

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

LES PROCEDES DE CAPTURE DU CO₂
CAS DES UNITES DE TRAITEMENT ET DE VALORISATION
THERMIQUE DES DECHETS. ETAT DE L'ART

PROCESSES FOR CO₂ CAPTURE. CONTEXT OF THERMAL
WASTE TREATMENT UNITS. STATE OF THE ART

janvier 2013

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

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles. Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

- ✓ En Bibliographie, le document dont est issue cette synthèse sera cité sous la référence :
RECORD, Les procédés de capture du CO₂. Cas des unités de traitement et de valorisation thermique des déchets. Etat de l'art, 2013, 118 p, n°11-0236/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

RESUME

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

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

MOTS CLES

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

SUMMARY

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

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

KEY WORDS

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

1. Contexte de l'étude

Les Gaz à Effet de Serre et notamment le CO₂ sont aujourd'hui considérés comme des polluants à part entière pour l'ensemble des filières industrielles dont il est nécessaire de contrôler et réduire les émissions. Dans le contexte spécifique des filières de traitement et valorisation des déchets, du fait de la faible acceptation sociétale de ces installations, la « durabilité » de ces filières peut être remise en cause à terme, si des efforts concernant la capture et la valorisation du CO₂ produit par ce type de procédés thermiques ne sont pas réalisés.

2. Objectif et plan de l'étude

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

Dans la première partie du rapport, les différentes technologies envisageables pour le traitement thermique des déchets sont rappelées avec une mise en relief des éléments clés en vue du captage du CO₂. Les quantités de CO₂ produites par les différents procédés de traitement des déchets sont estimées en fonction de la composition élémentaire moyenne des déchets entrants et des caractéristiques du comburant (excès d'air ou d'O₂, taux d'enrichissement de l'air en oxygène).

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

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

3. Bilan de l'état de l'art

3.1. Emissions de CO₂ associées au traitement thermique des déchets

Le croisement des données de la littérature et de calculs effectués selon les recommandations du GIEC permet de considérer qu'une tonne de déchet conduit à l'émission d'environ une tonne de CO₂ d'origines fossile et biogénique, dont 30 à 50 % est d'origine fossile.

Outre la quantité de CO₂ émise, la fraction volumique de CO₂ dans les fumées est une donnée essentielle pour sélectionner une technologie de captage. Toute réaction d'oxydation au niveau industriel fait appel à un agent oxydant introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la réaction, ce qui aura une influence sur la teneur en CO₂ des fumées.

Le choix de l'oxycombustion ou l'utilisation de l'air enrichi en O₂ est très important pour une unité d'incinération de déchets par rapport à la facilité de captage et aux coûts des technologies liées au captage. En effet, il permet d'augmenter très significativement la fraction volumique du CO₂ élargissant ainsi les possibilités en termes de procédé de captage, tout en diminuant potentiellement le coût de fonctionnement. De plus, ce cas de figure, qui correspond à une forte réduction des volumes de fumées à traiter, environ - 70% pour l'oxycombustion, permettrait de limiter la taille des infrastructures nécessaires au captage.

Dans le cas de la combustion à l'air (21% O₂), la teneur en CO₂ des fumées humides est comprise entre 5 et 13 % selon l'excès d'air employé pour la combustion (cette teneur en CO₂ est relativement peu sensible à la fraction de carbone dans les déchets). L'excès joue en effet un rôle décisif sur la

fraction volumique d'O₂ résiduelle et la concentration en CO₂. Dans le cas où la fraction volumique d'O₂ dans les fumées est de 11%¹, l'excès d'air est de 110% et induit une teneur en CO₂ de 9,1% dans les fumées sèches, soit 8,4% dans les fumées humides.

3.2. Captage du CO₂ en postcombustion

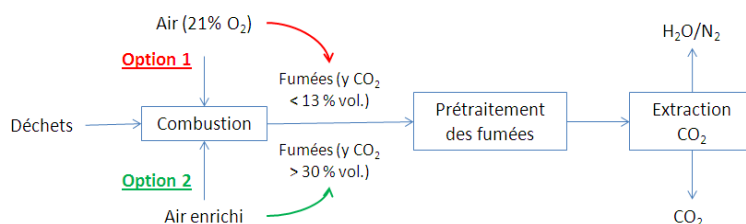


Figure 1 : Captage du CO₂ en postcombustion

Un certain nombre de techniques de séparation matures et déjà utilisées dans l'industrie peuvent être envisagées pour le captage du CO₂ dans des fumées de postcombustion :

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

Cependant ces techniques sont loin d'être équivalentes en termes de sélectivité, de coût de fonctionnement, d'infrastructures et de prétraitements nécessaires. Par ailleurs, la problématique du volume du gaz à traiter en postcombustion est aussi à considérer avec attention car la taille des installations en découle. Pour une UIOM moyenne (environ 100 000 tonnes de déchets/jour) le volume de fumées à traiter serait d'environ 80 000 m³/h². Le problème du choix d'un procédé est donc complexe et nécessite une optimisation multicritère qui dans le cas des UIOM devra en plus prendre en compte les spécificités des fumées.

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

La plupart des pilotes et projets de CCS existants ou en préparation concernent les centrales thermiques de production d'électricité (charbon, gaz). Leur capacité de production moyenne est de 600 MWe. La teneur en CO₂, les conditions de température et de pression des fumées produites lors du traitement thermique des déchets sont proches de celles des centrales thermiques, les avancées sur les technologies de captage du CO₂ dédiées à ces centrales sont a priori profitables au secteur du traitement thermique des déchets.

