

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

VOIES ALTERNATIVES À LA COMBUSTION CLASSIQUE

ÉTAT DE L'ART

ALTERNATIVE ROUTES OF TRADITIONAL COMBUSTION

STATE OF THE ART

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 – 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 collégialement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

En Bibliographie, le document dont est issue cette synthèse sera cité sous la référence :

RECORD, Voies alternatives à la combustion classique - Etat de l'art, 2008, 110 p, n°06-0224/1A

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 CO₂ 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 (O₂/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 CO₂.

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.

MOTS CLES

Combustion, Boucle thermo-chimique, Piégeage CO₂, 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

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 CO₂.

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 (O₂/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 CO₂ 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.

KEY WORDS

Combustion, Thermo-chemical looping, CO₂ capture, Gasification, Flameless combustion, Flue gas Recycling, high temperature air combustion, Production of hydrogen, Oxy-combustion, Plasma torch, Vitrification, Production of oxygen, Industrial Wastes

SYNTHESE

Contexte de l'étude :

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, renforce la suspicion autour des techniques d'élimination des résidus et déchets par voie thermique.

Par conséquent, il est important d'identifier de nouvelles voies de combustion, qui au delà de leur intérêt économique, soient susceptibles de renforcer la pérennité des traitements thermiques des déchets.

Objectif et plan de l'étude

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, avec minimisation des rejets et polluants à l'environnement, associés à la possibilité de capture du CO₂ émis.

Dans un premier temps, nous réalisons un bref rappel sur les déchets industriels, leurs principales propriétés physiques (masse volumique, granulométrie, viscosité, ...) et caractéristiques thermochimiques (pouvoir calorifique, chaleur spécifique, conductivité thermique, ...). Nous abordons ainsi la classification des déchets industriels selon leur état matière, selon leur nature chimique ou selon leur caractère dangereux.

Un inventaire des modifications et/ou adaptation de l'état physique des déchets et de leurs caractéristiques thermochimiques effectives (criblage/séparation, déchiquetage / broyage, homogénéisation/mélange, déshydratation mécanique / thermique, mise en forme, pelletisation, ...) est également détaillé.

Les caractéristiques classiques de l'incinération à l'air sont enfin rappelées pour retrouver à partir d'un simple bilan matière, le volume d'air spécifique, le volume spécifique de fumées et la composition volumique des fumées à partir des caractéristiques centésimales initiales du déchet. Le bilan thermique permet alors de rappeler l'expression de la température des fumées. Finalement, les différents polluants (acides, particulaires, dioxine,...) issus de l'incinération de déchets industriels sont rappelés.

Compte tenu de la diversité des options mises en jeu, une analyse détaillée et synthétique des diverses voies alternatives est réalisée, incluant les aspects technico-économiques associés, et permettant 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 et détaillées dans l'étude sont :

- Les procédés d'oxycombustion ou de combustion à l'air enrichi
- Les procédés d'oxycombustion avec recyclage des fumées (O₂/FGR)
- Les procédés de pyro-gazéification intégrée
- Les combustions par oxydes métalliques ou boucle thermochimique (CLC)
- Les combustions à l'air ou oxygène, à haute température
- Les traitements assistés par arc ou plasma thermique

Chaque voie alternative recensée est détaillée en s'appuyant sur de nombreuses références bibliographiques et permettant ainsi de préciser le principe de fonctionnement, les avantages et inconvénients, les connaissances actuelles sur chaque procédé, les travaux de recherche et de développement en cours, mais également les réalisations et validations du stade laboratoire au stade industriel.

Exposé des principaux résultats obtenus

Les procédés d'oxycombustion

Lorsque le gaz comburant n'est plus l'air, mais de l'oxygène et/ou de l'air enrichi on parle d'oxy-combustion. La réduction ou la suppression du ballast azote du comburant, permet une diminution plus ou moins importante du volume effectif des fumées générées en combustion, entraînant une réduction du volume des installations de traitement thermique et des dispositifs aval de traitement des fumées, à temps de séjour identique. Cette réduction de taille peut être mise à profit pour la réalisation d'unités mobiles de traitement d'effluents industriels

De plus, l'augmentation de la pression partielle en oxygène du comburant, améliore les cinétiques de combustion, permettant la combustion de déchets à très faibles teneurs en matière volatiles, difficilement inflammables, ainsi que, d'une manière générale, une stabilisation des pieds de flamme de déchets à faibles PCI, et une réduction des imbrûlés carbone dans les résidus de traitement thermique des déchets.

La réduction ou la suppression du ballast azote du comburant est accompagnée :

- D'une production de fumées plus riches en vapeur d'eau et CO₂, ce qui modifie les propriétés thermo-physiques des fumées, les limites d'inflammabilité mais également les points de rosée humide et acide. L'oxycombustion est une voie vers la capture du CO₂, ce dernier étant facilement séparé par condensation de la vapeur d'eau, ouvrant ainsi la voie à sa séquestration.
- D'une diminution du volume fumigène, et donc, d'une augmentation de la température de combustion, participant ainsi à l'amélioration des vitesses de combustion. Ceci entraîne également une augmentation de la température des fumées, et donc, une amélioration des rendements de récupération thermique en aval.

