4</sub> et elle augmente généralement avec la température.

*Autres propriétés :*

- Les oxydes de cuivre ont l'inconvénient de s'agglomérer et donc ne plus fluidiser. Leur point de fusion est plus bas de l'ordre de 1085°C
- Pas de corrélation établie entre la réactivité et la répartition granulométrique même si il semble qu'une granulométrie fine (< 2 mm) améliore la réactivité [38]
- Coût : Les coûts des oxydes fabriqués augmentent du fer au manganèse, puis cuivre, nickel et cobalt. Ils sont de l'ordre de 4 €/kg pour des oxydes de nickel, dont 1 €/kg pour la préparation.
- Toxicité : Non toxique pour le fer, le manganèse, faiblement toxique pour le cuivre et toxiques pour les oxydes de nickel et cobalt.

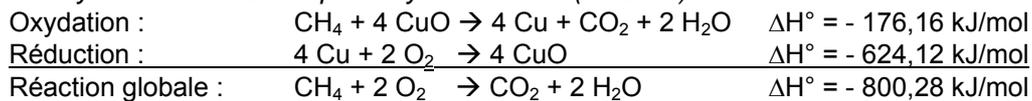
Bilan thermique :

Nous présentons ci-après les chaleurs de réactions pour quelques porteurs d'oxygènes. Nous avons déterminé le bilan global des 2 réactions présentes dans les 2 réacteurs qui permet de retrouver la réaction classique de combustion du méthane dans l'oxygène gazeux (réaction exothermique).

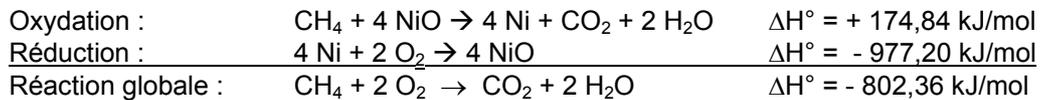
*Réaction d'oxydation du méthane par l'oxygène gazeux :*



*Réaction d'oxydation du méthane par l'oxyde de cuivre (CuO/Cu) :*



*Réaction d'oxydation du méthane par l'oxyde de nickel (NiO/Ni) :*



Conception du réacteur :

Les premiers travaux de conception des réacteurs sont apparus à partir de 2001 avec un design présenté sur la figure suivante couplant 2 lits fluidisés [39] :

- Un lit fluidisé circulant avec riser pour le réacteur d'oxydation du donneur d'oxygène
- Un cyclone pour la séparation des oxydes et des gaz
- Un réacteur à lit fluidisé bouillonnant pour l'oxydation du combustible gazeux par l'oxyde métallique

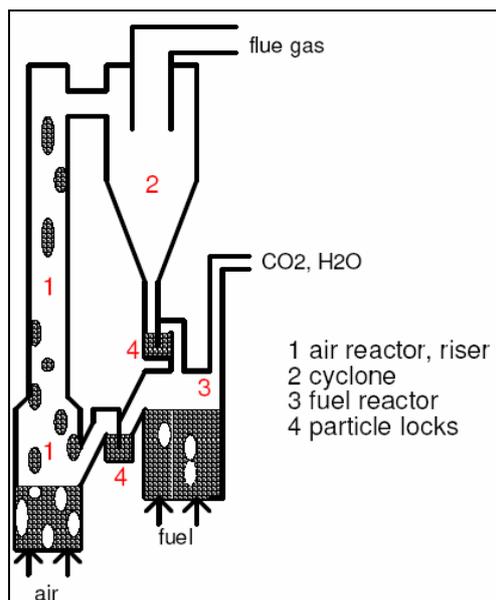


Figure 30 : Schéma de principe d'une boucle chimique à réacteurs à lit fluidisé

On utilise ainsi le principe du lit fluidisé pour les deux réacteurs ce qui permet d'assurer un meilleur contact en mélange entre le solide et le gaz pour les 2 réactions mises en jeu. De plus, le principe de couplage comme indiqué sur la figure précédente permet d'assurer la circulation du donneur d'oxygène d'un réacteur à l'autre. En effet, la vitesse d'air dans le premier réacteur assure la force motrice pour le transfert vers le second réacteur situé à un niveau plus élevé que le premier, le retour du donneur d'oxygène se faisant finalement par gravité

Globalement le système couplé ressemble à un réacteur à lit fluidisé circulant (LFC), technologie particulièrement maîtrisée dans le secteur du charbon depuis de nombreuses années (multiples applications de l'équipementier Alstom Power).

Les gaz de réaction de chaque réacteur sont séparés. Les gaz de combustion du second réacteur sont condensés pour récupération de H<sub>2</sub>O puis comprimés et refroidis pour obtention du CO<sub>2</sub> comme indiqué sur la figure suivante.

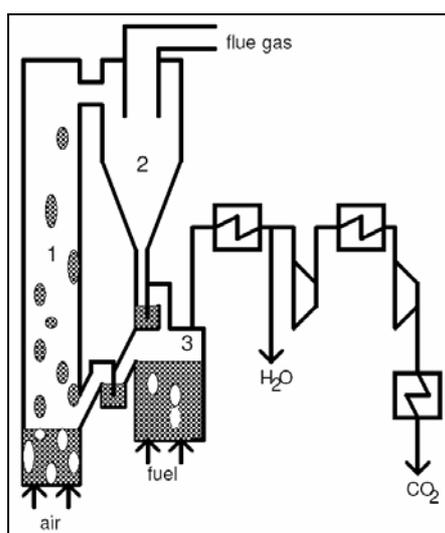


Figure 31 : Schéma de principe d'une boucle chimique avec traitement des gaz pour piégeage CO<sub>2</sub>

De nombreux pilotes ont été développés, nous pouvons notamment citer :

- Lyngfelt et al, Chalmers, Suède [40, 41] : prototype de 10 kW de type lit fluidisé couplé avec sortie de l'oxyde du second réacteur par débordement. Fonctionnement pendant plus de 100 h en continu avec du gaz naturel et un oxyde de nickel avec conversion du gaz naturel supérieure à 99,5 % à 800°C, CO<sub>2</sub> récupéré après condensation H<sub>2</sub>O très pur (1,2 % H<sub>2</sub> et 0,6 % CO et 0,1 % CH<sub>4</sub>), aucune trace de CO<sub>2</sub> dans le réacteur de régénération de l'oxyde, pas de formation de carbone et quelques pertes de fines notées. Projet développé dans le cadre du projet GRACE (Grangemouth Advanced CO<sub>2</sub> Capture) avec plusieurs partenaires (CSIC saragosse, Université de Vienne, Alstom power, BP)
- Ryu et al, Corée du sud [42] : prototype de 50 kW de type lit fluidisé couplé avec sortie de l'oxyde du second réacteur par partie basse à l'aide d'une vanne. Fonctionnement pendant 3,5 h et 25 h respectivement avec un oxyde de nickel et un oxyde de cobalt avec du méthane. Les rendements de conversion rapportés étaient supérieurs à 97 % (Cobalt) et 98 % (Nickel).
- Adanez et al, Espagne, CSIC [43] : prototype de 10 kW de type lit fluidisé couplé. Fonctionnement pendant 2 x 60 h avec mélange d'oxyde de cuivre de 2 granulométries différentes.
- Mattison, Kronberger et al, Chalmers, [40, 44, 45] : prototype de 300 W sur différents oxydes (Ni, Mn et Fe) et pour du gaz naturel et du gaz de synthèse.

On a regroupé dans le tableau suivant les principales caractéristiques de ces différents tests.

Testing in chemical-looping combustors:

	unit	particle	operation h (hot time <sup>d</sup> )	fuel <sup>f</sup>
1	<sup>a</sup> Chalmers 10 kW	NiO/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	105 (300)	n.gas
2a	<sup>a</sup> Chalmers 10 kW	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -based	17	n.gas
2b	Chalmers 10 kW	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -based	16	n.gas.
3	<sup>a</sup> S Korea 50 kW	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25	n.gas
4	<sup>a</sup> S Korea 50 kW	NiO/bentonite	3 <sup>i</sup>	n.gas.
5	<sup>b</sup> Chalmers 300 W	NiO/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8 (18) <sup>g</sup>	n.gas
6	<sup>b</sup> Chalmers 300 W	NiO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30 (150)	n.gas/syngas
7	<sup>b</sup> Chalmers 300 W	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , Mg-st.	70 (130)	n.gas/syngas
8	<sup>c</sup> Chalmers 300 W	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40 (60)	n.gas/syngas
9	<sup>b</sup> CSIC, 10 kW	CuO <sub>impregnated</sub>	2x100	n.gas
10	<sup>b</sup> Chalmers 300 W	NiO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	41 (CLR) <sup>g</sup>	n.gas(CLR) <sup>g</sup>
11	Chalmers SF <sup>j</sup>	confidential	18	bit. coal

<sup>a</sup>published 2004, <sup>b</sup>published/accepted 2005-2006, <sup>c</sup>submitted <sup>d</sup>total time fluidized at high temperature, <sup>e</sup>same particle as used 100 h in 10 kW unit, <sup>f</sup>n.g. = natural gas, s.g. = syngas, <sup>g</sup>chemical-looping reforming, <sup>i</sup>particles fragmented, <sup>j</sup>10 kW solid fuel CLC,

Tableau 12 : Caractéristiques des tests pilotes en boucle chimique

La plupart des études concernent la technique du lit fluidisé circulant, parfaitement maîtrisée dans le secteur du charbon, mais on peut tout de même citer également d'autres systèmes :

- Réacteur tournant
- Lit fixe
- Lit mobile

Programmes de recherche européens :

De nombreux projets européens sont en cours sur le sujet, on peut notamment citer :

Projet européen ENCAP CO<sub>2</sub> : (ENhanced CO<sub>2</sub> Capture)

- Développer et optimiser les technologies de capture pré-combustion du CO<sub>2</sub> pour atteindre 20€/t avec un taux de capture > 90 %
- Focalisation sur la production d'électricité à partir des combustibles fossiles

- Démonstration des procédés à taille représentative (> 1 MW)
- Partenaires :
  - Utilisateurs de combustibles fossiles : Vattenfall, RWE, PPC, ENergi E2, Statoil
  - Fournisseurs de technologies : Siemens, ALSTOM, Mitsui, Babcock, Air Liquide, Linde, BOC, Lurgi
  - Instituts de recherche : IFP, Sintef, TNO, DLR, ISFTA
  - Universités : Chalmers, NTNU, Ulster, Paderborn, Stuttgart, Twente

#### ENCAP SP4 : “Chemical Looping Combustion”

- Objectifs :
  - rendre disponible des technologies validées, des matériaux et des procédés pour la capture du CO<sub>2</sub> par Chemical Looping Combustion (CLC),
  - développer l’application du lit fluidisé circulant en CLC pour les combustibles solides à l’échelle de 400 MWe,
  - développer de nouveaux concepts de réacteurs pour l’application de la CLC aux turbines à gaz.
- Partenaires :
  - IFP, ALSTOM, Siemens, SINTEF, TNO, Chalmers, NTNU.

#### Critères de design

La procédure de design d’un réacteur à boucle chimique prend en compte différents critères tels que :

- Cahier des charges initial : puissance, pression de service, type de combustible, type d’oxyde,...
- Cinétiques de réaction : température, réactivité du porteur, conversion, ...
- Hydrodynamique : régime d’écoulement du lit, taux d’entraînement des particules, infiltration parasite d’air, distribution des temps de séjour, pressions dans la boucle,...
- Critères de dimensionnement : débit de combustible, taux de recirculation, masse du lit, ratio air/combustible, ...
- Dimensionnement des réacteurs : géométrie, perte de charge, système de recirculation, ...

#### Autres applications de la boucle chimique :

Comme nous venons de voir, la plupart des travaux sur la boucle chimique concerne la combustion de produits gazeux. Toutefois, la boucle chimique peut également être utilisée pour la combustion de combustibles liquide ou solide mais également pour la production d’hydrogène.

#### Production d’hydrogène :

Classiquement, la production d’hydrogène à partir de combustibles fossiles est réalisée en 3 étapes principales :

- Réaction de vapo-gazéification pour production de gaz de synthèse
- Réaction de conversion déplacée (CO-shift conversion)
- Purification de l’hydrogène

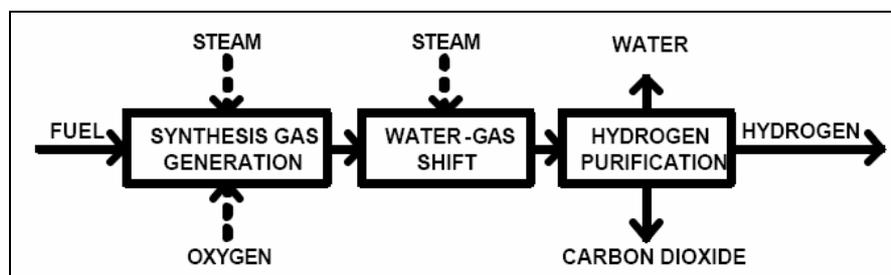
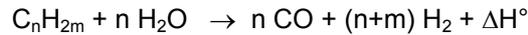


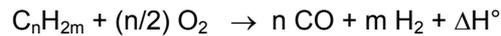
Figure 32 : Schéma de principe de la fabrication d’hydrogène

La réaction endothermique entre un hydrocarbure léger (méthane, éthane, propane, ...) avec de la vapeur d'eau pour former le gaz de synthèse s'appelle généralement réaction de reformage à la vapeur d'eau :



Pour le méthane  $\Delta H^\circ = + 206,2 \text{ kJ/mol}$

Pour les hydrocarbures lourds (fuel ou charbon), il est nécessaire d'avoir une oxydation partielle réductrice d'où un apport d'oxygène éventuel dans la première étape :

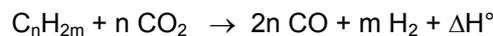
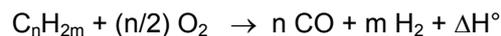


La réaction de conversion déplacée permet alors de produire l'hydrogène :



Toutes les réactions sont déplacées vers la production d'hydrogène à partir du moment où le  $CO_2$  est extrait ; l'hydrogène devant être ensuite purifié.

Dans l'hypothèse où l'on voudrait privilégier une forte proportion de CO dans le gaz de synthèse, il est également nécessaire d'avoir une oxydation partielle pour les hydrocarbures légers, ou de faire une gazéification avec le  $CO_2$  :



A partir de la boucle chimique, il est possible de produire de l'hydrogène selon le procédé [44] décrit ci-après : boucle chimique de reformage ("Chemical Looping Reforming")

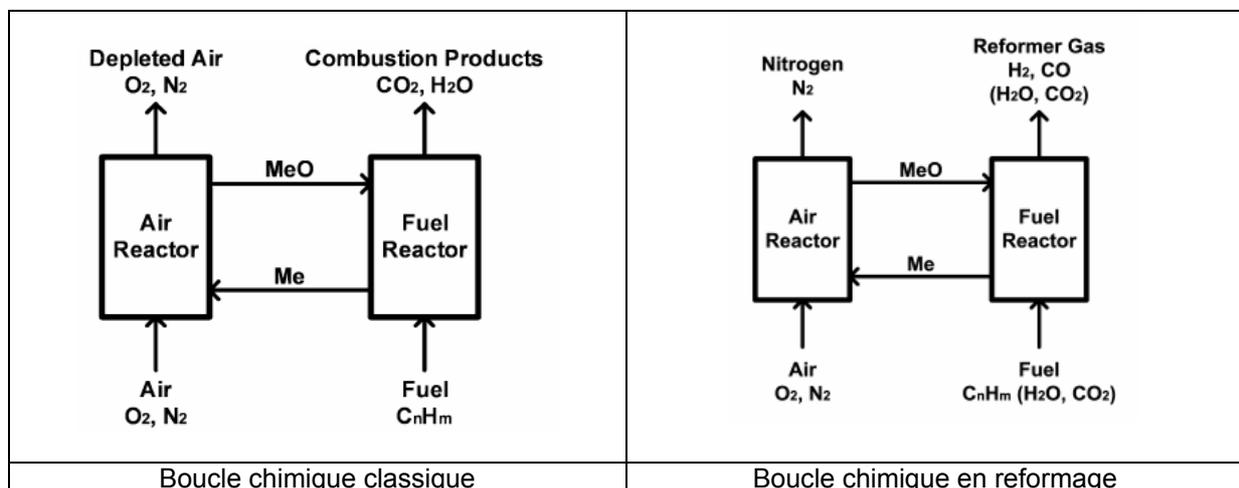


Figure 33 : Comparaison de la boucle chimique classique et en reformage

La boucle chimique en reformage ressemble à la boucle chimique en combustion. Au lieu d'injecter un combustible gazeux à oxyder ( $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $CO$ , gaz de synthèse, ...), on injecte le combustible avec de la vapeur d'eau. On cherche alors à oxyder partiellement le combustible gazeux et à produire un mélange gazeux composé de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$ . La composition du gaz produit dépend du ratio Oxygène (apporté par le donneur d'oxygène) sur combustible. En effet, on cherche à éviter l'oxydation du  $H_2$  et  $CO$  générés lors de la réaction de reformage. Le gaz généré peut alors servir de matière

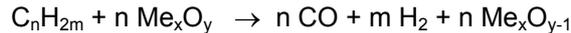
première pour l'industrie chimique ou peut être transformé par réaction shift pour produire majoritairement de l'hydrogène et du CO<sub>2</sub>. En captant le CO<sub>2</sub>, on produit ainsi de l'hydrogène.

Le reformage à la vapeur d'eau pour capture du CO<sub>2</sub> dans une boucle chimique en combustion présenté en figure suivante ressemble au schéma de procédé classique de reformage dans lequel le four a été remplacé par une boucle chimique, et une partie du combustible initial est recyclé après extraction de l'hydrogène sur les fumées.

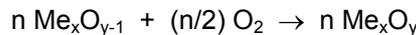
D'un point de vue réactionnel, au lieu de favoriser la réaction d'oxydation complète suivante :



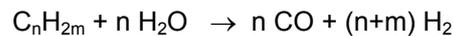
on réalise une réaction d'oxydation partielle selon le mécanisme suivant :



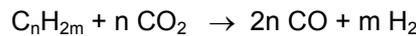
La régénération de l'oxyde se faisant selon le mécanisme classique :



La présence de vapeur d'eau conduit également à la réaction de reformage à la vapeur d'eau :



De même, la présence éventuelle de CO<sub>2</sub> conduit également à la réaction de reformage au dioxyde de carbone :



D'un point de vue procédé, Ryden et Lyngfelt [46] proposent la configuration suivante :

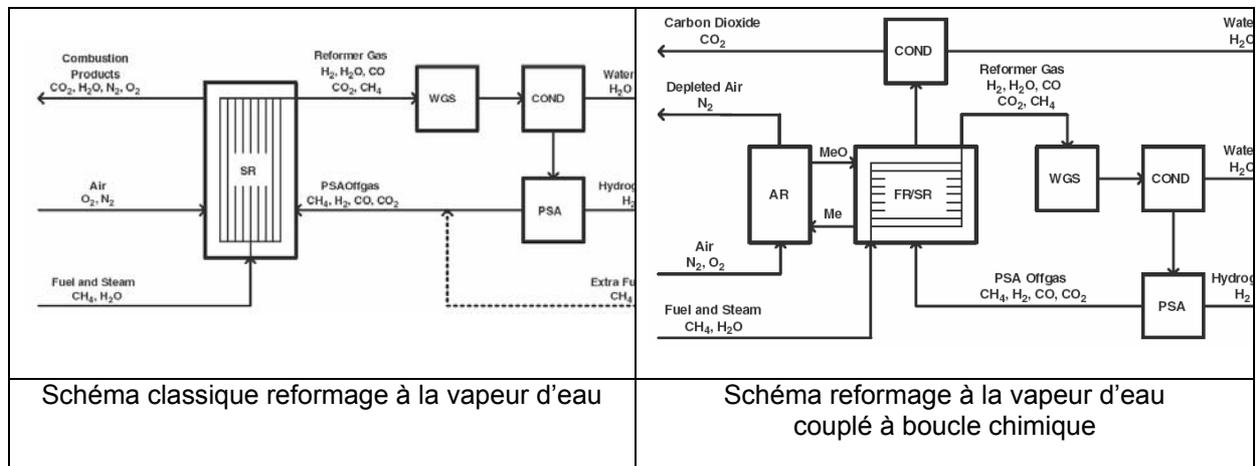


Figure 34 : Schémas de principe comparés des procédés de production d'hydrogène

### Combustion de combustibles solides

L'utilisation de combustible solide de type charbon dans une boucle chimique a également été étudiée.

Le procédé de base peut être adapté à la combustion de charbon de 2 façons :

- Introduction directe du charbon dans le réacteur à combustible pour réaliser la gazéification du charbon avec l'oxyde métallique. Le charbon réagit indirectement avec le porteur d'oxygène via l'étape de gazéification qui le transforme en gaz
- Gazéification préliminaire du charbon (à la vapeur d'eau avec O<sub>2</sub> ou air) dans un autre réacteur et injection du gaz de synthèse dans le réacteur à combustible. Dans ce cas là, il est

nécessaire de disposer d'un système de séparation de l'air pour générer l'oxygène (consommation d'énergie).

Le premier procédé présente de nombreux inconvénients et ne peut être retenu pour les raisons suivantes :

- Les particules de coke (char) générées peuvent suivre les particules d'oxydes dans le réacteur à air
- Etape de gazéification lente ce qui conduit à de forts temps de séjour et donc de grandes quantités de réactifs dans le réacteur à combustible
- Réactivité plus faible entre le gaz généré par la gazéification et les oxydes métalliques
- Les cendres peuvent réduire la durée de vie des porteurs d'oxygène

Par conséquent, pour la combustion d'un combustible solide, il est nécessaire de réaliser l'étape de gazéification dans un réacteur spécifique en amont et d'injecter directement le gaz de synthèse dans la boucle chimique. On retrouve les caractéristiques de la boucle chimique utilisée pour la combustion d'un combustible gazeux.

#### Contraintes spécifiques à l'application au traitement des déchets :

L'application des combustions par oxydes métalliques aux traitements de déchets n'est envisageable que pour une forme gazeuse. En fonction de l'état physique initial du déchet, il sera nécessaire de réaliser une étape de gazéification (déchet solide) ou vaporisation (déchet liquide) avant introduction dans le réacteur d'oxydation.

Les procédés présentés dans ce chapitre sont actuellement en cours de développement pour des combustibles gazeux avec la validation des porteurs d'oxygène. L'application au secteur du déchet pourra être envisagé dans un second temps pour des déchets générant des polluants gazeux ou particulaires compatibles avec les porteurs d'oxygène retenus afin de limiter le rôle de l'épuration des gaz issus de la gazéification avant leur introduction dans le réacteur d'oxydation.

## 9. Les combustions à l'air ou oxygène haute température

### Historique du procédé :

Dès les années 80, la plupart des industriels utilisant des fours industriels ont amélioré les performances énergétiques de leurs installations en récupérant la chaleur des produits de combustion pour préchauffer l'air de combustion injecté dans le four.

La diminution des émissions de CO<sub>2</sub> engendrée par l'augmentation du rendement thermique est importante mais elle se fait au détriment d'une augmentation importante des émissions de NOx comme le montre le tableau suivant. En effet, l'augmentation de la température de flamme (consécutif du préchauffage de l'air) augmente la production des NOx thermiques liés à la présence de l'azote apportée avec le comburant.

Air preheat temperature (°C)	NOx (mg/Nm <sup>3</sup> – O <sub>2</sub> 3% - dry gases)
100 – 200	Below 400
300	Up to 450
400	Up to 600
500	Up to 800
700	Up to 1500
800	Up to 2300
900	Up to 3500
1000	Up to 5300

Tableau 13 : Production de NOx en fonction de la température de préchauffage de l'air

La formation des NOx liée à l'azote de l'air et décrite par l'équation de Zeldovitch montre la dépendance importante avec la température.

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{6 \cdot 10^{16}}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-69090}{T}\right) \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]^{0,5}$$

Dans les années 90, de nombreux travaux ont été conduits sur la réduction des émissions de NOx. On a notamment développé des nouvelles géométries de brûleurs pour diminuer les températures de flamme (refroidissement de flamme, étagement de la combustion, recirculation des fumées pour dilution, ...) mais également de nouveaux procédés de traitement de fumées (SCR, SNCR, reburning,...).