Il ressort de l'état de l'art sur les technologies de captage de CO₂ en postcombustion que l'absorption chimique et notamment l'absorption aux amines organiques (e.g. MEA, acides aminés) est le procédé le plus mature en vue du captage de CO₂ en postcombustion (coût estimé à 40 à 60 €/tCO₂ capté avec la MEA). En 2012, les installations pilotes référencées pour le captage du CO₂ par des solvants à base d'amines ou par des solutions ammoniacales atteignaient des capacités de traitement

¹ Correspond à la teneur de référence pour laquelle sont mesurées les teneurs des différents composés dans les fumées

² Pour une centrale thermique au charbon de 600 MW, le débit de fumées est d'environ 1 million de m³/h, soit 11 000 t/j de CO₂

suffisantes pour répondre à la problématique du captage de CO₂ sur la plupart des unités d'incinération de déchets françaises qui génèrent en moyenne 300 à 400 tCO₂/jour. Par ailleurs, il paraît important de rajouter que la majorité de l'énergie nécessaire pour les procédés de captage par absorption chimique est sous forme de chaleur afin de régénérer l'absorbant. Dans le cas du traitement des déchets, la chaleur produite par les usines d'incinération est souvent perdue et pourrait ainsi être réutilisée pour le captage du CO₂, ce qui de plus conduirait à limiter les pertes de chaleur.

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

Les technologies d'adsorption et de cryogénie classiques ne sont pas adaptées au captage de CO₂ en postcombustion (teneurs trop faibles), néanmoins des équipes de recherche travaillent au développement de procédés innovants pour tenter de répondre à la problématique. Certains travaux visent également à développer des systèmes de captage hybrides tels que par exemple des membranes couplées à de la cryogénie ou de l'absorption couplée à de l'adsorption (cf. résultats ARPA aux USA, pilote MTR).

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

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

3.3. Captage du CO₂ en précombustion

Une autre voie de captage du CO₂ envisagée est la précombustion qui consiste à extraire le CO₂ à la source avant toute combustion (ou plus précisément oxydation complète). Dans ce cas il s'agirait de transformer les déchets solides en gaz de synthèse, puis en un mélange H₂/CO₂ et à en extraire le CO₂ afin de produire de l'hydrogène qui pourra être valorisé sous forme d'énergie (piles à combustibles, turbines à gaz) sans émettre de CO₂.

La filière comporterait trois étapes principales :

- Gazéification des déchets à l'oxygène et/ou à la vapeur d'eau qui conduit à un gaz de synthèse principalement composé de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Pour la conversion des combustibles gazeux, on parle de vaporeformage ou reformage à la vapeur,
- Réaction de *Water-Gas Shift*, appelée également *Shift Conversion* (conversion du gaz à l'eau) qui consiste à augmenter la teneur en hydrogène du mélange en oxydant le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone par de la vapeur d'eau. Le mélange obtenu est ainsi composé principalement de CO_2 et H_2 ,
- Captage du CO_2 qui peut être effectué selon différentes techniques.

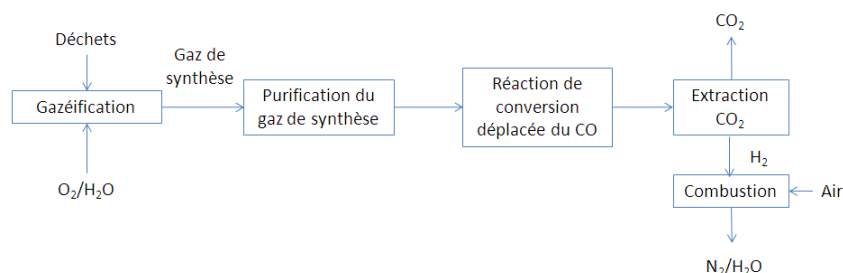


Figure 2 : captage du CO_2 en précombustion

Cette technologie se heurte à un certain nombre de verrous.

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

- Les composés soufrés (H_2S) ou chlorés,
- Les fines particules carbonées,
- Les goudrons,
- La condensation non désirée de H_2O ,
- La présence de CO_2 ,
- Les élévations de température.

Le gaz de gazéification doit donc être purifié en amont du réacteur de conversion déplacée. Les goudrons résiduels peuvent être éliminés par un reformage à la vapeur faisant intervenir des catalyseurs à base de nickel ou de fer, les fines particules carbonées peuvent être retenues par un filtre à dolomite ($600 - 700\text{ }^\circ\text{C}$).

La variabilité de la composition des déchets entraîne une plus grande difficulté à conduire le réacteur de gazéification avec une composition des gaz stable, la nature et la concentration des polluants évoluant au cours du temps. Néanmoins, ce problème tend à être compensé par la conception de nouveaux procédés de gazéification à plusieurs étapes. La production de H_2 à partir de la pyrolyse/gazéification des déchets devra mettre en jeu un système d'épuration très avancé en milieu réducteur (alors que les procédés d'épuration classiques fonctionnent en milieu oxydant). Ceci sera probablement rédhibitoire pour cette filière.

L'un des avantages mis en avant dans le cadre du captage de CO_2 en précombustion par rapport au captage en postcombustion est que la pression partielle en CO_2 est beaucoup plus élevée. C'est effectivement le cas du gaz de gazéification produit par les systèmes IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) actuels, car le réacteur de gazéification est opéré sous pression et alimenté par de l'oxygène. Néanmoins, dans le contexte du traitement des déchets, la plupart des gazéificateurs commercialisés fonctionnent sous pression atmosphérique et sont alimentés par de l'air. Le gaz de gazéification produit par des procédés fonctionnant à l'air ne contient que 14 à 19% vol. de CO_2 et la

teneur en hydrogène est bien plus faible à cause de la dilution par l'azote. De plus, la majorité d'entre eux étant opérés à pression atmosphérique, la pression partielle en CO_2 dans le gaz de gazéification est finalement peu supérieure à celle des fumées obtenues lors de la combustion classique des déchets à l'air (21% O_2). En contre partie, la teneur en CO_2 sera plus importante en sortie du réacteur de conversion déplacée (suite à la conversion du CO) car celui-ci fonctionne sous pression. Néanmoins, les coûts de compression du gaz de synthèse entre le gazéifieur et le réacteur de conversion déplacée sont à prendre en compte de même que la présence d'un mélange $\text{H}_2 - \text{CO}_2 - \text{N}_2$ au lieu du binaire $\text{H}_2 - \text{CO}_2$.