Pour des déchets à fort pouvoir calorifique, les températures des fumées, en oxy-combustion, peuvent être très élevées (1400 à 1800°C), ce qui permet la destruction complète et rapide de composés récalcitrants (espèces chlorées, ...), mais également d'envisager des processus de fusion simultanée des fractions minérales du déchet, en vue de leur vitrification.

A l'inverse, pour des déchets à faible pouvoir calorifique, par exemple trop humides, la suppression du ballast azote permet néanmoins d'atteindre les températures d'accrochage de flammes (~800°C), autorisant leur combustion complète, pour des pouvoirs calorifiques aussi bas que 3000 kJ/kg.

La minimisation du ballast azote permet également une réduction des émissions de NO_x thermiques dans les fumées. La réduction de taux de cendres volantes, émis par le foyer, décroît avec la réduction du volume de gaz comburant, lié à l'enrichissement en oxygène, 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.

L'augmentation des températures avec l'utilisation d'oxygène nécessite un choix de réfractaires adaptés. Les surcoûts liés à l'achat d'oxygène industriel, 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. De plus, des contraintes spécifiques sécuritaires et réglementaires sont à prendre en compte pour l'utilisation de l'oxygène.

Les procédés d'oxycombustion avec recyclage des fumées (O₂/FGR)

Pour les procédés d'oxycombustion, 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 CO₂ et H₂O produits par combustion, 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 CO₂, 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, une ligne de recyclage des fumées et un condenseur pour la séparation aval du CO₂ avant sa compression/ séquestration. Cette configuration nécessite de régler les problèmes d'étanchéité et de fonctionner en légère surpression pour réduire les entrées d'air parasite (limitation entrée N₂). 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 CO₂, cette voie permet de générer des flux de gaz en CO₂ 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 CO₂.

La substitution du N₂ de l'air par le CO₂ induit des propriétés spécifiques à ce mode de combustion, que ce soit au niveau de la température de flamme, du transfert de chaleur (propriétés radiatives de la flamme et chaleur spécifique des fumées modifiées), du temps de séjour, des limites d'inflammabilité de la vitesse de propagation de flamme, ...

Les procédés de pyro-gazéification intégrée

La pyrolyse seule, de même que la gazéification seule (c'est-à-dire sans combustion des gaz de synthèse), ne sont pas considérées comme des voies alternatives à la combustion classique. En effet, ces 2 processus thermo-chimiques sont considérés comme des étapes 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, réalisée souvent en 2 étapes :

- une première étape de pyrolyse du déchet, entraînant sa décomposition thermo-chimique, 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, O₂, H₂O, CO₂).

Ces 2 étapes peuvent 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 par utilisation de chaudières de récupération conventionnelles par exemple.

Ce type de procédé, grâce à l'étagement de la combustion permet de traiter les solides à températures modérées et défaut d'air important, dans l'étage de pyro-gazéification, et d'éviter ainsi les problèmes de fusion de cendres.

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 (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, l'oxycombustion du gaz combustible produit est réalisable, avec ou sans recyclage des fumées, permettant, éventuellement, la capture simultanée du CO₂ produit.

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.

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. 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, ce qui permet de diminuer le rapport CO_2 / kW-h produit, contribuant ainsi à installer les nouvelles filières de destruction thermique des déchets dans le cadre d'un développement durable.

Plusieurs procédés de pyro-gazéification déjà validés industriellement sont présentés dans l'étude associés à différentes technologies de réacteurs (lit fixe à co-courant, lit entraîné, lit fluidisé circulant, lit fluidisé rotatif, ...).

La gazéification ou la pyro-gazéification apparaissent 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 ensuite traitée comme pour un combustible liquide ou gazeux qui peuvent alors, après une éventuelle épuration, être oxydés selon différents processus d'oxydation (air, O_2 , HiTAC (High Temperature Air Combustion), oxydes métalliques d'une boucle chimique, ...).

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. En gazéification, le soufre est émis sous forme de H_2S 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 l'étude.

Plusieurs contraintes de sécurité et réglementaires sont à prendre en compte au niveau des procédés de gazéification produisant un gaz combustible (gaz de synthèse, CO , H_2) particulièrement inflammable. Les unités thermiques (four ou autres) doivent être parfaitement étanches pour éviter toute infiltration d'air.

Les combustions par oxydes métalliques en boucle thermochimique

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_2 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.

Par rapport aux autres procédés de séparation et de capture du CO_2 (pré-combustion, oxycombustion 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 ou de l'air.

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 le diazote 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_2 supérieur à 90%

On peut également citer l'absence d'émission d'oxyde d'azote (NO_x thermique) pour ce mode de combustion (absence de N₂ et faibles niveaux de température).

Comme pour les procédés d'oxycombustion, l'utilisation d'oxydes doit permettre également un gain significatif au niveau du volume et du poids des installations de combustion.

Une synthèse des différents travaux dans le domaine de la boucle chimique est proposée avec :

- Le choix et le développement de porteurs d'oxygène (type d'oxyde, matériau de supportage, ratio oxydes activé/support, méthode de préparation, granulométrie, ...)
- L'étude du procédé d'oxydation (température, cinétique, ...)
- Le design et la conception des réacteurs (lit fixe, lit fluidisé)

On utilise classiquement 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 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. Les gaz de réaction de chaque réacteur sont séparés. Les gaz de combustion du second réacteur sont condensés pour récupération de H₂O puis comprimés et refroidis pour récupération éventuelle du CO₂.

