

N° d'ordre : 40831

ÉCOLE DES MINES DE DOUAI



UNIVERSITÉ LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES



THÈSE

présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Spécialité : Optique et Laser, Physicochimie, Atmosphère

par

Florent LE GLÉAU

DOCTORAT DÉLIVRÉ CONJOINTEMENT
PAR L'ÉCOLE DES MINES DE DOUAI ET L'UNIVERSITÉ LILLE 1

Étude d'un dispositif de traitement de fumées issues de l'incinération de déchets industriels spéciaux

Soutenue le 25 Juin 2012 devant le jury d'examen :

Président	Laurent GASNOT, Professeur, PC2A, Lille
Rapporteur	Laurence LE COQ, Professeure, GEPEA, École des Mines de Nantes
Rapporteur	Gwénaëlle TROUVÉ, Professeure, LGRE, Mulhouse
Examineur	Mazen AL HADDAD, Docteur, Leroux et Lotz Technologies, Eybens
Examineur	Sébastien CAILLAT, Maître-assistant, DEI, École des Mines de Douai
Examinatrice	Esperanza PERDRIX, Maître-assistante, DCE, École des Mines de Douai
Directeur de thèse	Jean-François PAUWELS, Professeur, PC2A, Lille

Laboratoires d'accueil : les Départements Chimie et Environnement et Énergétique Industrielle de l'École des Mines de Douai et le laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de l'Université Lille 1

École Doctorale SMRE 104 (Lille I, Artois, ULCO, Chimie Lille)

Remerciements

Je remercie Jean-Claude Galloo, ancien directeur du Département Chimie et Environnement de l'École des Mines de Douai, Patrice Coddeville, son successeur, Jean-Luc Harion, directeur du Département Énergétique Industrielle de l'École des Mines de Douai et Jean-François Pauwels, directeur du PC2A de l'université de Lille 1 de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoires.

Je remercie également le Ministère de l'Industrie pour le financement de ma thèse et le programme de recherche IRENI pour le soutien financier. Je remercie également la société Maguin pour son soutien logistique, notamment lors des campagnes de mesures.

J'adresse tous mes remerciements à Jean-François Pauwels pour avoir dirigé mes travaux de thèse. J'exprime toute ma reconnaissance à mes trois encadrants de thèse qui m'ont soutenu tout au long de ces trois années (et un peu plus) de thèse. Merci donc à Sébastien Caillat, à Laurent Gasnot et à Esperanza Perdrix pour leur patience, leurs nombreux conseils et leurs encouragements.

Un grand merci à José Diez (Maguin) pour son aide lors des prélèvements de solides sur l'incinérateur, Damien Betrancourt pour son aide concernant l'ensemble des analyses physiques (DRX, Fluo X, MEB) et Bruno Malet pour son soutien pour les analyses par ICP-OES et Chromatographie ionique.

Je tiens à remercier Thierry Léonardis pour son expertise et ses nombreux conseils qui m'ont permis de réaliser mon montage au laboratoire. Merci à Daniel Lardillier pour ses conseils et son aide sur l'utilisation de la chromatographie ionique, merci aussi pour le café du matin pendant mes deux premières années.

Merci à l'ensemble du département CE, et en particulier à Laurent Alleman et Paul Gravejat pour leurs aides et leurs conseils.

Je remercie l'ensemble du groupe combustion du département EI et en particulier Thomas, Lat Grand, Peter et Tudor pour leur bonne humeur et leur soutien.

Je tiens également à remercier les doctorants de DCE, tout d'abord ceux qui m'ont supporté successivement dans leur bureau, à l'étage : Mokhtar (les premiers moments à l'École), Julien (le temps d'un post-doc), Guillaume (jusqu'à ce que le bureau change de couleur). Puis au rez-de-chaussée, Marius (grâce à qui la Roumanie n'a plus de secret pour moi... ou presque), Nourredine (presque parti), Zaher (et ses gelées « magiques »). Merci à Marie (et ses bons petits plats du midi !), Aude et Tristan (et les réunions Espérance du Vendredi soir), Kévin (et le p'tit café de l'après) enfin un grand merci à Vincent (l'autre Brestois !)

Et merci à tous les autres : Giovanni, Jérémy, Joëlle, Trin, Alodie, Anaïs, Olivier, Stéphanie, Warda, Fred, Hichem, Nabil, Saliou.

Également une pensée pour les collocs rue du faubourg de Béthune (Romain, Thomas et Thomas) pour les jeudis ciné et autres...

Je remercie toutes celles et ceux qui m'ont aidé ou soutenu pendant ma thèse et que j'aurais oublié de citer....

Et enfin, pour leur soutien sans faille en toute circonstance, un grand merci à mes parents, à Léa, Gautier et Lucie (et Simon!).

TABLE DES MATIÈRES

ABRÉVIATIONS	vii
FORMULES CHIMIQUES DES ESPÈCES MINÉRALES	viii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : GÉNÉRATION ET TRAITEMENT DES FUMÉES D'INCINÉRATION DE DÉCHETS INDUSTRIELS	5
1 L'incinération des déchets industriels	8
1.1 Les déchets	8
1.1.1 Les déchets industriels banals	9
1.1.2 Les déchets industriels spéciaux	10
1.1.3 Les déchets d'animaux	11
1.1.4 Les boues de station d'épuration	13
1.2 Les installations industrielles d'incinération.....	14
1.3 Mécanismes de formation des principaux polluants gazeux	16
1.3.1 Les gaz acides	16
1.3.2 Les oxydes d'azote.....	17
1.3.3 Les composés organiques	20
1.4 Composition et origines de la phase particulaire	21
1.4.1 Composition majoritaire des cendres volantes	22
1.4.2 Les métaux dans les particules solides	24
1.4.3 Les suies	25
1.5 Cas particuliers : l'incinération des farines animales et des boues de STEP	25
1.5.1 Incinération des farines.....	25
1.5.2 Incinération des boues de STEP.....	30
2 Les systèmes de traitement des fumées	32
2.1 Traitement des gaz acides par le carbonate de sodium	34
2.1.1 Le Carbonate de sodium : Na_2CO_3	34
2.1.2 Mise en œuvre du traitement par le bicarbonate de sodium	35
2.1.3 Réactions chimiques mises en jeu	37
2.1.4 Étude de la réactivité de Na_2CO_3 en laboratoire	37
2.1.5 Avantages et inconvénients de l'utilisation du bicarbonate de sodium par rapport à d'autres adsorbants solides	39
2.1.6 Rôle des cendres volantes	41
2.2 Traitement des oxydes d'azote par SCR.....	41
2.2.1 Principe de décomposition de l'urée.....	41
2.2.2 Catalyseurs utilisés pour la réduction sélective des oxydes d'azote.....	43
Conclusions du chapitre 1 et plan de travail	45
Références du chapitre 1	47

CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE SUR SITE ET EN LABORATOIRE59

1 Échantillonnage et analyse sur site industriel	62
1.1 Analyse in-situ des gaz.....	62
1.1.1 Conditionnement des gaz.....	62
1.1.2 L'analyseur multi-gaz Horiba PG-250.....	64
1.1.3 Caractérisation des mesures par Horiba PG-250	67
1.2 Prélèvement de solides sur site industriel	68
1.2.1 Prélèvement des solides en vrac.....	69
1.2.2 Prélèvement isocinétique des poussières	69
1.3 Prélèvement de l'eau et HCl dans les fumées	72
2 Échantillonnage et analyses en laboratoire	74
2.1. Prétraitements	74
2.2 Analyse immédiate.....	75
2.3 Analyse semi-quantitative par fluorescence X	75
2.3.1 Principe général de la fluorescence X	75
2.3.2 Dispositif expérimental	76
2.4 Analyse par spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif.....	78
2.4.1 Principe de l'ICP-OES	78
2.4.2 Dispositif expérimental	78
2.5 Analyse par Chromatographie Ionique	80
2.5.1 Principe de la chromatographie ionique	80
2.5.2 Dispositif expérimental	81
2.6 Analyse cristallographique par diffraction des rayons X.....	83
2.6.1 Principe de la diffraction des rayons X	83
2.6.2 Dispositif expérimental	83
2.7 Imagerie par microscope électronique à balayage et analyse élémentaire par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie	84
2.7.1 Principe de la Microscopie Electronique à Balayage	84
2.7.2 Dispositif expérimental	85
2.8 Analyse morphologique de particules	87
2.8.1 Mesure par granulométrie laser	87
2.8.2 Analyse BET (Brunauer, Emmett, Teller).....	87
Conclusion sur les méthodes d'analyses utilisées	88
Référence du chapitre 2	89

CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION D'UN INCINÉRATEUR DE DÉCHETS INDUSTRIELS SPÉCIAUX ET DE SON SYSTÈME DE TRAITEMENT DE FUMÉES93

1 Présentation de l'incinérateur de déchets industriels spéciaux	97
1.1 Originalité du système de traitement des fumées	99
1.2 Déroulement de la campagne de mesures	102
1.3 Caractérisation des combustibles incinérés et des fumées générées.....	104

1.3.1 Les combustibles	104
1.3.2 Espèces gazeuses dans les fumées en sortie de chaudière	105
1.4 Efficacité du traitement des fumées	114
1.4.1 Teneurs en O ₂ et CO ₂ en sortie des deux filtres	115
1.4.2 Calcul des rendements d'abattement à partir des concentrations mesurées	119
1.5 Étude des déchets ultimes générés par la co-incinération de FVO et de boues de STEP	123
1.5.1 Étude de la composition des REFIDIS : cendres volantes et résidus sodiques du traitement des gaz acides	124
1.5.2 Voies de valorisation possibles des déchets ultimes	129
2 Bilan de matière sur les éléments quantifiés	130
2.1 Définition du système	130
2.2 Estimation des débits d'entrées et de sorties	132
2.3 Résultats et cohérence du bilan de matière	135
2.4 Bilan sur la production de déchets ultimes	139
Conclusion de l'étude de l'incinérateur industriel	140
Références	141

Chapitre 4 : Expérimentation en laboratoire de l'adsorption - réaction des gaz sur le gâteau de filtration 145

1 Matériels et méthodes	151
1.1 Montage de laboratoire	151
1.2 Description des tests d'adsorption de gaz dans un réacteur en lit fixe	155
1.2.1 Différents types de milieux réactionnels étudiés	155
1.2.2 Décomposition du bicarbonate de sodium	157
1.2.3 Protocole d'analyse	158
2 Caractérisation de la mesure des gaz	159
2.1 Temps de réponse	159
2.2 Identification des interférences de mesure	161
2.2.1 Erreurs de mesure dues au conditionneur de gaz pour des fumées humides ne contenant pas d'ammoniac	162
2.2.2 Erreur de mesures due au conditionneur de gaz pour des fumées humides contenant de l'ammoniac	165
2.2.3 Conclusion sur les risques d'erreurs induits	167
3 Adsorption des gaz	169
3.1 Exemple de résultats d'un test d'adsorption de gaz	169
3.2 Extrapolation des courbes de percée	171
3.3 Effets de la quantité d'adsorbant et de la température sur l'adsorption de SO ₂ par Na ₂ CO ₃ pour des gaz secs	172
3.3.1 Résultats des tests d'adsorption	172
3.3.2 Discussion de l'effet de la température sur l'adsorption de SO ₂ par Na ₂ CO ₃ en condition de gaz secs	174
3.3.3 Calcul d'incertitude sur les quantités de SO ₂ adsorbée	175

3.4 Adsorption des NO _x sur Na ₂ CO ₃ à 300 °C en conditions de gaz secs	176
3.5 Effet de l'humidité sur l'adsorption de NO ₂ , SO ₂ et NO ₂ /SO ₂ sur Na ₂ CO ₃ à 300 °C	178
3.5.1 Résultats des tests d'adsorption en conditions de gaz humides	178
3.5.2 Discussion sur l'effet de l'humidité sur le piégeage de SO ₂ par Na ₂ CO ₃	180
3.6 Conclusion de l'étude sur l'adsorption des gaz	183
4 Modélisation de l'adsorption de SO ₂ sur Na ₂ CO ₃	184
4.1 Modèle de chimie-transport.....	184
4.1.1 Modèle de transfert.....	184
4.1.2 Cinétique de la réaction	186
4.2 Modèle du grain à cœur rétrécissant	186
4.2.1 Modèle général.....	186
4.2.2 Cas où l'étape limitante de la cinétique est la diffusion interne	189
4.3 Résultats du modèle de chimie transport.....	190
4.3.1 Paramètres du modèle	190
4.3.2 Résultats du modèle pour des gaz secs.....	190
4.3.3 Résultats du modèle pour des gaz humides	192
4.4 Résultats du modèle du grain à cœur rétrécissant.....	193
4.4.1 Résolution du modèle	193
4.4.2 Résultats du modèle pour des gaz secs.....	194
4.4.3 Résultats du modèle pour des gaz humides	196
4.5 Comparaison des deux modèles.....	197
Conclusion chapitre 4	198
Références du chapitre 4	201
CONCLUSION.....	205
LISTE DES FIGURES	211
LISTE DES TABLEAUX.....	215
Annexes	219