Le procédé le plus mature et le plus utilisé pour la séparation H_2/CO_2 en précombustion est l'absorption par des solvants physiques (Selexol).

Pour résumer, la conception d'une filière de précombustion des déchets va nécessiter un enchaînement complexe de technologies de la gazéification des déchets (à l'oxygène ou à la vapeur d'eau) à la purification de l'hydrogène. Ceci implique donc des investissements importants, qui seront difficilement compensés à cause d'une économie d'échelle faible (ou inexistante) puisque l'énergie produite par les unités de traitement des déchets n'est pas suffisamment importante. A terme, la puissance des systèmes IPCC au gaz ou au charbon visent des puissances de 1 GW, alors que la puissance moyenne d'une UIOM française est d'environ 0,04 GW³. De plus, de nombreux verrous liés aux spécificités des déchets se posent à différentes étapes de la filière (gazéification déchets, réaction de conversion déplacée du CO , purification de l'hydrogène).

3.4. Captage du CO_2 en oxycombustion

L'oxycombustion est un procédé de combustion dans lequel le gaz comburant n'est plus de l'air mais de l'oxygène « pur » (pureté généralement supérieure à 95%). L'objectif est d'augmenter la teneur en CO_2 des fumées de combustion en éliminant le ballast d'azote, celles-ci contenant alors majoritairement du CO_2 et de l'eau. Plus l'oxygène utilisé pour la combustion est pur, plus les fumées de combustion se rapprochent d'un mélange binaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, la principale étape du captage de CO_2 consiste alors à condenser l'eau. Un autre avantage important est que le volume de fumées à traiter est nettement réduit et que les contaminants résiduels sont moins dilués qu'en postcombustion à l'air.

A noter que la combustion en boucle chimique (CLC) est également considérée comme une voie de captage du CO_2 de type oxycombustion. Dans le cadre du traitement thermique des déchets, la CLC peut être envisagée pour la combustion d'un gaz de gazéification produit à partir de déchets afin de générer des fumées principalement composées de CO_2 et d'eau.

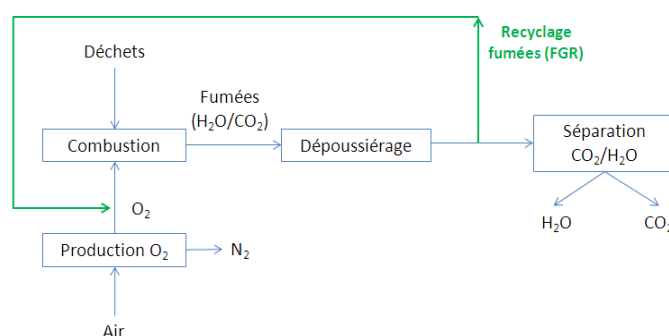


Figure 3 : captage du CO_2 par oxycombustion des déchets

Néanmoins, étant donnée la forte augmentation de la température, la combustion à l'oxygène en chaudière nécessiterait des matériaux réfractaires coûteux dont la durée de vie est plus faible que les matériaux classiques. Afin de limiter ces coûts, la solution principalement envisagée est de réduire la

³ 300 GWh pour 8000 heures de fonctionnement

température du foyer en recyclant les fumées neutres ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$) issues de la combustion afin de les mélanger en amont avec l'oxygène comburant. Sur certains procédés, les fumées sont recyclées avant épuration, sur d'autres elles sont recyclées après épuration partielle. Dans le cadre de l'oxycombustion des déchets, le dépoussiérage est le principal traitement des fumées nécessaire avant que celles-ci ne soient recyclées dans la chambre de combustion. Les autres types de traitement pourront être installés après le système de recyclage afin de traiter des débits de fumées plus faibles.

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

Les fumées issues de l'oxycombustion contiennent principalement du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Celle-ci est facilement retirée du flux de gaz par condensation. Après cette étape, les fumées peuvent contenir entre 80 et 98 % de CO_2 selon la composition du combustible et le procédé d'oxycombustion mis en œuvre (dont taux d'excès d' O_2).

Les autres composés des fumées sont ainsi l'excès d' O_2 , quelques impuretés (SO_x , NO_x , HCl , Hg etc.) et éventuellement des traces de gaz inertes (N_2 , Ar) issus du combustible et des possibles infiltrations d'air dans le système.

Afin de pouvoir conditionner le CO_2 selon des schémas classiques (chaîne de compression et de déshydratation du CO_2), le gaz ne doit pas contenir plus de 4 % vol. d'incondensables de type oxygène, argon, azote, hydrogène. Au delà de ce taux, il devient impossible de condenser tout le CO_2 car une partie reste emprisonnée en phase gazeuse dans les incondensables. Il est nécessaire de mettre en œuvre des procédés alternatifs de conditionnement du CO_2 , pouvant se révéler plus complexes et onéreux :

- Procédé de compression avec élimination des incondensables par flash cryogénique, qui rend possible la liquéfaction du flux de CO_2 à température ambiante,
- Compression de la totalité du flux jusqu'à ce que celui-ci soit biphasique, puis compression des deux phases jusqu'à l'état supercritique via une pompe polyphasique.

L'oxycombustion est une technologie mature en vue du captage de CO_2 , des pilotes de l'ordre de 30 MW sont en fonctionnement, plusieurs unités de taille industrielle devraient voir le jour d'ici 2020.

Par ailleurs, il est désormais possible de produire plus de 3 000 tonnes par jour d'oxygène par distillation cryogénique, ce qui est amplement suffisamment pour une unité de traitement thermique des déchets. De plus, la combustion à l'oxygène est a priori applicable aux déchets, le problème de la variabilité des contaminants (nature et concentration dans les déchets) étant similaire à celui se posant pour une combustion classique. C'est la question du coût de l'oxygène qui constitue le principal obstacle. La production d' O_2 , soit par l'adsorption, soit par méthode membranaire (enrichissement de l'air), peut se révéler économique pour de faibles productions d' O_2 , ce qui peut être le cas des unités de traitement thermique des déchets.