Finalement, depuis les années 1995, au Japon, en Allemagne et aux USA de nouveaux brûleurs ont été développés permettant de fonctionner avec des températures élevées d'air de combustion (supérieures à 1000°C) mais également avec de faibles teneurs en NOx générées liées à des températures uniformes dans les enceintes.

Ce nouveau concept de mode de combustion à l'air haute température a été appelé combustion ou oxydation sans flamme.

Il existe de multiples définitions du mode de combustion sans flamme :

- FLOX (Flameless Oxidation) [47]
- HiTAC ou HTAC (High Temperature Air Combustion) [48, 49]
- HPAC (Highly Preheated Air Combustion) [50]
- MILD Combustion (Moderate or Intense Low Dilution) ou combustion douce [48]

L'abondance d'acronymes montre qu'il n'y a pas d'accord unanime sur la définition. Les effets physico-chimiques mis en jeu ne sont pas encore tous expliqués et de nombreux programmes de recherches sont développés pour mieux connaître ce nouveau mode de combustion.

#### Principe de la combustion sans flamme :

On peut définir l'oxydation sans flamme comme une combustion stable sans flamme visible, d'un mélange de réactifs (combustible et comburant) préalablement dilués dans des gaz chauds de réaction et préchauffés au delà de leur température d'auto-inflammation.

On peut visualiser le domaine de la combustion sans flamme sur la figure suivante [47] où l'on retrouve les différentes zones de combustion en fonction de la température de comburant et de la teneur en oxygène dans le mélange avant la combustion.

On retrouve notamment les différents régimes de combustion :

- Zone A : Flamme conventionnelle à l'air (21 % d'oxygène)
- Zone B : Flamme conventionnelle à l'air fortement préchauffé
- Zone C : Régime d'oxydation ou combustion sans flamme
- Zone D : Pas de flamme car mélange inflammable

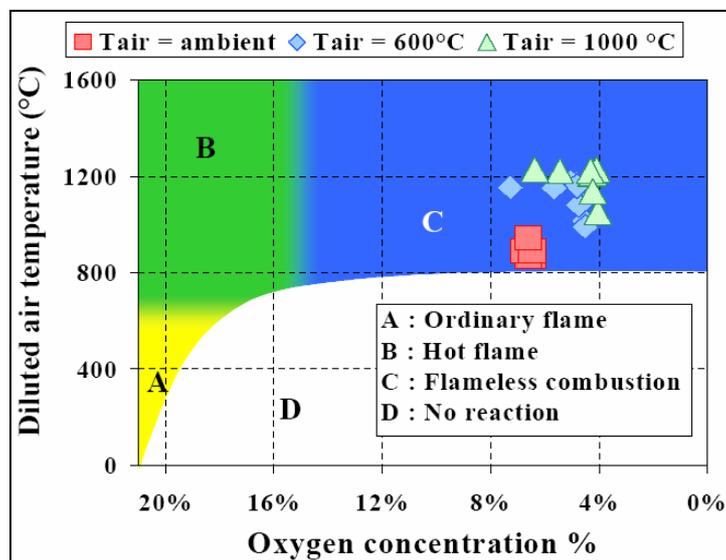


Figure 35 : Positionnement des différents régimes de combustion

#### *Dilution des réactifs :*

La dilution des réactifs dans les gaz inertes de combustion, avant réaction permet de diminuer la teneur locale en oxygène dans la zone combustion, qui est alors très faible comparée aux 21% d'une flamme conventionnelle à l'air.

Cette dilution est généralement obtenue par une forte recirculation des gaz chauds de combustion externe ou interne :

- externe : on récupère les gaz brûlés en sortie de four que l'on mélange aux réactifs avant leur injection dans la chambre de combustion (système très coûteux peu usité)
- interne : la dilution est effectuée directement dans la chambre de combustion par des injections distantes et parallèles du combustible et du comburant et grâce à la forte impulsion créant une forte recirculation des produits de combustion dans l'enceinte (Internal Flue Gas Recycling).

Le mode de combustion sans flamme est plus facile à obtenir avec une injection séparée des réactifs qui se mélangent d'abord avec les fumées avant de se rencontrer. On peut néanmoins rencontrer

quelques applications de régime de combustion sans flamme sans séparation des réactifs, on retrouve alors différents régimes de flamme (de diffusion, partiellement pré-mélangée, pré-mélangée).

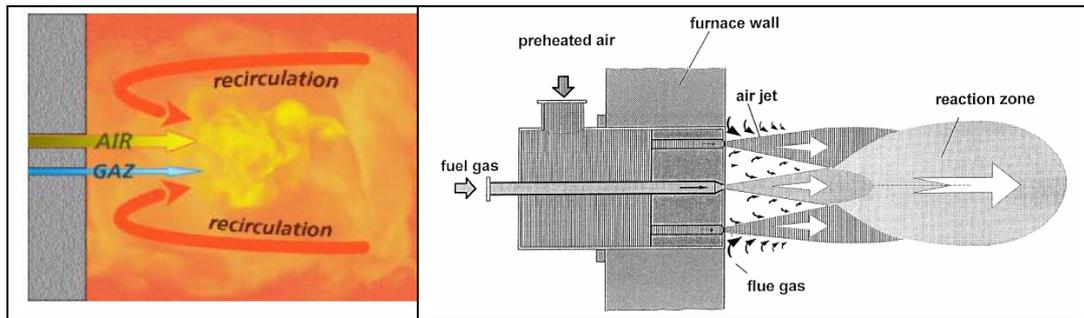


Figure 36 : Principe du mode de combustion sans flamme

On présente sur la figure suivante une autre représentation de la combustion sans flamme en fonction du taux de recirculation défini par Wünnig et Wünnig [47] par :

$$K_v = \frac{Q_{pc}}{Q_c + Q_a}$$

Avec  $K_v$  : taux de recirculation  $Q_{pc}$ ,  $Q_c$  et  $Q_a$  respectivement débit de produits de combustion, de combustible et d'air.

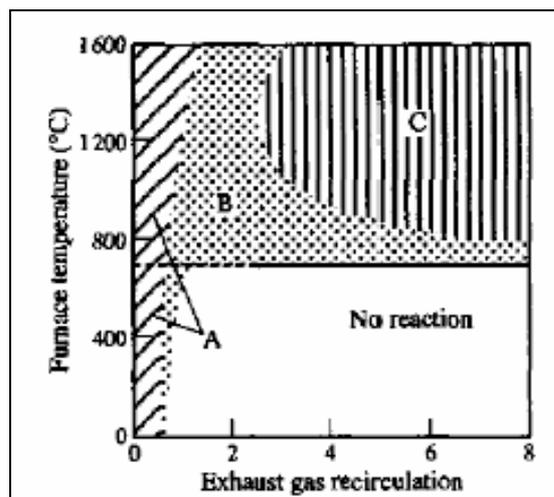


Figure 37 : Diagramme de combustion sans flamme avec le taux de recirculation [47]

La figure précédente montre le rôle primordial de la recirculation des gaz, pour l'obtention d'un régime de combustion sans flamme (zone C).

#### Préchauffage du mélange :

La seconde caractéristique de la combustion sans flamme réside dans l'obtention d'un mélange inflammable avant combustion. En effet, sur la figure 36, nous remarquons qu'il est impossible de stabiliser un front de flamme d'une flamme de diffusion classique dès que la concentration locale en oxygène descend en dessous de 17 %.

Il est alors nécessaire pour retrouver un mélange inflammable de remonter sa température au-delà de la température d'auto-inflammation du combustible. Cela peut-être obtenu :

- par préchauffage du comburant par récupération de chaleur sur les fumées de combustion (cas le plus fréquent)
- par préchauffage du combustible

Notons ici, que l'inflammabilité du mélange peut être obtenue sans préchauffage externe des réactifs, directement grâce à la forte recirculation des gaz, si l'échange de chaleur entre les réactifs et les produits de combustion est suffisamment efficace. On retrouve quelques points expérimentaux dans la figure 36 dans la zone de combustion sans flamme avec un air initial à température ambiante. Le positionnement de ces points proche de la zone ininflammable montre qu'il est tout de même préférable de procéder à un préchauffage.

Si le préchauffage est réalisé sans dilution, il s'agit alors d'une combustion avec de l'air haute température (HiTAC).

Concernant la génération de NOX, la zone B dans les figures 36 ou 38 correspond à une zone générant de forts taux de NOx, tandis que dans la zone C, l'effet de dilution entraîne un abaissement de la température adiabatique et donc à une diminution des NOx générés.

#### Propriétés et caractéristiques de l'oxydation sans flamme :

Une revue des conditions thermochimiques particulières, rencontrées en combustion sans flamme haute température, a été effectuée récemment [51].

Concernant la compréhension des mécanismes de la combustion sans flamme, on peut citer en France les travaux du CORIA à l'échelle laboratoire [52] mais également GDF pour la validation semi-industrielle [53, 54] et Air Liquide dans le cas d'utilisation d'oxygène comme comburant pour l'oxycombustion de gaz de rejets industriels à faible pouvoir calorifique. Gaz de France a initié également en partenariat avec IRSID (R&D Arcelor), Stein Heurtey et l'aide de l'ADEME, un programme d'évaluation des performances de la combustion sans flamme par préchauffage haute température de l'air avec validation et modélisation [54, 55].

Nous détaillons ci-après les principales propriétés de l'oxydation sans flamme :

- grande homogénéité et uniformité de température dans l'enceinte, faibles maxima et faibles gradients de température (absence de points chauds). Il existe des brûleurs (NFK, Japon) permettant d'atteindre des différences de température de 100°C seulement entre la température des produits de combustion et la température de préchauffage de l'air. Une conséquence de cette propriété est une sollicitation moindre des matériaux du four. De plus, on réduit bien entendu considérablement la production de CO du fait de l'homogénéité des températures.

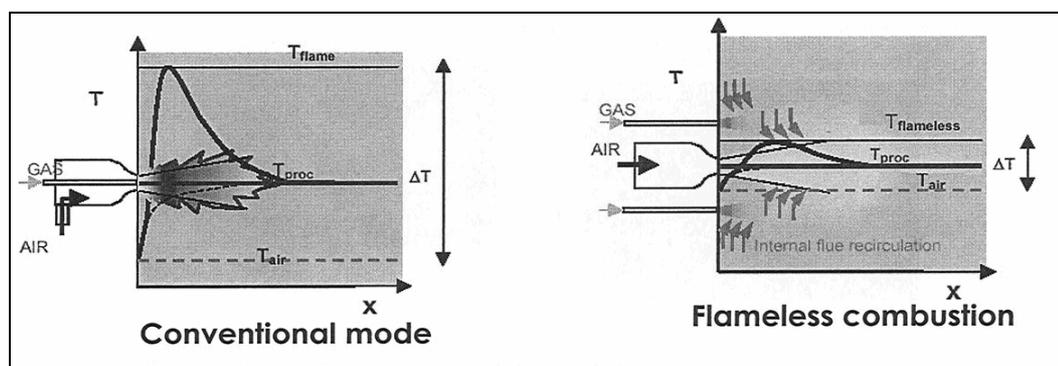


Figure 38 : Schéma comparé des gradients de température dans une combustion classique et combustion sans flamme

- Très faibles émissions de NOx [56] liées à la teneur locale en oxygène généralement comprise entre 3 et 15 % et à l'homogénéité de la température (pas de pic de flamme). Ceci impose que la dilution des gaz doit avoir lieu avant que les réactifs ne brûlent.

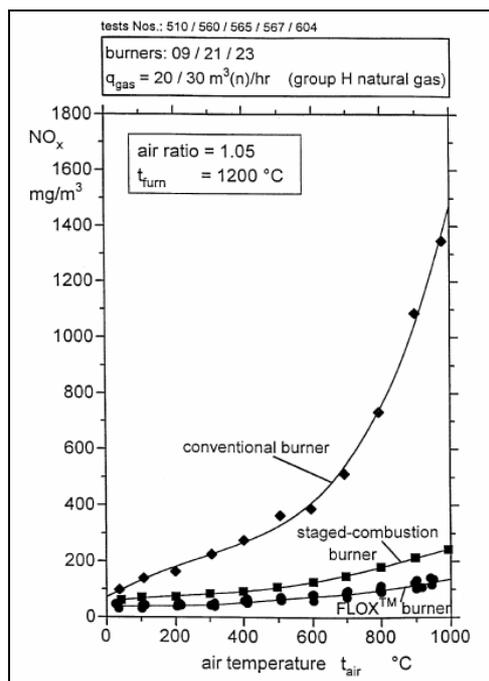


Figure 39 : Emissions de NOx exprimées en NO<sub>2</sub> à 8% d'O<sub>2</sub> en fonction de la température de l'air de combustion [56]

- Pas de rayonnement (flamme) dans le visible : absence de front de flamme, on peut parler de combustion volumique, le four est presque transparent. Les mécanismes chimiques sont différents de ceux mis en jeu dans une flamme conventionnelle et la production de radicaux C<sub>2</sub>\* et CH\* responsable de luminosité d'une flamme sont moindres.

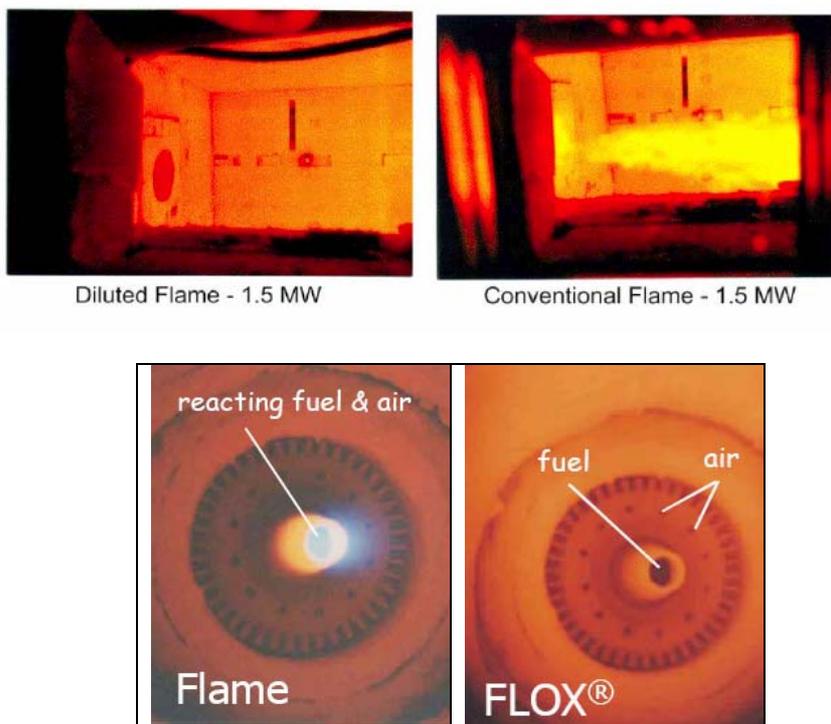


Figure 40 : Différence de luminosité d'une combustion classique et d'une combustion sans flamme

- Faibles émissions de bruit lié au faible écart de température entre réactifs et fumées dû à un faible dégagement de chaleur et à une zone de réaction étalée.

- Transferts thermiques améliorés (→économie de combustible). D'après des applications dans le domaine de la métallurgie (Japon, Europe), on peut réaliser en moyenne plus de 20 % d'économies d'énergie et/ou 20 % d'augmentation de la productivité.

#### Les brûleurs utilisés

Comme nous l'avons défini précédemment, la combustion sans flamme est plus facile à obtenir avec le préchauffage de l'air ou du comburant par récupération de chaleur sur les fumées. Cette récupération de chaleur peut se faire soit par l'utilisation de capacité thermique préchauffée (récupérateur) soit par l'utilisation d'échangeur de chaleur (régénérateur) ; ces deux systèmes pouvant être décentralisés ou localisés sur chaque brûleur (brûleurs autorécupérateurs ou autorégénératifs). Les efficacités (définies comme le rapport de la température de préchauffage de l'air sur la température de sortie des gaz de combustion avant la chaudière) sont beaucoup plus importantes pour les dispositifs autorégénératifs. On peut citer dans le domaine de la combustion sans flamme, d'importants travaux de développement de la société WS [57, 58].

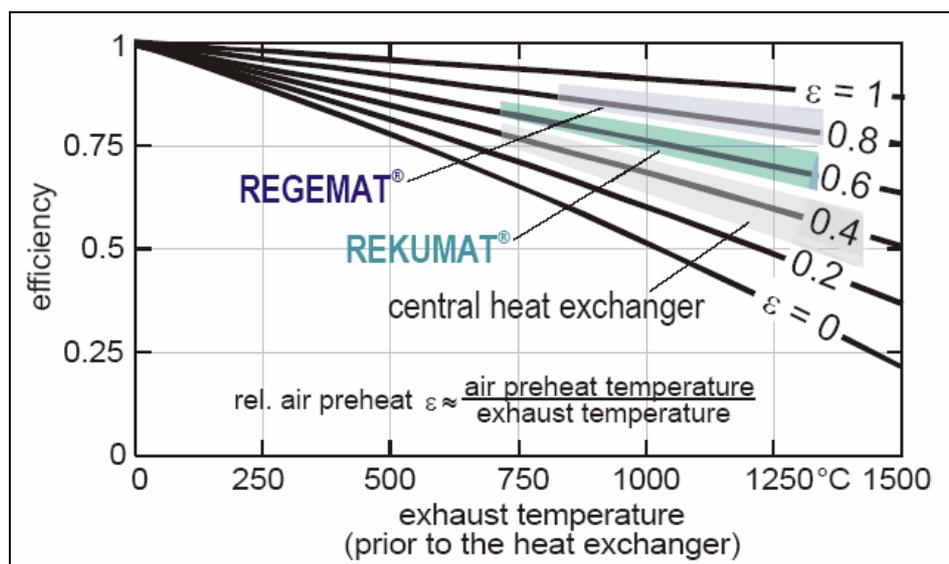


Figure 41 : Variation de l'efficacité de différents brûleurs en fonction de la température de sortie des gaz

Nous détaillons ci-après quelques types de brûleurs :

#### Brûleurs régénératifs :

Il s'agit du système de récupération de l'enthalpie des fumées le plus efficace. Les brûleurs fonctionnent par paire et sont équipés chacun de capacités thermiques en matériau réfractaire ou céramique en nid d'abeille ce qui permet un fonctionnement par cycle. Pendant qu'un des brûleurs récupère l'énergie des fumées par chauffage des matériaux réfractaires l'autre est en combustion avec préchauffage de l'air par passage dans les matériaux préalablement chauffés. De façon cyclique, on permute d'un brûleur à l'autre.

Il existe des brûleurs autorégénératif qui assurent simultanément la combustion et la récupération de l'énergie des fumées.

Parmi les brûleurs existants, nous pouvons citer :

- REGEMAT FLOX 350 de WS GmbH (Allemagne), brûleur à air autorégénératif. Il est caractérisé par un injecteur d'air au centre et six injecteurs périphériques (trois pour le combustible et trois pour les fumées en alternance lors des cycles).

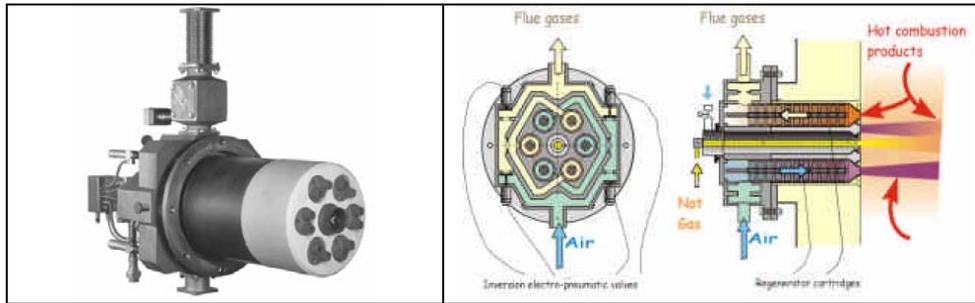


Figure 42 : Brûleur autorégénératif de la société WS

- REGEMAT FLOX OXY ENHANCED de WS, brûleur à air enrichi autorégénératif
- NOx Beta 600 R de Stordy (Angleterre)
- FFR de North American Manufacturing Co (USA)
- HRS de NFK (Japon)

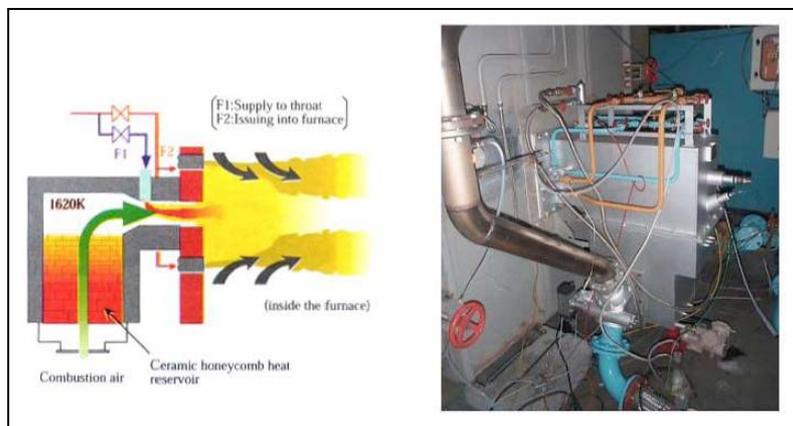


Figure 43 : Le brûleur HRS de la société NFK

### Brûleurs récupératifs

Il s'agit de récupérer la chaleur des fumées et de préchauffer l'air ou le comburant par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur métallique ou en céramique. Il n'y a pas de préchauffage de capacité thermique. Si le système d'échange de chaleur est intégré au brûleur, on parle alors de système auto-récupératif :

- REKUMAT M300 de WS GmbH (Allemagne)

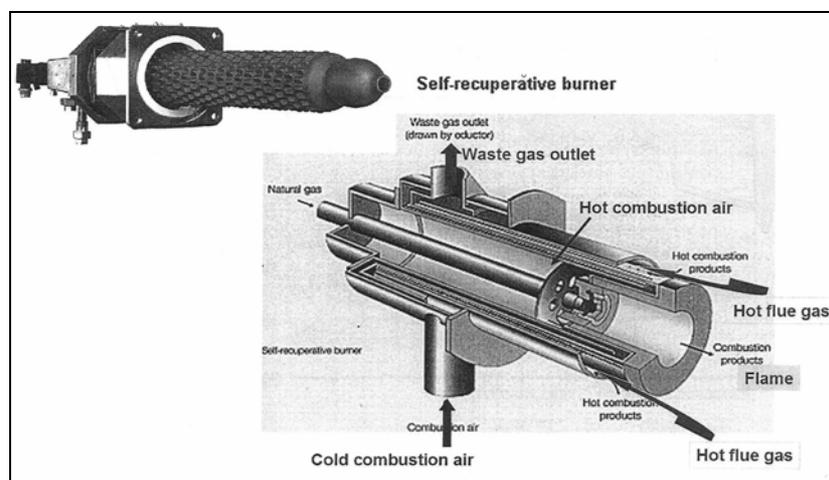


Figure 44 : Schéma de principe du brûleur REKUMAT

### Tubes radiants

Si on veut éviter tout contact entre les fumées du brûleur et la charge à chauffer, on peut utiliser des tubes radiants qui remplacent les résistances chauffantes et permettent de monter à des températures élevées.

Dans ces nouveaux brûleurs la combustion sans flamme a lieu à l'intérieur et les tubes rayonnent vers la charge, avec ou sans recirculation des fumées. On rencontre des tubes simples, des tubes en P, en double P ou en A.

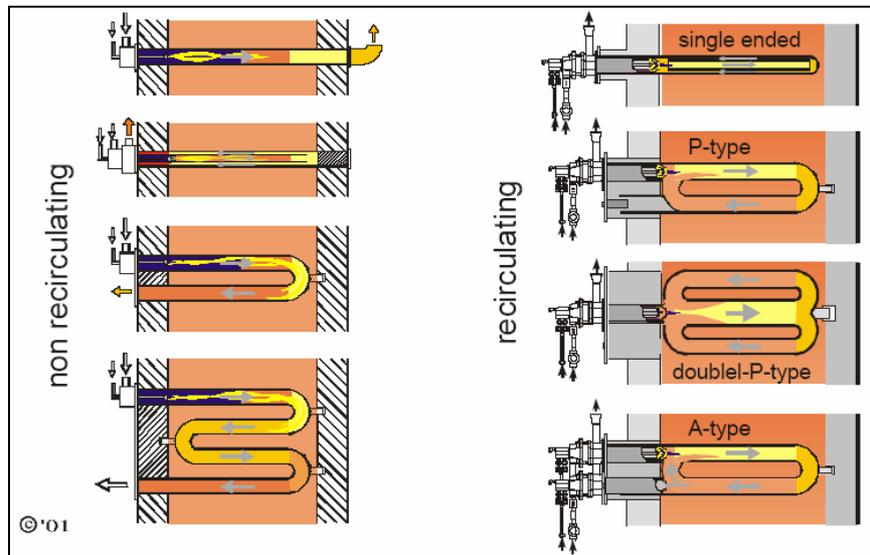


Figure 45 : Schéma de principe des tubes radiants

### Brûleurs Oxy-fuel

De la même façon, on peut également préchauffer l'oxygène avant sa combustion. On citera le brûleur fabriqué par Linde.