ABRÉVIATIONS

ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BET	Brunauer, Emmett, Tellet (analyse de surface spécifique)
BREF	Best available techniques REference document (document de référence européen sur les meilleures techniques disponibles)
CID	Charge Injection Device (Détecteur à Injection de Charge)
COV	Composés Organiques Volatils
DeNO _x	Système de traitement des oxydes d'azotes par réduction
DIB	Déchets Industriels Banals
DIS	Déchets Industriels Spéciaux
DRX	Diffraction des Rayon X
EPA	Environmental Protection Agency
ESB	Encéphalopathie Spongiforme Bovine
EST	Encéphalopathie Spongiforme Transmissible
FC	Filtre constitué de bougies en Céramique
FCC	Filtre constitué de bougies en Céramique Catalytique
FVO	Farines de Viandes et d'Os
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
INSEE	Institut National de la Statistique et Études Économiques
LD	Limite de Détection
LQ	Limite de Quantification
MBM	Meat and Bone Meal
MCSC	Mâchefers et Cendres Sous Chaudière
MEB	Microscope Électronique à Balayage
NDIR	NonDispersive InfraRed
NIST	National Institute of Standards and Technology
p.a.f.	Perte au feu
PAT	Protéines Animales Transformées
PCDD/F	PolyChloroDibenzo Dioxines/Furanes
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
REFIDI(S)	RÉsidus de Filtration des Déchets Industriels (Spéciaux)
REFIOM	RÉsidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères
SCR	Selective Catalytic Reduction : réduction catalytique des NO _x
SDE	Spectroscopie à Dispersion d'Énergie
SNCR	Selective Non Catalytic Reduction : réduction non catalytique des NO _x
STEP	STation d'ÉPuration

FORMULES CHIMIQUES DES ESPÈCES MINÉRALES

Nom	Espèce minérale	Formule chimique
Bicarbonate de sodium		NaHCO_3
Carbonate de calcium	Calcite	CaCO_3
Carbonate de sodium		Na_2CO_3
Chaux (vive)		CaO
Chaux (éteinte)		Ca(OH)_2
Chlorure de sodium		NaCl
Diphosphate de calcium	Whitlockite	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Fluorure de sodium		NaF
Magnésie		MgO
Oxyde de silicium	Quartz	SiO_2
Sulfate de sodium		Na_2SO_4
Sulfite de sodium		Na_2SO_3
Triphosphate de calcium	Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
Trona		$\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

INTRODUCTION

Introduction

Les Déchets Industriels Spéciaux (DIS) peuvent présenter des caractéristiques physico-chimiques très diverses et générer, par combustion, des fumées de composition spécifique, en fonction des éléments chimiques présents, des températures de combustion atteintes et des mécanismes de combustion mis en jeu, notamment. Le caractère dangereux de ce type de déchet requiert en outre des procédés de combustion et de traitement des fumées particulièrement efficaces. Bien que les fumées générées ne soient pas systématiquement aussi dangereuses que les combustibles incinérés, ce type d'installation doit comporter un système de traitement des fumées performant, permettant de respecter les exigences de la réglementation en termes d'émissions.

Parmi les principaux polluants générés par l'incinération, les particules représentent un risque pour la santé humaine. En effet, en fonction de leur taille, elles peuvent pénétrer plus ou moins profondément dans l'appareil respiratoire et avoir des effets physiques (irritation) voire toxiques en fonction de leur composition. Les composés gazeux peuvent également représenter un risque pour la santé et l'environnement. C'est notamment le cas des gaz acides, tels que le dioxyde de soufre (SO_2) en présence de vapeur d'eau et le chlorure d'hydrogène (HCl), ou des oxydes d'azote (NO_x) qui sont en grande partie responsables des phénomènes de pluies acides. Les NO_x peuvent également entraîner la formation d'ozone troposphérique ou d'aérosols secondaires. Les émissions atmosphériques de ces polluants par des installations industrielles sont réglementées aux niveaux national et européen. Un certain nombre de techniques ont donc été développées afin de limiter ces émissions de manière efficace.

Ce travail de thèse porte sur la caractérisation du traitement des fumées d'une installation industrielle de co-incinération de farines animales, d'origine porcine, et de boues d'une station d'épuration (STEP), traitant les eaux d'un abattoir et d'une usine de transformation de produits porcins. Cet incinérateur de DIS, dédié majoritairement au traitement de farines animales, est unique en France. Son système de traitement des fumées, modifié en 2008, comporte un module de filtration catalytique, de conception récente, sur lequel peu d'expérience a été à ce jour capitalisée. Des travaux antérieurs ont étudié les caractéristiques des résidus ultimes solides, générés par cet incinérateur, en vue de définir des voies de valorisation possibles. Cependant aucune des ces études n'a porté sur la caractérisation des performances du système de traitement des fumées, en particulier dans sa configuration actuelle.

Les objectifs de ce travail ont été :

- de caractériser par des mesures sur site la distribution massique des 12 principaux éléments chimiques constitutifs des combustibles (C, H, O, N, S, Cl, Na, K, Ca, P, Fe et Si) entre les différents flux gazeux et solides du système et d'en déduire les spécificités éventuelles des fumées et des résidus solides, issus de la co-incinération de farines animales et de boues de STEP industrielle.

- de comparer sur site l'efficacité de deux systèmes de traitement des gaz acides et des oxydes d'azote (NO_x), mis en œuvre en parallèle après l'injection de bicarbonate de sodium servant à la neutralisation des gaz acides :
 - l'un composé d'une filtration sur bougies en céramique, puis d'une réduction sélective catalytique (SCR) des NO_x par l'urée dans un réacteur SCR;
 - l'autre combinant la filtration et la SCR dans un même filtre catalytique, constitué de bougies en céramique imprégnées de catalyseur.
- de modéliser la phase d'adsorption de SO₂ sur le carbonate de sodium solide, issu de la décomposition thermique *in situ* du bicarbonate de sodium, dans des conditions de température et de composition en gaz variables et représentatives des conditions industrielles, à partir d'un nouveau dispositif expérimental de laboratoire permettant un écoulement des gaz à travers un lit fixe de particules solides.

Ce mémoire de thèse est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est une présentation de la génération et du traitement des fumées issues de l'incinération de déchets industriels spéciaux. Les mécanismes de formation des principaux polluants générés par le processus d'incinération et leurs différents systèmes de traitement y sont présentés ainsi que la législation encadrant leurs émissions atmosphériques par des incinérateurs.

Le deuxième chapitre recense les différentes techniques d'analyses, physiques et chimiques, utilisées pendant ce travail de thèse. Ces différentes méthodes ont été utilisées lors des campagnes de mesures sur l'incinérateur industriel étudié ou lors d'expérimentations au laboratoire.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des flux de l'incinérateur industriel de déchets spéciaux. Dans un premier temps, une description détaillée de l'installation a été effectuée ; les performances de son système de traitement des fumées ont été évaluées. Dans un second temps, la composition des déchets ultimes a été étudiée afin de proposer des voies de valorisation supplémentaires. Finalement, les flux de matière ont été quantifiés, en se basant sur le bilan de matière de l'installation.

Le quatrième chapitre correspond à l'étude de la réaction de SO₂ gazeux avec Na₂CO₃ solide, réalisée sur un nouveau dispositif expérimental de laboratoire. Ce banc nous a permis de caractériser différentes sources d'incertitudes des mesures de SO₂ et de NO_x. Ensuite, des expériences d'adsorption de SO₂ sur Na₂CO₃ ont été effectuées pour différentes températures et compositions de gaz. Enfin, cette réaction a été modélisée au moyen de deux approches distinctes, d'une part avec un modèle de « chimie-transport » et d'autre part avec un modèle de « grain à cœur rétrécissant ».

**CHAPITRE 1 : GÉNÉRATION ET
TRAITEMENT DES FUMÉES
D'INCINÉRATION DE DÉCHETS
INDUSTRIELS**

CHAPITRE 1 : GÉNÉRATION ET TRAITEMENT DES FUMÉES	
D'INCINÉRATION DE DÉCHETS INDUSTRIELS	5
1 L'incinération des déchets industriels	8
1.1 Les déchets	8
1.2 Les installations industrielles d'incinération.....	14
1.3 Mécanismes de formation des principaux polluants gazeux	16
1.4 Composition et origines de la phase particulaire	21
1.5 Cas particuliers: l'incinération des farines animales et des boues de STEP	25
2 Les systèmes de traitement des fumées	32
2.1 Traitement des gaz acides par le carbonate de sodium	34
2.2 Traitement des oxydes d'azote par SCR.....	41
Conclusions du chapitre 1 et plan de travail	45
Références du chapitre 1	47

Ce premier chapitre présente une étude bibliographique sur la génération et le traitement des fumées issues de l'incinération de déchets industriels spéciaux. En effet, il existe différentes voies de traitement des déchets industriels spéciaux, notamment l'incinération. Les fumées d'incinération peuvent contenir des polluants et présenter un danger pour la santé et l'environnement. Les émissions de polluants doivent donc être limitées et sont réglementées par plusieurs directives et arrêtés. Afin de respecter les valeurs limites d'émission, différentes méthodes de traitement ciblant chaque polluant sont développées et mises en œuvre.

Nous avons étudié, pendant cette thèse, le fonctionnement d'un incinérateur de farines animales et de boues de station d'épuration en mélange, constitué d'un four rotatif et d'un système de traitement combiné des gaz acides et des oxydes d'azote, respectivement par neutralisation au bicarbonate de sodium et par réduction catalytique à l'urée.

Nous présenterons dans un premier temps l'incinération des déchets industriels en particulier par four rotatif, les émissions que cela génère notamment lors de la combustion des farines animales et des boues de station d'épuration, ainsi que les législations et réglementations qui encadrent son fonctionnement. La seconde partie du chapitre dressera un bilan des traitements des gaz acides par voie sèche et notamment par le carbonate de sodium solide (Na_2CO_3), puis présentera le traitement des oxydes d'azotes (NO_x), en particulier par réduction catalytique (*Selective Catalytic Reduction*, SCR). Enfin, nous conclurons en résumant les fondements de l'étude et en détaillant le plan de travail.

1 L'incinération des déchets industriels

Malgré les efforts engagés pour diminuer la quantité de déchets produits, que ce soit à la source ou par des systèmes de tri permettant une revalorisation de la matière, l'incinération est la seule valorisation possible d'une partie des déchets générés par les activités industrielles. Ce choix peut être justifié par des motifs sanitaires (exemple des déchets d'activités de soin à risques infectieux), par des critères technico-économiques liées à un pouvoir calorifique élevé (exemple des huiles noires ou des pneumatiques usagés) ou par des raisons environnementales afin de diminuer le volume et la masse des déchets ultimes placés en centre d'enfouissement technique (c'est-à-dire *in fine* de réduire les coûts de transport et de stockage).

1.1 Les déchets

Selon le Code de l'Environnement (Art. L541-1-1), un déchet est défini comme étant « toute substance ou tout objet, ou plus généralement tout bien meuble, dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire ». Derrière cette définition très générale se trouvent des déchets très variés, répartis suivant différentes classifications qui se superposent, en fonction notamment de leur provenance, de leur dangerosité et du type de risque qu'ils représentent (Décret n° 2002-540 relatif à la classification des déchets).

Selon leur provenance, on distingue donc les déchets :

- des ménages ;
- des collectivités locales ;
- des industries.

Les déchets industriels sont également classés selon leur dangerosité :

- les déchets industriels inertes (ex : gravats, briques), qui se présentent sous forme solide et sont inertes physiquement, chimiquement et biologiquement. Ils sont réglementairement définis par la directive n° 1999/31/CE relative à la mise en centre d'enfouissement technique (CET) de déchets et par la décision n° 2003/33/CE qui établit des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, uniquement par rapport à cette filière d'élimination.
- les déchets industriels banals (DIB), assimilables à des déchets ménagers : déchets d'emballages, chutes et rebuts de fabrication des activités manufacturières (Figure 1.1).
- les déchets industriels spéciaux (DIS) ou dangereux : déchets susceptibles de causer des nuisances, nécessitant un traitement particulier (directive n° 91/689/CEE).

On retrouve ces définitions pour le classement des décharges, en trois types :

- Classe I : destiné au DIS,
- Classe II : pour les DIB et assimilés,
- Classe III : pour les déchets inertes.