3.5. Vue d'ensemble des voies de captage et bilan

Le captage de CO_2 en postcombustion par absorption chimique aux amines représente à ce jour la solution de captage la plus mature (coût estimé à 40 à 60 €/t CO_2 capté avec la MEA). Excepté le problème lié à la spécificité des impuretés présentes dans les fumées, cette option pourrait techniquement s'appliquer dans le contexte du traitement thermique des déchets. Par ailleurs, la majorité de l'énergie nécessaire pour les procédés de captage par absorption chimique est sous

forme de chaleur afin de régénérer l'absorbant. Dans le cas du traitement des déchets, il arrive qu'une partie de la chaleur produite par les usines d'incinération soit perdue, ainsi celle-ci pourrait servir au procédé de captage du CO₂ afin d'en limiter la pénalité énergétique. Une pureté en CO₂ supérieure à 99% peut être atteinte par absorption chimique. Les objectifs en matière de pureté du CO₂ vont dépendre de son devenir, soit la chaîne compression – transport - enfouissement (CCS), soit son utilisation (ex. récupération assistée du pétrole ou EOR) ou sa valorisation chimique selon les principes de la chimie durable. Plus la pureté visée est élevée, plus les coûts d'opération du procédé de captage seront élevés, ainsi le meilleur compromis doit être recherché.

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

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

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

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

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

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

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

- pyrolyse des déchets et enfouissement d'une partie du coke produit,
- carbonatation des mâchefers (MIOM) produits lors de l'incinération des déchets par contact avec les fumées produites. La part de CO₂ des fumées qui peut carbonater les MIOM est faible par rapport aux tonnages moyens de MIOM, mais peut finalement représenter des quantités de CO₂ capté non négligeable. En contre partie, les MIOM ayant été mis en contact avec les fumées peuvent éventuellement être déclassés vis à vis de valorisations classiques en travaux publics⁴.

⁴ Voir les travaux de thèse de Eva Rendek, 2006, <http://scd.docinsa.insa-lyon.fr/>

Tableau 1 : maturité technologique des options de captage du CO₂

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

3.6. Contraintes liées au transport et au stockage de CO₂

- Risques et réglementation en matière de transport

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

De Visser et al. (2008) ont proposé des spécifications pour le transport du CO₂ à partir de plusieurs sources, celles-ci sont comparées à la composition des fumées moyennes réelles en sortie d'UIOM dans le tableau 2.

Tableau 2 : composition typique des fumées produites par des UIOM et pureté du CO₂ à atteindre en sortie de traitement

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

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

- Risques et réglementation en matière de stockage

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

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

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

⁵ Les valeurs fournies ont pour référence un flux de fumées sec contenant 11 % d'O₂. La teneur en eau des fumées humides est néanmoins précisée.

4. Conclusion

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

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

Pour la problématique spécifique des impuretés, il convient dans une configuration de captage en postcombustion de placer la chaîne de capture après la chaîne actuelle de mise aux normes de rejet des fumées d'incinération de déchets. Ainsi, seule l'incidence sur l'agent de captage devrait être à évaluer en termes de stabilité. Par ailleurs, pour le transport et le stockage ultérieur, le regroupement des flux de CO₂ concentrés provoquera une très forte dilution de la part provenant des unités d'incinération de déchets et par conséquent du taux d'impuretés résiduel. En ce qui concerne le transport de CO₂, l'attention portera principalement sur la présence d'eau et d'oxygène qui peut causer des risques de corrosion, les autres composés étant présents en quantités très faibles après traitement des fumées. Aucune norme légale n'étant encore connue, il conviendra de vérifier ce point.

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

Il convient de rappeler que le captage de CO₂ est l'une des voies envisagées pour la réduction des émissions de GES, mais ce n'est ni la seule, ni la plus privilégiée. En effet, en ce qui concerne le secteur de l'énergie, le développement de systèmes plus économes en énergie et de nouvelles filières de production d'énergie (autres que fossiles) sont mises en avant sur le long terme. Notons enfin pour ce qui est du secteur du traitement des déchets, que tous les efforts supplémentaires visant la réduction et la valorisation matière des déchets vont de pair avec la diminution effective de rejets gazeux et en particulier des émissions de CO₂.

Pour aller plus loin, consulter les ressources de : Global CC Institute, Massachusetts Institute of Technology (MIT), International Energy Agency (IEA), Electric Power Research Institute (EPRI), National Energy Technology Laboratory (NETL), Institut Français du Pétrole (IFP).

1. Background

For most industrial sectors, Greenhouse Gases (GHG) such as carbon dioxide (CO₂) are considered as serious pollutants that have to be controlled and treated. The public view of waste thermal treatment plants is negative; consequently efforts must be done to avoid a calling into question of these units. Carbon capture and storage could be one of these efforts.

2. Objective and project program

The objective of this report is to draw up the state of the art of processes and techniques already developed or under development for CCS, and to evaluate the possibility to adapt them to the waste thermal treatment sector.

The first part of the report gives a brief review of the different thermal processes existing for waste treatment with some key elements regarding CCS. The CO₂ emissions generated by these processes are quantified depending on waste composition and operating conditions (such as nature and quantity of combustive).

The second part of the report deals with the processes already existing or under development for CCS. General information is provided, which is most often related to the case of CCS for power plants. If possible, some specific information is given in the particular case of waste thermal treatment.

Finally, the third part of the study briefly describes the possible options for CO₂ transportation and storage and the existing specifications related to safety and environmental risks.

3. Main results

3.1. CO₂ emissions produced by waste thermal treatment units

Literature data have been completed by calculations in accordance with GIEC guidelines, and lead to the conclusion that one metric ton of waste is responsible for approximately one metric ton of biogenic and fossil CO₂, including 30 % to 50 % of fossil CO₂.