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.

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) combinée éventuellement à étape d'épuration partielle avant introduction dans le réacteur d'oxydation.

Les combustions à l'air ou oxygène haute température

La récupération de chaleur des produits de combustion pour préchauffer l'air de combustion injectée dans le four et augmenter le rendement thermique des unités doit se faire sans augmentation importante des émissions de NO_x (thermiques liées à N₂ du comburant favorisée avec températures élevées). De nombreux brûleurs ont ainsi été développés pour diminuer les températures de flamme (refroidissement de flamme, étagement de la combustion, recirculation des fumées pour dilution, ...). A partir des années 1995, de nouveaux brûleurs apparaissent permettant de fonctionner avec des températures élevées d'air de combustion (supérieures à 1000°C) mais également avec de faibles teneurs en NO_x 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), HiTAC ou HTAC (High Temperature Air Combustion), HPAC (Highly Preheated Air Combustion) ou MILD Combustion (Moderate or Intense Low Dilution) ou combustion douce.

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. On peut néanmoins 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.

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 le plus fréquemment effectuée directement dans la chambre de combustion par des injections séparées 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).

La seconde caractéristique de la combustion sans flamme réside dans l'obtention d'un mélange inflammable avant combustion. En effet, classiquement, 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 est généralement obtenu par préchauffage du comburant par récupération de chaleur sur les fumées de combustion.

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 ; il est tout de même préférable de procéder à un préchauffage.

Les principales caractéristiques et propriétés de l'oxydation sans flamme sont :

- grande homogénéité et uniformité de température dans l'enceinte, faibles maxima et faibles gradients de température (absence de points chauds). Il existe des brûleurs 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.
- Très faibles émissions de NOx 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.
- 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), en moyenne plus de 20 % d'économies d'énergie et/ou 20 % d'augmentation de la productivité.

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).

Plusieurs types de brûleurs sont détaillés dans l'étude : les brûleurs régénératifs, récupératifs et les tubes radiants. Plusieurs applications sont également présentées pour les combustibles gazeux dans le domaine de la métallurgie, mais également pour les combustibles liquides de type fuel lourds, ou solides de type charbon pulvérisé injecté en chaudière.

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

Les traitements assistés par arc ou plasma thermique

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.

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. Les plasmas d'arc (à électrodes) sont détaillés avec les 2 modes classiques de torches à plasma : à arc soufflé et à arc transféré.

Le générateur de plasma peut fonctionner soit avec des gaz inertes (N₂, Ar, CO₂, ...) 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.

Les différents types de traitements thermiques de déchets envisageables avec le plasma sont présentés : processus d'oxydation, processus de gazéification et 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.

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. 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 NOx thermiques, générés à haute température, peuvent être importants. Les installations, en général, en fonctionnement discontinu répétitif, peuvent générer des bouffées gazeuses, chargées en CO, CH₄ du fait de l'existence d'une atmosphère globalement réductrice dans la poche.

Quelques applications industrielles sont citées pour le traitement de déchets industriels dangereux et/ou hospitaliers, incluant, en général, une vitrification des résidus minéraux formés.

Technologies connexes

Les différentes technologies connexes aux différentes voies de combustion envisageables sont également détaillées notamment les techniques de production d'oxygène et les systèmes d'épuration / traitement de gaz et fumées.

L'oxygène est particulièrement important dans la plupart des procédés (gazéification à l'oxygène, procédé d'oxycombustion avec recyclage des fumées, ...) qui ont été détaillés dans l'étude, 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. 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. 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.

Concernant le traitement des gaz et fumées, nous abordons les prétraitements ou épurations partielles des particules puis les traitements classiques et spécifiques de polluants et enfin la récupération du CO₂ selon les modes de combustion envisagés.

Analyse et commentaires de ces résultats

Une synthèse des différentes alternatives est proposée afin d'identifier pour un déchet les voies de traitement envisageables. Nous décomposons les différentes étapes de caractérisation :

1. Identification des caractéristiques analytiques initiales du déchet
2. La détermination des étapes de traitement thermique décomposé en blocs unitaires
 - 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 des gaz et des fumées
 - Récupération après vitrification éventuelle de la fraction minérale incombustible
 - Equipements connexes : production d'oxygène
 - Unité de capture du CO₂
 - Production vapeur (chaudière), électricité
3. Identification des procédés envisageables en fonction de la nature physique du déchet

Plusieurs critères de choix sont définis pour aider l'industriel dans le choix technologique des voies alternatives :

- l'optimisation des performances thermiques et des rendements énergétiques

- la minimisation des rejets de polluants à l'environnement (NO_x, CO, ...),
- la capture du CO₂,
- 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, ...

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, ...

Conclusions

L'ensemble des éléments constituant le 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 CO₂, 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 pourraient ensuite subir différents modes d'oxydation.

L'inventaire détaillé des différentes validations pilotes ou industrielles en cours laisse 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 CO₂ 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 CO₂. Finalement, les voies de type boucle thermochimique avec oxydes métalliques sont encore au stade de validation pilote et ne devraient pas 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 CO₂, 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.