1.1.1 Les déchets industriels banals

La production nationale de DIB des entreprises industrielles et commerciales de plus de 10 salariés était estimée à 21,7 millions de tonnes en 2004, dont 4,9 millions d'emballages (Ademe, 2004). Grâce à une plus faible production de déchets et à un meilleur tri, la quantité de DIB générés en France en 2008 a été réduite à 16,9 millions de tonnes selon l'Institut National de Statistique et Études Économique (INSEE). La majorité (71 %) des DIB est recyclée et la matière valorisée (Figure 1.2). Mais la part de déchets valorisée est inégale en fonction du type de déchet, le recyclage concernant principalement les déchets métalliques, le bois, les papiers et les boues. La valorisation énergétique et l'incinération sans valorisation énergétique représentent environ 20 % de la masse et concernent principalement le bois, les boues et les mélanges de déchets banals.

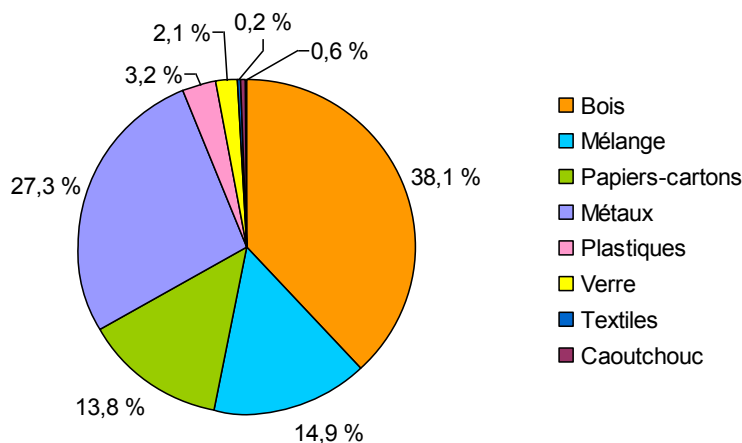


Figure 1.1 Principaux déchets industriels banals en France (INSEE, 2008)

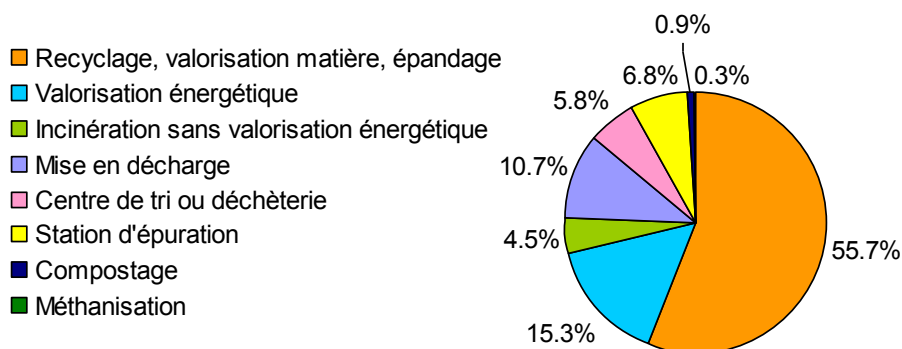


Figure 1.2 Destination des déchets non dangereux en France (INSEE, 2008)

1.1.2 Les déchets industriels spéciaux

La totalité des déchets dangereux (ménagers et industriels) représentait environ 3 % de la masse totale de déchets générée en Europe en 2006 (Kloek et Blumenthal, 2009). Le rapport « Évaluation de la production nationale des déchets des entreprises en 2004 » de l'Ademe rapporte que les entreprises industrielles et de commerce de plus de dix salariés produisent environ 3,6 millions de tonnes de Déchets Industriels Spéciaux (DIS) par an en France. Les deux principaux secteurs générateurs de déchets dangereux sont la chimie/le raffinage et la métallurgie/le travail des métaux (Figure 1.3). Les secteurs de la chimie et du raffinage génèrent principalement des dépôts et résidus chimiques, des solvants et des boues. La métallurgie produit d'importantes quantités de résidus d'opérations thermiques, de déchets minéraux et de déchets salins, acides et bases.

En dehors de ces deux secteurs, il est à noter que les industries agricoles et alimentaires, ainsi que celles du papier, du carton, de l'édition et de l'imprimerie génèrent principalement des boues.

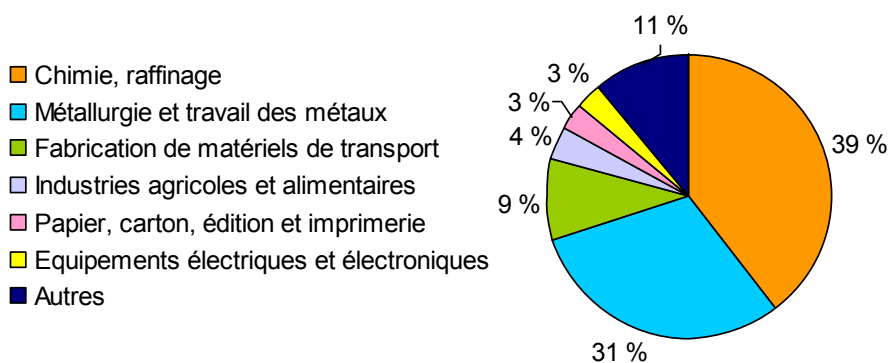


Figure 1.3 Origines des Déchets Industriels Spéciaux (DIS) en France (Ademe, 2004)

Les principaux modes d'élimination des déchets dangereux sont l'incinération (39 % des tonnages dont 64 % avec valorisation énergétique) et la valorisation matière (26 % des tonnages). On observe tout de même que 13 % des déchets dangereux sont stockés en décharge de classe I (spécifique aux déchets industriels spéciaux)(Figure 1.4), essentiellement sous la forme de boues, de résidus d'opérations thermiques et de déchets minéraux (Figure 1.5).

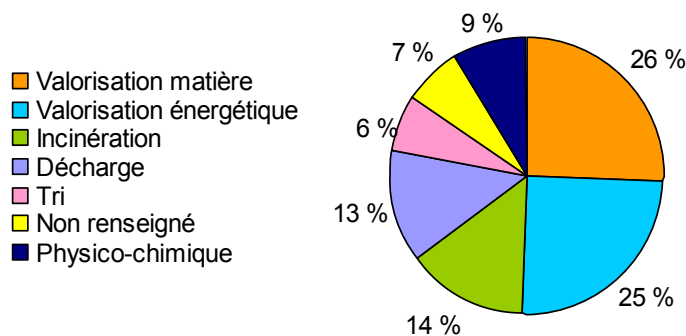


Figure 1.4 Destination des DIS en France (Ademe, 2004)

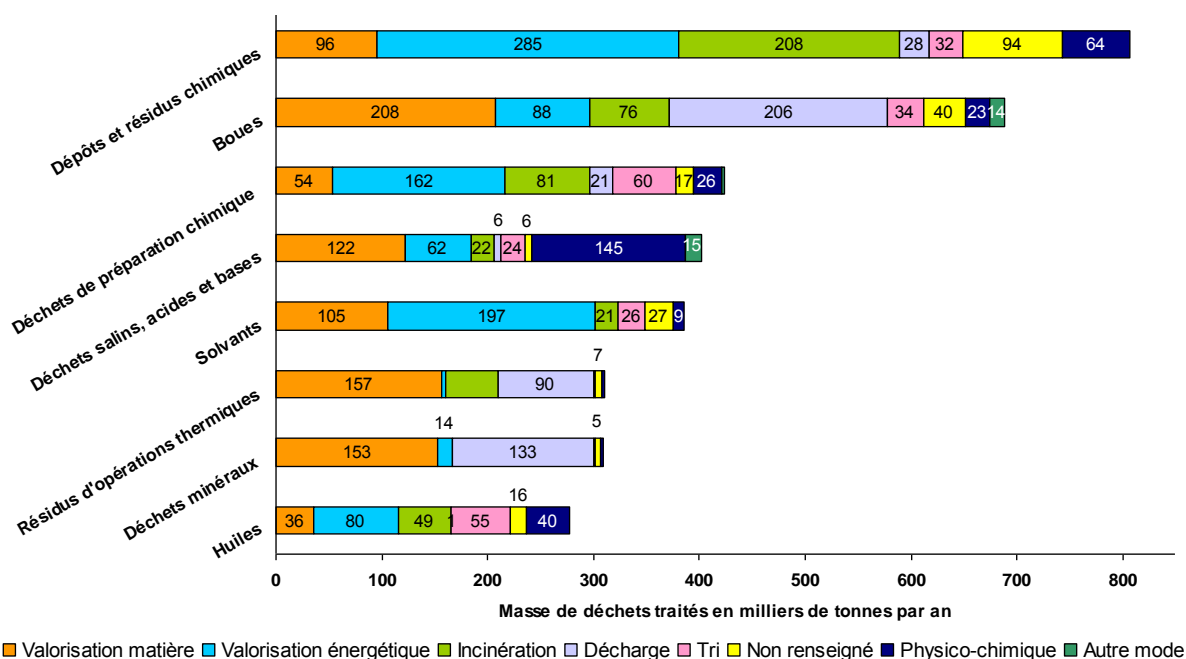


Figure 1.5 Destinations des DIS en fonction de leur nature en France (Ademe, 2004)

1.1.3 Les déchets d'animaux

Plusieurs types de déchets spéciaux font l'objet de législations particulières. C'est le cas des déchets d'animaux qui présentent un risque biologique particulier. Leur gestion est réglementée par la directive n° 90/667/CEE du 27 novembre 1990. Elle définit les règles sanitaires relatives à l'élimination et à la transformation de déchets d'animaux, à leur mise sur le marché et à la protection contre les agents pathogènes des aliments d'origine animale pour animaux.

Le règlement Européen 1774/2002, en vigueur depuis 1^{er} mai 2003, divise les sous-produits d'animaux en trois catégories :

- Catégorie 1 : toutes parties du corps d'un animal suspecté d'être infecté par une Encéphalopathie Spongiforme Transmissible (EST) ou pour lequel une EST a été confirmée, les animaux autres que les animaux d'élevages, les mélanges de matières contenant des matières de catégorie 1 ;

- Catégorie 2 : Lisier et contenu de l'appareil digestif, toutes les matières d'origines animales recueillies lors du traitement des eaux résiduaires des abattoirs, les produits d'origine animale contenant des résidus de médicaments vétérinaires ;
- Catégories 3 : Les parties d'animaux abattus qui sont propres à la consommation humaine, les parties d'animaux déclarées impropres à la consommation humaine mais exemptes de signe de maladies transmissibles ou issues de carcasses propres à la consommation humaine. Elles ont été rebaptisées Protéines Animales Transformées (PAT).

L'appellation « farines animales » recouvre une partie de ces sous-produits après leur transformation (INRS, 2001) : Les Farines de Viandes et d'Os (FVO, *Meat and Bone Meal (MBM)* en anglais), les farines de volailles, les farines de poissons, les farines de plumes, les farines de sang. Dans la suite de ce document le terme FVO désigne des farines animales produites à partir de déchets d'abattoirs, et se compose des parties non commercialisables des carcasses d'animaux (graisses, os, restes de chair...).

En France en 2010, 250 074 tonnes de farines animales de catégorie 1 et 2 ont été produites (SIFCO, 2010). La majorité (81,9 %) est valorisée en incinération en France, 9,5 % sont incinérées hors de France et 8,6 % sont utilisées comme engrais. L'incinération correspond donc au traitement appliqué à 91,4 % de la masse des farines animales.

1.1.3.1 Le procédé de transformation des farines animales

Il existe différentes méthodes de transformation des farines animales, cependant, suite à l'épidémie de la maladie de Creutzfeldt-Jacob, une procédure a été définie par la Commission Européenne pour assurer la neutralisation du prion (protéine ayant des propriétés infectieuses) responsable de la transmission de la maladie (Décision du conseil 99/534/CE, 1999). Cette méthode consiste à broyer la matière première (les parties non commercialisables des carcasses) à un diamètre inférieur à 50 mm, puis à cuire les farines animales à une température supérieure à 133 °C, à plus de 3 bars (en autoclave), pendant un temps supérieur à 20 min.

1.1.3.2 La valorisation énergétique des farines animales

Les FVO étaient largement utilisées dans l'alimentation d'animaux d'élevage avant que ces pratiques ne soient interdites dès lors que leur responsabilité dans la transmission de l'encéphalopathie spongiforme bovine (ESB) a été établie. Ainsi, jusqu'en 2000, une distinction était faite entre les farines dites « à haut risque » qui étaient incinérées et celles « à bas risque » utilisées dans l'alimentation animale (INRS, 2001). Depuis 2001, toutes les farines animales doivent être incinérées pour des raisons sanitaires (Décision du conseil 2000/766/CE, 2000).