- REBOX – W (Linde AG)

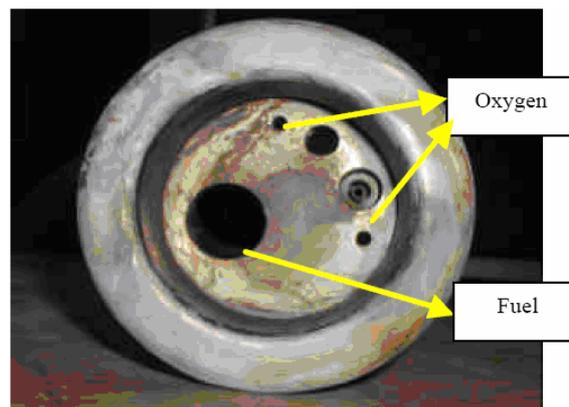


Figure 46 : Schéma de principe du brûleur REBOX

De nombreuses études sur les brûleurs sur des bancs de combustion, ont permis de mettre en avant les avantages des modes de combustion à l'air ou l'oxygène haute température. Krishnamurthy [59] a réalisé ainsi une étude expérimentale sur différents brûleurs sur une chambre de combustion cylindrique de 7,9 m<sup>3</sup> avec positionnement axial des brûleurs. Les tests sont conduits pour obtenir une température de sortie des fumées de 1200°C et une teneur de 3% en oxygène dans les fumées.

La chambre de combustion dispose de plusieurs thermocouples positionnés longitudinalement pour mesurer le profil de température dans le four.

Brûleurs testés :

- Brûleur air classique
- Brûleur à air enrichi haute température : REGEMAT FLOX enrichi
- Brûleur à air haute température : REGEMAT FLOX
- Oxy-brûleur classique
- Brûleur à oxygène haute température : REBOX W

Brûleur oxy-gaz classique : Il utilise de l'oxygène pur, les réactions de combustion sont très rapides, on obtient des températures de flamme élevées et une flamme visible

Brûleur air classique : Il utilise de l'air ambiant ou préchauffé grâce à des échangeurs de chaleurs récupératifs

Brûleur à air haute température (FLOX) : Il utilise de l'air préchauffé à haute température par système autorégénératif sur les fumées. Le brûleur testé le REGEMAT 350 FLOX préchauffe l'air à 950°C, avec une extraction de 80 % des fumées à travers le brûleur.

Brûleur à oxygène haute température : Il utilise également de l'oxygène pur mais la combustion se fait dans des conditions de dilution importantes par recirculation interne des gaz de combustion. On retrouve un régime de type "combustion sans flamme" avec des températures de flammes plus faibles et une large zone réactive.

#### Conditions opératoires

Burner	Fuel flow Nm <sup>3</sup> /hr	Oxidizer	Furnace Temp, °C	O <sub>2</sub> in Chimney
REBOX <sup>®</sup> -W	7.7	O <sub>2</sub> =100%	1200	3%
REGEMAT <sup>®</sup> -FLOX	7.7	O <sub>2</sub> =21% N <sub>2</sub> =79%	1200	3%
REGEMAT <sup>®</sup> -FLOX Oxy-Enhanced	7.7	O <sub>2</sub> =29% N <sub>2</sub> =71%	1200	3%
Oxy-Fuel	7.7	O <sub>2</sub> =100%	1200	3%
Cold air Burner	7.7	O <sub>2</sub> =21% N <sub>2</sub> =79 %	1010	3%

Tableau 14 : Conditions opératoires pour les différents brûleurs

#### Résultats expérimentaux

##### Augmentation du rendement de récupération thermique

Le rendement de récupération thermique en fonction du type de brûleur montre dans la figure suivante de très grandes différences pour des fumées sortant à 1200°C. On définit ce rendement comme le potentiel de récupération du contenu énergétique du déchet ou du combustible soit la chaleur récupérée par rapport à la chaleur apportée par le combustible. La différence correspond aux pertes dans les fumées, qui sont directement proportionnelles au produit du débit de fumées par la température des fumées.

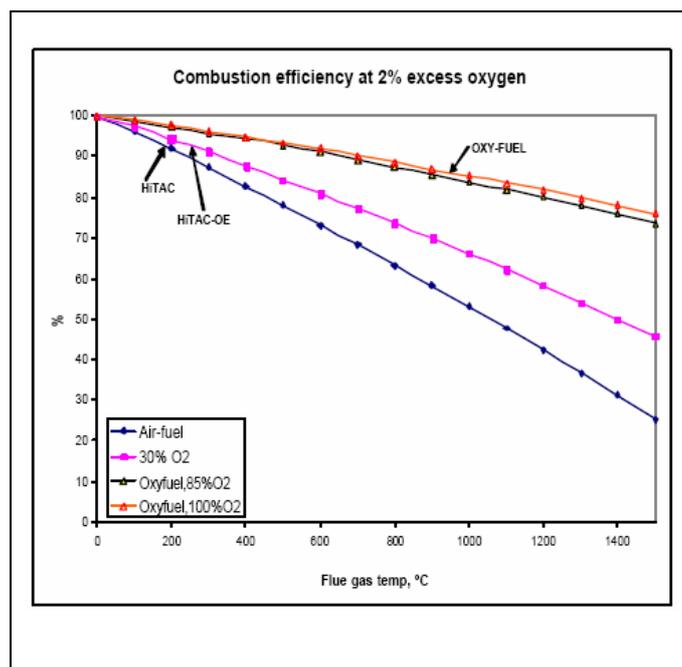


Figure 47 : Rendement thermique pour les différents brûleurs testés, en fonction de la température de sortie des gaz pour la combustion de propane avec 2 % d'O<sub>2</sub> dans les fumées de sortie

#### Température de flamme

Dans le tableau suivant, on regroupe les températures maximales relevées le long du four pour chaque brûleur testé

Burner	Peak Temperature
REBOX-W	1434°C
REGEMAT	1398 °C
REGEMAT –Enhanced	1402°C
Oxy-Fuel	>1600 °C
Cold Air	1404 °C

Tableau 15 : Température de flamme pour les différents brûleurs

Les technologies de brûleur régénératif ou récupératif permettent de conserver des niveaux de température proches des brûleurs à air et donc beaucoup moins contraignants que celui obtenu pour l'oxy-brûleur.

#### Composition des gaz

Des analyses de gaz faites par prélèvement dans le four montrent également des zones de mélanges élargies pour les brûleurs REBOX ou REGEMAT par rapport à l'oxy-brûleur classique. Cet effet montre que l'oxydation se fait en phase homogène dans toute l'enceinte.

### Emissions de NOx

Elles sont très faibles. A noter que dans le cas d'infiltration d'air parasite la teneur en NOx augmente avec le débit d'air parasite. La géométrie interne du brûleur REBOX diffère des oxy-brûleurs classiques, ce qui le rend beaucoup moins sensible aux infiltrations parasites.

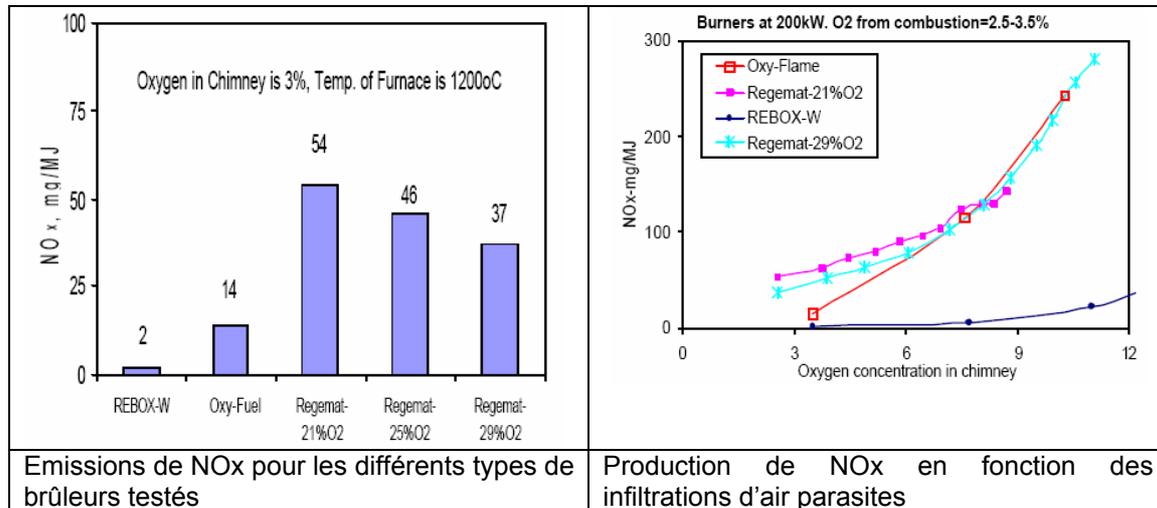


Figure 48 : Evolution comparée de la production de NOx

### Applications de la combustion sans flamme :

Le principe de la combustion sans flamme a été tout d'abord testé pour des combustibles gazeux (gaz naturel, méthane, propane, hydrogène) dans des secteurs d'applications de type : aciéries et métaux, verres et céramiques, chimie. On retrouve de nombreuses applications dans le domaine de la métallurgie au Japon et quelques unes en Europe (ARCELOR [60]).

De nombreuses études et développements technologiques sont réalisés au Japon. On peut citer des tests de combustion de gaz pauvres en chaudière HiTAC avec préchauffage de l'air à des températures supérieures à 1000°C par récupération de chaleur dans des brûleurs régénératifs à nids d'abeilles [61].

On trouve également quelques travaux sur des combustibles liquides de type fuel lourds [62], ou solides de type charbon pulvérisé injecté en chaudière [63]. Pour la pulvérisation de charbon, une technologie spécifique de brûleur (PRP : enrichissement en air primaire préchauffé) a été développée et brevetée par IHI (Japon) et testé sur chaudière de 12 MW th pour des cokes de pétrole et du charbon anthracite. Les résultats montrent que le préchauffage haute température permet d'annuler les délais d'ignition, d'augmenter la stabilité de la flamme sans besoin d'un apport de fuel, et de réduire la génération de NOx.

### Contraintes spécifiques à l'application au traitement des déchets :

Les combustions à l'air ou oxygène haute température peuvent être appliquées aux traitements de déchets gazeux à bas pouvoir calorifique. On pourrait également envisager à terme pour le traitement de gaz issus d'une étape de gazéification (déchet solide) ou de vaporisation (déchet liquide).

## 10. Les traitements assistés par arc ou plasma thermique

### Préambule

La technologie d'arc ou plasma thermique est généralement utilisée pour la destruction de déchets toxiques contenant une fraction organique qui sera oxydée ou gazéifiée et une fraction minérale qui sera vitrifiée compte tenu des niveaux de températures atteints. Cependant, compte tenu des coûts mis en jeu, les applications de ce type de traitement ne concernent que quelques catégories de déchets. Par ailleurs, nous détaillerons dans ce chapitre les contraintes liées à la vitrification de résidus inertes.

### Principe du plasma :

Le plasma thermique consiste en un milieu gazeux, partiellement ionisé, réducteur ou oxydant, porté à températures élevées (1500 à 8000°C) pour des pressions proches de l'atmosphère. Il existe 2 types de plasma thermique

- les plasmas d'arc (à électrodes),
- les plasmas inductifs (sans électrode).

Toutefois, le stade de développement des plasmas inductifs étant peu avancé, seul le traitement de déchets par plasma d'arc est abordé dans le présent rapport.

Le plasma d'arc est produit par un champ électrique continu ou basse fréquence appliqué à un gaz en mouvement propulsé par une pression supérieure à celle de l'atmosphère. Il existe 2 types de torches à plasma :

- Les torches à arc soufflé : Elles comportent 2 électrodes entre lesquelles jaillit l'arc. Elles fonctionnent dans n'importe quel espace (four tournant, four à sole, four à poche), et peuvent être à cathode froide ou chaude.
- Les torches à arc transféré : Elles ne comportent qu'une seule électrode (froide ou chaude). L'arc jaillit entre l'électrode interne et un corps conducteur (généralement le bain) en contact avec une contre-électrode. La résistivité électrique du bain est mise à profit pour y créer une émission complémentaire d'énergie par effet Joule.

L'oxydation des déchets a lieu avec apport externe d'énergie calorifique, celle-ci étant fournie à l'enceinte de traitement par une torche à plasma, fonctionnant en alimentation électrique de puissance, et permettant d'atteindre des températures très élevées.

Le générateur de plasma peut fonctionner soit avec des gaz inertes (N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, ...) maintenant alors des conditions réductrices dans l'enceinte de traitement, soit avec des gaz oxydants comme l'air ou l'oxygène. Ces derniers peuvent être également introduits séparément, permettant le maintien d'une atmosphère oxydante dans l'enceinte de traitement.

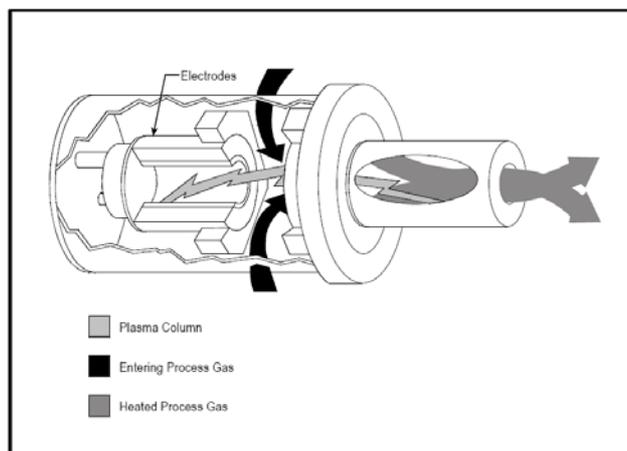


Figure 49 : torche à arc soufflé (Westinghouse)

L'apport thermique de l'arc électrique ou du plasma soufflé est réalisé in-situ dans le réacteur dans lequel est disposé le déchet à traiter. Le transfert thermique a lieu soit :

- entre une électrode immergée et la paroi du réacteur
- par apport direct de l'énergie thermique du plasma chaud au déchet, au sein de la poche.

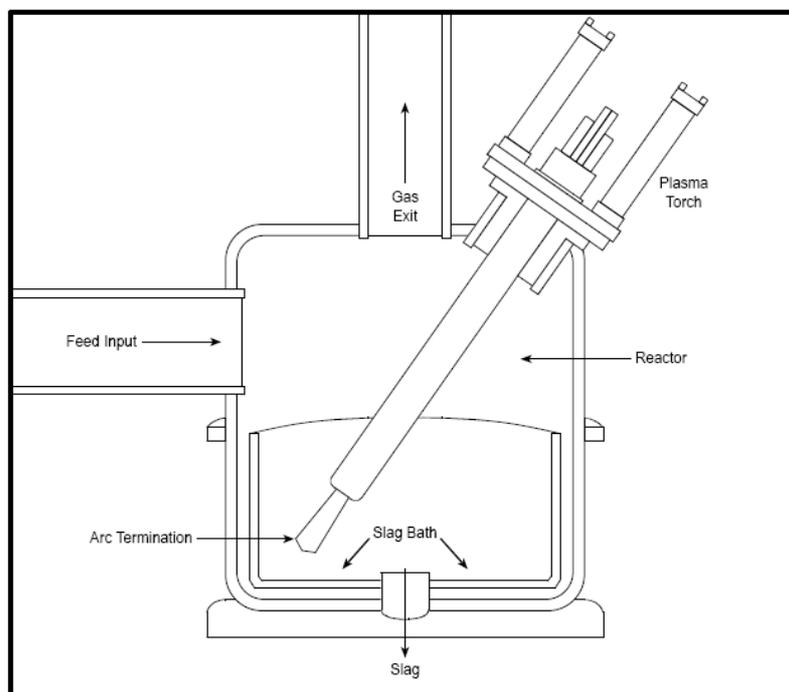


Figure 50 : Traitement in-situ de déchets par plasma thermique

#### Propriétés et applications :

L'utilisation d'un plasma thermique, par les températures élevées mises en jeu mais également par la forte réactivité thermochimique du gaz plasmagène utilisé, permet de réaliser différents types de traitements thermiques de déchets :

- processus d'oxydation,
- processus de gazéification,
- processus de vitrification haute température.

Cette technique utilisée en atmosphère oxydante, peut-être adaptée au traitement thermique de déchets très récalcitrants, par exemple certains organochlorés, à faibles pouvoirs calorifiques et/ou à fraction minérale toxique plus élevée, la haute température imposée par le plasma et sa réactivité, permettant d'atteindre des cinétiques rapides de destruction de leur fraction organique, tout en conduisant à la fusion de sa fraction minérale.

D'après les fournisseurs potentiels de ce procédé, les déchets suivants peuvent être traités : déchets de construction, boues urbaines, cendres d'incinération, déchets hospitaliers. Cependant, d'un point de vue économique, dans les conditions actuelles (marché, réglementation) en France, on ne retrouve aucune application industrielle.

Les avantages du procédé résident dans les fortes densités de puissance mises en jeu, la faible inertie thermique des installations, les temps de traitement courts et les taux élevés de destruction thermique obtenus [64].

Les inconvénients de ce type de procédé, indépendamment de son coût d'investissement élevé, sont liés aux forts taux d'envols particulaires, du fait des turbulences générées dans le four, à la vaporisation d'une partie de la charge, à la faible durée de vie des électrodes et réfractaires du fait de

leur usure/corrosion, aux consommations et coûts en gaz plasmagène et électricité, aux pertes énergétiques du four lui-même et celles imposées par le refroidissement nécessaire des électrodes.

Enfin, en fonctionnement à l'air, les taux de NO<sub>x</sub> thermiques, générés à haute température, peuvent être importants. Les installations, en général, en fonctionnement discontinu répétitif, peuvent générer des bouffées gazeuses, chargées en CO, CH<sub>4</sub>, du fait de l'existence d'une atmosphère globalement réductrice dans la poche.

Signalons également l'existence de procédés de gazéification, à haute température, de déchets industriels dangereux et/ou hospitaliers, par torche à plasma, incluant, en général, une vitrification des résidus minéraux formés, tels que les procédés Solena (USA) et Resorption (Canada). Dans ce cas, la charge thermique du plasma assure les besoins endothermiques des réactions de gazéification, en atmosphère réductrice. Le gaz combustible produit par la décomposition thermique de la charge organique est soit ré-oxylé en chambre de post-combustion, soit injecté dans une turbine à gaz, après épuration.

On illustre, ci-après le procédé PEPS (Plasma Energy Pyrolysis System), mis en place à Lorton, en Virginie (USA), pour la destruction thermique de déchets hospitaliers et déchets dangereux.

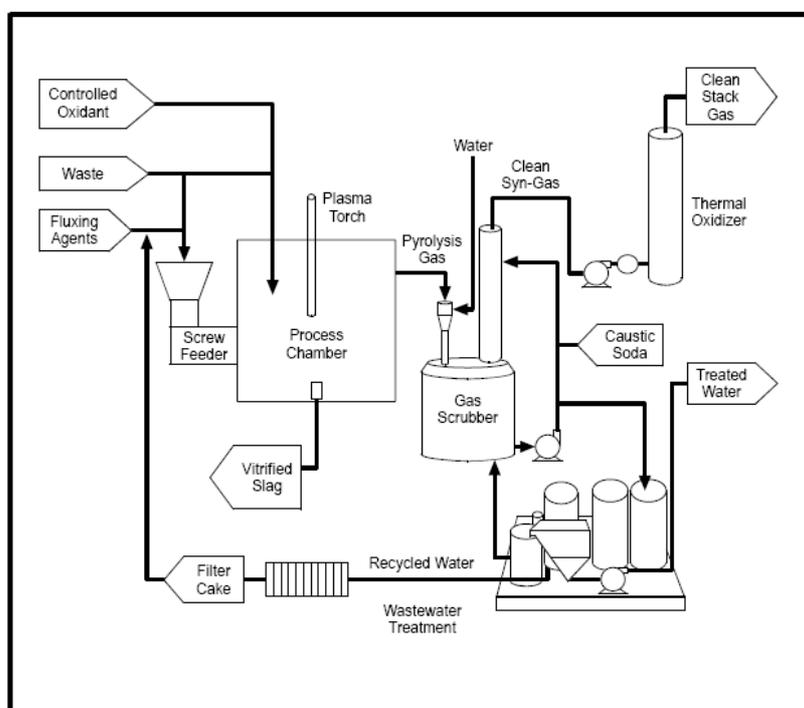


Figure 51 : Procédé PEPS de traitement de déchet par plasma

La technologie de gazéification par plasma thermique de déchets, proposée par la Société Solena, est très consommatrice en air enrichi. Il s'agit là d'une condition nécessaire au procédé ayant pour but l'obtention d'un gaz de synthèse à fort pouvoir calorifique, valorisable en turbine à gaz. Ainsi, le gazéifieur à torche à plasma doit être alimenté en continu en oxygène, et ce, à un débit spécifique important, soit 450 kg O<sub>2</sub> par tonne de CSR (Combustible Solide de Récupération) traité, soit en prenant un coût spécifique de 4,5 c€/kg O<sub>2</sub> (Praxair), un coût d'environ 21 €/ t CSR traité. Il s'agit là d'un coût externe, à prendre en compte dans l'évaluation économique du procédé. L'intérêt d'utiliser une torche à plasma (alimentée en électricité) pour gazéifier un produit combustible de type CSR, pour produire de l'électricité, doit être évalué avec soin, compte tenu des pertes de rendement aux différentes étapes du procédé.

Ces coûts importants doivent être pris en considération. Par exemple, le procédé Thermostelect (Suisse), de gazéification à l'oxygène, a dû être arrêté, du fait des surcoûts importants liés à la consommation d'oxygène (480 kg/ t OM).

La plupart des processus de traitement thermique de déchets industriels organiques visent à l'épuisement complet de leur fraction organique, ne laissant subsister, à l'issue du traitement, que leur fraction minérale sous forme de résidus solides minéraux. Ces résidus ne sont cependant pas forcément inertes, du fait des éléments toxiques qu'ils peuvent contenir, en particulier des métaux lourds, potentiellement lixiviable, qui nécessite alors un stockage dans ces centres de stockage ultime.

Un certain nombre de résidus minéraux sont produits par l'industrie, tels que les poussières de sidérurgie, les résidus amiantifères, les résidus solides issus des dispositifs de traitement des fumées d'incinérateurs (résidus d'épuration de type REFION ou REFIDI). Ces résidus minéraux sont, en général, toxiques et nécessitent un traitement complémentaire de stabilisation / inertage.

Un post-traitement thermique par fusion / vitrification à haute température, de ce type de résidus, est réalisable, dans le but, soit de piéger les métaux lourds dans une matrice vitreuse non lixiviable, soit, au contraire, de les extraire par distillation thermique ménagée avec récupération / valorisation ultérieure. Ce type de post-traitement peut d'ailleurs être intégré au processus de traitement global du déchet, celui-ci disposant alors d'une étape de vitrification de ses résidus solides [65].

Des niveaux de température élevés sont nécessaires à la fusion des minéraux (1400-1800°C). Ceux-ci peuvent être aisément atteints par chauffage par arcs électriques ou électrodes en bain de fusion, par chauffage par résistance électrique rayonnante, par chauffage inductif en creuset froid, par torche à plasma à arc soufflé ou transféré. De tels niveaux de température peuvent également être obtenus par des brûleurs oxy-gaz, du fait des températures élevées, susceptibles d'être atteintes en oxycombustion.

En fonction des conditions de conduite du processus de traitement, on aboutit à un matériau vitrifié, en général granulé, après refroidissement à l'air ou à l'eau.