SYNTHESIS

Context of the study:

The public acceptability concerning the incineration of waste remains limited, particularly taking into account the gas emissions of pollutants in the natural environment. The growing interest around the related questions concerning the gas emissions in relation with the greenhouse effect, particularly carbon dioxide, reinforces suspicion around the techniques of residues and wastes elimination by a thermal way.

Consequently, it is important to identify new ways of combustion, which beyond their economic interest, are likely to reinforce the perennality of the thermal treatments of waste.

Objective and study plan

The main aim of this study is to provide the industrialists, waste treatment operators, owners and equipment suppliers, detailed elements concerning the developments in the course of alternate routes of thermal treatment of waste. These routes implement new combustion processes which allow the improvement of the outputs of energy valorization, with minimization of the rejections and pollutants emissions to the environment, associated at the possibility of capture of emitted CO₂.

We carry out, in a first step, a short recall on the industrial wastes, their main physical properties (density, granulometry, viscosity,...) and thermochemical characteristics (calorific value, specific heat, thermal conductivity,...). We thus approach the classification of the industrial waste depending on their state, their chemical nature or their dangerous character.

An inventory of the modifications and/or adaptation of the physical status of waste and their effective thermochemical characteristics (sifting/separation, shredding/crushing, homogenization/mixture, mechanical/thermal dehydration, conditioning, pelletization,...) is also detailed.

The traditional characteristics of air incineration are finally pointed out to find, starting from a simple assessment matter, the specific volume of air and of flue gases and the volumetric composition of flue gases, starting from the initial centesimal waste composition. The heat balance then makes it possible to point out the expression of flue gases temperature. Finally, various pollutants (acid, particulate, dioxin...) resulting from the incineration of industrial waste are recalled.

Taking into account the diversity of the concerned options, a detailed and synthetic analysis of the various alternative ways is carried out, including the associated technico-economic aspects, and making it possible to the industrialists to carry out the choices of the routes of treatment, best adapted to the new challenges related to elimination, recycling and energy valorization from waste.

The fields of the innovations, likely to be included in the alternative ways with conventional incineration, and detailed in the study, are :

- Oxy-combustion processes or enriched air combustion,
- Oxy-combustion with flue gas recycling (O₂/FGR),
- Integrated pyro-gasification processes,
- Combustions with metallic oxides or thermochemical looping combustion (CLC)
- High temperature air or oxygen combustions,
- Thermal treatments assisted by arc or thermal plasma

Each listed alternative way is detailed, while being based on many bibliographical references and thus, making it possible to specify the principle of operation, the advantages and disadvantages, current knowledge on each process, the research and development tasks in hand, but also the achievements and validations from the laboratory stage to the industrial stage.

Exposed principal results obtained

Oxycombustion processes

When the oxidant gas is not any more the air, but oxygen and/or enriched air one speaks about oxy-combustion. The reduction or the removal of the nitrogen ballast in the comburant, allows a more or less important reduction in the effective volume of the flue gases generated in combustion, involving a volume reduction of the installations of thermal treatment and flue gas treatment devices downstreams, at identical residence time. This size reduction can be made profitable for the realization of mobile units for industrial waste processing.

Moreover, the increase in the oxygen partial pressure of comburant, improves the combustion kinetics, allowing the combustion of wastes with very low volatile contents, not easily flammable, and more generally, a stabilization of flame for wastes with low LCV, and a reduction of the un-burnt carbon in the residues of thermal treatment of waste.

The reduction or the removal of the nitrogen ballast in the comburant is accompanied by the:

- Production of flue-gases richer in CO₂ and steam, which modifies the gases thermophysical properties, explosion limits, but also wet and acid dewpoints. The oxycombustion is a route towards the capture of CO₂, this last being easily separated by condensation from steam, thus opening the way with its sequestration.
- Reduction in the flue-gas volume, and thus, of increase in the combustion temperature, thus taking part in the improvement of the burning velocities. This also involves an increase in the flue gases temperature, and thus, an improvement in thermal recovery efficiency, downstream.

For high calorific wastes, the flue gases temperatures, in oxy-combustion, can be very high (1400 to 1800°C), which allows the complete and fast the thermal destruction of recalcitrant compounds (chlorinated species,...), but also to consider processes for the simultaneous fusion of the mineral fractions of waste, leading to their vitrification.

Contrary, for low calorific wastes, for example too wet, the removal of the nitrogen ballast makes it possible nevertheless to reach the temperatures needed for flame stabilization (~800°C), authorizing their complete combustion, for calorific values as low as 3000 kJ/kg.

The minimization of the nitrogen ballast also allows a reduction of the thermal NO_x emissions in the flue-gases. The reduction of fly-ashes content, emitted by the hearth, decreases with the reduction of the volume of oxidant gas, dependant on oxygen enrichment, thus minimizing the processes of deposit/clogging of the heat-transferring surfaces of the waste heat boiler downstream, associated with a observed reduction of the dioxin emissions.

The temperatures increase, when using oxygen requires a choice of adapted refractories. The overcosts, related to the purchase of industrial oxygen, or the equipment costs for the unit of enrichment of air, must be precisely evaluated in order to determine their impact on the technical, economic and environmental advantages, previously evoked. Moreover, security specific constraints and regulations are to be taken into account when using oxygen.