L'incinération offre le double avantage de traiter les risques biologiques potentiels et de permettre une valorisation énergétique, puisque les farines animales présentent un Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) relativement élevé : de l'ordre de 14,50 MJ/kg à 30,0 MJ/kg sur

sec (Senneca, 2008 ; Skodras *et al.*, 2007 ; Conesa *et al.*, 2003), c'est-à-dire équivalent voire supérieur à celui du bois.

Ainsi, depuis quelques années, plusieurs voies d'incinération ont été étudiées :

- Four à grille : Il en existe plusieurs en Europe comme l'incinérateur EPR Glanford limited au Royaume Uni (Glanford, 2012) qui incinère des FVO seules ou deux en Lituanie qui font de la co-combustion de FVO avec du fioul ou des matières grasses récupérée lors de l'abattage (Denafas *et al.*, 2004). Mais le four à grille ne semble pas être la méthode la plus adaptée à ce genre de combustible relativement poudreux et gras, car il offre peu d'agitation et ne permet pas une bonne pénétration de l'air dans le combustible.
- Lit fluidisé : le brassage qui a lieu dans ce type de foyer permet d'obtenir de bons résultats de co-combustion avec du charbon (Fryda *et al.*, 2007 et Gulyurtlu *et al.*, 2005) ou de la tourbe (Cummins *et al.*, 2006 et Mc Donnell *et al.*, 2010).
- Four tournant : il offre un bon brassage du combustible et permet des temps de combustion relativement longs ; il est donc adapté aux combustibles poudreux et gras. C'est le cas en cimenterie qui utilise les FVO comme combustible (Conesa *et al.*, 2003 ; Kääntee *et al.*, 2004 ; Infociments, 2002). En France, ce sont d'ailleurs les cimentiers qui incinèrent la quasi-totalité des FVO. C'est également le type de four utilisé sur l'installation industrielle étudiée. Elle est, à notre connaissance, la seule dédiée à l'incinération de FVO en France actuellement.

Une autre voie de valorisation énergétique est la méthanisation : des tests de méthanisation ont également été réalisés sur les farines animales. Cependant, il semble qu'il y ait des difficultés de solubilisation, nécessaire à la méthanisation (Wu *et al.*, 2009).

1.1.4 Les boues de station d'épuration

1.1.4.1 Origine des boues de station d'épuration

Les boues de stations d'épuration (STEP) sont issues de la sédimentation de la matière en suspension présente dans les eaux usées. La Figure 1.6 montre un exemple simplifié de station d'épuration par traitement biologique. Elles sont riches en matières organiques et peuvent représenter un risque de contamination biologique. En France, le traitement des eaux usées génère l'équivalent de 50 grammes de matière sèche par jour et par habitant, sous forme de boues, soit environ 1 million de tonnes par an. Entre 55 % et 60 % d'entre elles sont épandues en agriculture (les boues ont un pouvoir fertilisant, du fait de leur composition riche en azote, phosphore et matière organique), tandis que 20 % à 25 % sont mises en décharge et 15 % à 20 % sont incinérées (Dudkowski, 2000).

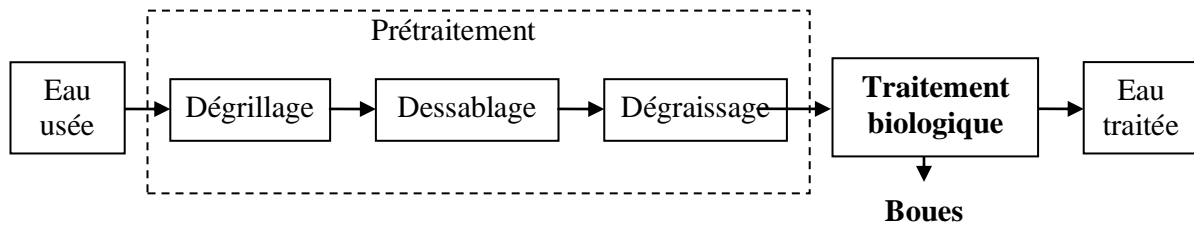


Figure 1.6 Schéma classique d'une station d'épuration biologique (ADEME)

Afin de limiter les risques toxiques, les boues de STEP peuvent être stabilisées par différents traitements : digestion aérobie ou anaérobie, traitement à la chaux ou traitement thermique. Ces traitements vont avoir des effets sur la composition des boues et sur la spéciation des éléments, notamment les métaux lourds (Fuentes *et al.*, 2004).

1.1.4.2 Valorisation des boues de STEP

Étant données les quantités produites à travers le monde, de nombreuses voies de valorisation de ces résidus ont été étudiées, notamment comme engrais : les boues de STEP peuvent être utilisées comme source d'azote et de phosphore (Oliver *et al.*, 2005). Cependant leur teneur en métaux lourds est souvent un frein à cet emploi.

Les autres voies de valorisation consistent généralement à les utiliser comme combustibles, par exemple sous forme de pellet (Lee et Bae, 2009). En effet, les boues de STEP ont un PCI relativement élevé de 18 à 23,9 MJ/kg sur masse sèche (Leckner *et al.*, 2004 ; Murakami *et al.*, 2009 et Cusidó et Soriano, 2011). Ainsi les boues de STEP peuvent être utilisées en cimenterie (Tay *et al.*, 2000), voire être utilisées pour la fabrication de briques en céramique (Cusidó et Soriano, 2011).

1.2 Les installations industrielles d'incinération

Une installation d'incinération-type est constituée successivement d'un four, dans lequel a lieu la combustion des déchets (solides, liquides ou gazeux), d'une zone de post-combustion où sont oxydés les gaz dévolatilisés, d'une chaudière pour la récupération d'énergie contenue dans les fumées et enfin d'un système de traitement des fumées avant leur émission en cheminée (Figure 1.7). La Figure 1.8 montre un exemple d'incinérateur de déchets solides dans un four tournant avec son système de traitement des fumées.

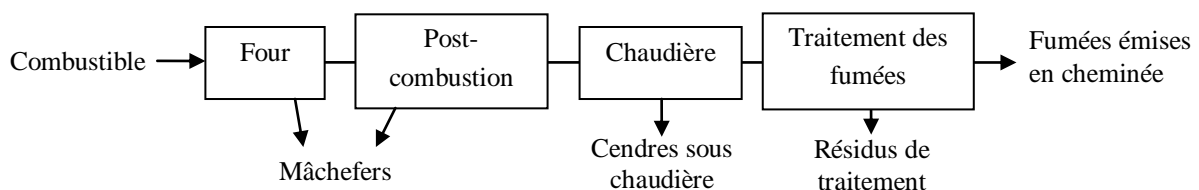


Figure 1.7 Schéma simplifié d'un incinérateur et de son système de traitement des fumées

L'incinération industrielle de combustibles solides produit des résidus de combustion solides appelés mâchefers et cendres sous foyer. Les mâchefers sont des composés granulaires incombustibles, de taille très variable comprise entre quelques centaines de micromètres et

quelques centimètres, et dont la masse représente moins de 0,5 % du combustible pour des bois à presque 50 % pour des boues de station d'épuration des eaux (STEP) (Tableau 1.1). En fonction de leur composition chimique et de leurs propriétés physiques, ces mâchefers peuvent être valorisés en tant que matériau inerte (remblais routier par exemple) ou placés en centre de stockage de déchets ultimes (Circulaire DPPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1, remplacé par l'arrêté du 18/11/2011 à partir du 01/07/2012).

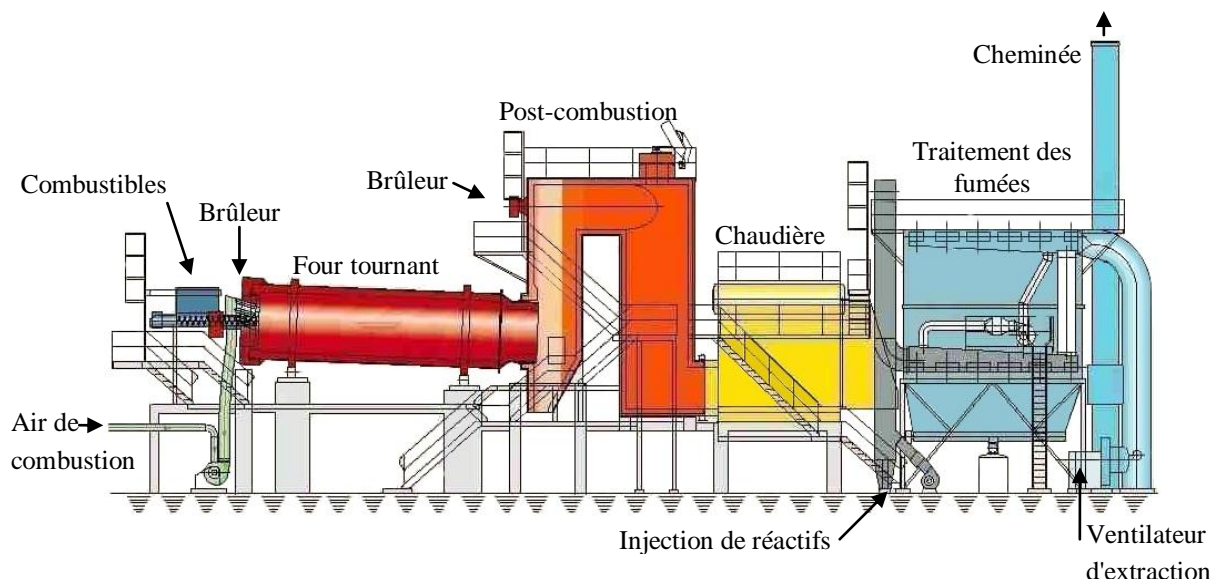


Figure 1.8 Schéma d'un incinérateur à four tournant avec un système de traitement des gaz par voie sèche avec filtration sur média filtrant (Gambier, 2008)

Tableau 1.1 Taux de cendre de différents types de combustibles (%massique).

Combustible	Taux de cendres (% massique)	Références
Biomasse	0,3 - 57,8	IEA Task 32, 2012
Charbon	6,2 - 17	Skodras <i>et al.</i> , 2007 ; Gulyurtlu <i>et al.</i> , 2005 ; Leckner <i>et al.</i> , 2004
Farines animales	10,4 - 28,7	Skodras <i>et al.</i> , 2007 ; Senneca, 2008 ; Conesa, 2003
Boues de STEP sèches	37,6 - 47,9	Sänger <i>et al.</i> , 2001 ; Adegroy <i>et al.</i> , 2004
Mâchefers (% massique)		
Ordures ménagères	25 - 30	Ménard, 2003

À la sortie de la chaudière, les fumées contiennent de nombreux polluants pouvant représenter un risque sanitaire ou environnemental. Un système de traitement de fumées est donc nécessaire. Ce traitement peut comprendre un procédé de dépeussierage mécanique des fumées tel qu'un multicyclone, un électrofiltre ou un filtre à manches, qui vise à séparer les cendres volantes du flux gazeux. Il peut aussi nécessiter la mise en œuvre de réactifs (acide, base, réducteur, adsorbant, agglomérant), générant ainsi de nouveaux résidus, solides ou liquides (en fonction du procédé), appelés résidus d'épuration des fumées d'incinération de déchets industriels Spéciaux (REFIDIS), qui pourront également être valorisés ou placés en centre de stockage en fonction de leurs propriétés physiques et chimiques.

1.3 Mécanismes de formation des principaux polluants gazeux

La combustion de solides se fait en plusieurs étapes. Après le séchage, sous l'effet de la chaleur, le solide va subir différents processus parmi lesquels on peut distinguer :

- la deshydratation ;
- la dévolatilisation : une partie du solide passe sous forme gazeuse. Ce sont généralement des gaz légers tel que CO, H₂, CH₄... Ce processus peut concerner jusqu'à 70 % de la masse initiale de combustible pour le charbon et 95 % pour la biomasse (Di Nola, 2007) ;
- la combustion du « tar » (ou goudron) : ce sont des hydrocarbures plus lourds, qui s'évaporent à plus haute température ;
- la combustion du « char » (ou carbonisat) : c'est la portion de matières organiques non volatiles du composé, sa combustion se fait à l'état solide.

Cette combustion globale génère des cendres majoritairement minérales, ainsi que des gaz de combustion. On regroupe sous l'appellation « fumée », l'ensemble des gaz et des poussières en suspension à la sortie du four. Ces fumées sont principalement composées :

- de constituant de l'air : N₂, O₂...
- de gaz de combustion « classiques » : CO₂, H₂O ;
- de polluants gazeux qui peuvent être fonction de la composition du combustible : CO, NO, NO₂, SO₂, HCl, HF, métaux volatils, HAP...
- de particules : suies, combustible imbrûlé, cendres volantes, particules issues de la condensation homogène ou hétérogène d'espèces volatiles ou semi-volatiles (PCDD/F).