The information concerning the quantity of CO₂ is not sufficient, it is important to know the CO₂ content in the flue gas in order to choose the best capture technology. At the industrial scale, an oxidative reaction always requires an excess of combustive compared to the stoichiometric quantity. This excess of combustive has a strong influence on the CO₂ content in the flue gas produced by the waste combustion.

Proceed to solid waste oxycombustion or combustion with O₂-enriched air can be interesting with the aim of capturing CO₂. It indeed allows a significant increase of CO₂ content in the flue gas, which offers a larger choice for the CO₂ capture processes and might reduce the operating costs. Plus, these two alternatives to standard combustion (air, 21 % O₂) lead to the reduction of the flue gas flow (approximately – 70% for oxycombustion) and consequently to the size reduction of equipments and buildings needed for CO₂ capture.

The standard combustion of solid wastes produces a wet flue gas containing between 5 and 13 %vol. of CO₂ depending on the excess air (the CO₂ content in the flue gas is relatively not sensitive to waste

composition). The excess air has a big influence on the CO₂ content. As an example, an excess air of 110 % leads to a flue gas containing 11 %vol. O₂⁶ and 9,1 %vol. CO₂ (8,4 % for a wet basis).

3.2. Postcombustion capture

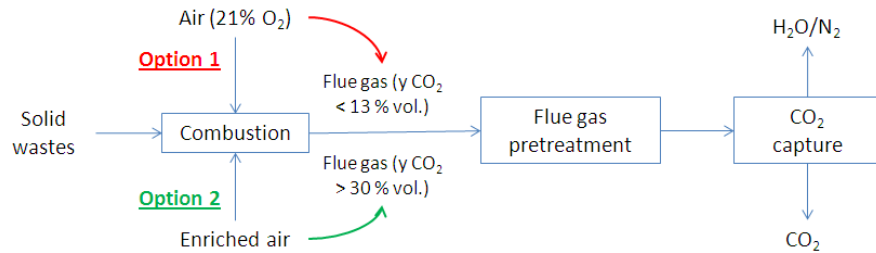


Figure 1 : Postcombustion carbon dioxide capture

Several separation processes already used for industrial applications are investigated for CO₂ postcombustion capture:

- Chemical or physical absorption,
- Adsorption,
- Membrane separation,
- Cryogenic separation.

All these processes are not equivalent regarding selectivity for CO₂, operating costs, needs for equipments and pretreatments. Moreover, the volume of the flue gas to treat is also an important issue as the size of the equipments depends on this volume. For instance, a standard French waste treatment unit (~ 100 000 metric ton of wastes/day) approximately generates 80 000 m³/h of flue gas. The choice of a capture technology is then complex and requires a multi-criteria analysis. In the specific case of waste treatment, the analysis will have to take into account a large list of impurities contained in the flue gas.

Two types of parameters must be considered in order to choose the best capture options. On one hand, it concerns the flue gas characteristics such as CO₂ and impurities contents and the global flow to treat. On the other hand, it is necessary to take into account the regulations concerning the exhaust gas and also the required purity of captured CO₂, which depends on if the gas will be stored or used (i.e. enhanced oil recovery, chemistry...).

Most of CCS pilots and projects are related to thermal power plants (coal, natural gas). CO₂ content, temperature and pressure conditions of the flue gas produced by the waste thermal treatment plants are quite similar to those related to the flue gas produced by power plants. The technical advances achieved in capture processes for these plants should be adaptable to waste treatment sector.

Chemical absorption is the most advanced process for postcombustion CO₂ capture. Amines (i.e. MEA, amino acids) are the most used organic compounds, the cost estimated for MEA process is 40 – 60 €/tCO₂ (captured). Ammonia solutions are also investigated for CO₂ chemical absorption. In 2012, the capacity of existing capture pilots using amines or ammonia is enough to capture the CO₂ produced by a standard waste thermal treatment unit producing approximately 300 – 400 tCO₂/day.

When the content of CO₂ in the flue gas is less than 10 % vol., membrane separation is not convenient regarding the energy penalty associated even with good selectivity materials (> 120). This is due to a too low driving force and then the necessity to compress the upstream flue gas before the separation. A unique membrane stage without any additional separation process competes with chemical

⁶ Typical value taken for the analysis of flue gas pollutants on municipal waste thermal treatment units in France

absorption when the CO₂ content in the flue gas exceeds 20 % vol. and really takes advantage for a content over 30 % vol. In this case, the required membrane selectivity is only 40 to 60, which is possible with the existing materials available on the market.

Other separation processes such as adsorption or cryogenic process are not appropriated for a CO₂ postcombustion capture for the same reason as described above, i.e. the CO₂ content in the flue gas is too low. However, some research projects are developing innovative solutions in this field. Some studies also try to associate several capture processes to build innovative hybrid processes, for instance membrane separation associated with cryogenic separation or adsorption coupled with absorption (see results from ARPA in US, MTR pilot).

The influence of impurities in the flue gas to treat has to be identified for CO₂ capture processes related to power plants as well as waste treatment plants, but the number of potential contaminants is bigger and more variable for waste treatment plants. Nowadays, most of capture technologies have been only tested on binary gas CO₂/N₂. To provide a recommendation about capture process performances, it is necessary to wait for experimental results on industrial flue gas. This will allow giving quantified purification objectives for the flue gas in order to get the best compromise between flue gas purification cost (desulfurization, denitrification, dust removal) and CO₂ capture cost. Nevertheless, some capture options might be less sensitive to contaminants and then might present an important advantage over other options for waste treatment units. For instance, some types of amines (sterically hindered amines) are more chemically resistant than monoethanolamine.