Processes of oxycombustion with flue-gases recycling (O₂/FGR)

For the oxycombustion processes, the replacement of the air by oxygen, with the same flow-rates of fuel or waste, considerably increases the reactional temperatures, what cannot be supported by standard refractories in conventional installations.

In order to control and limit the combustion temperature and to preserve the main advantages of the use of oxygen, it is necessary to consider a reintroduction of part of CO₂ and H₂O produced by combustion, taken downstream from waste heat boiler and mixing it upstream of the hearth with enriched-air or oxygen. Finally, this solution allows the preservation of the main advantages (size reduction cuts in flue-gas treatment units, limitation of heat losses from flue-gas, improvement in heat transfer.) and disadvantages of oxygen (production cost, security and regulations aspects,...), with a constraint in less on refractories and an advantage lost in the size reduction of the furnace/boiler.

This new type of combustion with oxygen or air enriched, with flue-gas recycling and condensation of the steam, before capture of CO₂, makes it possible to substitute the nitrogen ballast present in traditional combustion with air, without notable de-rating of the associated thermal equipments (combustion chamber, waste heat boiler...). This type of process could thus be established on existing installations of heat production, after a certain number of modifications, consisting primarily of the equipment of an air separation unit (ASU), a line for flue-gas recycling and a condenser for the separation downstream of CO₂, before its compression and sequestration. This configuration requires regulating the problems of sealing and to function in light overpressure to reduce the parasitic air intake (entered limitation N₂). The flue-gas recycling could be done after a partial gas treatment (de-dusting) or more thorough (after acid pollutants treatment).

Compared to the various techniques of capture of CO₂, this way makes it possible to generate gas flows more concentrated in CO₂, being able to be directly purified and compressed, and possibly, not requiring treatment units of the combustion gases (as those of desulphurization, for example) because SO_x could potentially be captured and stored together with CO₂.

The substitution of the N₂ of air by CO₂ implies specific properties to this mode of combustion, either on the level of flame temperature, or on the heat transfer (radiative properties of the flame and specific heats of the modified flue gases), residence time, explosion limits, propagation velocity of flame,...

Processes of integrated pyro-gasification

Pyrolysis alone, just as the gasification alone (i.e. without combustion of syngases), are not regarded as alternative ways with traditional combustion. Indeed, these two thermochemical processes are regarded as pretreatment stages of a heterogeneous solid waste, making it possible to generate one or more homogeneous combustible fractions (solid and/or liquid and/or gas).

Pyro-gasification consists in combining pyrolysis and gasification what makes it possible to transform a heterogeneous waste solid into combustible syngas, often realized in a two stages-process:

- a first stage, for the pyrolytic treatment of waste, involving its thermochemical decomposition, in reducing atmosphere, to produce volatile matters or pyrolytic gas, containing gaseous hydrocarbons (tar), and carbonaceous solid coke (with ashes), followed by,
- a second stage, in which the produced fixed carbon is gasified, with possibly thermal cracking of gaseous hydrocarbons, by reaction with the gasifying agent (air, O₂, H₂O, CO₂).

These two stages can be realized within the same enclosure or in two separate devices. The gases resulting from the pyro-gasification unit are themselves combustible, and could be flared directly downstream from the gasification island; one will speak then about integrated pyro-gasification.

Current pyro-gasification processes of waste aim primarily, not the production of syngas, considered as raw material for chemical industry, but to the thermal destruction of this waste, with a valorization of the thermo chemical content of the produced fuel gases, by using conventional waste heat boilers, for example.

This type of process, thanks to staging the combustion, makes it possible to treat solids at moderate temperatures in starved-air conditions, in the pyro-gasification stage, and thus, to avoid any fusion of ashes problems.

The combustion of gases produced in a secondary chamber, as it is the case for any gaseous fuels combustion, can be complete with relatively low excess air, compared to the solids heterogeneous combustion (1,1 to 1,2), and this, at high temperatures. It results a global improvement of the thermal efficiency of the installation, associated with its size reduction (overall air-factor around 1,3) as compared to an conventional installation of the same power. Moreover, the oxycombustion of syngas is realizable, with or without flue-gas recycling, allowing, possibly, the simultaneous capture of produced CO₂.

The accessible temperature levels in homogeneous combustion, within the secondary chamber, makes it possible to consider the integration, in this chamber, of a zone dedicated to the vitrification of the mineral fractions of waste (a priori free from fixed carbon), eliminating the recourse to a dedicated vitrification installation.

The use of pressurized enclosures for gasification, allows the production of pressurized syngas, well adapted, after purification, to the feeding of thermal engines or gas turbines (TAG), coupled to an alternator, for the electric production. The electric conversion output of a combined gasification unit /gas turbine, is always much higher than that of a combination of incineration unit/boiler/steam turbine, which makes it possible to decrease the ratio CO₂/produced kWh, thus contributing to install a new route for the thermal destruction of waste, within the framework of a sustainable development.

Several already industrially validated pyro-gasification processes are presented in this study, in association with various technologies (fixed beds with Co-current, entrained flow reactors, circulating fluidized beds, rotary fluidized beds...).