La qualité du matériau vitreux obtenu, dépend fortement de la composition minérale des résidus traités, en particulier de leurs répartitions initiales en éléments oxydes :  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$ , pouvant conduire à des matériaux peu ou non fusibles. La formulation d'une composition minérale adaptée, pouvant servir de base à la formation d'une matrice vitreuse stable est une condition nécessaire au blocage des métaux lourds initialement présents. Une telle composition peut être ajustée par ajouts du, ou des composants déficitaires.

La composition massique moyenne typique d'un vitrifiat produit à haute température est, pour ce qui concerne ses composés majoritaires :  $\text{SiO}_2 = 30-35\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10-15\%$ ,  $\text{CaO} = 15-32\%$ , permettant le blocage des métaux lourds sous forme d'oxydes métalliques tels que :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ .

De même, des agents fondants peuvent être ajoutés à la charge, dans le but d'en abaisser la température de fusion. Par exemple, l'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$ , apporté sous forme de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  permet d'obtenir des verres à des températures comprises entre 1200 et 1300°C. Une composition massique typique, en composés majoritaires, est alors :  $\text{SiO}_2 = 33\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8\%$ ,  $\text{CaO} = 18\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 26\%$ .

La composition du vitrifiat, ainsi que la température de l'enceinte de traitement, doivent pouvoir assurer une viscosité permettant sa coulée hors du four, après fusion.

Certains composés sont cependant peu solubles dans la solution solide fondue que constitue le vitrifiat. C'est le cas du chlore et du soufre. C'est également le cas du mercure, volatil et peu soluble dans le verre. Celui-ci échappe complètement à la vitrification et doit faire l'objet d'une récupération spécifique, par re-condensation des oxydes de mercure en aval.

Une alternative consiste en la distillation thermique à haute température des résidus, associée, d'une part à une récupération des chlorures métalliques en aval, et d'autre part à la fusion des minéraux, permet l'obtention de vitrifiats allégés, c'est-à-dire avec des teneurs réduites en métaux lourds par rapport à ceux initialement présents dans le résidu (Procédé VitriFlash [3]).

## 11. Perspectives : Procédés de combustion/gazéification à dé-carbonisation amont : filière hydrogène

### Préambule :

Dans ce chapitre, nous insistons sur les spécificités des procédés permettant de générer de l'hydrogène vecteur énergétique intéressant pour diverses applications de combustion dans les piles à combustible, les turbines à gaz, ...

L'intérêt de la production d'hydrogène issu des combustibles fossiles ou de la biomasse (combinée avec la capture et le stockage du  $\text{CO}_2$ ) provient du fait que ses coûts de production sont moins élevés comparés à une production d'hydrogène à partir d'énergie nucléaire ou d'énergie renouvelable par électrolyse.

### Principe :

Les systèmes à dé-carbonisation avant combustion (capture  $\text{CO}_2$  par précombustion), permettent à la fois de produire de l'hydrogène et de séparer le  $\text{CO}_2$  pour capture et stockage. Ils peuvent généralement être décomposés en 3 étapes :

- le déchet est d'abord gazéifié à l'oxygène et/ou à la vapeur d'eau, pour produire essentiellement un mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$  avec également une faible proportion de  $\text{CO}_2$ . On parlera en réalité de gazéification pour un déchet ou combustible solide et de reformage à la vapeur pour un déchet ou combustible gazeux. Dans la littérature, on rencontre les termes SMR (Steam Methane Reforming) ou ATR (Autothermal Reforming) ou POX (Partial Oxidation)
- le monoxyde de carbone, contenu dans le mélange, réagit alors avec de la vapeur d'eau (réaction CO shift ou conversion déplacée) pour fournir du  $\text{CO}_2$  et de l'hydrogène. La teneur en hydrogène du mélange gazeux est augmentée par cette réaction de conversion.
- Le  $\text{CO}_2$  est ensuite séparé et l'hydrogène peut être utilisé et stocké tel quel ou brûlé dans une chambre de combustion à l'air ou dans une turbine à gaz (cycle énergie). Parmi les systèmes de séparation du  $\text{CO}_2$ , on retrouve la séparation membranaire, l'adsorption (PSA), les systèmes cryogéniques, l'absorption par solvants chimiques (MEA, DEA, MDEA) ou physiques (Selexol, Rectisol)

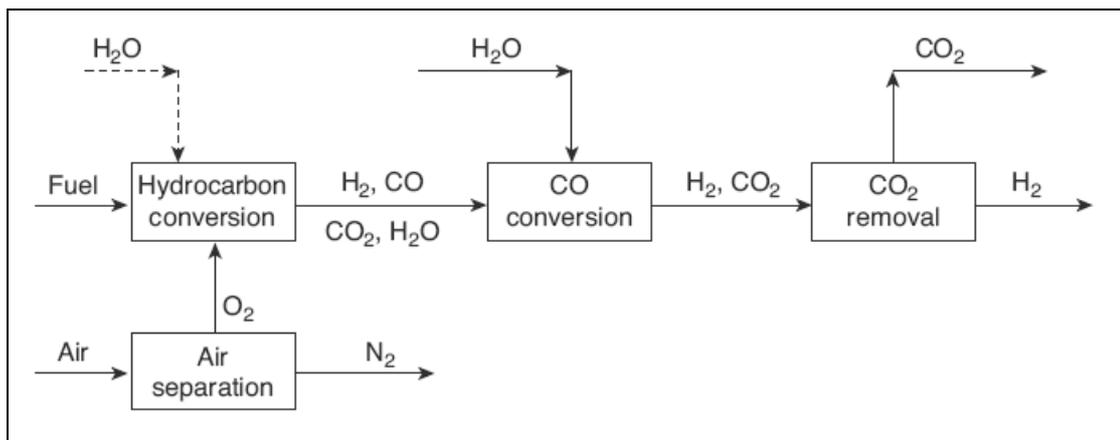
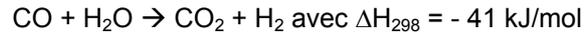


Figure 52 : Schéma de principe d'un procédé de dé-carbonisation avant combustion

Notons ici que la première étape peut se faire également à l'aide d'une boucle chimique en reformage (voir chapitre combustion par oxydes métalliques) qui permet à partir d'une injection couplée de combustibles gazeux et de vapeur d'eau dans le réacteur de combustion, de générer un mélange gazeux constitué de  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ .

La réaction WGSR (Water Gas Shift Reaction) mise en jeu est la réaction de conversion déplacée (CO-shift conversion), s'écrit :



Comme cette réaction est modérément exothermique, la conversion du CO décroît quand on augmente la température. Lorsque la température du gaz est voisine de 1000°C, cette réaction n'est pas favorisée. Il faut donc d'abord refroidir le gaz avant de réaliser la réaction dans 2 réacteurs catalytiques à lit fixe en série : haute température (HT), suivi de basse température (LT).

La réaction HT-WGSR de conversion déplacée est d'abord effectuée à une température de : 350 à 400°C avec un catalyseur à base d'oxyde de fer et de chrome ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Dans ces conditions, on peut amener la teneur du mélange gazeux en monoxyde de carbone jusqu'à :  $[\text{CO}] = 3$  à 4%. Cette première étape bénéficie d'une cinétique élevée du fait du niveau de température imposé.

Afin de pouvoir augmenter la conversion du CO, il est nécessaire, thermodynamiquement parlant, de réduire encore la température. Le gaz issu du premier réacteur est alors refroidi, avant d'entrer dans un second réacteur LT-WGSR.

La concentration résiduelle en monoxyde de carbone peut alors être abaissée, dans cette deuxième étape à : 0,1%, en réduisant la température du mélange gazeux autour de : 190 à 260°C, et en utilisant un catalyseur à base de cuivre et d'oxyde de zinc, supporté sur alumine ( $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ce catalyseur est largement disponible commercialement. Citons, par exemple, le ICI 53-1, de composition massique  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24,9/43,7/31,4$  de surface spécifique 91,9  $\text{m}^2/\text{g}$  et de volume poreux 0,25  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

Cette concentration résiduelle en CO, des gaz WGSR sur catalyseur Cu, peut être encore abaissée par addition d'oxygène dans le gaz pour oxyder le CO résiduel, avec cependant un risque d'oxydation possible de  $\text{H}_2$ .

On parle alors de  $\text{O}_2$ -WGSR : Oxygen assisted Water Gas Shift Reaction [66].

Bien que  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ait une meilleure sélectivité que  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , son inconvénient est sa plus grande sensibilité aux polluants de type soufre et chlore. De plus, il apparaît très sensible aux excursions intempestives de température, au delà de 280°C, et est rapidement désactivé par mise en contact avec de l'air, ou par une condensation non désirée d'eau.

En ce qui concerne les catalyseurs métalliques ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), utilisés dans la HT-WGSR, ceux-ci semblent se désactiver dans des atmosphères contenant des concentrations élevées en  $\text{CO}_2$  [67]. C'est pourquoi certains auteurs [68] proposent l'emploi de catalyseurs HT à base de cuivre dopé au cérium ( $\text{Cu}/\text{CeO}_2$ ). Ces catalyseurs sont bien adaptés à la plage de température 350-450°C, et sont peu sensibles à la vapeur d'eau.

Ajoutons que les WGSR appliqués au traitement de gaz de gazéification doivent également être protégés en amont :

- des fines particules carbonées, par utilisation d'un filtre à dolomite (600-700°C)
- des composés soufrés,
- des goudrons résiduels par un reformage à la vapeur d'eau des goudrons et hydrocarbures légers ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) contenus dans le gaz, dans un réacteur catalytique à base de Ni (750-850°C).

Les fines et les composés soufrés doivent être éliminés avant d'attaquer le réacteur de reformage, sous peine d'empoisonnement du catalyseur de reformage (Ni).

Une composition typique des catalyseurs employés dans ces différents réacteurs (Reformage et WGSR) est reportée ci-dessous.

catalyseur	composé actif	supportage	liant	contaminants
Ni (ICI-46-1)	NiO	CaO, K <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
HT-WSGR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (78%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (9%), CuO (2%)	noir de carbone	S < 80 ppm Cl < 100 ppm
LT-WGSR	CuO (> 29%)	ZnO (41%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10%)		S < 1000 ppm Cl < 100 ppm

Tableau 16

En gazéification, des composés soufrés de type H<sub>2</sub>S sont présents dans le mélange CO – H<sub>2</sub> et sont susceptibles d’empoisonner les catalyseurs utilisés dans la réaction de CO-shift [69]. Généralement, les catalyseurs de type Cu-Zn et Fe-Cr sont rapidement désactivés par empoisonnement par H<sub>2</sub>S, et il est préconisé l’emploi de catalyseurs de type Co-Cr ou Pt-ZrO<sub>2</sub>.

Les catalyseurs de type Co-Cr sont très actifs mais pas aussi sélectifs que Cu-Zn et Fe-Cr dans la réaction de CO-shift. Ils catalysent d’autres réactions, produisant ainsi à la fois des suies et du méthane. Les catalyseurs Pt-ZrO<sub>2</sub> ont une meilleure activité dans la réaction de conversion déplacée que les catalyseurs Fe-Cr et Co-Cr. De plus, une fois désactivés par H<sub>2</sub>S, ils peuvent facilement être régénérés par un balayage à l’hydrogène, ou par chauffage en atmosphère exempte de H<sub>2</sub>S.

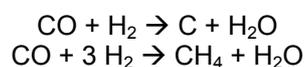
D’autres catalyseurs, pouvant être utilisés sur une plage plus grande de température, et s’avérant plus stables vis à vis de l’empoisonnement au soufre, peuvent être également utilisés : Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilisable dans la plage de températures 150-400°C ou bien des catalyseurs Ni-Mo-S, supportés sur TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> tolérants aux atmosphères soufrées (H<sub>2</sub>S) [70, 71].

Dans tous les cas il est cependant préférable d’effectuer les opérations de désulfuration des gaz, avant leur conversion déplacée.

Une voie alternative est de séparer en continu l’hydrogène produit par conversion déplacée, dans un dispositif de séparation membranaire, utilisant des membranes de diffusion au palladium, ou des céramiques micro-poreuses. On parle alors de procédé WGS-MR (Water Gas Shift Membrane Reactor). La force motrice pour la séparation membranaire est alors la pression du gaz à traiter.

Il n’est plus nécessaire de disposer un étage à basse température, donc de refroidir le gaz pour augmenter la conversion du CO. Au contraire, le maintien d’une température élevée permet non seulement d’améliorer la cinétique de la réaction de shift, mais aussi de faciliter la perméation de l’hydrogène au travers de la membrane.

Enfin, il n’est plus nécessaire d’imposer un excès de vapeur d’eau pour forcer la réaction de shift, l’hydrogène formé étant extrait en continu par le séparateur membranaire. L’effet est une amélioration du rendement opératoire. Cependant, certains problèmes peuvent survenir lors de l’utilisation de rapport H<sub>2</sub>O/ CO faibles, par l’apparition de réactions secondaires, conduisant à la formation de carbone et/ou de méthane [69] de type :



Le carbone formé est alors susceptible de bloquer les pores de la membrane de séparation de l’hydrogène.

Les membranes à base de palladium sont connues pour leur grande perméabilité à l’hydrogène. Elles consistent, en général en minces couches de palladium supportées sur un substrat poreux. On peut se reporter à une synthèse des technologies et applications des membranes Pd sur les vingt dernières années [72].

Leur principal inconvénient est la possibilité d’empoisonnement par des composés soufrés (H<sub>2</sub>S), pouvant aller jusqu’à leur rupture irréversible. Les moyens d’améliorer la stabilité de ce type de membrane ont fait l’objet d’une synthèse récente [73]. La méthode la plus prometteuse semble être l’utilisation de palladium en alliage avec du cuivre.

Les membranes céramiques (Si), bien que présentant une sélectivité plus faible à l'hydrogène que les membranes Pd, sont bien moins coûteuses.

L'intérêt de ces réacteurs à membrane est de permettre de travailler à des rapports H<sub>2</sub>O/CO plus faibles (1 à 2, comparé à 9,8), de se substituer au dispositif de séparation de gaz en aval, de permettre des conversions au delà des concentrations d'équilibre.

Le concept WGS-MR est donc susceptible de réaliser non seulement la séparation, mais aussi l'accroissement du rendement net de conversion électrique des IGCC.

#### Contraintes sécuritaires et réglementaires :

Plusieurs contraintes sont à prendre en compte pour la production d'hydrogène :

- l'aspect sécurité : par rapport à sa fiche FDS : 067A, nous pouvons citer les dangers liés à son coté extrêmement inflammable, il peut former un mélange explosif avec l'air et peut réagir violemment avec les oxydants. Des conditions spécifiques au niveau de la manipulation et du stockage sont à prendre en compte en fonction du mode de production utilisée.
- L'aspect règlementaire : il fait partie des rubriques 1415 (fabrication industrielle de l'hydrogène) et 1416 (stockage et emploi de l'hydrogène) de la nomenclature des installations classées.

## 12. Les technologies connexes

Dans ce chapitre nous avons regroupé les différentes technologies connexes aux différentes voies de combustion envisageables. Nous détaillons principalement les techniques de production d'oxygène et les systèmes d'épuration / traitement de gaz et fumées.

### 12.1. Les techniques de production d'oxygène ou d'enrichissement de l'air (Air Separation Unit ou ASU)

L'oxygène est particulièrement important dans la plupart des procédés (gazéification à l'oxygène, procédé d'oxycombustion avec recyclage des fumées, ...) que nous avons détaillés dans ce rapport, en apportant de nombreux avantages. Cependant, le coût d'investissement ou les coûts de production (énergie électrique) sont un frein à une utilisation plus poussée de ce comburant.

Différents procédés sont disponibles pour la production d'oxygène, que ce soit par séparation cryogénique ou non cryogénique de l'air.

#### 12.1.1. Procédés cryogéniques

La production d'oxygène par séparation cryogénique de l'air est la technologie la plus maîtrisée, et permet la production de tonnages importants d'oxygène, à des coûts compétitifs dans l'industrie du verre, en sidérurgie, en chimie, etc.

Ce type d'ASU produit de l'oxygène à partir d'air selon les étapes suivantes

- Compression de l'air
- Prétraitement pour élimination des impuretés
- Refroidissement/liquéfaction à basse température
- Distillation du gaz liquéfié pour production oxygène

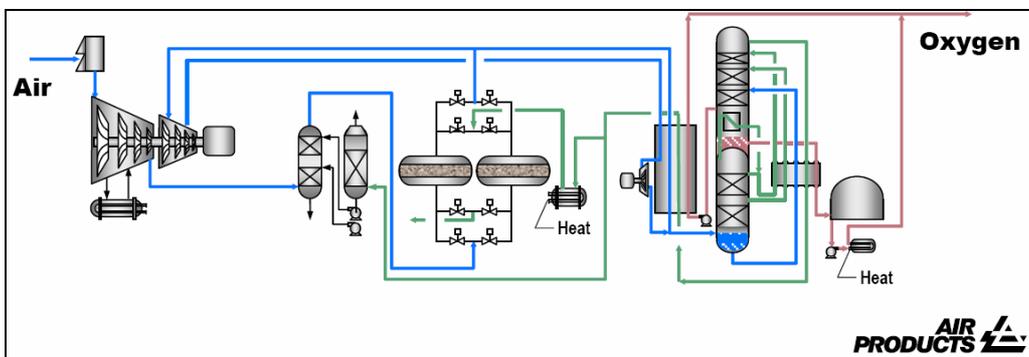


Figure 53 : Schéma de principe d'un procédé cryogénique de production d'oxygène

Ces unités peuvent produire de 200 à 4 000 t/jour avec une pureté qui peut dépasser 99,9 %.

#### 12.1.2. Procédés non-cryogéniques.

Parmi les procédés non cryogéniques, on peut citer l'adsorption, l'absorption par composé chimique et les procédés de séparation par membranes polymères ou membranes céramiques conductrices (ITM ou OTM).

#### **Procédé par adsorption (VPSA : Vacuum Pressure Swing Adsorption)**

L'adsorption est basée sur 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 ratio 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), dont la taille moyenne de leur porosité interne est de l'ordre de grandeur de celles des molécules d'air. Cependant, la taille des molécules d'oxygène étant légèrement plus petite que celle des molécules d'azote, elles diffuseront plus rapidement dans les pores internes du matériau adsorbant. Un lit fixe de charbon actif adsorbera donc préférentiellement l'oxygène, fournissant un gaz riche en azote en sortie. Citons, à titre d'exemple le tamis 3A de la société Takeda Chemical, se présentant sous forme de pellets cylindriques extrudées. Ceux-ci ont une structure poreuse répartie entre micropores (0,5 nm) et macropores (0,27 µm).

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 (procédé TSA), ou par diminution de sa pression interne (procédé 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.

On montre, dans la figure suivante, un tel arrangement à trois réacteurs d'adsorption/désorption. Les puretés obtenues en oxygène sont typiquement de 90-94 % en volume.

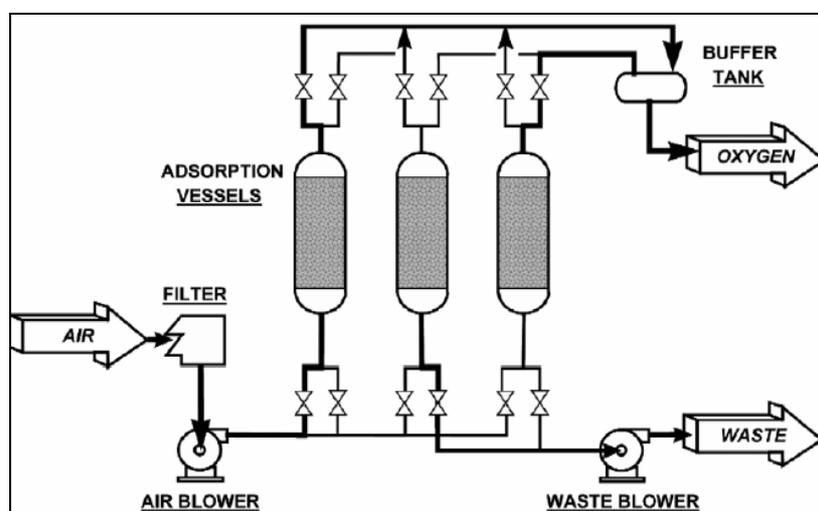


Figure 54 : Schéma de principe d'un procédé de production d'oxygène par adsorption (VPSA)

### Absorption par composé chimique.

Certains composés chimiques ont la capacité d'absorber l'oxygène dans des conditions de pression et de température fixées. C'est le cas des sels fondus. Par exemple, le MOLTOX a été développé par la Société Air Product, en 1990.

On illustre dans la figure suivante un tel procédé, basé sur l'absorption de l'oxygène, en continu, par un écoulement de sels fondus, suivi de sa désorption par chauffage ou abaissement de la pression. L'air est comprimé à 1,5 à 12 bars, puis prétraité pour en éliminer l'humidité et le dioxyde de carbone, ces composés pouvant dégrader le sel.

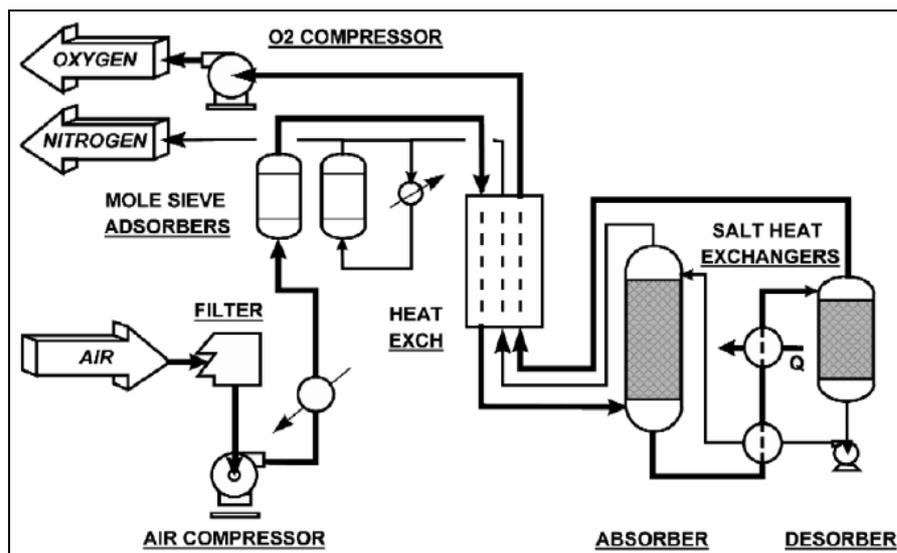


Figure 55 : Schéma de principe d'un procédé de production d'oxygène par absorption

L'air propre et sec est préchauffé à contre-courant sur le flux de sortie, à des températures comprises entre 500 et 650°C, dans un échangeur, et alimente le bas du réacteur à sel fondu, l'oxygène de l'air réagissant chimiquement, à contact direct, avec le sel fondu. Le courant de sel oxygéné est alors envoyé, après chauffage et abaissement de pression, vers un réacteur de désorption, où il est chauffé par une source externe. L'oxygène gazeux est récupéré en partie haute du désorbeur, et le sel pauvre en oxygène, renvoyé, après refroidissement, vers le réacteur d'absorption. L'oxygène et l'azote chauds sont refroidis à contre courant de l'air d'alimentation, l'oxygène étant alors comprimé, et l'azote utilisé pour la régénération du lit de prétraitement de l'air.

Une unité pilote a été construite par Air Product, fournissant une pureté d'oxygène à 99,9% en volume. Cependant, des problèmes de corrosion dans le contacteur diphasique sel-oxygène, semblent actuellement difficiles à surmonter, dans des conditions économiques acceptables.

### Procédé de séparation à membranes polymères

Ces procédés sont basés sur la différence entre les vitesses de diffusion de l'oxygène et de l'azote, au travers d'une membrane séparant des courants gazeux à haute et basse pressions. Les flux gazeux obtenus dépendent de la sélectivité du matériau constituant la membrane, c'est-à-dire du rapport de perméabilité de la membrane vis-à-vis des gaz à séparer, de sa surface et de son épaisseur. Etant donné que la taille des molécules d'oxygène est plus petite que celle des molécules d'azote, la plupart des membranes sont plus perméables à l'oxygène qu'à l'azote.

Les dispositifs de séparation membranaires permettent la production d'air enrichi de 25 à 50% en oxygène.