A CO₂ purity higher than 90 % can be reached by most capture processes; even more than 99 % with chemical absorption. The target about CO₂ level of purity depends on whether the gas will be stored or used for EOR (Enhanced Oil Recovery) or even for chemistry purposes. A compromise should be found between high purity and operating costs of the capture process.

3.3. Precombustion capture

Another investigated way for CO₂ capture is precombustion which consists in removing the carbon before the combustion process. In that case, the solid wastes would be first gasified to produce a syngas that would be converted into a binary gas H₂/CO₂. The CO₂ extraction would lead to the production of H₂ that can be used as energy resource for fuel cell or gas turbine without any CO₂ emission.

The precombustion process would include three main steps:

- Solid waste gasification with O₂ or H₂O which produces a syngas mainly containing carbon monoxide and hydrogen,
- Water-gas shift reaction also called shift conversion which converts CO into CO₂ by oxidation with H₂O, the gas obtained is then mainly composed by H₂ and CO₂,
- CO₂ capture which is possible by several processes.

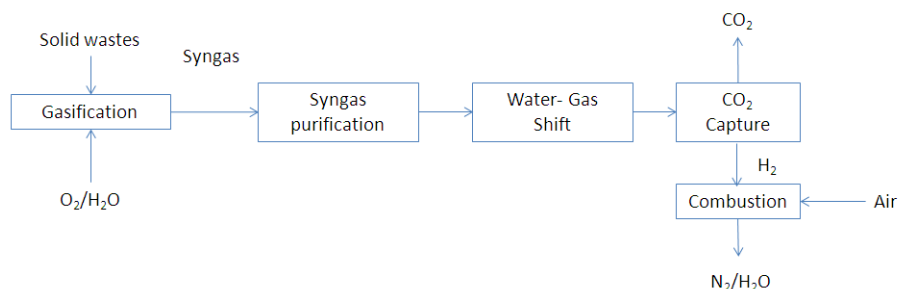


Figure 2: Precombustion carbon dioxide capture

This process comes up against several obstacles.

The shift conversion generally takes place in two successive reactors. The main reactor, "High temperature Shift" (HTS), operates at 400 °C and the second one, "Low Temperature Shift" (LTS), operates at 220 – 240 °C to complete CO conversion. Catalysts are used for water-gas shift reaction. They can be deactivated by:

- Sulfur (H₂S) or chlorinated compounds,
- Small particles,
- Tar,
- Undesirable water vapor condensation,
- CO₂,
- Temperature rise.

The syngas must be purified before being introduced in the shift reactor. Residual tar can be eliminated by vaporeforming using nickel or iron catalysts. Small particles can be separated by a dolomite filter (600 – 700 °C).

The waste composition variability makes the gasification step more difficult than with usual fuels (wood, coal) because the syngas composition is unstable (pollutant nature and content). Hydrogen production from waste gasification would require a very efficient purification system, which could finally be prohibitive.

One advantage of precombustion compared to postcombustion capture is that the CO₂ partial pressure is usually higher in precombustion systems, which leads to more efficient capture processes. This is actually true for IGCC units (Integrated Gasification Combined Cycle) as the gasification reactor is pressurized and oxygen is introduced as oxidizing agent. However for most waste gasifiers on the worldwide market, the operating pressure is about 1 atm and the oxidizing agent is air. Consequently, the syngas only contains 14 % vol. CO₂ and the H₂ content is significantly lower due to nitrogen dilution. Moreover, the atmospheric operating pressure in waste gasifiers implies that the syngas CO₂ partial pressure is finally not so much higher than in a flue gas obtained by a standard waste combustion (air, 21 % vol. O₂). CO₂ partial pressure and content will be increased during the shift reaction due to CO conversion into CO₂ and also because this step requires relatively high operating pressure. However an extra cost for syngas compression before shift reactor has to be taken into account.

The most common and advanced process for H₂/CO₂ separation is absorption by physical solvents (Selexol).

To sum up, the design of waste precombustion will require several complex processes from waste gasification (with O₂ or H₂O) to hydrogen purification. This implies costly investment that will be hardly counterbalanced by small or nonexistent economies of scale due to a too low amount of energy produced by waste thermal treatment units. On the long view, the aim of IGCC units is to reach a power of about 1 GW whereas the average power generated by a French waste treatment unit is only about 0,04 GW. Plus, several obstacles related to waste specificities are found at each step of the precombustion process (waste gasification, CO conversion, hydrogen purification).

3.4. CO₂ capture by oxycombustion

Oxycombustion consists in a combustion in which the combustive is pure oxygen (generally more than 95 %vol. purity) instead of air. The aim is to raise CO₂ content in the combustion flue gas by eliminating nitrogen. The flue gas then mainly contains H₂O and CO₂ and the water vapor can easily be extracted by condensation.

Chemical Looping Combustion (CLC) is also considered as a CO₂ capture solution by oxycombustion. For waste treatment, the process would first consist in solid waste gasification. Then the syngas produced would be oxidized by CLC in order to produce a flue gas mainly containing H₂O and CO₂.

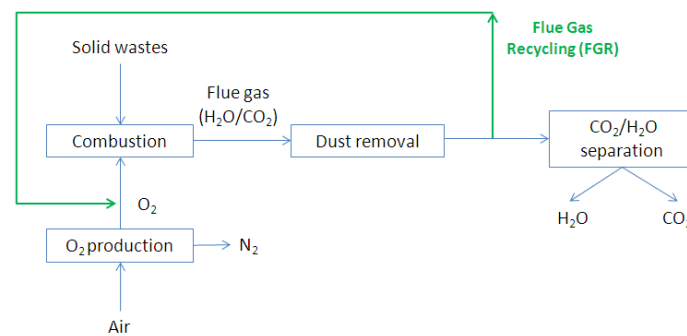


Figure 3 : CO₂ capture by waste oxycombustion

Oxycombustion implies high temperature conditions which require costly refractory materials with a relative short lifetime compared to classic materials. To limit these costs, an alternative is to reduce the combustion chamber temperature by recycling a part of the flue gas (mainly containing H₂O and CO₂) and mixing it with the oxygen combustive. The flue gas can be purified before or after the recycling. In the waste treatment context, it is preferable to first purify the flue gas.