The gasification or the pyro-gasification seem a stage of thermo chemical pretreatment of waste, thus making it possible to free oneself from the various problems inherent in the thermal treatment of solids, and to meet the advantages of liquid or gas phases, whose oxidation may be then treated as for a liquid fuel or gas, which, after a possible purification, can then be oxidized according to various oxidation processes (air, O₂, HiTAC (High Temperature Air Combustion), metallic oxides in chemical looping combustion,...).

The particulate emissions are limited by the low gas volumes and the formation of slag in entrained-flow gasification units. The fly-ashes particles are generally recovered by one or more cyclones, combined with high temperature ceramic filters and recycled in gasification reactor. In gasification, sulfur is emitted in the form of H₂S in the presence of a small proportion of carbonyl COS, and this, because of the reducing atmosphere of the gasification chamber. The specific treatments of this type of compound, which generally lead to elementary sulfur and/or sulphuric acid, are detailed in the study.

Several safety constraints and regulations are to be taken into account for gasification processes producing a fuel syngas (gas of synthesis, CO, H₂) particularly flammable. The corresponding thermal units (furnace or others) must be perfectly tight to avoid any infiltration of air.

Combustions with metallic oxides in thermochemical loop

Among the alternative ways of combustion, the chemical looping combustion differs, in particular, from the other processes of combustion, by the oxygen donor which is not any more a usual gaseous oxidant (oxygen, enriched air or air), but a finely divided solid metallic oxide.

The chemical looping combustion utilizes two twin chambers, connected to each other. In the first (oxidizing chamber or regeneration chamber), a metal oxidizes in contact with the air, before being injected in the second chamber (combustion chamber). The fuel injected then reacts with the oxygen of the carrier to form a mixture of CO₂ and water, easily separable, while the formed metal oxides are re-injected in the first chamber to undergo a new cycle. All in all, the oxygen solid carriers (metallic oxides) transfer oxygen from air to the gaseous fuel, to be oxidized.

Compared to the other processes of separation and capture of CO₂ (precombustion, oxycombustion and post-combustion), this technique, first of all, makes it possible to avoid the problems related to air enrichment or to the production of cryogenic oxygen, with a great purity.

This process is applied efficiently, essentially with combustible gases; it is thus necessary according to the initial physical state of waste, to carry out a pre-gasification of solid wastes (transformation into gas) or a pre-vaporization for liquid wastes. The gasification will be carried out classically with steam, with preferentially of oxygen or air.

The other favor of this oxidation mode, in regenerative looping, is the absence of direct contact between the air and fuel. No nitrogen is present within the combustion chamber, and consequently the carbon dioxide produced during the reaction of oxidation is not diluted in the nitrogen of air, and can be thus easily be recovered after condensation of the steam present in the flue-gases. One can estimate the rates of capture of CO₂ to be higher than 90%

One can also quote the absence of nitrogen oxide emission (thermal NO_x) for this mode of combustion (absence of N₂ and low levels of temperature).

As for the oxy-combustion processes, the use of solid oxides must also allow a significant reduction in the volume and weight of combustion installations.

A synthesis of the various works, in the field of the chemical looping combustion, is proposed with:

- The choice and the development of oxygen carriers (standard of oxide, material of self-supporting quality, ratio oxides activated/support, method of preparation, granulometry,...)
- The study of the oxidation process (temperature, kinetics,...)
- Conception and design of the reaction chambers (fixed bed, fluidized bed)

One classically uses the principle of twin fluidized bed for the chambers, which makes it possible to ensure a better contact and mixing between the solid and gas for the two reactions of concern. Moreover, the principle of coupling makes it possible to ensure the circulation of the oxygen donor of one chamber to the other. Indeed, the speed of air in the first chamber ensures the driving force for the transfer towards the second chamber, located at a level higher than the first, the return of the oxygen donor being done finally by gravity.

Broadly speaking, the coupled system resembles a circulating fluidized bed reactor (CFB), technology particularly controlled in the sector of coal, since many years. The gases in each chamber are separated. The combustion gases from the second chamber are condensed for H₂O recovery, then compressed and cooled for possible CO₂ recovery.

The majority of works on the chemical looping are related to the combustion of gaseous products. However, the chemical looping can also be utilized for the combustion of liquid or solid fuels, but also for the production of hydrogen.

The application to waste treatments of chemical looping combustion, by metallic oxides, is possible only for gaseous fuels. According to the initial physical state of waste, it will be necessary to carry out a gasification stage (waste solid) or vaporization (liquid waste), possibly combined with a stage of partial purification before introduction within the oxidation chamber.

High temperature air or oxygen combustions (HiTAC)

The heat recovery from the gaseous combustion products, in order to preheat the air for combustion injected into the furnace and to increase the thermal efficiency of the units, must be done without significant thermal NO_x emissions increase (related to N₂ oxidation, favored with high temperatures). Many burners were thus developed to decrease the temperatures of flame (cooling of flame, staging of combustion, flue gas recirculation for dilution,...). From the years 1995, new burners appear, making it possible to work with high combustion air temperatures (higher than 1000°C, but also with low concentrations of the generated NO_x, due to uniform temperature repartitions within the enclosures. This new mode of combustion, with high air temperature, is called flameless combustion, or oxidation without flame.

There exist many definitions of the flameless combustion: FLOX (Flameless Oxidation), HiTAC or HTAC (High Temperature Air Combustion), HPAC (Highly Preheated Air Combustion) or MILD Combustion (Moderate but Intense Low Dilution) or soft combustion.