Les paragraphes suivants détaillent les mécanismes de formation de ces différents polluants. Les cas de l'incinération de farines animales et de boues de STEP sont détaillés au § 1.5.1.

1.3.1 Les gaz acides

Les principaux gaz acides présents dans les gaz de combustion sont les SO_x, HCl et dans une moindre mesure HF. Les quantités émises dépendent de la composition en soufre, chlore et fluor du combustible.

Les oxydes de soufre se composent de dioxyde de soufre (SO₂) et trioxyde de soufre (SO₃). SO₂ provient de l'oxydation du soufre initialement présent dans le combustible par l'oxygène de l'air lors de la combustion selon la réaction R. 1.01 (Bicocchi *et al.*, 2009).

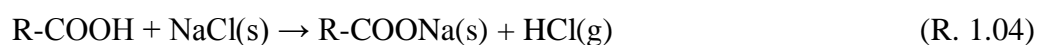


Si l'excès d'air est suffisant, une oxydation de SO₂ en SO₃ a lieu (R. 1.02) entre 300 et 500 °C (Guide ASTEE, 2003).



Lors de la combustion de biomasse telle que le bois, le chlore contenu dans le combustible est libéré en grande quantité (environ 85 %) à 500 °C, et presque entièrement (>95 %) à 700 °C.

La majorité du chlore étant sous forme de sels de métaux alcalins, il réagit avec la matière organique suivant les réactions R. 1.03 et R. 1.04 (Tillman *et al.* 2009).

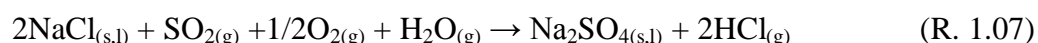
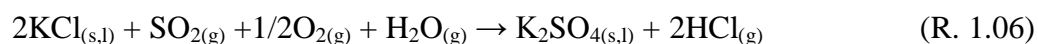


Les proportions relatives entre Cl_2 et HCl sont régies par l'équilibre de Deacon (R. 1.05).



La réaction R. 1.05 étant endothermique l'élévation de la température oriente donc l'équation vers la formation de HCl .

Une partie du chlore et du soufre reste sous forme de sels dans les mâchefers et les cendres volantes, notamment à base de Na et K. En présence de métaux alcalins, il y a une interdépendance entre le SO_2 et le HCl selon les réactions R. 1.06 et R. 1.07 (Boonsongsup, 1997 ; Lisa *et al.*, 1999 ; Tillman *et al.* 2009).



De plus le SO_2 peut également jouer le rôle de réducteur dans la réaction de Deacon (Tillman *et al.*, 2009) tel que dans la réaction R. 1.08.



Les plupart des systèmes de captation du chlore sont basés sur la réactivité de HCl (voir § 2.1), il est donc important pour l'efficacité des traitements que le chlore soit sous forme de HCl . Cet équilibre peut-être contrôlé par l'humidité des fumées par exemple.

1.3.2 Les oxydes d'azote

Dans l'ensemble de ce document le terme NO_x fait référence à l'ensemble des oxydes d'azote mesurés par l'analyseur Horiba PG-250 (Cf. chapitre 2), c'est-à-dire ceux convertis en NO par le catalyseur Horiba en charbon actif recouvert de molybdène. Dans les gaz de combustion, il s'agit essentiellement de NO et NO_2 .

Cependant d'autres espèces azotées minoritaires telles que N_2O_5 , HONO_2 , ou de l'azote organique peuvent en partie réagir à la surface du catalyseur et former du NO , ils sont alors comptés comme NO_x par l'analyseur (Grosjean et Harrison, 1985 ; Winer *et al.*, 1974).

Les NO_x sont produits lors de toute combustion à l'air et on peut distinguer trois principaux mécanismes de formation (Di Nola, 2007) :

- le « NO -Combustible » qui correspond à l'oxydation de l'azote présent dans la matrice du combustible ;
- le « NO -Précoce » qui est lié aux réactions entre les radicaux CHI ($i = 0, 1, 2$ ou 3) produits dans la zone réactionnelle de la flamme et l'azote moléculaire de l'air ;

- le « NO-Thermique » qui correspond à l'oxydation du N₂ de l'air à haute température (T > 1800 K).

La contribution de chacun de ces mécanismes dépend principalement du combustible et de la température de combustion. La Figure 1.9 présente l'influence de la température sur les mécanismes de formation des NO_x pour un combustible donné.

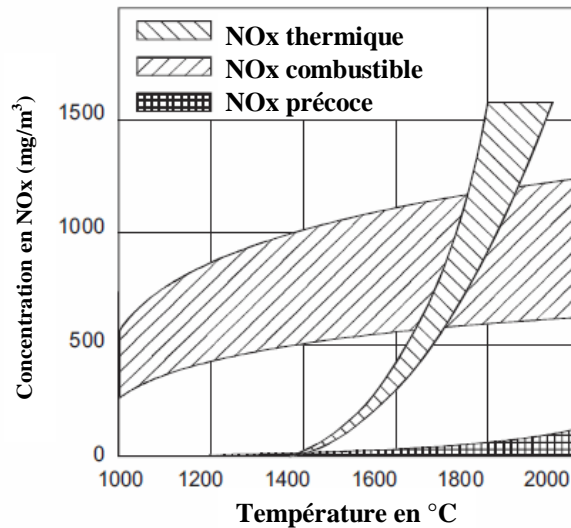


Figure 1.9 Représentation de l'influence théorique de la température sur la formation de NO_x pour une combustion de biomasse (Di Nola, 2007)

NO-combustible

Les mécanismes de formation du NO-combustible (Figure 1.10) comprennent une première étape de pyrolyse pendant laquelle l'azote présent dans le combustible (N_x) va former de l'acide cyanhydrique (Fenimore et Jones, 1961). Cet acide réagit avec l'oxygène radicalaire présent dans la flamme et forme NCO, qui à son tour, réagit avec des radicaux H et forme NH et NH₂. Ces radicaux NH_i réagissent avec les radicaux oxygénés (O, OH) pour former du NO, une partie réagit également avec le NO pour former N₂. Dans le cas de combustibles azotés solides (par exemple de la biomasse) et à des températures inférieures à 1600 °C, c'est le NO-combustible qui représente la majorité du NO généré.

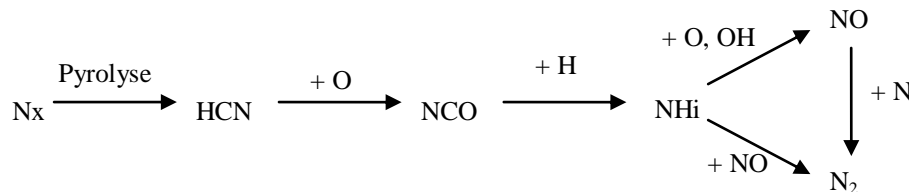


Figure 1.10 Mécanisme du NO-combustible (Fenimore et Jones, 1961)

NO-Précoce

Jusqu'à récemment, la voie de formation du NO-précoce que l'on trouvait dans la littérature était celle proposée par Fenimore en 1971, avec une formation de HCN par réaction de CH

Réactivité de NO

Le NO formé par ces différents mécanismes peut également réagir dans les fumées. La réaction de décomposition de NO (R. 1.15), c'est-à-dire l'inverse de la réaction R. 1.14, ne se produit pas spontanément car la cinétique est trop lente. (Busca *et al.*, 2005, Leblanc *et al.*, 1999).



Lorsque les fumées refroidissent, le NO réagit avec l'oxygène pour former NO₂ (R. 1.16) (Leblanc *et al.*, 1999).



En se basant sur les travaux de Leblanc *et al.* (1999) il est possible de calculer les proportions théoriques en NO (y_{NO}) et NO₂ (y_{NO_2}) à la sortie de la zone de post-combustion en fonction de la teneur en oxygène dans les fumées selon les équations Eq. 1.01 et Eq. 1.02.

$$y_{\text{NO}_2} = \left(1 + \left(K_1 \cdot x_{\text{O}_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 1.01})$$

et

$$y_{\text{NO}} = 1 - y_{\text{NO}_2} \quad (\text{Eq. 1.02})$$

avec $y_{\text{NO}_i} = \frac{x_{\text{NO}_i}}{x_{\text{NO}} + x_{\text{NO}_2}}$ (i = 1 ou 2)

x_j : Fraction molaire de l'espèce j,

K_1 : Constante thermodynamique d'équilibre de la réaction R. 16, $K_1(T) = 1,2 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{13990}{T(K)}}$

Ainsi, si on considère une température de fumées de 850 °C et un taux d'oxygène de 11 % (valeur d'O₂ utilisée pour la normalisation des concentrations dans les incinérateurs de déchets) on obtient une proportion y_{NO_2} inférieure à 2 %.

1.3.3 Les composés organiques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont issus d'une combustion incomplète des molécules carbonées. Des composés organiques volatils de faible masse (acétylène, propylène...), en réagissant entre eux, forment des premiers cycles benzéniques. Ces benzènes réagissent entre eux et avec des composés organiques légers pour former des molécules plus lourdes. Les molécules sont considérées comme HAP à partir du moment où elles possèdent au moins deux cycles aromatiques.

La formation du premier cycle benzénique se fait principalement par la réaction de deux radicaux propargyles (C₃H₃) et par la réaction d'espèces en C₄H_x avec de l'acétylène (Bauschlicher et Ricca, 2000).

Les dioxines et furanes

Les dioxines et furanes se forment à partir d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de dichlore (Cl_2). Les dioxines comptent 75 congénères de la famille des polychlorodibenzo-dioxine (PCDD), et les furanes comptent 135 congénères de la famille des polychlorodibenzo-furane (PCDF). (Figure 1.12)

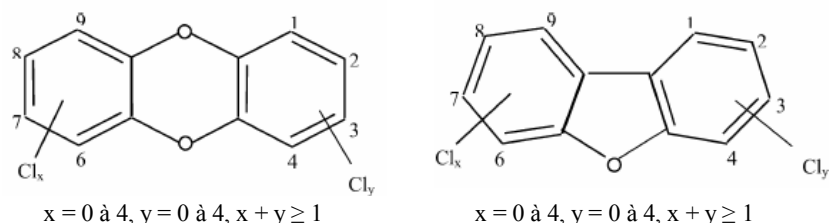


Figure 1.12 Structure moléculaire des polychloro dibenzo-dioxines (a) et furanes (b) (Stanmore, 2004)

Tableau 1.2 Facteur d'équivalent toxique (FET) pour des PCDD/F (Van den Berg, 2006)

Composé	FET	Composé	FET
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
OCDD	0,0003	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
		OCDF	0,0003

Le contrôle des émissions de dioxines et furanes consiste à doser un certain nombre de ces congénères et d'en faire une moyenne pondérée en fonction de leur « équivalent toxique » : c'est une valeur représentative de la toxicité relative de chaque congénère par rapport au plus toxique (le 2,3,7,8-TCDD) dont la valeur est fixée à 1. Une liste de 17 molécules a été établie et est généralement utilisée pour le dosage des dioxines et furanes. Les valeurs de leur équivalent toxique sont indiquées dans le Tableau 1.2.

1.4 Composition et origines de la phase particulaire

La composition en particules solides présentes dans les fumées depuis le foyer jusqu'à la cheminée évolue, notamment du fait de la diminution de température, et des éventuelles injections de réactifs pour le traitement des gaz.

Les cendres de foyer se distinguent des mâchefers essentiellement par leur taille plus petite (inférieure à la centaine de micromètres) qui leur confère un caractère pulvérulent. La proportion de cendres de foyer par rapport aux mâchefers dépend des points de fusion des matériaux en présence et de leurs proportions dans le combustible : les constituants fusibles (à point de fusion inférieur à la température du foyer) auront tendance à agglomérer les

particules et donc à favoriser les mâchefers. Les deux résidus de combustion, cendres de foyer et mâchefers, sont généralement récupérés au même endroit, en mélange.

En sortie de foyer (après la combustion et la post-combustion), les fumées constituées de gaz de combustion, de l'air de combustion en excès et de phases particulières plus ou moins condensées, traversent des échangeurs thermiques, communément dénommés « chaudière ». Dans cette zone, la température des fumées diminue et favorise la production d'autres résidus d'incinération : les cendres sous chaudière. Celles-ci se déposent sur les parois des échangeurs thermiques sous l'effet de l'inertie (par impaction) ou du gradient thermique local (par thermophorèse). Dans ce cas, leur composition chimique s'apparente à celle des « cendres volantes », fraction des résidus de combustion entraînés physiquement par la phase gazeuse, correspondant en partie à la fraction la plus fine des cendres sous foyer. Mais les cendres sous chaudière peuvent aussi se former directement à la surface des échangeurs par condensation d'espèces semi-volatiles ou par réaction chimique d'espèces gazeuses. Dans ce cas, leur composition chimique diffère notablement des mâchefers et cendres sous foyer, et se caractérise par davantage d'espèces métalliques, alcalines, halogénées et soufrées.