Certaines membranes actives, ou à transport facilité, qui intègrent des agents complexant de l'oxygène, permettent d'accroître la sélectivité à l'oxygène. Cette voie est en cours de développement.

Un exemple de ce type de procédé de séparation membranaire est illustré dans la figure ci-dessous.

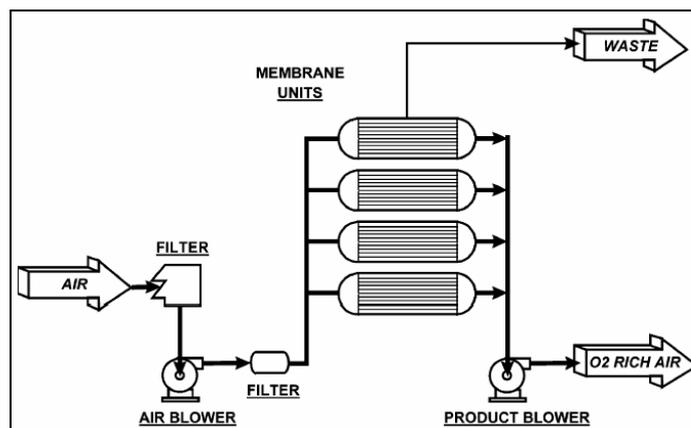


Figure 56 : Schéma de principe d'un procédé de production d'oxygène par séparation membranaire

L'avantage de ce procédé est sa simplicité, le fait qu'il peut travailler à des conditions proches de l'ambiance. Un surpresseur d'air conventionnel, placé en tête de procédé, suffit à compenser les pertes de charge du filtre épurateur placé en amont, et au travers des membranes.

Le séparateur membranaire est constitué de membranes tubulaires, montées en parallèle, au sein d'un module, celui-ci pouvant être multiplié en un ensemble adapté à la capacité demandée à l'installation. Ces membranes sont, en général, constituées de fibres creuses, au travers desquelles l'oxygène diffuse. Une pompe à vide d'extraction maintient la différence de pression au travers de la membrane et délivre l'oxygène à la pression désirée.

Du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau sont, en l'absence de prétraitement, présents dans le flux de sortie d'air enrichi en oxygène, et ce, parce qu'ils sont plus perméables que l'oxygène pour la plupart des membranes.

Ce type de séparation est bien adapté à des productions allant jusqu'à 20 t/jour. Les temps de mise en régime de ces installations sont courts, du fait qu'elles travaillent dans des conditions proches de l'ambiance.

### Séparation par membrane de transport ionique.

Les membranes céramiques ITM (Ionic Transport Membrane) ou OTM (Oxygen Transport Membrane) [74, 75] sont constituées de céramiques conductrices mixtes ioniques, permettant le passage, à haute température (800 à 900°C) d'ions oxygène et d'électrons, au travers de la structure cristalline du matériau.

Les molécules d'oxygène sont converties en ions à la surface de la membrane en contact avec l'air, puis transportées au travers, par un champ électrique ou sous l'effet d'une différence de pression partielle d'oxygène. Après passage à travers la membrane, les ions sont reformés en molécules d'oxygène.

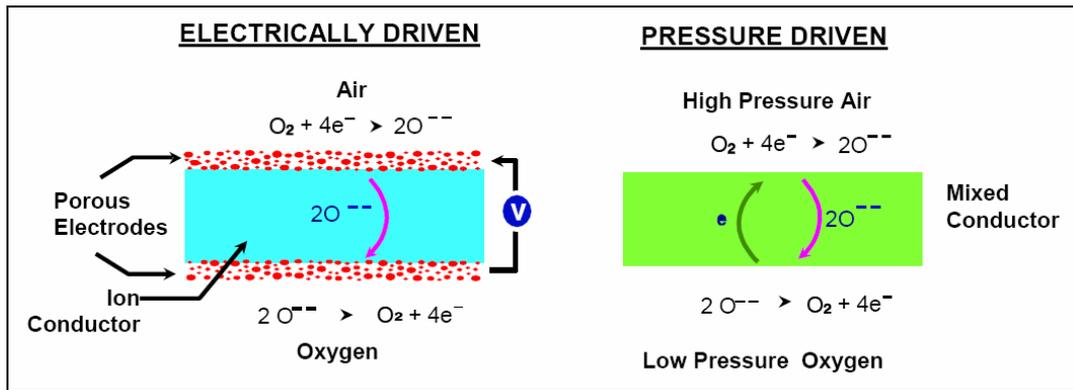


Figure 57 : Schéma de principe des procédés de séparation par membrane ionique

La densité de flux d'oxygène  $J_{O_2}$  est donnée par la relation de Nernst-Einstein :

$$J_{O_2} = (\sigma_i RT) / (4 L n^2 F^2) \ln (P'_{O_2} / P''_{O_2})$$

où : F est la constante de Faraday,  
 L est l'épaisseur de la membrane,  
 n est le nombre de charges du porteur (n = 2),  
 R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue,  
 P'<sub>O<sub>2</sub></sub> est la pression partielle d'oxygène coté air et P''<sub>O<sub>2</sub></sub> coté oxygène pur,  
 σ<sub>i</sub> est la conductivité de la membrane.

Ce flux est d'autant plus grand que la température T est élevée.

L'air à séparer est tout d'abord chauffé à la température de fonctionnement des ITM, à contre-courant de la sortie de l'oxygène, à l'aide d'un échangeur, suivi d'un réchauffeur externe, ou d'une combustion à contact direct de gaz naturel.

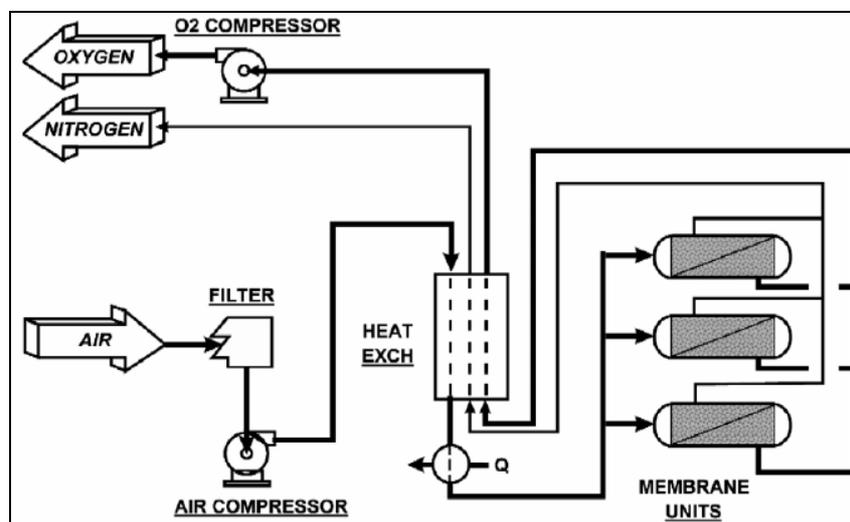


Figure 58 : Schéma de principe d'un procédé de production d'oxygène par membranes ioniques

Pour les forts débits un transport par différence de pression est, en général, utilisé. Ces membranes, fonctionnant par différence de pression, sont constituées d'oxydes mixtes, pouvant conduire à la fois les ions oxygène et les électrons. Les ions oxygène traversent les conducteurs à fort débit et produisent de l'oxygène moléculaire très pur, par recombinaison avec les électrons. Un gaz inerte peut être utilisé pour balayer la surface coté oxygène, de façon à y réduire la pression partielle d'oxygène.

Les ITM peuvent se présenter sous forme de surfaces planes ou de tubes, assemblés en ensemble de type tubes et calandre. Elles sont, par exemple, constituées de pérovskites supportées sur alumine, ce matériaux étant susceptible de supporter des différences de pression de l'ordre de 30 bars, et des températures ne dépassant pas 1000°C. Au delà, des processus de frittage/agglomération apparaissent en venant réduire la porosité membranaire.

Une unité, constituée de l'assemblage de modules plans, pouvant produire chacun 0,5 t/jour, et alimentée en air chaud (800 à 900°C) comprimé (200-300 psig) est en cours de validation par Air Product depuis mai 2006. La pureté de l'oxygène produit est supérieure à 99 %.

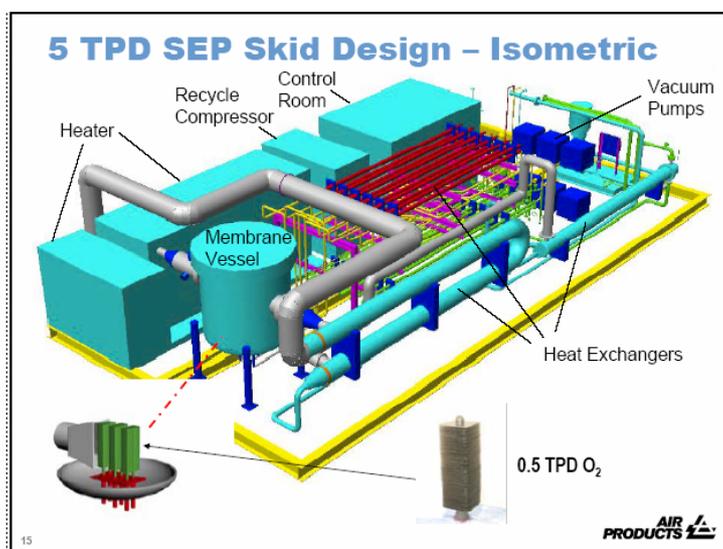


Figure 59 : Schéma de principe d'une unité industrielle de production d'O<sub>2</sub> par membranes ioniques

### 12.1.3. Comparaison des différents procédés.

On présente dans ce paragraphe une synthèse des différents procédés disponibles pour produire de l'oxygène. Le choix de la technologie doit se faire en fonction de plusieurs critères tels que la production journalière, la pureté requise, le temps de réponse, le coût et la maturité technologique.

Concernant le coût de l'oxygène, il est nécessaire de prendre en compte plusieurs postes :

- Coût d'investissement
- Coût énergie : électricité
- Coût structure : conditionnement et transport

Pour une production sur place, les 2 premiers coûts sont les plus importants avec la proportion de la part énergétique plus importante pour les procédés cryogéniques (dépendance importante avec le coût de l'électricité). Notons également que le coût d'investissement est d'autant plus élevé que la pureté en oxygène est élevée. Par exemple, on constate une réduction de 4 à 5 % de l'investissement initial pour une pureté qui passe de 99 à 90 % en cryogénie.

La séparation cryogénique est la technologie la plus maîtrisée, elle permet la production de tonnages importants d'oxygène, à des coûts compétitifs pour des unités de capacité importante. Le coût spécifique de la séparation cryogénique est estimé à : 0,31 à 0,34 kWh/Nm<sup>3</sup> d'O<sub>2</sub> [76]. Une unité ASU à séparation cryogénique a été mise en place sur une centrale à lignite de 850 MWe, à Lippendorf (Suède). Cette unité produit 451 000 m<sup>3</sup>/h d'oxygène, avec une pureté de 95% [77].

Pour les procédés d'adsorption physique déjà opérationnels, des efforts sont faits pour la recherche de nouveaux médias adsorbants plus performants. Cependant, les dispositifs PSA de taille petite et moyenne, s'avèrent, d'ores et déjà, plus économiques que les procédés à base de distillation cryogénique, pour des unités produisant moins de 10 000 Nm<sup>3</sup>/h [78], le coût spécifique est estimé

entre 0,28 à 0,31 kWh/Nm<sup>3</sup> d'O<sub>2</sub> [79]. Désormais, au moins un cinquième des ASU industrielles, est basé sur des unités PSA.

Les procédés à absorption chimique ont un potentiel de développement important vers la production de tonnages importants. Ils doivent cependant s'affranchir des problèmes de corrosion qui limitent, actuellement leur développement, au stade pilote.

Les procédés de séparation par membranes polymères sont en cours de fiabilisation. Des efforts sont à consentir pour la recherche de nouveaux matériaux membranaires plus performants, par exemple à base de sels de cérium ou d'argent [79].

Les procédés ITM ou OTM, en cours de développement, sont vus actuellement comme les seuls procédés réellement concurrents de la séparation cryogénique, pour la production industrielle d'oxygène. Air product ou Praxair pensent que ces techniques seront particulièrement bien placées par rapport à la voie cryogénique et devraient permettre des baisses de 35 % au niveau des investissements et entre 35 et 60 % d'économie d'énergie pour la production. Cependant, les programmes actuels de validation technologique ne prévoient pas une capacité supérieure à 2000 t/jour avant 2013.

Le coût des membranes ITM est de l'ordre de 1400 €/m<sup>2</sup> pour un flux à 900°C de J<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 g O<sub>2</sub> / m<sup>2</sup> s [80].

On résume dans le tableau suivant le comparatif des différentes technologies de séparation de l'air, destinées à la fourniture d'air enrichi ou d'oxygène pur.

Procédé	Production (t/ jour)	Pureté (% vol.)	Temps de réponse	Statut
<b>Cryogénie</b>	200 à 4 000	> 99,9	heures	mature
<b>Adsorption (VPSA)</b>	20 à 600	90 à 94	minutes	mature
<b>Absorption chimique</b>	non connu	> 99	heures	en développement
<b>Membrane</b>	< 20	25 à 40	minutes	semi-mature
<b>ITM /OTM</b>	200 à 2 000	> 99	heures	en développement

Tableau 17 : Comparaison des technologies de production d'oxygène

La société PRAXAIR donnait en 2005 [81], quelques valeurs de coût en fonction du tonnage journalier d'oxygène produit. Les zones hachurées correspondent à des prévisions.

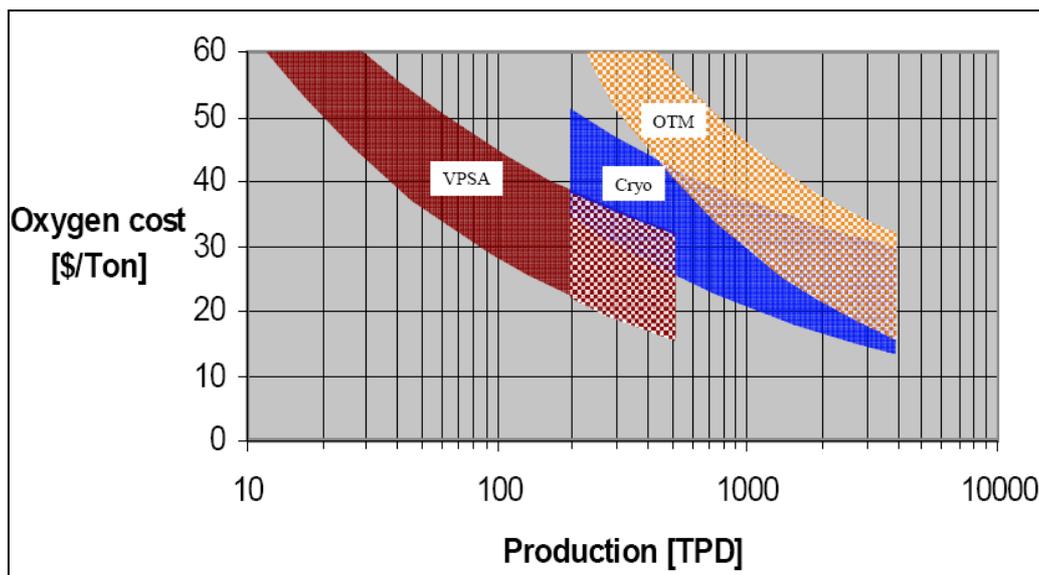


Figure 60 : Coût oxygène en fonction de la production journalière

Nous remarquons que le coût global de la production d'oxygène est compris entre 10 et 40 €/tonne. Les zones hachurées correspondent aux procédés en cours de développement.

#### 12.1.4. Problèmes de sûreté associés à la production d'air enrichi/O<sub>2</sub>.

Ces problèmes sont particulièrement présents pour ce qui concerne les procédés de séparation cryogéniques en production et en stockage de gaz liquéfiés, tels que l'oxygène (FDS 097A).

Les risques associés sont principalement dus à :

- Surpressions dans les réservoirs, dues à une ébullition non contrôlée de gaz liquéfiés,
- Explosions dues à des réactions thermochimiques entre l'oxygène liquéfié et les matériaux constitutifs des enceintes, des canalisations, etc. Les matériaux en contact avec de l'oxygène liquide doivent être exempts de graisses, hydrocarbures, etc. De plus, il est important de souligner que les matériaux constructifs des équipements sont eux-mêmes affectés mécaniquement (fragilisation, contractions, etc) par les très basses températures pratiquées en cryogénie.
- Inflammabilité des matériaux,
- Dépôts des contaminants de l'air, solidifiés aux basses températures, et susceptibles d'entraîner des bouchages des conduites et des échangeurs. Une explosion due à l'accumulation de dépôts dans l'ASU d'un complexe pétrochimique de la société Shell, est survenue en 1997, en Malaisie, tuant douze personnes.

La solubilité d'un grand nombre d'hydrocarbures gazeux, du dioxyde de carbone, du dioxyde d'azote, du H<sub>2</sub>S, etc, dans l'oxygène liquide, a été étudiée par De Stefani et al [82].

#### 12.2. Traitements de gaz et fumées

Les polluants gazeux et particulaires que l'on retrouve dans les gaz ou fumées issus des différentes enceintes thermiques de conversion dépendent de l'atmosphère oxydante ou réductrice régnant dans ces enceintes mais également des gaz réactifs injectés.

Pour les nouveaux modes de combustion présentés, nous retrouvons plusieurs stades de traitement des gaz ou fumées :

- Traitement ou épuration partielle des gaz avant :
  - ✓ recyclage (système O<sub>2</sub>/FGR)
  - ✓ introduction dans une boucle thermochimique après une étape gazéification
  - ✓ passage dans un système de production d'énergie (turbine,...), ...
- Les traitements classiques des polluants rencontrés dans les fumées en vue de satisfaire les normes de rejets applicables aux unités d'incinération
- Les traitements spécifiques complémentaires de certaines espèces gazeuses avant récupération du CO<sub>2</sub>.

Notons ici que dans le cas d'une incinération à l'oxygène, du fait de la réduction du volume de fumées, la concentration des polluants est majorée et l'applicabilité des normes de rejets n'est plus possible au niveau de la correction classique de dilution à l'oxygène. On peut à partir de réflexions menées par l'ADEME (voir Annexe 1) sur les procédés d'Oxydation Hydrothermale, déterminer un coefficient, lié à la production de CO<sub>2</sub>, à appliquer sur les teneurs en polluants, soit :

$$K = [\text{CO}_2] (\% \text{ volumique mesuré sur fumées sèches}) / 10$$

Ainsi dans le cas de fumées où la concentration en CO<sub>2</sub> serait proche de 100%, il faudrait diviser les concentrations mesurées en polluants par un facteur 10 avant de les confronter aux Valeurs Limites d'Emission réglementaires.

Les polluants classiques rencontrés dans les fumées de combustion de déchets industriels peuvent se diviser comme suit :

- Polluants particulaires
- Polluants acides (HCl, HF, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>)
- Polluants organiques
- Les métaux lourds
- Les dioxines ou furanes

D'autres polluants sont également présents liés aux conditions réductrices qui peuvent générer par exemple du H<sub>2</sub>S et du NH<sub>3</sub>.

On se préoccupera également de la captation du CO<sub>2</sub> (gaz à effet de serre).

Les différents modes de combustion présentés dans ce rapport influencent :

- La concentration des polluants dans les fumées par concentration du fait de la réduction globale du volume de fumées (diminution des excès d'air par exemple qui diluent les fumées ou suppression du ballast azote)
- La composition des fumées. Par exemple, on présente ci-après une composition de fumées issues d'une combustion de charbon à l'air ou à l'oxygène, avec recyclage des fumées [83].

Constituant	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	CO	Cl	F	PP
Combustion O <sub>2</sub> (% massique)	<b>72.32</b>	16.11	1.73	2.53	3.33	0.85	0.009	0.16	0.013	0.01	0.009	0.002	2.93
Combustion air (% massique)	22.48	5.96	2.64	1.13	<b>66.50</b>	0.26	0.003	0.06	0.004	0.02	0.003	0.001	0.95

Tableau 18 : Comparaison composition des fumées selon le mode de combustion

Nous remarquons que la composition des fumées diffère essentiellement dans le constituant majoritaire, N<sub>2</sub> pour la combustion classique, et CO<sub>2</sub> pour la combustion à l'oxygène.

Avant tout traitement de fumées, on peut déjà minimiser la concentration de certains constituants par une meilleure maîtrise du procédé :

- Minimisation des infiltrations d'air (réduction Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) dans le cas de procédés avec absence d'azote
- Séparation au niveau de l'unité de production d'oxygène (réduction N<sub>2</sub>, Ar)
- Contrôle combustion (réduction des NO<sub>x</sub>, du CO), ...

### **Prétraitement ou épuration partielle :**

On retrouve essentiellement la filtration des particules soit par cyclone (un ou plusieurs en série) avec recyclage dans le foyer de gazéification, soit par des filtres céramiques haute température, soit par un filtre électrostatique (ESP).

### **Les traitements classiques de polluants :**

Le traitement des fumées concerne à la fois les rejets particulaires et les rejets gazeux.

Concernant les rejets particulaires, nous pouvons citer les systèmes de dépoussiérage suivant :

- Dépoussiéreurs mécaniques utilisant les forces d'inertie et gravitaire pour la séparation gaz/solide (chambre de sédimentation, cyclone)
- Dépoussiéreurs humides (laveur venturi) utilisant une pulvérisation d'eau à contre courant des fumées pour piéger les particules
- Dépoussiéreurs à couches filtrantes (filtre à manche, filtre céramique)
- Dépoussiéreurs électrostatiques (électrofiltre).

Le choix du dispositif de dépoussiérage doit se faire en fonction de la taille des particules à piéger [25]. Pour les très fines particules (de 0,1 à 1 microns) comme les métaux lourds particulaires, seuls les 2 dernières technologies sont envisageables.

Concernant les rejets gazeux, nous retrouvons les dispositifs classiques suivants :

- Traitement des polluants acides (HCl, HF, SO<sub>x</sub>...) par dispositif d'abattage/neutralisation des fumées :
  - ✓ Epuration par voie sèche (adsorption, neutralisation) avec réactif alcalin (chaux, bicarbonate de sodium, ..)
  - ✓ Epuration par voie semi-humide (absorption, adsorption, neutralisation) avec réactif en suspension (lait de chaux)
  - ✓ Epuration par voie humide (absorption) avec eau et réactif basique pour neutralisation
- Traitement des oxydes d'azote
  - ✓ Procédé non catalytique (SNCR) avec agent réducteur (ammoniac, urée, ..)
  - ✓ Procédé catalytique (SCR) avec ammoniac et catalyseur (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...)
  - ✓ Procédé de reburning avec injection de combustible secondaire (méthane, fioul, ..) afin de créer zone réductrice localement dans l'enceinte thermique
- Traitement des dioxines, furanes, COV et mercure par adsorption au charbon actif et/ou coke de lignite

Aucune référence de la littérature ne cite des problèmes particuliers de traitement des polluants acides en milieu fortement concentré en CO<sub>2</sub>. Les réactifs calciques ou sodiques utilisés sous forme solide (mécanisme d'adsorption) dans les traitements des polluants acides ne réagissent pas avec le CO<sub>2</sub>. En phase humide (mécanisme d'absorption), le CO<sub>2</sub> est très peu soluble en milieu aqueux et est minoritaire par rapport aux autres polluants acides (HCl, SO<sub>2</sub>).

Dans l'hypothèse d'une récupération du CO<sub>2</sub>, l'étape de condensation, détaillée dans la section ci-après permet de collecter une grande partie des polluants acides type HCl et HF.

### **La récupération du CO<sub>2</sub>**

Plusieurs techniques de séparation et capture du CO<sub>2</sub> sont envisageables :

- Par séparation aval après combustion (postcombustion)
- Par dé-carbonisation avant combustion (pré-combustion)
- Par combustion sans azote

Ces catégories sont toutes applicables aux combustibles fossiles et à la biomasse, moyennant des spécificités techniques en fonction de la nature du combustible. Elles mettent en œuvre plusieurs méthodes physicochimiques de séparation des gaz. La capture du CO<sub>2</sub> (ensemble des étapes permettant d'avoir du CO<sub>2</sub> séparé des autres constituants gazeux) est l'étape la plus coûteuse de la chaîne globale de capture-séquestration.