The related physicochemical effects are not completely explained yet, and many research programs are developed for better understanding this novel mode of combustion. One can nevertheless define oxidation without flame like the stable combustion, without visible flame, of a mixture of reagents (combustible and comburant) diluted beforehand into hot reacting gases, and preheated beyond their temperature of spontaneous combustion.

The dilution of the reagents, within the inert flue gases of combustion, before reaction, makes it possible to decrease the local oxygen content in the zone combustion, which can be, then, very low as compared with the 21% of a conventional flame in air. This dilution is most frequently carried out directly within the combustion chamber by separate and/or parallel injections of fuel and oxidant, and owing to this high impulse, creating a strong recirculation of the flue gases products within the enclosure (Internal Flue Gas Recycling).

The second characteristic of flameless combustion lies in obtaining a flammable mixture before combustion. Indeed, classically, it is impossible to stabilize the front of flame of a traditional diffusion flame as soon as the local oxygen concentration goes down lower than 17%. It is then necessary to

find a flammable mixture to go up its temperature beyond the temperature of spontaneous combustion of fuel. That is generally obtained by pre-heating of gaseous oxidant by heat recovery on the flue gases.

Let us note here, that the flammability of the mixture can be obtained without external pre-heating of the reagents, directly thanks to the high flue-gases recirculation, if the heat transfer between the reagents and the products of combustion is sufficiently efficient. It is, all the same, preferable to carry out pre-heating.

The main features and properties of flameless combustions are:

- Excellent temperature homogeneity and uniformity within the enclosure, weak maximum and low variations in temperature (absence of hot spots). There exist burners making it possible to reach differences in temperature of only 100°C, between the flue-gases and pre-heated air temperatures. A consequence of this, result the low requests for the materials of the furnace. Moreover, one of course reduces considerably the production of CO, because of the temperature distribution homogeneity.
- Very low NOx emissions, related on the local oxygen content, generally ranging between 3 and 15% and to the temperature uniformity (not of peak of flame). This imposes that the dilution of gases must take place before the reagents do burn.
- Low noise emissions, related to the low temperature difference between reagents and flue gases, due to a low heat generation and to a spread out of the reaction zone.
- Improved heat transfers (fuel saving), on average more than 20% of energy savings, and/or 20% increase in the productivity.

A flameless combustion is easier to obtain when the air or the fuel pre-heating is obtained by heat recovery on flue-gases. This heat recovery can be realized either by the use of preheated heat capacity (recuperator), or by the use of a heat exchanger (regenerating); these two systems being able to be decentralized or localized on each burner (recovery burners or regenerative burners).

Several types of burners are detailed in the study: regenerative/ recuperative burners, and radiant tubes. Several applications are also presented for gaseous fuels in the field of the metallurgy, but also for liquid heavy fuels, or pulverized feeding boilers.

High temperature combustion, with the air or oxygen, can be applied to the treatments of waste gases with low calorific value. One will be able, in the long term, also to consider it for the treatment of gases resulting from a gasification stage (solid waste) or a pre-vaporization (liquid waste).

Thermal treatments assisted by arc or thermal plasma

The technology of arc or thermal plasma is generally used for the destruction of toxic wastes containing an organic fraction, which will be oxidized or gasified, and a mineral fraction which will be vitrified, taking into account the levels of temperatures reached. However, due to the concerned costs, the applications of this type of treatment relate to only some categories of wastes.

Thermal plasma consists of a gaseous medium, partially ionized, reducing or oxidant, brought up to high temperatures (1500 to 8000°C) for pressures close to the atmosphere. Arc plasma technologies (with electrodes) are detailed for the two traditional modes of plasma guns: blown arc and transferred arc.

The plasma generator can function either with inert gases (N₂, Ar, CO₂,...), then maintaining reducing conditions within the enclosure of treatment, or with oxidizing gases, like air or oxygen. These gases can also be introduced separately, allowing the maintenance of an oxidizing atmosphere within the enclosure.

The various types of waste thermal treatments possible with plasma are presented :

- oxidation process,
- gasification process,
- high temperature vitrification process.

This technique, used in oxidizing atmosphere, may be adapted to the thermal treatment of very recalcitrant type of wastes, for example, certain organochlorinated, with low calorific values and/or with

high toxic mineral content, the high temperature imposed by plasma and its reactivity, allowing to reach fast destruction kinetics of their organic fraction, while leading to the fusion of its mineral fraction.

The advantages of this process lie in the high concerned power densities, the low thermal inertia of the installations, the short processing times and high rates of thermal destruction obtained. The disadvantages of this type of process, independently of its raised capital cost, are related to the high rates of particulate takes-off, because of the turbulences generated within the furnace, to the vaporization of part of the load, to the short lifespan of the electrodes and refractories because of their wear/corrosion, to the consumption and costs out of plasma-producing gas and electricity, to the energy losses of the furnace itself and those imposed by the necessary cooling of the electrodes. Lastly, under operation with air, the rates of thermal NO_x, generated at high temperature, can be important. The installations, in general, under repetitive discontinuous operation, can generate gas puffs, charged out of CO, CH₄, because of existence of an overall reducing atmosphere within the pocket.