Les poussières présentes dans les fumées (ou cendres volantes) en sortie de la chaudière sont donc hétérogènes ; elles se composent de suies, de combustible imbrûlé, de résidus de combustion (cendres) à la surface desquelles des espèces volatiles vont venir se fixer mais aussi de particules issues de la condensation homogène d'espèces volatiles.

1.4.1 Composition majoritaire des cendres volantes

La quantité et la composition de ces cendres volantes dépend principalement de la nature du combustible. Le Tableau 1.3 présente des exemples de composition chimique de cendres volantes en éléments majeurs pour différents types de combustibles.

On observe que les cendres issues des charbons sont principalement composées d'alumino-silicates alors que celles de farines animales contiennent majoritairement du calcium et du phosphore. Les boues de stations d'épuration ont des compositions de cendres volantes très variables.

Tableau 1.3 Composition chimique de différentes cendres volantes

Combustible	% massique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	p.a.f	Références
Bitumineux	20 - 60	5 - 35	10 - 40	1 - 12	0 - 5	0 - 4	0 - 4	0 - 4	0 - 3			0 - 15	
Sous-Charbon	40 - 60	20 - 30	4 - 10	5 - 30	1 - 5	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 4			0 - 3	Ahmaruzzaman, 2010
Lignite	15 - 45	10 - 25	4 - 15	15 - 40	3 - 10	0 - 10	0 - 6	0 - 6	0 - 4			0 - 5	
Anthracite	42 - 55	24 - 28	7 - 15	2 - 10	1,7 - 2,0	0,0 - 0,9	0,3 - 0,8	2,4 - 3,8				1,0 - 3,6	Fernández-Jiménez <i>et al.</i> , 2003
FVO	Os de boeuf		0,01	55,6	1,13	0,18	1,11	0,02	41,7	0,06			Gouvêa <i>et al.</i> , 2009
	n.d.			43,0		2,7	7,2	6,0	42,1				Deydier <i>et al.</i> , 2005
	Moyenne	36,1	14,2	9,2	14,8	2,4	2,8	0,90	1,3	11,6		6,1	
	Boues de STEP	Min	14,4	4,4	2,1	1,1	0,02	0,01	0,1	0,3		0,2	Cyr <i>et al.</i> , 2007
	Max	65	34,2	30	40,1	23,4	12,4	6,8	3,1	26,7		41,8	

p.a.f : perte au feu

Ahmaruzzaman, 2010 : Compilation d'analyses de cendres de différents charbons,
 Cyr *et al.*, 2007 : Compilation d'analyses de cendres de boues de station d'épuration,
 Deydier *et al.*, 2005 : Analyse de cendre de farines animales,
 Fernández-Jiménez *et al.*, 2003 : Analyses de cendres issues de différents charbons ou mélanges de charbons,
 Gouvêa *et al.*, 2009 : Analyses de cendres de farines d'os de boeuf.

1.4.2 Les métaux dans les particules solides

Les métaux dans les particules solides proviennent principalement du combustible. Une partie peut provenir de l'enceinte de combustion mais dans des conditions normales d'abrasion elles sont négligeables. À titre d'exemple, la Figure 1.13 représente l'incinérateur d'ordures ménagères étudié par Ménard (2003). L'installation est composée d'un four à grilles puis de son système de traitement des fumées : un électrofiltre et une tour de lavage.

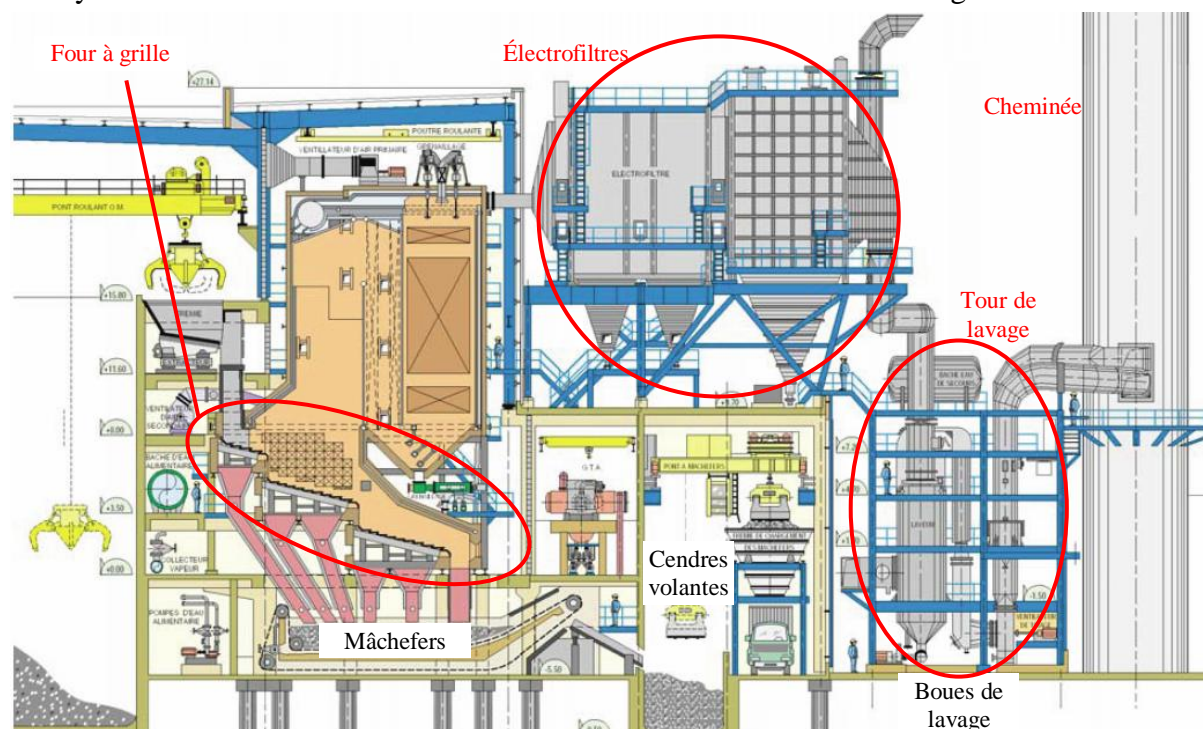


Figure 1.13 Schéma de l'incinérateur d'ordures ménagères de Strasbourg et les résidus solides et liquides étudiés par Ménard (2003)

Selon leur volatilité, les métaux initialement présents dans le combustible peuvent se retrouver dans les mâchefers, dans les cendres volantes et/ou dans les boues de lavages. Le Tableau 1.4 représente la répartition massique de métaux à différents points clés d'une unité d'incinération d'ordures ménagères et de son système de traitement des fumées (Ménard, 2003).

Tableau 1.4 Répartition (en % massique) des métaux lourds entre les rejets solides d'UIOM (Ménard, 2003)

	Mâchefers	CV (C + EF)	BL	EG
Hg	2 - 5 %	10 - 13 %	70 - 80 %	< 10%
Cd	10 - 12 %	80 - 85 %	3 %	2,5 %
As	45 - 60 %	35 %	< 1 %	< 1 %
Pb	60 - 65 %	30 - 35 %	< 1 %	< 1 %
Zn	70 %	30 %	< 1 %	< 1 %
Cr	> 90 %	5 - 6 %	< 1 %	< 1 %
Cu	> 90 %	5 - 7 %	< 1 %	< 1 %
Ni	> 90 %	5 %	< 1 %	< 1 %

CV : cendres volantes, C : chaudière, EF : électrofiltre, BL : boues de lavage, EG : émissions gazeuses

Ainsi, le mercure (qui a une température d'ébullition de 356,6 °C) se vaporise très facilement au cours de l'incinération et, transporté dans les fumées, ne se condense qu'en sortie de chaudière. Plus des trois quarts du mercure se retrouvent ainsi dans les Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères (REFIOM). Par contre certains métaux plus réfractaires (Cu, Cr, Ni...) restent essentiellement piégés dans les mâchefers (> 90 %) (Ménard, 2003).

1.4.3 Les suies

Les particules de suies se forment à partir des HAP qui réagissent entre eux pour former des molécules de plus en plus grandes jusqu'à la formation de particules (Richter et Howard, 2000). C'est particules croissent ensuite par addition de molécules organiques qui réagissent à leur surface, puis par un processus physique de coagulation de ces particules entre elles (Figure 1.14).

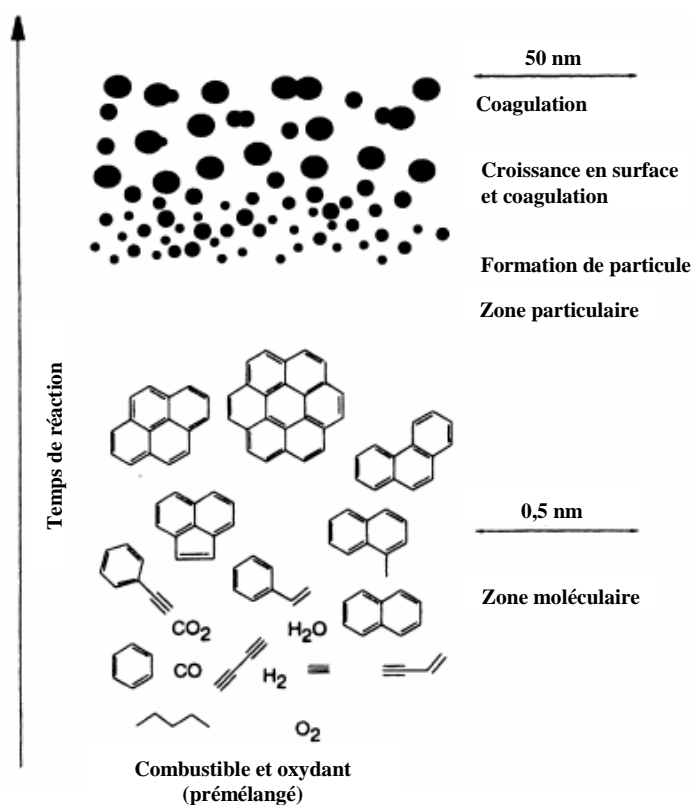


Figure 1.14 Formation de particules de suies dans une flamme (Mauss, 1994)

1.5 Cas particuliers : l'incinération des farines animales et des boues de STEP

1.5.1 Incinération des farines

1.5.1.1 La composition des farines animales

Les farines animales sont des composés organiques, donc principalement constituées de carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre. Mais elles contiennent également des quantités

importantes de matières minérales apportées par les os. Le Tableau 1.5 présente les compositions en éléments majeurs (C, H, O, N et S) trouvées dans la littérature. En ce qui concerne les éléments mineurs, les quantités en éléments varient d'une source à l'autre (Tableau 1.6). Cependant, on retrouve certains éléments en proportions importantes: le calcium (de 2 % à 11 %), le phosphore (de 2,5 % à 7 %), le sodium (de l'ordre de 1 %), le chlore et le potassium (de 0,2 % à 1,3 %) et également des métaux (fer, aluminium et zinc) de l'ordre de quelques dizaines de ppm.

Des travaux précédents réalisés sur les résidus solides de l'incinérateur étudié ont montré que les mâchefers et cendres volantes étaient majoritairement composées d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) et de whitlockite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) (Coutand *et al.*, 2008 ; Cyr *et al.*, 2006). L'hydroxyapatite est le constituant inorganique majeur des os, c'est pourquoi on le retrouve dans les farines, et que les concentrations en Ca et P sont aussi élevées.

Tableau 1.5 Composition massique (en %) en C, H, O, N et S de FVO de différentes provenances

FVO	C	H	O	N	S
Senneca, 2008	43,40	6,40	nd	9,20	0,40
Conesa, 2003	40,40	6,40	11,90	7,80	0,50
Fryda <i>et al.</i> , 2007	55,70	8,03	18,58	7,15	0,05
Skodras <i>et al.</i> , 2007	55,67	8,03	29,1	7,15	0,05
Gulyurtlu <i>et al.</i> , 2005	35,3	4,9	nd	8,4	0,5

Tableau 1.6 Composition massique (en %) en Ca, P, Na, Cl, K, Mg, Fe, Al de FVO de différentes provenances

FVO	Ca	P	Na	Cl	K	Mg	Fe	Al
Min et max de 17 fournisseurs (Garcia <i>et al.</i> , 2008)	6,2 - 14,8	3,0 - 6,6	0,58 - 1,78	0,39 - 1,75	0,32 - 0,90	0,18 - 0,59	0,03 - 0,11	0,01 - 0,06
Senneca, 2008	1,98	6,00	1,14	0,30	0,39	0,18	0,014	0,006
Gulyurtlu <i>et al.</i> 2005	10,60	6,40	0,55	0,26	0,26	0,25	0,030	<0,02

1.5.1.2 Problèmes spécifiques liés à la combustion des farines animales

Les FVO étant un combustible particulier, notamment du fait de sa richesse en Ca, P, Na et K, leur incinération peut entraîner des problèmes spécifiques. On peut distinguer ceux liés à la formation de polluants et ceux liés à la préservation des équipements : encrassement, oxydation des matériaux...