An oxycombustion process including flue gas recycling (FGR) could be directly set up on a standard combustion process by air, which is a provable advantage. The nitrogen flow existing in standard combustion can be substituted by a H₂O/CO₂ flow, without any preliminary calibration adjusting of thermal equipments (combustion chamber, boiler...). In order to turn a standard combustion process into an oxycombustion process, it is then only necessary to provide an air separation unit (ASU), a FGR system and a CO₂/H₂O separation unit.

As previously mentioned, the flue gas produced by oxycombustion mainly contains the binary H₂O/CO₂ in which the water vapor can be easily separated by condensation. After this separation, the CO₂ content in the flue gas is between 80 and 90 %vol. depending on the waste composition and the type of oxycombustion process (excess O₂). Other components in the flue gas are oxygen due to excess O₂ provided for combustion, impurities (SO_x, NO_x, HCl, Hg...) and eventually inert gases (N₂, Ar) from waste, air seepage and oxygen combustive.

Standard processes (succession of compression/dehydration steps) of CO₂ compression for transport and storage require low quantities of incondensable gases such as nitrogen, oxygen, argon, hydrogen, i.e. less than 4 %vol. as a total. Above this level, it becomes impossible to condensate all the CO₂ content as a part of the gas is caught with incondensable gases. In that case, alternative processes must be used for CO₂ compression, which can be more complex and costly:

- Compression process including incondensable gas evacuation by cryogenic flash which allows CO₂ liquefaction at ambient temperature,
- Compression of the whole flow until obtaining biphasic system, then compression of the two phases until supercritical conditions by a polyphasic pump.

Oxycombustion is a well controlled process and a promising solution for CO₂ capture. 30 MW pilots are running and several larger units should be constructed by 2020.

Moreover, cryogenic distillation allows the production of about 3000 metric tons of CO₂ per day, which is widely enough for waste thermal treatment needs. It seems that waste oxycombustion is technically feasible as the problem related to waste composition (contaminant nature and variability) is similar to

the one encountered in standard combustion with air. The main obstacle might come from oxygen production cost. Adsorption or membrane processes can be interesting for a relatively low O₂ production, as it can be the case for waste treatment units.

3.5. Global Assessment of CO₂ capture processes

To date, postcombustion CO₂ capture by chemical absorption with amines is the most advanced capture process (estimated cost with MEA: 40 to 60 €/tCO₂). This option could be applied to waste thermal treatment units excluding the problem related to impurities. Moreover, most of the energy required by chemical absorption processes is thermal energy in order to regenerate the absorbent solution. A part of the heat which is produced by waste incineration is sometimes lost in the environment. This thermal energy could be used for CO₂ capture in order to reduce its energy penalty. A CO₂ purity higher than 90 % can be reached by most capture processes; even more than 99 % with chemical absorption. The target about CO₂ level of purity depends on whether the gas will be stored or used for EOR (Enhanced Oil Recovery) or even for chemistry purposes. A compromise should be found between high purity and operating costs of the capture process.

Finally, a serious problem emerges regarding the chemical storage on industrial sites for CO₂ capture purposes as the quantities to store are really large.

Oxycombustion CO₂ capture also emerges as an efficient process for waste treatment sector. Another option similar but more complex than oxycombustion would be to introduce solid wastes in a gasifier and burn the produced syngas by chemical looping combustion (CLC). These two solutions are interesting as they allow avoiding N₂/CO₂ separation and then the design of a weighty CO₂ capture process.

A good compromise between standard combustion and oxycombustion might be a combustion involving O₂-enriched air. This would offer several advantages:

- The air separation unit would be smaller than for oxycombustion, i.e. less costly,
- The process would lead to a smaller amount of flue gas which would be characterized by a higher content of CO₂ than for a classic postcombustion flue gas. This allows reducing the CO₂ capture cost and a larger choice for CO₂ capture processes as most of them are usually excluded for small CO₂ content (> 10 %vol.) in standard combustion. For content exceeding 30 %vol., some processes such as membrane separation become attractive compared to chemical absorption.

Precombustion option does not appear as relevant for CO₂ capture in waste treatment context.

On the whole, CCS is complex and costly for waste thermal treatment units as they:

- Produce low amounts of energy compared to power plants and receive small economies of scale,
- Generate flue gas characterized by a low CO₂ content compared to other industries such as metal industries,
- Generate flue gas with variable impurities (nature and content),
- Provide relatively low quantities of CO₂ from an industrial point of view.

In consequence, some original ideas might deserve to be deeply studied:

- Waste pyrolysis and sequestration of a produced char portion,
- Carbonation of bottom ashes produced by waste incineration by contact with flue gas. The part of CO₂ that can carbonate bottom ashes is low compared to bottom ash quantities, but may finally lead to quite high amount of captured CO₂ quantities. In exchange, the bottom ashes that have been in contact with the flue gas might be depreciated concerning regular use such as public works.