Some industrial applications are quoted for the processing of toxic industrial wastes and/or hospital wastes, including, in general, a vitrification of the formed mineral residues.

Related technologies

Various related technologies, with various possible ways of combustion, are also detailed, in particular the techniques for oxygen production, and for gases and flue-gases purification/treatment systems.

Oxygen is particularly important in the majority of the above-mentioned processes (oxy-gasification, oxy-combustion with flue gas recycling,...), while bringing many advantages. However, the capital costs and the production costs (electrical energy) are a brake for more pushed use of this type of oxidant gas.

Various processes are available for the production of oxygen, by cryogenic or non-cryogenic separation of air. The oxygen production per cryogenic separation of air is the most controlled technology, and allows the production of important tonnages of oxygen, at competitive costs in the industry of glass, in iron and steel industry, chemistry, etc. Among the non-cryogenic processes, one can refer to adsorption, absorption by chemical compounds, and to the methods of separation by utilization of polymeric membranes or conducting ceramic membranes.

Concerning the treatment of syn-gas or flue gases, we approach the pretreatments or partial gas cleaning of the particles, then the conventional and specific treatments of pollutants, and finally the CO₂ recovery, according to the combustion mode of considered.

Analyzes and comments of these results

A synthesis of the various alternatives is proposed in order to identify, for a given waste, the possible ways of treatment. We identify various stages of characterization:

1. Determination of the initial composition characteristics of waste
2. Determination of thermal treatment stages, broken up into unit blocks
 - Pre-conditioning, primary and secondary pre-treatments of waste and mode of feeding,
 - Conversion processes, gathering the various thermal chambers: furnace, reforming, CO-shift...
 - Gas cleaning, treatment of gases and flue-gases,
 - Calorific recovery after possible vitrification of the inert mineral fraction,
 - Related equipments : production of oxygen,
 - Unit of CO₂ capture,
 - Production of steam (boiler) and electricity
3. Identification of the possible processes, according to the physical nature of waste (solid, liquid, gas)

Several selection criteria are defined to help the industrialist in their technological choice of the various alternative ways:

- thermal performances and energy efficiencies optimization (reduction of un-burnt residues, reduction in excess-air, heat transfer improvement, temperature uniformity within enclosures, heat recovery, increase in the temperatures of flue-gases,...),
- minimization of pollutant emissions to the environment (NO_x, CO,...),
- the CO₂ capture,
- coupling with a vitrification process,
- coupling with an electrical production - combined cycle,
- development of new hydrogen generating processes,
- development of the compact or mobile unit,
- optimization of the productivity and performances of an existing unit.

The processes selection must then be done while taking other criteria such as:

- The applicability of the process to the waste concerned,
- Technological maturity and technological bottle-necks to validate,
- The process complexity, integrating or not related equipments for oxygen supply and having or not specific constraints on the flue-gas treatment,
- Industrial properties,
- Process flexibility,
- Safety constraints and regulations,
- Maintenance and/or operating and/or capital costs

Conclusions

The whole of the elements, constituting the final report, makes it possible to better understand the processes and mechanisms of the new alternative ways to conventional incineration. From the study of the various works completed in the world, on these novel modes of combustion, we could detail the principles, advantages and disadvantages of each mode of combustion, like approaching the environmental main features.

Many studies and works are available on fuels and on the problems of CO₂, but applications in the field of waste, often much more heterogeneous, seem possible by combining several techniques. We could show, for example, that starting from a thermochemical pretreatment of the waste, like pyrolysis and/or gasification, it is possible to generate syngases which could then undergo various oxidation modes.

The detailed inventory of the various pilots or industrial validations in progress, permits to consider a promising development of these new technologies. However, we could observe very disparate technological maturities between the various processes. Taking into account these differences, it is very difficult to make a comparative economic study of these processes. Indeed, the majority of the available data currently relates to the combustion, and to the comparison between these processes, with respect to the CO₂ capture and to the overall thermal efficiencies.

The problematic of waste processing can be different, and we could show, starting from a list of relevant criteria, the possibility of defining, according to the type of waste, new processes being based on one or more innovating stages, should it be on the oxidation modes, on the reactive enclosures, on the specific treatment of certain components of flue-gases, or on the production of new energy vectors of hydrogen type.

The ways of pyro-gasification, oxy-combustion, combustion with preheated air, can already be used partially or combined to bring advantages to the current processes of thermal destruction of waste. Then, the routes of oxycombustion with flue-gas recycling, in the course of validation, should make it possible to bring, on existing installations, a solution to the capture of CO₂. Finally, thermochemical looping combustion, with metallic oxides, is still at the pilot stage of validation, and would not have seen industrial applications before about fifteen years.

From a realization point of view of the thermal enclosures, while utilizing devices already validated in the field of coal or liquid fuels, it seems that the industrial validation is relatively facilitated thanks to the important know-how already developed in the field of burners and refractory materials.

The production of oxygen in large quantity, at competitive cost, seems to be one of the key elements of the development of some of these alternative ways. The high temperature flue-gas treatments, the effect of certain pollutants present in flue-gases on the processes for CO₂ recovery, as well as the techniques of membrane separation for purification and production of oxygen or hydrogen, also seem to be some of the new challenges of the next years.