Effet sur la génération des polluants atmosphériques

- Les oxydes de soufre (SO_x) :

Les quantités de SO_x (SO_2 et SO_3) émises dépendent de la concentration en soufre dans le combustible, mais aussi de la concentration en composés capables de fixer le soufre, comme CaO par exemple. Ainsi, des tests réalisés en lit fluidisé (Fryda *et al.*, 2007), montrent que le CaO formé lors de la combustion du charbon permet une désulfurisation. Par contre, lors de la co-combustion du charbon avec des farines, ils n'observent pas de baisse des émissions de SO_2 malgré les quantités importantes de calcium qu'elles contiennent. En effet, le calcium

présent provient des os et se trouve associé au phosphore, sous forme d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), qui est un composé thermochimiquement stable et donc peu réactif.

Cependant Gulyurtlu *et al.* (2005), dans leur étude sur la co-combustion du charbon et des farines animales, obtiennent au contraire une diminution du SO_2 en présence de farines, qu'ils attribuent en partie à l'action de l'hydroxyapatite. Cette structure cristalline aurait, à haute température (leurs tests sont réalisés à $780\text{ }^\circ\text{C}$), la capacité de fixer le soufre sous forme de sulfates à la place des phosphates, ainsi que de fixer des éléments halogénés à la place des groupements hydroxyle, en formant des composés de formule générale : $(\text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4, \text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{SiO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br})$. Cependant cette explication n'est basée que sur l'étude en milieu aqueux de Ma *et al.* (1994).

- L'acide chlorhydrique :

Les farines animales peuvent contenir de 0,25 % à plus de 0,80 % en masse de chlore, provenant notamment des fluides biologiques riches en NaCl. La présence de chlore peut induire la production de divers polluants atmosphériques, tels que l'acide chlorhydrique, le dichlore, les dioxines et furanes ou les particules chlorées.

Des tests de co-combustion avec du charbon (contenant moins de Cl que les FVO) ont montré qu'une grande partie du chlore se retrouve dans la phase particulaire (Gulyurtlu *et al.*, 2005).

Des concentrations en HCl ont été mesurées en sortie de four de l'ordre de $40\text{ mg}/\text{Nm}^3$, que ce soit lors de combustion en four à grille (Denafas *et al.*, 2004) ou en lit fluidisé (Cummins *et al.*, 2006). Elles sont donc relativement faibles notamment comparées à celle de SO_2 . En effet, les farines contiennent des quantités importantes de chlore, mais majoritairement sous forme de sel, donc peu propices à la formation d'HCl.

- Les oxydes d'azote (NO_x) :

L'étude de Fryda *et al.* (2007) sur la co-combustion des farines animales avec du charbon en lit fluidisé montre une augmentation des taux d'émission de NO_x avec l'augmentation de la part de FVO dans le mélange. Ils l'attribuent aux fortes teneurs en azote des farines.

Gulyurtlu *et al.* (2005), par contre, constatent une diminution du taux d'émission des NO_x de 25 % lors de la co-combustion de charbon (80 %) et de farines animales (20 %) alors qu'elles contiennent cinq fois plus d'azote. Ils attribuent cette diminution au fait que l'azote est en grande partie sous forme réduite dans les farines, et qu'il est libéré sous forme d'ammoniac NH_3 , permettant ainsi une diminution des NO_x par réduction non catalytique (SNCR). Pour des mélanges contenant encore plus de FVO (50 et 100 %), les taux d'émissions en NO_x augmentent et sont plus importants que pour le charbon seul.

- Les particules :

Gulyurtlu *et al.* (2005) ont observé, lors de la co-combustion de FVO et de charbon, l'émission très importante de particules submicrométriques ($< 1\text{ }\mu\text{m}$) en présence de teneurs importantes (50 % et 100 %) en FVO (Figure 1.15). Ils relèvent des taux en chlorures 50 fois plus importants dans les particules émises par la combustion des farines animales que dans celles émises par la combustion du charbon.

La même observation est établie par Lopes *et al.* (2009) qui remarquent, en outre, une corrélation entre la production de particules submicroniques et la somme des teneurs en métaux alcalins et en chlore (Figure 1.16) : plus cette somme est élevée (cas des farines), plus la taille des particules émises diminue.

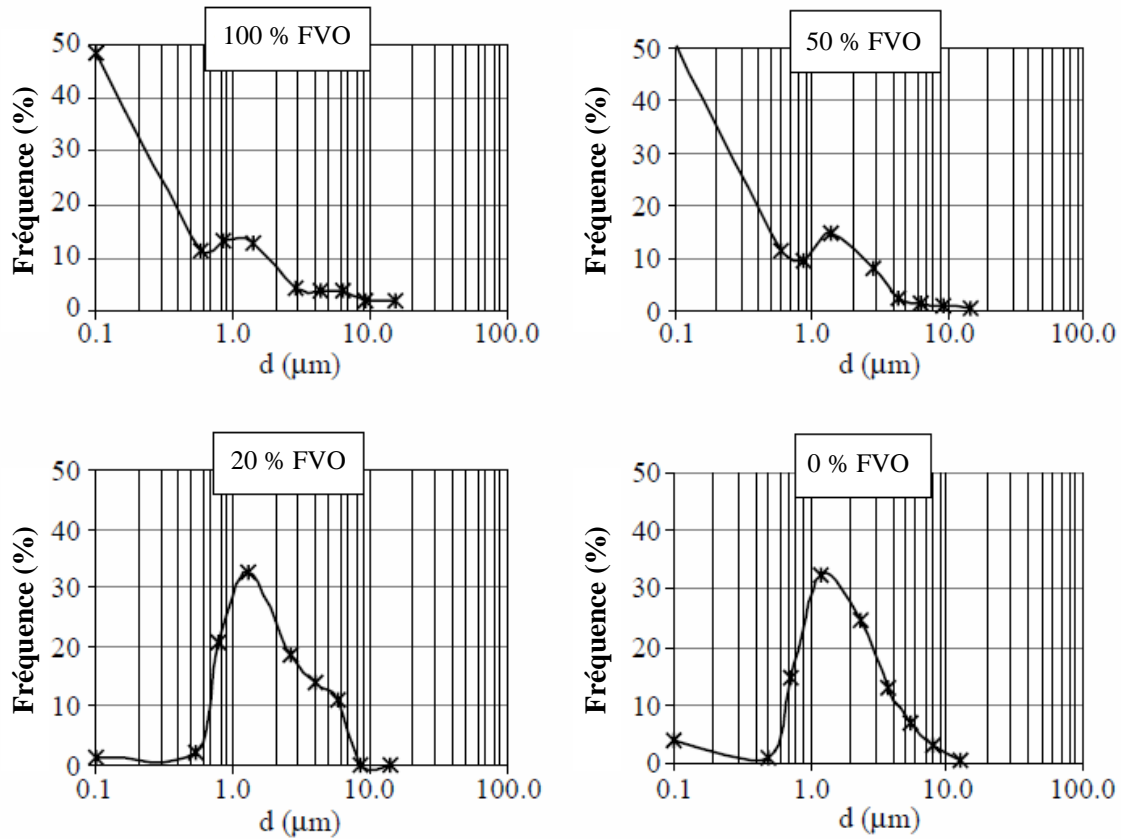


Figure 1.15 Répartition des particules émises lors de la combustion de FVO et de charbon en fonction de leur taille. (Gulyurtlu *et al.*, 2005)

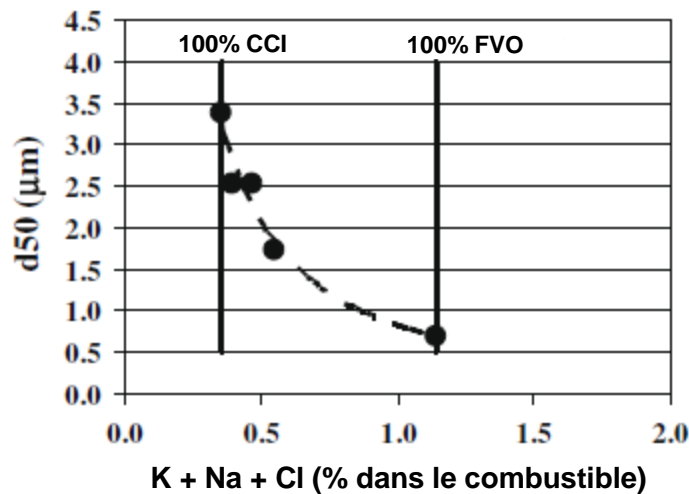


Figure 1.16 Corrélation entre le diamètre médian des particules émises et la somme des teneurs en potassium, sodium et chlore dans les combustibles (CCI : charbon colombien) (Lopes *et al.*, 2009)

- Les dioxines et furanes :

D'après Conesa *et al.* (2005), l'incinération de farines animales générerait moins de dioxines et de furanes que l'incinération d'autres combustibles comme les boues de station d'épuration. Ceci s'expliquerait en partie par le fait que la majorité du chlore contenu dans les FVO l'est sous forme de chlorure de sodium, NaCl, provenant notamment des fluides biologiques. Or Addink *et al.* (1998) ont montré que les chlorures n'avaient qu'une très faible capacité à former des dioxines et furanes. Samaras *et al.* (2000) ont également montré que les peptides contenus dans la viande conduisent à la formation d'urée et d'ammoniac qui inhibent la formation de dioxines. Néanmoins, plus récemment, lors de tests effectués sur un pilote en lit fluidisé, Lopes *et al.* (2009) ont observé une émission plus élevée de dioxines et furanes lors de la combustion de farines animales seules par rapport à la co-combustion de farines et de charbon en mélange. Ils attribuent ce phénomène à la formation de catalyseurs métalliques déposés sur des particules fines, tous deux formés à base de chlorures de métaux, lors de la combustion des farines seules :

- d'une part, formation de chlorures de métaux alcalins, sodium et potassium, qui favorisent la génération de particules submicroniques ($< 1\mu\text{m}$), à grande surface spécifique ;
- d'autre part, la formation de chlorures de métaux tels que le chlorure de cuivre, CuCl_2 , qui se déposeraient à la surface des particules submicroniques et catalyseraient la formation de dioxines et furanes.

Ces processus seraient inhibés par la présence de soufre dans le charbon, les sulfates entrant en compétition avec les chlorures. Le soufre est aussi connu pour inhiber par l'équilibre de Deacon (cf. § 1.3.1) la formation de dichlore, Cl_2 , qui est un agent de chloration efficace pour la formation de dioxines et furanes (Van Caneghem *et al.*, 2012)

Impacts sur les installations

- Encrassement de l'installation :

La combustion de farines animales semble produire plus de résidus solides (mâchefers, cendres sous chaudière et résidus de filtration) que la combustion de charbon ; ceci est à mettre en relation avec sa composition plus riche en matière minérale (Gulyurtlu *et al.*, 2005 ; Senneca, 2008). Dans une étude sur la co-combustion de farines animales et de charbon, Senneca (2008) rapporte que la présence de quantités relativement importantes de matière minérale dans les farines entraîne un comportement particulier lors de la combustion. En effet, les réactions et transformations physiques de cette matière limitent la combustion et diminuent la réactivité du char lors de la combustion. Ceci entraînerait une formation de cendres volantes contenant des quantités d'imbrûlés plus importantes quand la proportion de FVO augmente.

- Empoisonnement des catalyseurs :

Les farines animales contiennent d'importantes quantités de phosphore, la majorité étant sous forme d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) et de whitlockite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), mais une partie peut

être sous forme organique. Or le phosphore organique est peu stable : il est libéré vers 500 °C et forme des oxydes de phosphore (P_4O_{10}), des phosphates de calcium et de l'acide phosphorique (H_3PO_4).

Les farines contiennent également de grandes quantités de métaux alcalins, qui sont en grande partie sous forme de sels, comme NaCl, KCl, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , et qui contribuent à la formation de particules submicroniques dans les cendres volantes.