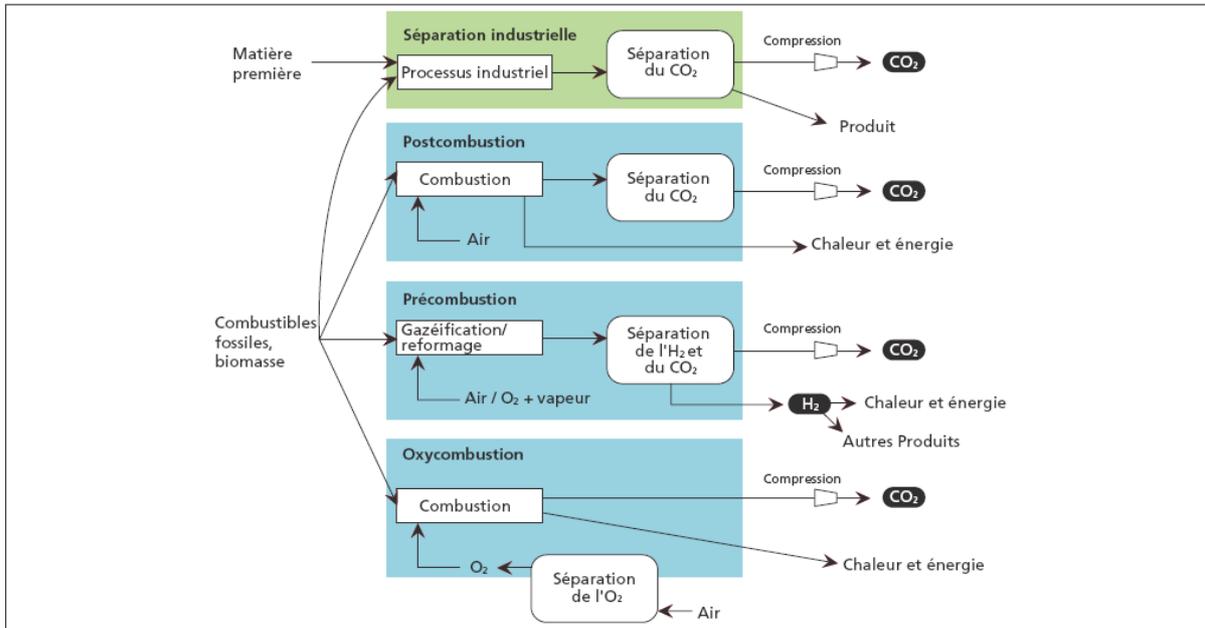


Figure 61 : Schéma comparatif des différentes voies de capture du CO<sub>2</sub>

a) Par capture aval après combustion (postcombustion)

Le CO<sub>2</sub> est capté sur des fumées faiblement concentrées (3 à 20 %) à pression atmosphérique. Plusieurs techniques sont envisageables :

- absorption par solvants chimiques ou physiques
- adsorption
- séparation par membranes

Ce type de capture est couramment réalisé par absorption sur amines (MEA, MDEA) en purification du gaz naturel et régénération par chauffage. Cependant, la présence d'oxygène résiduel dans les fumées de combustion conduit à l'oxydation progressive des solutions de capture, pénalisant les coûts opératoires de ce type de procédé, par la consommation d'amines (1-3 kg par tonne de CO<sub>2</sub> capturé) et la formation de déchets liquides acides à éliminer.

b) Par dé-carbonisation avant combustion (précombustion).

Le procédé a déjà été décrit dans le chapitre sur les procédés de combustion/gazéification à décarbonatation amont. Le CO<sub>2</sub> est séparé et l'hydrogène utilisé en tant que matière première pour des opérations d'hydrogénation, ou comme gaz combustible en chambre de combustion à l'air, ou en pile à combustible pour la production d'électricité. Cette voie nécessite de nouveaux équipements, aussi bien pour la production du gaz de synthèse que pour la combustion à l'hydrogène.

Plusieurs procédés envisageables :

- séparation CO<sub>2</sub> membranaire,
- piégeage par absorption par solvants chimiques (MEA, DEA, MDEA) ou physiques (Selexol, Rectisol)
- systèmes cryogéniques
- adsorption (PSA)

c) Par combustion sans azote (oxycombustion, CLC).

Dans ces conditions, les concentrations en CO<sub>2</sub> peuvent atteindre 95-98% en volume, facilitant ainsi sa capture en aval de la combustion. Dans le cas des systèmes O<sub>2</sub>/FGR, ces concentrations élevées peuvent être obtenues par simple condensation des fumées en sortie suivie d'une compression (voir schéma procédé décrit ci-après).

### Comparaison des performances des différentes voies de capture du CO<sub>2</sub> :

Les procédés de capture aval du CO<sub>2</sub>, pour des combustions conventionnelles, conduisent à une réduction du rendement (estimé de 45 à 35%) des centrales de conversion actuelles fonctionnant aux combustibles fossiles ou aux déchets, et par conséquent, à une augmentation sensible des coûts de l'électricité produite. En outre, ces procédés de capture aval représentent aujourd'hui environ 75% du coût total de l'ensemble de la chaîne CCS (« Carbon Capture and Storage »). Le développement d'autres méthodes moins pénalisantes, en particulier l'emploi de dispositifs à combustion modifiée, constitue donc un des points clés du développement futur de la chaîne CCS.

Une étude réalisée en 2006 pour le programme "gaz à effet de serre" de l'agence internationale de l'énergie [84] montre qu'il y a peu d'écart sur les rendements électriques et sur les coûts d'électricité, la voie pré-combustion étant légèrement en retrait.

	Rendement (%)	Taux de capture du CO <sub>2</sub> (%)	Investissement €/kWh	Coûts électricité c€/kWh
<b>Post combustion</b>				
Charbon pulvérisé (CP)	35,1	87,5	1409	4,37
Lit fluidisé circulant (LFC)	35,1	90	1365	4,32
<b>Oxycombustion</b>				
Charbon pulvérisé (CP)	35,4	91	1521	4,57
<b>Pré-combustion</b>				
Gazéifieur GE	34,5	85	1251	3,90
Gazéifieur Shell	31,5	85	1520	4,50

Tableau 19 : Comparaison des performances des procédés de capture du CO<sub>2</sub>

Dans l'hypothèse d'une récupération du CO<sub>2</sub>, par condensation / compression, la présence et la concentration de certains constituants entraînent des effets complémentaires plus ou moins pénalisants sur le traitement de fumées :

- H<sub>2</sub>O : point de rosée, phénomène de corrosion, érosion (gouttelettes d'eau)
- O<sub>2</sub> : gaz non condensable, oxydant
- Ar, N<sub>2</sub> : gaz non condensables qui augmentent le volume à transporter et à stocker et la possibilité de séparation de phase
- NO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, Cl, F : corrosion
- P : Erosion, colmatage

On présente sur la figure suivante un exemple de traitement pour des fumées issues d'un traitement O<sub>2</sub>/FGR d'une lignite (2 x 865 MWe) [85].

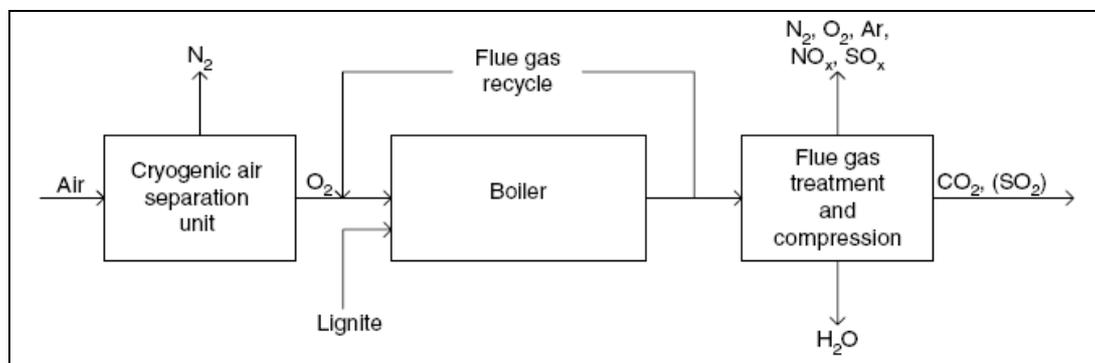


Figure 62 : Traitement de fumées dans le cas d'un recyclage de fumées avec récupération CO<sub>2</sub>

On présente sur la figure suivante dans le cas d'une récupération du CO<sub>2</sub>, les différentes étapes de traitement de fumées conduisant à la récupération du CO<sub>2</sub>.

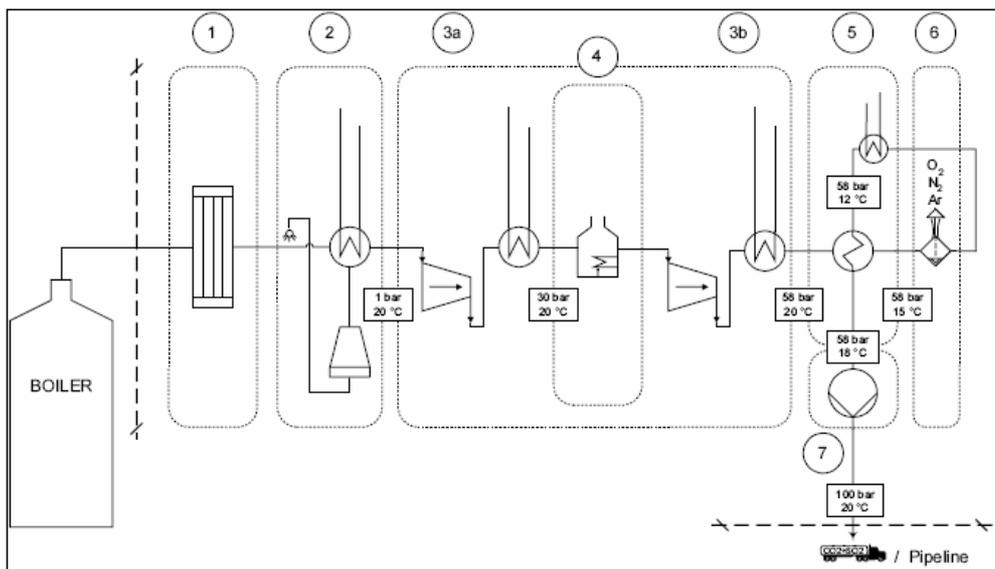


Figure 63 : Détail des étapes de traitement de fumées avant récupération CO<sub>2</sub>

Deux traitements de fumées sont proposés (avec ou sans traitement du SO<sub>2</sub>), selon le mode de stockage final du CO<sub>2</sub>, combinant les étapes suivantes :

- a) Filtration par filtre électrostatique (ESP)
- b) Première étape de condensation avec récupération eau
- c) Première étape de compression à 30 bars
- d) Seconde étape de déshydratation par tri-éthylène glycol (TEG) pour atteindre point de rosée de -5 °C à 100 bars
- e) Seconde étape de compression à 50 bars
- f) Refroidissement
- g) Séparation des gaz non condensables (O<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>) dans réacteur gaz/liquide
- h) Mise sous pression par pompe jusqu'à 100 bars

Dans le cas de présence de polluants acides (HCl, HF, SO<sub>2</sub>), il faut insérer une étape de désulfuration (FGD) dans le traitement de fumées après l'étape 1 avant la phase de condensation. Les polluants acides de type HCl et HF sont piégés avec l'eau de condensation. La variation de la concentration des polluants dans l'exemple concerné est présentée sur la figure suivante.

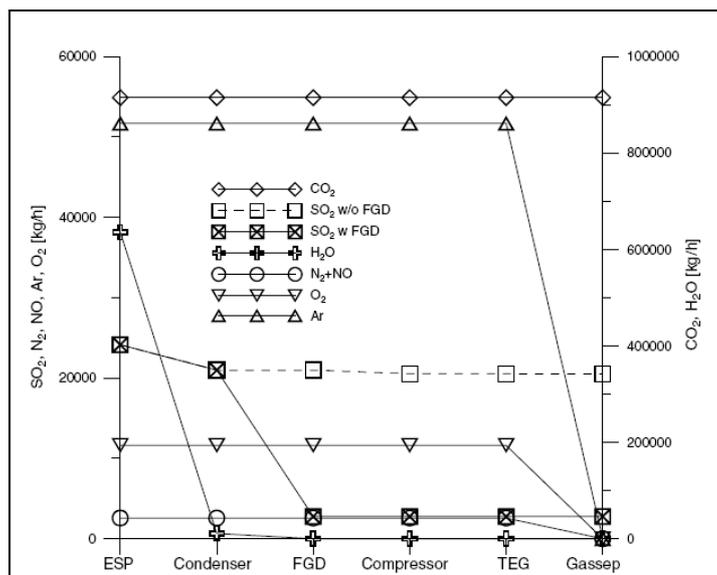


Figure 64 : Variation des débits unitaires des constituants des fumées après chaque étape de traitement

### Traitements spécifiques H<sub>2</sub>S :

Finalement dans le cas de procédé de gazéification, le milieu réducteur favorise la formation de composés type H<sub>2</sub>S qui peut être traités par différents procédés

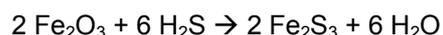
En gazéification, le soufre est émis sous forme de H<sub>2</sub>S en présence d'une faible proportion de carbonyle COS, et ce, du fait de l'atmosphère réductrice des gazéificateurs. Nous détaillons ci-après les traitements spécifiques de ce type de constituant, qui généralement conduisent à du soufre élémentaire et/ou de l'acide sulfurique. Le H<sub>2</sub>S résiduel est converti en SO<sub>2</sub> dans la turbine à combustion en aval.

Les procédés d'abattage de H<sub>2</sub>S, en voie sèche, sont de quatre types principaux :

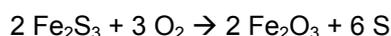
- lavage par des amines
- la capture oxydante par des oxydes de fer, de type Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- l'oxydation en soufre élémentaire (Procédé Claus)
- la destruction valorisante en soufre et en hydrogène par plasma

Concernant les procédés de capture, le premier type de procédé, à savoir, par lavage sur amines, est utilisé pour récupérer le H<sub>2</sub>S, par absorption, dans le but de le concentrer avant traitement, lors d'une phase ultérieure de désorption.

Le deuxième type de procédé est une capture combinée à une oxydation, plutôt utilisé en purification, dans l'industrie du charbon par exemple. Il s'appuie sur les transformations successives, réalisées à des températures pouvant être proches de l'ambiance, dans des contacteurs à lit fixe ou tombant :



suivi d'une régénération de l'oxyde de fer, par oxydation :

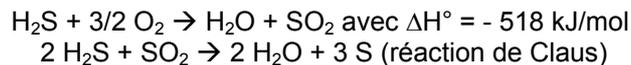


La première réaction est réalisée, en défaut ou absence d'oxygène, dans des contacteurs G/S, tandis que la deuxième opération est réalisée en enceinte séparée, ou bien, dans le contacteur lui-même,

par régénération in situ, par addition d'air ou d'oxygène. La récupération du soufre est réalisée à l'aide de solvant (CS<sub>2</sub>), le solvant étant ensuite distillé, le soufre étant récupéré en phase liquide.

Signalons qu'une adsorption de H<sub>2</sub>S sur des charbons actifs peut être également réalisée, les réactions chimiques précédentes ont alors lieu à la surface du charbon. Afin de permettre une réaction de formation de soufre complète, une petite addition d'oxygène est réalisée dans le gaz, en amont, si celui-ci ne contient pas d'oxygène résiduaire.

Le troisième type de procédé, ou procédé Claus, est un procédé d'oxydation/ réduction de H<sub>2</sub>S, permettant la transformation de H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire. Il s'appuie sur deux réactions en cascade : une oxydation de H<sub>2</sub>S en SO<sub>2</sub>, suivie d'une réduction de SO<sub>2</sub> par H<sub>2</sub>S, selon les réactions :



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'H<sub>2</sub>S est oxydé en SO<sub>2</sub>, selon la première réaction. Cette réaction, fortement exothermique, s'accompagne d'une élévation importante de la température, jusqu'à 1000°C, ce 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 de 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 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, la formation de soufre solide survenant à la température de t<sub>f</sub> = 119°C.

Enfin, le quatrième type de procédé possible, en cours de développement, consiste en la destruction de H<sub>2</sub>S par plasma. Elle 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 H<sub>2</sub>S.

La valorisation du soufre produit est couramment réalisée par l'industrie chimique pour produire de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Celui-ci est produit à partir d'une conversion S → SO<sub>2</sub> → SO<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, par un procédé dit de double catalyse, imposant des taux de conversion supérieurs à 99,5%.

### 13. Synthèse et critères de sélection des voies alternatives à la combustion classique applicables au secteur du déchet

Parmi les différentes filières classiques de traitement des déchets, la valorisation énergétique est actuellement envisagée selon différentes formes :

- Elaboration de combustibles dérivés par procédé mécanique (tri, broyage, séchage)
- Elaboration de combustibles dérivés par procédé thermique (pyrolyse, thermolyse, gazéification)
- Elaboration de combustibles dérivés par procédé biologique (par exemple biogaz : non concernée par l'étude)
- Combustion directe (incinération) : le déchet remplace totalement ou partiellement un combustible classique (bois, charbon, pétrole, gaz) et la chaleur produite est valorisée sous différentes formes (vapeur, eau chaude, électricité...).

Avant de définir une filière de traitement d'un déchet, il est tout d'abord important d'identifier ses caractéristiques analytiques initiales.

#### 13.1. Identification des caractéristiques analytiques initiales du déchet

- Propriétés physiques et mécaniques :
  - Etat physique : solide, pâteux, liquide, gazeux
  - Hétérogénéité (Mono-composant, multi-composant), viscosité, granulométrie,
- Composition chimique :
  - Humidité, matières volatiles, cendres
  - Charge polluante : S, Cl, métaux lourds
  - Alcalin, ...
- Propriétés thermochimiques :
  - PCI, chaleur spécifique, ...

La combustion de déchets gazeux ou liquide ne pose en général pas de problèmes importants au niveau de la réaction d'oxydation. En effet, il suffit de bien les disperser dans l'enceinte thermique afin d'accroître leur surface réactive. On peut néanmoins modifier les caractéristiques initiales d'un déchet liquide (viscosité, pouvoir calorifique, ..) en vue de faciliter la phase de dispersion et la phase d'inflammation.

Pour ce qui concerne les déchets solides ou pâteux, il est important de procéder à une ou plusieurs étapes de prétraitement afin de modifier entre autres, leur aspect physique initial en vue de les transformer soit en un solide pseudo-homogène à propriétés (humidité, granulométrie,...) adaptées au procédé de traitement thermique retenu, soit en un liquide ou gaz combustible. On pourra ainsi passer d'un mode de combustion hétérogène à un mode de combustion homogène.

Les prétraitements du déchet solide peuvent être divisés en 2 catégories :

- Prétraitements primaires (mécaniques, thermiques) : tri, broyage, mélange/homogénéisation, séchage ou déshydratation,
- Prétraitements secondaires (thermochimiques): pyrolyse, gazéification

Nous proposons le schéma de synthèse suivant qui présente plusieurs étapes possibles conduisant à la valorisation énergétique classique d'un déchet en fonction de ses caractéristiques physiques initiales.

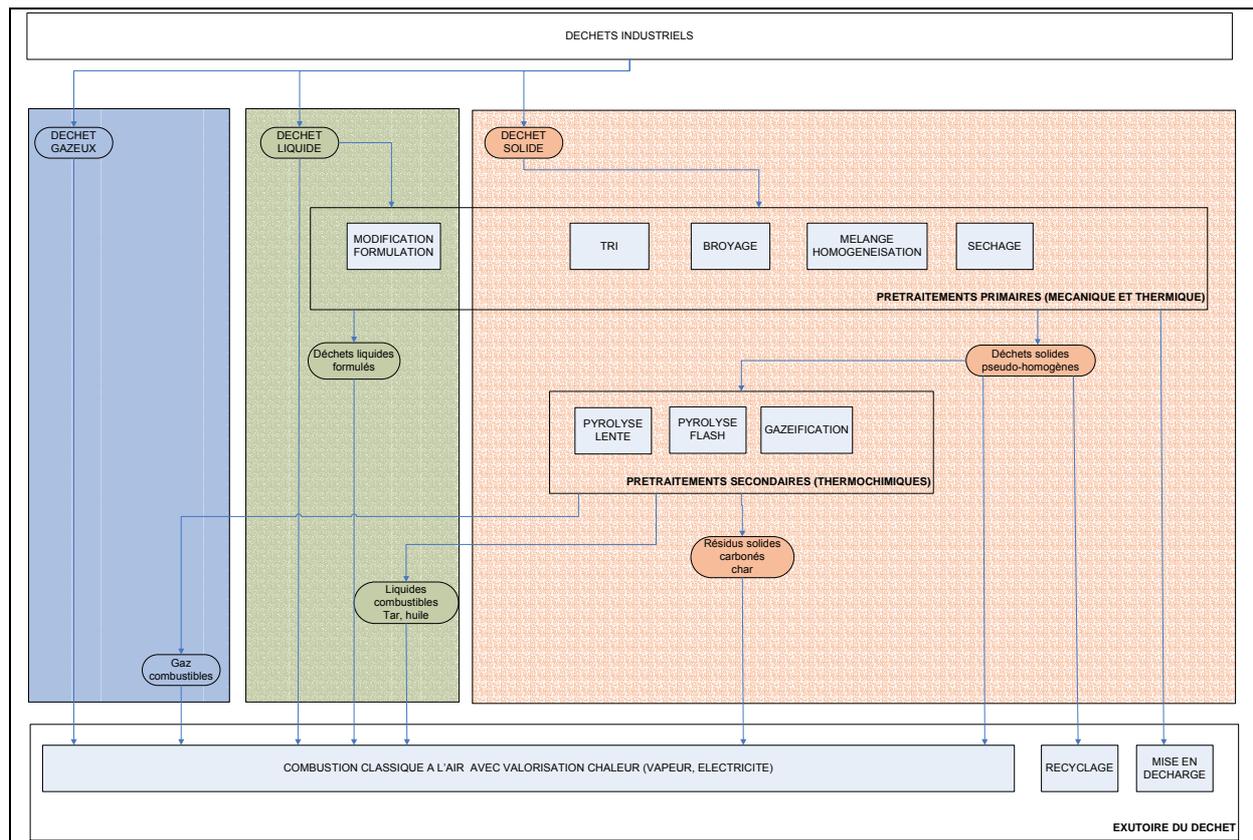


Figure 65 : Voies classiques de valorisation énergétique d'un déchet industriel

Nous mettons bien en évidence sur le schéma général précédent, le rôle de la pyrolyse et la gazéification considérées comme une étape de prétraitement thermochimique des déchets, permettant ainsi de s'affranchir des différents problèmes inhérents au solide pour retrouver les avantages d'une phase liquide ou gazeuse dont l'oxydation est traitée comme pour un combustible liquide ou gazeux.

La combustion / incinération de déchets à l'air se fait à l'aide de différentes technologies disponibles dépendant des caractéristiques analytiques du déchet. On pourra par exemple citer pour les déchets solides, les fours à grilles, les fours à soles, les trommels rotatifs, les lits fluidisés,...

### 13.2. Procédé global de traitement thermique d'un déchet

Un procédé global peut se décomposer de façon simplifiée selon les blocs suivants :

- Pré conditionnement, prétraitement primaire ou secondaire du déchet et mode d'introduction
- Procédés de conversion regroupant les différentes enceintes thermiques type fours, enceintes de reformage, de CO-shift, ...
- Epuration, traitement et séparation des gaz combustibles générés
- Epuration, traitement des fumées avant rejet en cheminée
- Récupération après vitrification éventuelle de la fraction minérale incombustible
- Equipements connexes : production d'oxygène
- Unité de capture du CO<sub>2</sub>
- Production vapeur (chaudière), électricité

Par rapport à l'incinération classique de déchet, nous pouvons déjà identifier les différences suivantes :

- Pré-conditionnement : Pour l'incinération classique, on rencontre surtout des prétraitements primaires (tri, broyage, séchage). La transformation thermochimique du déchet est l'étape fondamentale pour la plupart des nouveaux procédés de traitement appliqués aux déchets solides.
- Enceintes réactives : Dans la combustion classique, l'enceinte réactive combine souvent le four à proprement parler et la post-combustion où l'on réalise les réactions d'oxydation à l'air. Pour les différentes voies alternatives, on retrouve souvent plusieurs étapes de conversion thermique couplées ou non à l'étape de transformation thermochimique (pyrolyse et/ou gazéification du déchet solide), ce qui implique, en général, la multiplication des enceintes réactives. Ces dernières sont néanmoins plus compactes du fait de la réduction des excès d'air ou de l'absence d'azote.
- Epuraton, séparation : Les procédés sont plus compacts dans les voies alternatives, par contre, ils peuvent nécessiter des traitements hautes températures dans le cas par exemple, de procédé  $O_2$  / FGR.
- Production d'oxygène : C'est le bloc supplémentaire pour tous les procédés qui utilisent l'oxygène que ce soit pour l'oxydation ou pour la vitrification.
- Les unités de capture  $CO_2$  : Inexistantes pour l'instant dans les unités d'incinération à l'air, elles pourraient être éventuellement imposées aux unités de traitement de déchets ce qui favoriseraient certaines nouvelles voies de combustion.