Table 1: readiness levels of CO₂ capture technologies

CO ₂ capture process	Industrial scale application	CC application	Application to waste treatment sector
Amine absorption	+++	+++	Existing pilot sizes are sufficient for flue gas flow. Studies must be done with industrial flue gas composition related to waste treatment. Weak points: amine chemical (oxygen) and thermal degradation, emissions to air.
Ammonia absorption	+	+	Existing pilot sizes are sufficient for flue gas flow. Studies must be done with real flue gas composition related to waste treatment. Main weak point: ammonia volatility.
Solid solvent absorption	+	+/-	To define regarding the process development for CC applications
Ionic liquid absorption	-	-	-
Membrane separation	++	+	To define regarding the process development for CC applications
Liquid membrane separation	-	+/-	-
Adsorption (PSA)	++	+	To define regarding the process development for CC applications
MOF adsorption	-	-	-
Cryogenic condensation (CO₂)	++	+	-
Anti-sublimation	-	+/-	To define regarding the process development for CC applications
Hydrate formation	-	-	-
Precombustion associated with physical absorption	++	++	Succession of complex processes, several obstacles, high investment costs, small economies of scale
Oxycombustion	++	++	Can be technically applied to waste sector. Additional cost for oxygen production must be compared to the additional cost related to a postcombustion capture process.
Chemical Looping Combustion (CLC)	-	+	-

3.6. Constraints related to CO₂ transport and storage

- CO₂ transport: risks and regulations

A compromise must be found between a high CO₂ purity and the pipe adaptation to impurities contained in the gas (protective coating, materials used for pipes). The higher is the CO₂ purity, the higher are the capture costs. In contrast, if the CO₂ is not pure, materials have to be protected against corrosion, which can involve important investment costs and serious maintenance. In addition to these techno-economic issues, limitations must be set for impurities regarding health and environmental issues during CO₂ transport.

De Visser and al. (2008) (133) have proposed specifications for CO₂ transport referring on several literature sources. These specifications are compared to the average composition of flue gas produced by municipal waste incineration unit (see table 2). It appears that the concentrations of most minor components in the flue gas produced by French solid waste incineration units are low enough not to compromise CO₂ transportation. Then, it is expected that regulations for CO₂ storage will be less strict than for EOR purposes. Finally, it will mainly be necessary to keep watch over water and oxygen concentrations as their presence can lead to corrosion issues.

Table 2: typical composition of waste incineration flue gas and required CO₂ purity after capture

Components	Average composition of the waste incineration flue gas ⁷	Acceptable range for CO ₂ transport in pipe
CO ₂	9 % vol.	>95.5 % vol.
H ₂ O	> 10 % vol.	10 – 500 ppm
N ₂	> 70 % vol.	< 4 % (together with all non condensable)
O ₂	3 - 15 % vol.	10 ppm (EOR) to 4 % (aquifer)
CO	9 % vol.	100 – 4000 ppm
Ar	-	< 4 % (together with all non condensable)
NO _x	~ 75 ppm	100 – 1500 ppm
SO _x	~ 3 ppm	100 – 1500 ppm
Dust	2 mg/Nm ³	0.1 – 10 mg/Nm ³

- CO₂ storage : risks and regulations

The first type of risks to identify concerns CO₂ and trace component leakages which could have several consequences:

- On a global scale, the storage durability has to be proven. Indeed, a diffuse and rapid release would involve an acceleration of CO₂ content increase that could cancel a portion of benefits produced by the capture process (for instance, if the CO₂ leakage becomes equivalent to the energy used for the global capture process). A limit has to be set concerning CO₂ leakages.
- At a local level, leakages can be dangerous for humans, ecosystems and groundwater.

The regulation for CO₂ storage is in preparation. One issue is due to the fact that the CO₂ storage is permanent. The responsibility of a CO₂ storage site has to be transferred to the State after it has been operated, closed and checked referring to precise procedures. Directive 2009/31/EC on CO₂ storage has been adopted by the European Parliament and the European Council on 23 April 2009. It is intended to apply for CO₂ storage on Member States territories, their exclusive economic zones and their continental shelves. The regulation lays particular emphasis on storage safety and thus on risk analysis and monitoring. To date there are still not standardized protocols for monitoring, but they should emerge as capture technologies improve and according to hazards and local regulations.

Regarding impurities in the CO₂ to store, the Directive does not provide any quantified limitations.

4. Conclusion

Carbon Capture and Storage is a proposed solution for the reduction of GHG emissions of industries such as power plants, iron & steel and cement industries, which means with a priority for most important CO₂ emitters. CO₂ emissions produced by solid waste treatment units are relatively low compared to those industries, i.e. less than 1/15 as an average. However, at a French scale, electricity is mainly provided by nuclear energy which does not emit CO₂. Plus, some important industrial emitters such as iron and steel industries tend to disappear. Consequently, it might become opportune proceeding to CO₂ capture and storage for waste thermal treatment units.

⁷ 11 % d'O₂

The problems related to CO₂ capture on thermal waste treatment units are quite similar to those related to power plants. However, the issue related to impurity variability is specific. To the best of our knowledge, this bibliographical report is the first to deal with CCS applied to waste treatment sector. It has been mainly written through national and international project publications related to energy sector for the 10 last years. Many projects are underway, but only few capture processes have been tested at a pilot scale for some industrial sectors and seem suitable for waste treatment sector. The “economic feasibility” of capture processes mainly depends on CO₂ regulation evolution. Besides, it will be interesting to make out a global environmental assessment (Life Cycle Assessment) to clearly identify the potential net gain that can be obtained through CCS, beyond GHG consideration.

To minimize the problems caused by impurities in the flue gas, a postcombustion capture system will be set up after the usual pretreatment process chain (dust removal, desulfurization, denitrification...) on waste incineration unit. Consequently, the main aspect to evaluate is the process capture stability regarding remaining impurities. For carbon transport and storage, it seems relevant to note that the captured CO₂ on a waste incineration unit will be grouped together with other industrial CO₂ sources, which tends to limit the issue of specific impurities. To date no regulation frames the problem, but this point will have to be checked.

It seems feasible to adapt advanced carbon capture technologies of energy sector to the waste thermal treatment sector. Specific projects are required to identify the influence of some particular parameters (flue gas characteristics, capture cost) before a final recommendation about feasibility. On the whole, CCS appears complex and costly for a waste treatment unit which offers small economies of scale.

It should be noted that carbon capture and storage is one option for GHG reduction but it is neither the only one nor the most appropriated. For energy sector, prior actions on the long term are to develop low-energy consuming systems and new energy production processes that emit less CO₂ and which preferably do not require fossil resources. Concerning waste treatment sector, all further efforts done for waste reduction and recycling are associated with lower gas emissions including CO₂.

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