Quelles que soient les différentes voies présentées dans ce rapport, l'oxydation initiale ou finale du déchet brut ou du déchet transformé est apportée par un des donneurs d'oxygène suivants.

	Air	Air préchauffé	Air enrichi	Oxygène	Oxydes métalliques
Déchet solide brut	X	X	X	X	
Déchet liquide	X	X	X	X	
Déchet gazeux	X	X	X	X	X

Tableau 20 : Donneur d'oxygène en fonction des caractéristiques physiques du déchet

Classiquement, la plupart des déchets industriels à traiter se trouve souvent sous une forme solide, il est alors indispensable de les transformer soit en liquides combustibles soit en gaz combustibles.

Cette étape préliminaire de transformation peut se faire selon plusieurs mode classiques (pyrolyse, gazéification) ou combiné pyro-gazéification détaillés précédemment. Dans une problématique de destruction des déchets, toutes les fractions générées sont brûlées pour récupérer l'énergie sous différentes formes (vapeur, eau chaude, électricité, ..).

On présente sur la figure suivante le schéma global de traitement thermique d'un déchet incluant les différentes configurations envisageables.

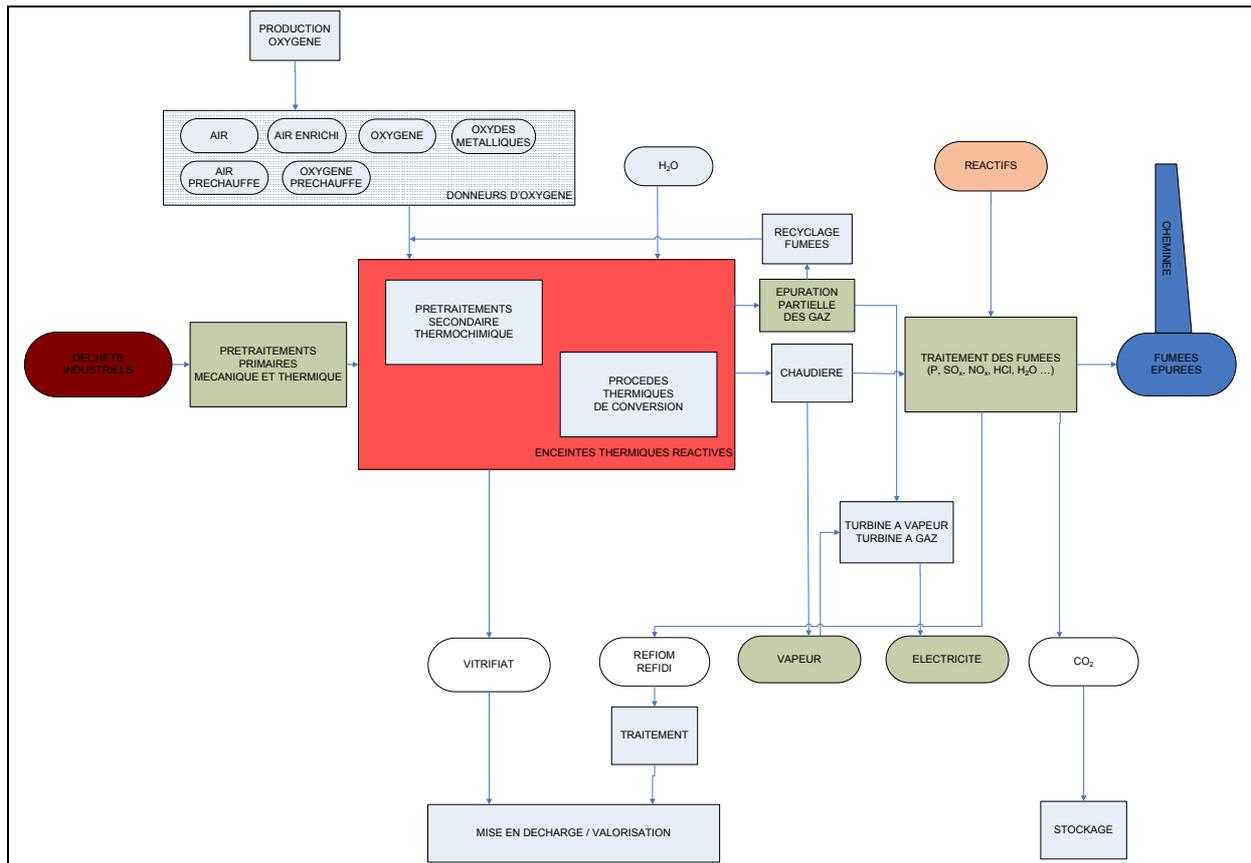


Figure 66 : Schéma général de traitement thermique d'un déchet

On peut ainsi définir un certain nombre de procédés de traitement thermique pour les déchets solides:

- Pyrolyse et/ou gazéification intégrée à l'air avec ou sans vitrification intégrée
- Pyrolyse et/ou gazéification intégrée à l'air préchauffé (HiTAG) avec ou sans vitrification intégrée
- Pyrolyse et/ou gazéification intégrée à l'air enrichi avec ou sans vitrification intégrée
- Pyrolyse et/ou gazéification intégrée à l'oxygène avec ou sans vitrification intégrée
- Pyrolyse et/ou gazéification + combustion avec oxydes métalliques en boucle chimique (CLC)
- Combustion à l'air enrichi avec ou sans vitrification
- Combustion à l'air ou oxygène préchauffé (HiTAC) avec ou sans vitrification
- Oxycombustion avec ou sans vitrification
- Oxycombustion avec recyclage des fumées ( $O_2$ /FGR)

La torche à plasma décrite dans ce rapport pourra éventuellement être utilisée soit pour le processus de gazéification, soit pour le processus de vitrification. De même la vitrification peut-être gérée par un comburant différent de l'oxydant retenu pour la combustion des fractions combustibles du déchet.

Pour les déchets liquides, on retrouvera de façon plus simple :

- Combustion à l'air ou à l'oxygène préchauffé (HiTAC)
- Combustion à l'air enrichi ou à l'oxygène
- Combustion à l'oxygène avec recyclage des fumées ( $O_2$ /FGR)

Pour les déchets gazeux, on retrouvera également les modes de combustion suivants :

- Combustion à l'air ou à l'oxygène préchauffé (HiTAC)
- Combustion à l'air enrichi ou à l'oxygène
- Combustion à l'oxygène avec recyclage des fumées ( $O_2$ /FGR)
- Combustion avec oxydes métalliques en boucle chimique (CLC)

### 13.3. Identification des critères de choix des nouvelles voies de combustion

Les nouvelles voies de combustion doivent être conditionnées par un ou plusieurs intérêts déjà identifiés et détaillés dans le rapport. Nous reportons ci-après les critères les plus importants qui doivent aider l'industriel dans le choix technologique des voies alternatives :

- l'optimisation des performances thermiques et des rendements énergétiques (diminution des imbrûlés, diminution des excès d'air, amélioration des transferts thermiques, homogénéité des températures d'enceintes, récupération de chaleur, augmentation des températures de fumées, ...)
- la minimisation des rejets de polluants à l'environnement (NO<sub>x</sub>, CO, ...),
- la capture du CO<sub>2</sub>,
- le couplage à un processus de vitrification
- le couplage à une production d'électricité – cycle combiné
- le développement de nouveaux procédés générateurs d'hydrogène
- le développement d'unité compacte ou mobile
- L'optimisation de la productivité, des performances d'une unité existante

La sélection du ou des procédés doit ensuite se faire en prenant d'autres critères tel que :

- L'applicabilité du procédé au déchet concerné
- La maturité technologique et les verrous technologiques à valider
- La complexité du procédé intégrant ou pas des équipements connexes de type production d'oxygène et ayant ou pas des contraintes spécifiques de traitement de fumées
- Les propriétés industrielles
- La flexibilité du procédé
- Les contraintes de sécurité et réglementaires
- Les coûts d'investissement et/ou de fonctionnement et/ou de maintenance

### 13.4. Processus de sélection

A partir des différents critères rappelés précédemment, nous pouvons élaborer le processus de sélection suivant en comparant ci-après les différentes voies envisageables pour le traitement thermique d'un déchet solide :

#### **a) Optimisation des performances thermiques et des rendements énergétiques**

Les différents procédés intégrant soit une étape de pyrolyse et/ou gazéification ou utilisant pour le processus d'oxydation de l'oxygène ou des oxydes métalliques permettent une réduction du volume de fumées générés et donc une réduction des pertes en cheminée. Ensuite, dans un processus global de récupération d'énergie (production d'énergie électrique), la production d'oxygène est pénalisante si on ne fait pas de piégeage du CO<sub>2</sub>. Globalement, nous avons vu que les systèmes de capture de CO<sub>2</sub> entraînaient une perte globale maximale d'environ 10 % du rendement énergétique total.

#### **b) La minimisation des rejets de polluants à l'environnement (NO<sub>x</sub>, CO, ...)**

Les polluants initialement présents dans le déchet se retrouveront dans les rejets gazeux. Certains procédés permettent de réduire les productions de NO<sub>x</sub> (combustion à l'oxygène combustion à l'air préchauffé, ..), d'imbrûlés carbone et gazeux (combustion à l'oxygène, ..), et plus faiblement les SO<sub>x</sub> (combustion à l'oxygène avec recyclage piège une partie du soufre dans les cendres).

La plupart des procédés permettent surtout une réduction des volumes de fumées générés, augmentant ainsi les concentrations de polluants dans les fumées avant traitement ce qui généralement facilite les procédés d'épuration.

### c) Capture du CO<sub>2</sub> rejeté

Pour la capture de CO<sub>2</sub>, comme nous l'avons déjà précisé 3 voies sont envisageables

- Pré-combustion : La séparation du CO<sub>2</sub> est associée à la récupération du H<sub>2</sub> à l'aide de membranes par exemple
- Post-combustion : Le CO<sub>2</sub> est séparé au niveau du traitement de fumées dans une tour de lavage aux amines (MEA, DEA, ...) par exemple
- Combustion sans azote : Oxycombustion ou CLC permettent une récupération de CO<sub>2</sub> plus facile du fait de l'absence d'azote.

Les différentes voies sont généralement dépendantes du processus d'oxydation :

- La capture en pré-combustion associée à processus de gazéification avec CO-shift et production d'hydrogène
- La récupération directe du CO<sub>2</sub> après condensation de la vapeur d'eau dans les procédés sans azote (oxycombustion et CLC)
- La capture en post-combustion pour tous les autres procédés avec présence majoritaire d'azote dans les fumées.

Dans le cas des filières oxycombustion, il est nécessaire de faire attention à la pureté du CO<sub>2</sub> et à la présence d'incondensables (Azote, Argon, Oxygène) qui impactent la compression du CO<sub>2</sub>. De plus l'oxygène est un poison pour les amines.

Notons ici que pour les petites unités de traitement thermique de déchets, la capture CO<sub>2</sub> ne sera sans doute pas indispensable et ne constituera pas un critère déterminant.

### d) Le développement de nouveaux procédés générateur d'hydrogène ou de gaz de synthèse

Plusieurs voies sont envisageables :

- A court terme : au niveau des procédés à dé-carbonisation avant combustion qui permettent dans le réacteur CO-shift d'une part de favoriser la formation de H<sub>2</sub> et d'autre part de faciliter la récupération de CO<sub>2</sub>
- A moyen terme : la boucle chimique couplée à une gazéification amont du déchet pour produire du gaz de synthèse ou de l'hydrogène sans unité de séparation d'air (ASU).

### e) Procédés couplés avec vitrification :

Dans le cas de déchets avec une proportion importante d'incombustibles et/ou une fraction lixiviable importante, la vitrification de ces résidus inertes couplée au procédé d'oxydation peut être envisagée selon plusieurs modes :

- Oxycombustion : combustion à l'oxygène permettant une élévation des températures pour faciliter fusion/vitrification des matières inertes
- Pyro-gazéification à l'oxygène ou à l'air préchauffé (HiTAG)
- Torche à plasma.

### f) Développement d'unité compacte ou mobile :

Nous avons déjà insisté sur la réduction de la taille des unités de traitement de fumées liée à la diminution des excès d'air ou à la combustion sans azote.

Pour les enceintes thermiques à proprement parler, on peut réduire considérablement les volumes dans les cas suivants :

- Procédés d'oxycombustion : pas d'azote pour la combustion, mais attention aux températures élevées générées dans le cas de déchets à fort pouvoir calorifique
- Procédés de combustion par oxydes métalliques : compacité des enceintes thermiques. Alstom [86] a montré pour une application en charbon (210 MWe) avec capture CO<sub>2</sub>, une réduction de taille globale de l'unité de 50 % et une réduction de la masse totale de la chaudière et du gazéifieur de 35 %.
- Procédés de pyro-gazéification intégrée : compacité due à la réduction des facteurs d'air pour la phase combustion des produits gazeux.

### g) Couplage à production d'électricité – cycle combiné

L'utilisation d'enceintes de gazéification pressurisées dans les systèmes de pyro-gazéification intégrées permet l'alimentation de moteurs thermiques ou turbine à gaz couplé à alternateur pour la production d'électricité (cycle combiné type IGCC également possible)

Pas de problème pour la boucle chimique qui pourra être intégré également dans un système type IGCC.

### h) Utilisation, optimisation d'une unité existante

Dans l'hypothèse d'une optimisation des performances d'une unité existante plusieurs voies peuvent être mises en place :

- Combustion à l'air enrichi et/ou à l'oxygène
- Combustion à l'air préchauffé
- Procédés d'oxycombustion avec recyclage des fumées (O<sub>2</sub>/FGR). La mise en place est envisageable avec un certain nombre de modifications (système de production d'oxygène, boucle de recirculation avec épuration partielle des fumées). Le "revamping" des installations est souvent couplée au piégeage du CO<sub>2</sub> qui impose bien entendu un traitement spécifique adapté (projet Total).

Dans l'hypothèse d'une captation du CO<sub>2</sub> généré, le traitement en post-combustion peut être appliqué sur des unités existantes sans modifier les enceintes thermiques ni les premières étapes de traitement de fumées.

### i) Maturité technologique

C'est sans doute un des critères importants et sélectifs par rapport au choix des technologies disponibles. On peut déterminer plusieurs stades d'avancement pour les différentes voies identifiées :

- Labo : stade recherche
- Pilote : stade pré-développement (CLC)
- Industriel : stade de démonstration (procédé O<sub>2</sub>/FGR)
- Industriel : stade d'exploitation (pyro-gazéification, procédé d'oxycombustion, HiTAC)

La boucle chimique n'est qu'au stade de pré-développement et les procédés O<sub>2</sub>/FGR au stade de démonstration. Les procédés utilisables dès maintenant sont l'oxycombustion et l'air préchauffé à haute température maîtrisés avec différents brûleurs existants, ainsi que les procédés de pyro-gazéification intégrée qui peuvent dès maintenant apporter des avantages par rapport à la combustion classique.

Il faut néanmoins préciser qu'en fonction de la charge polluante initiale du déchet, la validation de certaines étapes du procédé devra tout de même être nécessaire (traitement de fumées par exemple, épuration du gaz de synthèse avant valorisation en moteur à gaz, incidence sur récupération CO<sub>2</sub>, ...).

La maturité technologique peut être liée également aux verrous technologiques et aux enjeux de ces nouvelles voies :

- Durée de vie des oxydes métalliques (procédés CLC)
- Systèmes membranaires performants, et incidence de certains polluants :
  - Pour la séparation H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>
  - Pour la séparation O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>
- Filtration, épuration haute température de fumées
- Production d'oxygène à forte capacité,
- Moteurs et turbines à gaz adaptées aux faibles capacités, ...

### j) Contraintes de sécurité et réglementaires

Elles concernent essentiellement les productions et/ou utilisation et/ou stockage de gaz combustibles (H<sub>2</sub>, gaz de synthèse, ...) et de gaz comburant (Oxygène) qui demandent des précautions par rapport aux risques et dangers qu'ils peuvent présenter (Fiche De Sécurité de chaque espèce). De plus, ces

différents gaz sont également cités dans les rubriques des installations classées, ce qui peut entraîner des contraintes supplémentaires au niveau de l'arrêté d'exploitation.

## **k) Propriétés industrielles**

Concernant les propriétés industrielles sur les nouveaux modes de combustion, il existe de nombreux brevets d'inventions sur des équipements spécifiques (brûleurs, enceintes thermique, ...) ou sur les procédés entiers, nous pouvons faire un inventaire général suivant non exhaustif :

- Enceintes et procédés de gazéification, pyro-gazéification appliqués aux déchets (ménagers, RDF, industriels) et biomasse : Nombreux brevets au Japon (Ebara Corporation, Nippon Steel, Mitsui, Takuma), USA (Forster Wheeler, Texaco, Sheel), Allemagne (Lurgi, PKA, Noell, Krupp Uhde), Angleterre (British Gaz, Compact Power), Suisse (Thermoselect, Von Roll, Kortec), Suède (Chemrec), Autriche (Babcock) ...
- Procédés de boucle thermo-chimique : peu de brevets sur le procédé qui fait appel à une combinaison de procédés déjà existants (Lits fluidisés). On peut néanmoins citer : Corée (Korea Inst. Science Technology, Korea Energy Research Inst.), France (IFP), Japon (Tokyo Electric Power Co), France (Alstom)
- Procédés oxycombustion avec recyclage des fumées : brevets sur les technologies de brûleurs et sur les procédés : France (Air liquide), USA (Jupiter Oxygen Corp., Air Product, Clean Energy Systems Inc, Praxair Technology Inc., Babcock Wilcox), Danemark (Vattenfall Europ Generation Ag), Japon (Kubota)
- Procédés de combustion à haute température : Nombreux brevets au Japon (Petroleum Energy Center Found, Nippon furnace Kogyo, Chiyoda Corp, Ishikawajima Harima Heavy Ind, Mitsubishi Heavy Ind. Ltd, Toky), mais également quelques brevets sur les brûleurs : Allemagne (WS)
- Procédés de torche à plasma appliqués à la gazéification, la pyrolyse ou la vitrification de déchets solides: Japon (Hitachi, Mitsubishi, Yokogawa Electric), Corée (Adplatech), Canada (Plasco Energy Group), France (Europlasma, Cea), Angleterre (Xarox Group), Belgique (Eastern Technologies), USA (Phoenix Solutions Co, Allied Technology Group, Plasma Technology Corp, Westinghouse Electric corp), ...

## **l) Evaluation économique :**

L'évaluation économique des différentes filières appliquées au domaine du déchet est particulièrement complexe et difficile du fait :

- de la complexité des procédés proposés qui peuvent combiner plusieurs étapes (gazéification, oxygène, vitrification, récupération CO<sub>2</sub>, ...) pour former des procédés plus ou moins complexes
- de la non validation de certains procédés au stade industriel,
- du manque de données disponibles ou applicables dans le secteur du déchet. La plupart des articles et des données ne sont valables que pour le secteur combustible avec production d'énergie où bien entendu, l'aspect rendement énergétique global et le coût de la capture du CO<sub>2</sub> sont les critères essentiels.

La comparaison entre les procédés se fera sans doute sur les éléments suivants :

- La production d'oxygène nécessaire pour tous les procédés d'oxycombustion, O<sub>2</sub>/FGR et inutile pour la boucle chimique (CLC)
- Contraintes spécifiques pour le traitement de fumées : épuration partielle pour le recyclage des fumées
- Nécessité ou pas de récupérer le CO<sub>2</sub>. Dans l'affirmative, le surcoût initial pour la production d'oxygène sera amorti par une simplification du procédé de piégeage du CO<sub>2</sub> (condensation).

Pour la destruction thermique de déchets solides, les procédés de pyro-gazéification intégrés semblent le plus avancés. Ils permettent déjà d'apporter un certain nombre d'avantages (optimisation performances thermiques, flexibilité, vitrification couplée envisageable, réduction de taille, couplage avec procédé d'oxycombustion, ...).

En utilisant les installations actuelles, l'oxycombustion avec recyclage des fumées semble le procédé le plus approprié et le plus simple à mettre en œuvre. Il regroupe également de nombreux avantages et intérêts (optimisation performances énergétique, réduction volume, ...) mais il permet surtout d'envisager une capture du CO<sub>2</sub> plus simple.

Cependant, le coût de production d'oxygène est fortement tributaire du coût de l'électricité (de l'ordre de 50 % en France pour les techniques utilisées). Compte tenu de l'évolution des prix de l'électricité, les procédés utilisant l'oxygène risquent d'être pénalisés et la recherche et le développement de nouvelles techniques de production d'oxygène moins coûteuse est le véritable challenge.

A moyen terme, après les phases de validation industrielle terminées, la boucle chimique devrait se positionner en candidat sérieux pour le traitement thermique. Cependant, plusieurs étapes restent à valider comme la durée de vie des oxydes métalliques, leur perte de réactivité vis-à-vis de certains polluants, les coûts associés, la validation du couplage gazéification/boucle chimique, ...

Cette nouvelle voie repose ensuite d'un point de vue procédé, sur l'utilisation de lits fluidisés circulants, technologies parfaitement maîtrisées dans le domaine du charbon. L'application au domaine du déchet et plus particulièrement aux déchets solides, nécessite le couplage avec une unité de préparation du déchet et plus particulièrement de sa gazéification associée ou non à une première étape de pyrolyse.

## 14. Conclusions et perspectives

L'ensemble des éléments constituant ce rapport final permet de mieux comprendre les processus et mécanismes des nouvelles voies alternatives à l'incinération conventionnelle. A partir de l'étude des différents travaux réalisés dans le monde sur ces nouveaux modes de combustion, nous avons pu détailler les principes, avantages et inconvénients de chaque mode de combustion ainsi qu'aborder les principales caractéristiques environnementales.

De nombreuses études et travaux concernent le domaine des combustibles et la problématique du CO<sub>2</sub>, mais les applications dans le domaine du déchet souvent beaucoup plus hétérogène semblent possibles en combinant plusieurs techniques. Nous avons pu montrer par exemple qu'à partir d'un prétraitement thermochimique du déchet de type pyrolyse et/ou gazéification, il est possible de générer des gaz combustibles qui pouvaient ensuite subir différents modes d'oxydation.

L'inventaire détaillé des différentes validations pilotes ou industrielles en cours laissent envisager un développement prometteur de ces nouvelles technologies. Cependant, nous avons pu noter des maturités technologiques très disparates entre les différents procédés. Compte tenu de ces différences, il est très difficile de faire une étude économique comparative de ces procédés. En effet, la plupart des données disponibles concernent actuellement la combustion et la comparaison de ces procédés vis-à-vis de la capture du CO<sub>2</sub> et des rendements thermiques globaux.

La problématique du traitement du déchet peut être différente et nous avons pu montrer à partir d'une liste de critères pertinents, la possibilité de définir en fonction du type de déchet, de nouveaux procédés s'appuyant sur une ou plusieurs étapes innovantes, que ce soit sur les modes d'oxydation, sur les enceintes réactives, sur le traitement spécifique de certains constituants des fumées ou sur la production de nouveaux vecteurs énergétiques de type hydrogène.

Les voies de pyro-gazéification, de combustion à l'oxygène, de combustion à l'air préchauffé peuvent déjà être utilisées partiellement ou combinées pour apporter des avantages aux procédés actuels de destruction thermique des déchets. Ensuite, les voies d'oxycombustion avec recyclage de fumées, en cours de validation, devraient permettre d'apporter sur des installations existantes une solution à la capture du CO<sub>2</sub>. Finalement, les voies de type boucle thermochimique avec oxydes métalliques sont encore au stade de validation pilote et ne devraient par voir de débouchés industriels avant une quinzaine d'années.

D'un point de vue réalisation des enceintes thermiques, en s'appuyant sur les dispositifs déjà validés dans le domaine du charbon ou des combustibles liquides, il semble que la validation industrielle soit relativement facilitée grâce aux savoir faire importants dans le domaine des brûleurs et dans la maîtrise des matériaux réfractaires.

La production d'oxygène en grande quantité à des coûts compétitifs semble être un des éléments clefs du développement de certaines de ces voies alternatives. Les traitements de fumées à haute température, l'effet de certains polluants présents dans les fumées sur les filières de récupération du CO<sub>2</sub>, ainsi que les techniques de séparation membranaire pour purification et production d'oxygène, ou d'hydrogène semblent également faire partie des enjeux des prochaines années.

## 15. Références bibliographiques

- [1] M.O. Paulet, Recherches et technologies du futur : « quelles orientations pour la production et la consommation d'énergie ? » Conseil économique et social, 2006
- [2] G. Antonini, Traitements thermiques des déchets. Processus thermo-chimiques. Techniques de l'Ingénieur, G2050, 2004, 1-16
- [3] J.M. Samagniego, G. Antonini, P. Sajet, P. Buchet, Flash Vitrification of Fly Ash, , International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies, 10-14 May 1999, Radison Twin Towers, Orlando, Florida, U.S.A
- [4] G. Antonini, M. Hazi, P. Sajet, J.P. Perotin, Procédé de destruction thermique de déchets liquide/solide par utilisation de mélanges triphasiques et injection en four cyclone sous oxygène pur, Journées Internationales FRIFE, Combustion propre des déchets et des combustibles non conventionnels, Biarritz, 16-18 mars 1994
- [5] H. Liu, T. Kaneko, K. Okazaki, Fuel, 2001, 15, 403
- [6] C. Shaddix, Coal particle Ignition, Devolatilisation & Char combustion kinetics during oxy-combustion, Int. Oxy-combustion Research Network, Windsor CT USA, 25-26th January 2007
- [7] J.J. Murphy, C.R. Shaddix, Combustion kinetics of coal chars in oxygen enriched environments, Combustion and Flame, 2006, 144, 710
- [8] C.R. Shaddix, The Clearwater Coal conference, 2006
- [9] T. Kiga, S. Takano, N. Kimura, K. Omata, M. Okawa, T.Mori, Characteristics of pulverised coal combustion in the system of oxygen/recycled flue gas combustion, Energy conversion management, 1997, 38, 29-34
- [10] K. Andersson, Combustion tests and modelling of the oxy-fuel process, An overview of research activities at Chalmers University, Int. Oxy-combustion Research Network, Windsor CT USA, 25-26th January 2007
- [11] T. Wall, Ignition of oxy-fuel flames, Int. Oxy-combustion Research Network, Windsor CT USA, 25-26th January 2007
- [12] B.J.P. Buhre, L.K. Elliot, C.D. Sheng, R.P. Gupta, T.F. Wall, Progress in Energy and Combustion Science, 2005, 31, 283
- [13] T. Yamada, Pilot scale experiments giving direct comparison between air and oxy firing of coals and implication for large scale plant design, Int. Oxy-combustion Research Network, Windsor CT USA, 25-26th January 2007
- [14] A. Kather, Oxy-fuel Process for hard coal with CO<sub>2</sub> capture. A prt f the ADECOS Project, Int. Oxy-combustion Research Network, Windsor CT USA, 25-26th January 2007
- [15] Y. Tan, E. Croiset, M.A. Douglas, K.V. Thambimuthu, Fuel, 2006, 85, 507
- [16] B.J.P. Buhre, J.T. Hinkley, R.P. Gupta, T.F. Wall, P.F. Nelson, Fuel, 2005, 84, 1206
- [17] R. Hughes, L. Lia, Y. Tan, E.J. Anthony, A. Macchi, Proceed. FBC 2006
- [18] K. Andersson, F. Johnsson, L. Stromberg, An 865 MWe lignite fired power plant with CO<sub>2</sub> capture. A technical Feasibility Study, VGB Conference : Power Plants in competition – Technology, Operation and Environment, March 2003, Cologne
- [19] K. Andersson, F. Johnsson, Process evaluation of an 865 MWe lignite fired O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> power plant, Energy conversion and management, 2006, 47, 3487-3498
- [20] W. Fiveland, Advanced combustion technology : oxy-firing to enable CO<sub>2</sub> capture, Int. Oxy-combustion Research Network, Windsor CT USA, 25-26th January 2007
- [21] United States Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Current industry perspective: Gasification, Robust growth forecast, 2004
- [22] A.V. Bridgwater, The technical and economic faisability of biomass gasification for power generation, Fuel, 1994, 74(5), 631-653
- [23] A.V. Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, Chem Eng J., 2003, 91, 87–102.
- [24] V. Belgiorno, G. de Feo, C. Della Rocca, R.M.A. Napoli, Energy from gasification of solid wastes, Waste management, 2003, 23, 1-15
- [25] L. Van de Steene, G. Philippe, Cirad, Points sur la gazéification de la biomasse, Bioénergie, 2003, 1
- [26] L. Van de Steene, G. Philippe, Cirad, Valorisation thermo-chimique de la biomasse, présentation CIRAD,
- [27] G. Antonini, Traitements thermiques des déchets. Procédés et Technologies associées. Techniques de l'Ingénieur, G2051, 2005, 1-18

- [28] V.M. Zubtsov, C.C.P. Pian, K. Yoshikawa, Potential applications of high temperature air/steam blown gasification and pyrolysis systems, *Energy*, 2005, 30, 229-2242
- [29] S. Sugiyama, N. Suzuki, Y. Kato, K. Yoshikawa, A. Omino, T. Ishii, K. Yoshikawa, T. Kiga, Gasification performance of coals using high temperature air, *Energy*, 2005, 30, 399-413
- [30] C. Lucas, D.S. Szewczyk, W. Blasiak, R. Abeyweera, Regional Conference on Energy Technology towards a Clean Environment, Phuket, Thailand, feb. 2003, 12-14
- [31] W. Yang, A. Ponzio, C. Lucas, W. Blasiak, Performance analysis of a fixed bed biomass gasifier using high temperature air, *Fuel Processing Technology*, 2006, 87, 235-245
- [32] C. Lucas, D. Szewczyk, W. Blasiak, S. Mochida, High temperature air and steam gasification of densified biofuels, *Biomass and Bioenergy*, 2004, 27, 563-575
- [33] C.C.P. Pian, K. Yoshikawa, Development of a high temperature air blown gasification system, *Bioresource Technology*, 2001, 79, 231
- [34] T.J. Min, K. Yoshikawa, K. Murakani, Distributed gasification and power generation from solid wastes, *Energy*, 2005, 30, 2219-2238
- [35] Ishida, M., Zheng, D., and Akehata, T. Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis. *Energy - the International Journal* 1987; 12: 147-54
- [36] T. Mattison, Q. Zafar, M. Johansson, A. Lyngfelt, Chemical looping combustion as new CO<sub>2</sub> management technology, First regional symposium on carbon management, Saudi arabia, may 22-24 2006
- [37] T. Mattison, A. Lyngfelt, Capture of CO<sub>2</sub> using chemical looping combustion, First biennial meeting of the scandinavian nordic section of the combustion institute, Goteborg, april 18-20, 2001
- [38] Roux S., Bensakhria A., Antonini G., Multi-cycle reduction and oxidation of NiO oxide particles : Application to Chemical-looping Combustion, International Conference on New and Renewable Energy Technologies for Sustainable Development. Evora, Portugal, 2004
- [39] A. Lyngfelt, B. Leckner, T. Mattison, A fluidized bed combustion process with inherent CO<sub>2</sub> separation : application of chemical looping combustion, *chemical Engineering. Science*, 2001, 56, 3101-13
- [40] T. Mattisson, Chemical looping combustion using gaseous and solid fuels, 2th international oxy-combustion research network, Windsor, CT, USA, 25-27 January 2007
- [41] A. Lyngfelt, B. Kronberger, J. Adanez, J.X. Morin, P. Hurst, The grace project, Development of oxygen carrier particles for chemical looping combustion design and operation of 10 kW chemical looping combustor, 7th international conference of greenhouse gas control technologies, 2004, Vancouver
- [42] H.J. Ryu, G.T. Jin C.K. Yi, Demonstration of inherent CO<sub>2</sub> separation and no NO<sub>x</sub> emission in a 50 kW chemical-looping combustor: continuous reduction and oxidation experiment in Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, 2004
- [43] J. Adanez, P. Gayan, J. Celaya, L. de diego, F. Garcia-Labiano, A. Abad, Behavior of a CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxygen Carrier in a 10 kW Chemical Looping Combustion Plant, 19th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Vienna, 2006
- [44] M. Ryden, A. Lyngfelt, T. Mattisson, Synthesis gas generation by chemical looping reforming in a continuously operating laboratory reactor, *Fuel*, 2006, 85, 1631-1641
- [45] A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt, M. Ryden, Chemical looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier, *Fuel*, 2006, 85, 1174-1185.
- [46] M. Ryden, A. Lyngfelt, Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical looping combustion, *International Journal of hydrogen energy*, 2006, 31, 1271-1283,
- [47] J.A. Wüning, J.G. Wüning, Flameless Oxidation to Reduce Thermal NO-Formation, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1997, vol 23, 81-94.
- [48] A. Cavaliere, A., M. de Joannon, Mild Combustion, *Prog. Energy Combustion Science*, 2004, vol 30, 329-366.
- [49] A. Milani, A. Soprano, Diluted Combustion Technologies, *IFRF Combustion Journal*, February 2001
- [50] M. Katsuki, T. Hasegawa, The science and technology of combustion in highly preheated air, 27th Symposium (International) on combustion / The Combustion Institute, 1998, 3135-3146

- [51] R. Weber, J.P. Smart, W. Kamp, Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30, 2623
- [52] D. Honoré, Pourquoi de nouvelles techniques de combustion, Journées d'études ATEE, 17 octobre 2006
- [53] F. Aguilé, A. Quinqueneau, Flameless Combustion Workshop, Lund, Sweden, June 19-21 2005
- [54] A. Quinqueneau, La combustion sans flamme, les activités de Gaz de France, Journées d'études ATEE, 17 octobre 2006
- [55] F. Delacroix, The flameless oxidation mode : an efficient combustion device leading also to very low Nox emission levels, Plenary session, Producing more with less : Efficiency in power generation
- [56] M. Flamme, Low NOx combustion technologies for high temperature applications, Energy conversion and management, 2001, 42, 1919-1935
- [57] J.G. Wüning, Flameless combustion and its applications, Noordwijkerhout, May 2004
- [58] J.G. Wüning, FLOX – Flameless combustion, Thermoprocess Symposium VDMA, 2003
- [59] N. Krishnamurthy, W. Blasiak, A. Lugner, Proceedings of the Joint Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE), 1-3 dec 2004, Hua Hin, Thailand
- [60] Danda, G. Griffay, Applications de la combustion sans flamme en métallurgie, Journées d'études ATEE, 17 octobre 2006
- [61] Kawai, K. Yoshikawa, H. Kobayashi, J.S. Tsai, M. Matsuo, H. Katsushima, High temperature air combustion boiler for low BTU gas, Energy Conversion and Management, 43, 1563, 2002
- [62] S.R. Wu, W.C. Chang, J. Chiao, Low NOx heavy fuel oil combustion with high temperature air, Fuel, 2007, 86, 820
- [63] H. Zhang, G. Yue, J. Lu, Z. Jia, J. Mao, T. Fujimori, T. Suko, T.Kiga, Development of high temperature air combustion technology in pulverized fossil fuel fired boilers, Proceedings of the Combustion Institute, 2007, 31, 2779
- [64] K. Cedzynska, Z. Kolacinski M. Izydorczyk, Plasma vitrification of waste incinerator ashes. Int. Ash Utilization Symp., University of Kentucky, US (1999).
- [65] O. Gohlke, O. Bieniek, D; Bieniek, R. Melero, A. Kettkup, Vitrification of residues from municipal waste incineration plants. Fresenius Envir. Bull., 1, p. 191 (1992).
- [66] T. Utaka, K. Sekizawa, K. Eguchi, Applied Catalysis, 2000, 194, 21
- [67] C.R. Lund, US Dept. Energy, Grant DE-FG26-99FT 40590, Aug. 2002
- [68] X. Qi, M.F. Stephanopoulos, Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 3055
- [69] E. Xue, M. O'Keefe, J.R.H. Ross, Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur, Catalysis Today, 1996, 30, 107
- [70] C.R. Lund, Ind. Eng. Chem. Res., 35,3067, 1996
- [71] M. Laniecki, M. Ignacik, Catalysis Today, 2006, 116, 400
- [72] S. Uemiya, Sep. Purif. Methods, 1999, 28(1), 51
- [73] H. Gao, Y.S. Lin, Y.Li, B. Zhang, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 6920, 2004).
- [74] M. Shah, Oxy-fuel combustion using OTM for CO<sub>2</sub> capture from coal power plant, 2th international oxy-combustion research network, Windsor, CT, USA, 25-27 January 2007
- [75] K. Fogash, Oxygen production technologies: cryogenic and ITM, 2th international oxy-combustion research network, Windsor, CT, USA, 25-27 January 2007
- [77] T. Kosugi et al., Energy, 2004, 29, 1297-1308
- [78] K. Andersson et al., VGB Conference, Power Plants in competition, Cologne, Allemagne, Mars 2003
- [79] R. Agrawal, Aiche Journal, 2001, 47, 967
- [80] A. Jayaraman, R.T. Yang, Chemical Engineering Science, 2005, 60, 625-634
- [81] E. Yantovski et al., Energy, 29, 2004, p 2077-2088
- [82] H. Sho Kobayashi, Bart van Hassel, CO<sub>2</sub> reduction by oxy-fuel combustion : economics and opportunity, Praxair, GCEP Advance Coal workshop, Provo Utah, March 15 2005
- [83] A. Baba-Ahmed, D. Richon, V. De Stefani, A review of experimental methods for solubility determination in cryogenic systems, Cryogenics, 2004, 44, 631-641
- [84] J. Yan, M. Anheden, G.Lindgren, L. Stromberg, Conceptual development of flue gas cleaning for CO<sub>2</sub> capture from coal fired oxyfuel combustion power plant,
- [85] J. Davison, Performance and costs of power plants with capture and storage of CO<sub>2</sub>, Energy, 2006, article in press
- [86] H. Birkestad, Separation and compression of CO<sub>2</sub> in an O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> fired power plant, Chalmers, Thesis for the degree of Master of Science, 2002
- [87] H. Andrus, Chemical Looping Combustion, R & D Efforts of ALSTOM, 2th international oxy-combustion research network, Windsor, CT, USA, 25-27 January 2007

## 16. Glossaire

Nous avons regroupé ci-dessous la plupart des abréviations citées dans le rapport avec leur signification.

ASU : Air Separation Unit  
ATR : Auto-Thermal Reforming  
AZEP : Advanced Zero Emissions Power Plant  
CCS : Carbon Capture and Storage  
CLC : Chemical Looping Combustion  
CLR : Chemical Looping Reformage  
CSR : Combustible Solide de Récupération  
DC : Direct Combustion  
DEA : Di Ethanol Amine  
DIB : Déchet Industriel Banal  
DMA : Déchets Ménagers ou Assimilés  
ESP : Electrostatic Precipitator  
FGD : Flue Gas Desulfurisation (à vérifier)  
FICB : Fast Internally Circulating Bed gasifier  
FGR : Flue Gas Recirculation (or Recycling)  
FLOX : Flameless Oxydation  
HiTAC ou HTAC : High Temperature Air Combustion  
HiTAG : High Temperature Agent Gasification  
HPAC : Highly Preheated Air Combustion  
HRSG : Heat Recovery Steam Generator  
IFGR : Internal Flue Gas Recycling  
IGCC : Integrated Gasification Combined Cycle  
ITM : Ion Transport Membranes  
LFC : Lit Fluidisé Circulant  
MCM : Mixed Conducting Membrane  
MDEA : Mono Di Ethanol Amine  
MEA : Mono Ethanol Amine  
MEET : Multi-staged Enthalpy Extraction Technology  
MILD : Moderate or Intense Low Dilution  
MSW : Municipal Solid Waste  
MT : Micro turbine  
OEC : Oxygen Enhanced Combustion  
OM : Ordures Ménagères  
OTM : Oxygen Transport Membranes  
O<sub>2</sub>- WGSR : Oxygen assisted Water Gas Shift Reaction  
PCC : Post combustion Capture  
POX : Partial Oxydation  
RBA : Résidus de Broyage Automobile  
RDF : Refuse Derived Fuel  
REFIDI : Résidus d'Épuration de Fumées d'Incineration de Déchets Industriels  
REFIOM : Résidus d'Épuration de Fumées d'Incineration d'Ordures Ménagères  
RFG : Recycled Flue Gas  
SRF : Solid Recovered Fuel  
SMR : Steam Methane Reforming  
STAR MEET : STeam Air Reforming type Multi-staged Enthalpy Extraction  
TAG : Turbine A Gaz  
TAV : Turbine A Vapeur  
TEG : Tri Ethylene Glycol  
TIPS : Thermo Energy Integrated Power System  
VPSA : Vacuum Pressure Swing Adsorption  
WGS : Water Gas Shift reaction  
WGS-MR : Water Gas Shift Membrane Reactor  
ZET : Zero Emission Technology

<b>REJETS GAZEUX</b> <b>Calcul du Coefficient <math>K_{OHT - Inc}</math></b> <b>d'équivalence OHT – Incinération</b>
--

**Objet :**

Déterminer un coefficient à appliquer aux concentrations en polluants mesurées dans les rejets gazeux d'un procédé d'Oxydation Hydrothermale (OHT), afin de les rendre comparables aux seuils réglementaires de rejet gazeux définis pour l'incinération.

**Proposition :**

La proposition est de mesurer la quantité de CO<sub>2</sub> produite par OHT, en déduire la charge de carbone initialement présente dans le produit traité et qui a été minéralisée ; puis calculer le débit de fumée qui aurait été obtenu par incinération de la même charge de carbone. Le rapport entre le flux de fumées ainsi déterminé pour l'incinération et le flux gazeux rejeté par l'OHT constitue un coefficient correcteur à appliquer aux concentrations en polluants mesurés dans ce rejet gazeux d'OHT.

**Mesure de la quantité de carbone minéralisée par OHT :  $Q_{COHT}$**

Il faut mesurer le débit gazeux ( $Q_{OHT}$  en m<sup>3</sup>/h) et le % de CO<sub>2</sub> (pourcentage volumique) dans ce débit gazeux (% CO<sub>2</sub>).

1 kmole de gaz parfait occupe 22,4 m<sup>3</sup> (dans les conditions Normales).

La quantité de carbone minéralisée est donc :

$$Q_{COHT} = Q_{OHT} * \% CO_2 * 1/22,4$$

[équations aux dimensions : kmol/h = m<sup>3</sup>/h \* 1/(m<sup>3</sup>/kmol) ]

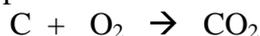
$Q_{OHT}$  : Débit gazeux en sortie procédé OHT → en Nm<sup>3</sup>/h

$Q_{COHT}$  : Débit de carbone minéralisé → en kmol/h

% CO<sub>2</sub> : pourcentage de CO<sub>2</sub> dans le rejet gazeux OHT → en % volumique ou molaire

**Calcul du débit molaire stœchiométrique d'air  $V_A$  nécessaire à l'oxydation du carbone :**

La réaction d'oxydation complète du carbone est :



L'oxydation d'une mole de Carbone produit une mole de CO<sub>2</sub> et consomme une mole d'O<sub>2</sub>.

Pour incinérer  $Q_{COHT}$  moles de carbone, il faut donc  $Q_{COHT}$  moles d'O<sub>2</sub>.

Pour une incinération avec de l'air, il faut donc un débit d'air  $V_A$  tel que :

$$V_A = 100/21 * Q_{COHT} \text{ en kmol/h}$$

Le débit molaire de fumée sèche est égal au débit molaire d'air nécessaire à l'oxydation :

$$V_{FS} = V_A = 100/21 * Q_{COHT} \quad \text{en kmol/h}$$

Les valeurs limites en concentration de polluants dans les fumées d'incinération sont exprimées à 11% d'O<sub>2</sub>.

Ramené à ces conditions de 11% de O<sub>2</sub> dans les fumées sèches en sortie (en kmol/h), le volume de fumée devient :

$$V'_{FS} = 21/10 * V_{FS} = 10 * Q_{COHT}$$

D'où en kmol/h :  $V'_{FS} = 10 * Q_{COHT} * \% CO_2$

Si l'on désigne  $V'_{FS \text{ mass}}$  le débit massique de fumée sèche ramené à 11 % d' O<sub>2</sub>, on peut écrire, en kg/h :

$$V'_{FS \text{ mass}} = 10 * Q_{OHT} * \% CO_2$$

D'où le coefficient d'équivalence applicable aux concentrations mesurées sur le flux gazeux d'OHT :

$$K_{OHT - Inc} = V'_{FS \text{ mass}} / Q_{OHT}$$

<b><math>K_{OHT - Inc} = 10 * \% CO_2</math></b>
--

### Conclusions

Pour une quantité donnée de carbone à oxyder, le débit de fumées obtenu en incinération, ramené à la norme de 11 % d'oxygène, est dix fois supérieur au **débit partiel de CO<sub>2</sub>** mesuré en sortie d'unité d'OHT.

Nous pouvons donc diviser les concentrations mesurées en sortie d'OHT par  $K_{OHT - Inc}$  (= 10\* % CO<sub>2</sub>) avant de les comparer aux seuils réglementaires applicables pour une unité d'incinération afin d'assurer l'équité entre ces 2 modes d'oxydation de la matière organique.

### CAS Particulier de l'OHT fonctionnant à l'Oxygène pur.

Dans ce cas, % CO<sub>2</sub> est proche de 100 %. Les concentrations en polluants mesurés sur le rejet gazeux d'une installation d'OHT doivent donc être divisées par une valeur voisine de 10 avant d'être comparées aux valeurs limites d'émission réglementant l'incinération,.

### CAS Particulier de l'OHT fonctionnant à l'Air.

Dans ce cas où l'excès d'O<sub>2</sub> serait de 11 % dans le rejet gazeux, % CO<sub>2</sub> mesuré serait de 10%. Donc  $K_{OHT - Inc} = 1$ , c'est-à-dire que les concentrations mesurées en polluants dans le rejet gazeux ne subissent aucune correction avant d'être comparées aux Valeurs Limites Réglementaires de l'incinération.

### Remarques

- 1) Si du CO<sub>2</sub> est dissout dans la phase liquide sous forme de carbone, ce calcul désavantage l'OHT par rapport à l'incinération. En effet, dans ces conditions, on sous-estime le débit  $V'_{FS}$  en sortie d'incinération et donc le flux polluant qui lui serait associé.

Il est proposé de laisser à l'appréciation de l'exploitant de l'installation d'OHT, la prise en compte de ce CO<sub>2</sub> dissout :

- ne pas en tenir compte évite d'avoir à mesurer régulièrement le CO<sub>2</sub> dissout, mais conduit à un facteur correctif applicable sur les concentrations qui est pénalisant pour l'OHT
  - a contrario, en tenir compte permet de déterminer un facteur correctif plus juste, mais implique la mesure régulière du CO<sub>2</sub> dissout.
- 2) Cette approche prend en compte les procédés OHT fonctionnant soit avec de l'air, soit à l'air enrichi en O<sub>2</sub> soit à l'O<sub>2</sub> pur comme agent oxydant. En effet le % CO<sub>2</sub> mesuré dans le rejet gazeux tient directement compte du volant d'azote :
- Si on a 100% de CO<sub>2</sub> en sortie, on retrouve bien un débit 10 fois plus faible en OHT
  - Si on a 10% de CO<sub>2</sub> en sortie (dans le cas improbable où on fonctionnerait à l'air avec environ 2 fois la quantité nécessaire, ce qui conduirait à avoir un excès d'O<sub>2</sub> de 11% dans le rejet gazeux), on retrouve bien le débit en sortie d'incinération.
- 3) La correction à 11% d'excès d'O<sub>2</sub>, habituelle en incinération, est également prise en compte, car le calcul est effectué pour une stœchiométrie en oxygène de 1 et une combustion totale du carbone. Le % de CO<sub>2</sub> mesuré dans le rejet gazeux pondère donc automatiquement les valeurs mesurées.