Beck *et al.* (2004) ont identifié différents mécanismes, physiques ou chimiques, de désactivation des catalyseurs à partir des composés phosphorés :

- Obturation des pores par de fines particules de calcium (apatite ou whitlockite), tout comme le feraient les particules de sels de métaux alcalins des cendres volantes.
- Désactivation par de l'acide phosphorique (H_3PO_4) ou de l'oxyde de phosphore (P_4O_{10}) : vers 300-400 °C (environ les températures auxquelles a lieu la SCR) l'acide phosphorique forme des polyphosphates (constitué de chaînes O-P-O) qui forment des couches à la surface du catalyseur et qui bloquent les pores. La formation de phosphates de vanadium est également un mécanisme possible de désactivation.
- Formation de phosphates alcalins ou de verre de vanadyle phosphate : les phosphates alcalins peuvent avoir des effets similaires à ceux décrits dans les deux premiers points. Ils pourraient aussi réagir avec la phase active du catalyseur pour former des composés insolubles, mais à des températures supérieures à celles utilisées pour la SCR, tels que $(V_2O_5)_n-(Na_2O-P_2O_5)_{(1-n)}$ ou $Na_4VP_3O_{12}$ vers 700 °C.

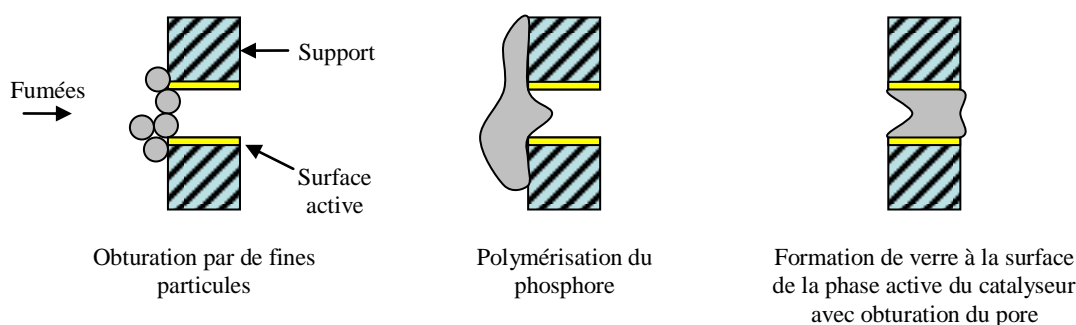


Figure 1.17 Différents mécanismes de désactivation des catalyseurs

1.5.2 Incinération des boues de STEP

1.5.2.1 Composition des boues de stations d'épuration

En fonction du type de station d'épuration dont elles sont issues et de la méthode de stabilisation utilisée, les boues de STEP ont des compositions différentes. *A fortiori*, les différences seront plus grandes entre les boues d'une station de traitement d'eau urbaine et d'une station de traitement d'eau industrielle. Les Tableau 1.7 et Tableau 1.8 donnent des

fourchettes de concentrations trouvées dans la littérature pour différentes boues issues de stations d'épuration des eaux urbaines.

Tableau 1.7 Composition massique sur matière sèche (en %) C, H, O, N et S de boues de STEP (Murakami *et al.*, 2009 ; Leckner *et al.*, 2004; Fuentes *et al.*, 2004; Adegroye *et al.*, 2004; Sängner *et al.*, 2001) et de boues de lisier (Scheiner, 2005)

Boues de STEP	C	H	O	N	S
Min - max littérature (STEP urbaines)	27,1 - 53,2	3,9 - 8,0	15,4 - 38,4	1,63 - 8,80	0,5 - 3,1
Scheiner, 2005	15,3	2,9	27,5	6,1	0,3

Tableau 1.8 Composition massique sur matière sèche (en %) Ca, P, Na, Cl, K, Mg, Fe et Al de boues de STEP (Pettersson *et al.*, 2008 ; Fuentes *et al.*, 2004 ; Folgueras *et al.*, 2003), de boues de lisier (Scheiner, 2005) et de boues d'abattoir (Cintech, 2005)

Boues de STEP	Ca	P	Na	Cl	K	Mg	Fe	Al
Min - max littérature (STEP urbaine)	1,6 - 17,4	0,4 - 2,7	0,15 - 0,3	0,05 - 1,2	0,28 - 0,6	0,2 - 1,1	0,55 - 7,4	1,5 - 8,2
Scheiner, 2005	5,4	6,0			5,3	1,2		
Cintech, 2005	4,6	8,8	7,6	3,5	0,3	0,3		

1.5.2.2 Spécificités des boues issues du traitement des effluents d'abattoir

Les boues issues du traitement des effluents d'abattoir contiennent principalement des lisiers, du sang et des graisses. Elles peuvent être une source de transmission de différentes infections, notamment de l'ESB et représentent donc un danger biologique.

Le traitement de ces résidus commence généralement par le dégraissage. Puis la majorité des boues peut alors être extraite par exemple par flottation, dégrillage, sédimentation, etc. Le BREF sur les abattoirs et l'équarrissage (BAT, 2005) préconise de réaliser ensuite un traitement biologique des eaux résiduaires. Par exemple, en combinant une digestion aérobie puis une digestion anaérobie.

Si les lisiers sont récupérés séparément, ils peuvent être valorisés comme engrais. Dans ce cas, après un traitement biologique, ces boues sont séchées puis conditionnées sous forme de granulés (DS-Environnement, 1999).

1.5.2.3 Nuisances liées à l'incinération des boues de station d'épuration

La co-combustion de boues avec du bois et du charbon a été étudiée en lit fluidisé par Leckner *et al.* (2004). Ils observent que les boues et le bois génèrent moins de CO que le charbon.

Par contre, les boues génèrent des quantités dix fois supérieures de NO que le charbon et le bois. Leckner *et al.* (2004) expliquent cet écart, en partie, par la différence de concentration en azote présent dans les combustibles (boues entre 6,0 % et 7,1 %, bois 0,1 % et charbon 1,6 %) ; mais aussi par le fait que la combustion de charbon produit environ dix fois plus de char que celle du bois ou des boues. Or, dans un lit fluidisé, le NO réagit avec le char pour générer du CO et du N₂. Abbas *et al.* (1996) observent également des quantités de NO plus importantes lors de tests de co-combustion dans un « *down-fired furnace* » (four à flamme vers le bas).

Du fait de la composition des boues riches en métaux et métaux alcalins, leur combustion génère des quantités de cendres volantes plus importantes que celle du charbon, et ces cendres étant plus collantes (point de fusion plus bas dus aux métaux alcalins), elles peuvent accélérer l'encrassement de l'installation.

2 Les systèmes de traitement des fumées

Afin de préserver l'environnement et la santé de l'impact de ces polluants, il a été décidé au niveau international de fixer des limites d'émission par état. Suite à l'adoption, par l'Union Européenne, du protocole de Göteborg (1999) fixant des réductions des émissions globales de différents polluants (SO₂, NO_x, NH₃, COV) pour chaque état membre, des directives ont été votées afin de transcrire ces réductions en termes de limites d'émission, et ceci pour chaque installation industrielle, en fonction de son activité et de sa taille.

Ainsi, un cadre global est fixé par la directive 2000/76/CE (remplacé par la directive 2010/75/UE à partir du 7 janvier 2014) en ce qui concerne les réglages de combustion et les limites d'émission de polluants lors de l'incinération de déchets. Afin de s'assurer d'une bonne combustion et notamment d'une bonne oxydation de CO, elle prévoit notamment que les gaz résultant du processus soient portés, après la dernière injection d'air de combustion, d'une façon contrôlée et homogène pendant un minimum de deux secondes, à une température de 850 °C (si la teneur en substances organiques halogénées, exprimée en chlore est inférieure à 1 % en masse) ou de 1100 °C (pour des teneurs en substances organiques halogénées plus importantes).

Les installations d'incinération sont ensuite soumises à des arrêtés plus spécifiques en fonction de leur puissance et du type de déchets incinérés. C'est notamment le cas de l'arrêté du 20/09/2002 relatif aux installations d'incinérations (et de co-incinération) de déchets non dangereux ainsi qu'aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux. Les limites d'émissions fixées par l'arrêté du 20/09/2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux sont celles fixées à l'annexe V de la directive 2010/75/UE. Les résultats des mesures réalisées pour vérifier le respect des valeurs limites d'émission sont rapportés aux conditions normales de température et de pression, c'est-à-dire 273 K, pour une pression de 101,3 kPa, avec une teneur en oxygène ramenée à 11 % sur gaz sec. La liste détaillée des limites d'émission est donnée dans le Tableau 1.9.

Finalement, chaque incinérateur est soumis à un arrêté préfectoral spécifique qui encadre l'ensemble des aspects de son exploitation dans les limites fixées par la législation nationale et européenne. L'incinérateur étudié durant ces travaux de thèse est soumis à l'arrêté Préfectoral (Côtes d'Armor) du 19/02/2008 portant autorisation d'une installation classée pour la protection de l'environnement. Cet arrêté reprend les limites de l'arrêté du 20/09/2002.

Afin de respecter ces valeurs limites d'émissions, différents types de traitements des fumées peuvent être mis en place et ainsi capter ou transformer ces composés potentiellement à risque. Le Tableau 1.10 présente très brièvement les principales techniques de dépollution des

fumées d'incinération. Les systèmes de traitement étudiés ici sont présentés plus en détails dans les § 2.1 et 2.2.

Tableau 1.9 Valeurs limites d'émission en mg/Nm³ à 11 % d'O₂ sur gaz sec selon l'arrêté du 20/09/2002

	Moyenne journalière	Moyenne sur une demi-heure
Poussières	10	30
SO ₂	50	200
HCl	10	60
HF	1	4
NO _x	200	400
COT	10	20
Moyenne sur 8 h		
Hg	0,050	
Cd + Tl	0,050	
Sb + As + Pb + Cr + Co + Mn + Ni + V	0,5	
6 h en équivalent toxique (ng/Nm³)		
PCDD/F	0,1	

Tableau 1.10 Les systèmes de traitement des fumées (Bicocchi *et al.*, 2009 et Le Cloirec, 2006)

Polluants	Type de traitement	Principe
SO ₂ , HCl, HF	Voie sèche	Injection d'un sorbant solide basique, généralement calcique ou sodique, formation de sels solides qui peuvent-être filtrés (par média filtrant par exemple).
	Voie semi-humide	Le sorbant est injecté sous forme de solution concentrée qui s'évapore. Le sorbant solide obtenu réagit comme par voie sèche.
	Voie humide	Dissolution des gaz acides dans une solution basique (NaOH...). Le contact peut se faire soit par injection de la solution dans les fumées (tour de lavage), soit en faisant traverser les solutions par les fumées (tour à plateaux).
NO _x	Reburning	Traitement des gaz par une flamme (CH ₄ , H ₂ ...) qui forme des radicaux qui réagissent avec NO
	Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR)	Réduction des NO _x à haute température (> 800 °C) par réaction avec un réducteur, NH ₃ par exemple.
	Réduction Sélective Catalytique (SCR)	Réduction des NO _x à basse température (< 350 °C) sur catalyseur, généralement des oxydes de vanadium.
Composés organiques Métaux	Charbon actif	Le charbon actif possède une structure microporeuse qui lui confère une grande surface spécifique et donc un fort pouvoir adsorbant. Le charbon actif est injecté dans le conduit puis filtré avec les polluants adsorbés à sa surface ou se présente sous forme de lit en fin de traitement.
Poussières	(multi) Cyclone	Les fumées sont accélérées dans un cylindre, les particules vont s'impacter sur les parois et perdre ainsi leur vitesse, elles sont alors récupérées dans le fond du filtre.
	Électrofiltres	Les poussières traversent un champ électrique suffisamment important pour ioniser les gaz qui, à leur tour, vont charger les particules de poussières. Une fois chargées elles vont venir s'impacter sur la cathode.
	Filtres à manches	Les particules de grandes tailles s'impactent sur le filtre, formant un « gâteau » (Figure 1.19) permettant la filtration des particules de plus faible diamètre.
	Tour de lavage	L'eau injectée se disperse en gouttes d'eau dans les fumées et piège les poussières qui sont alors récupérées en solution.

2.1 Traitement des gaz acides par le carbonate de sodium

Les principaux gaz acides générés par la combustion de déchets sont SO₂ et HCl. Leur traitement se fait principalement par réaction avec une base. On peut distinguer trois voies distinctes :

- la voie sèche : injection d'un sorbant solide : NaHCO₃, Ca(OH)₂... ;
- la voie semi-humide : injection d'une solution liquide (lait de chaux par exemple) qui se déshydrate sous l'effet de la chaleur formant des particules de sorbants ;
- la voie humide : lavage des fumées mettant en jeu un processus d'absorption gaz – liquide via l'injection d'une solution basique.

Ce paragraphe présente un état de l'art concernant le traitement de SO₂ et HCl par le carbonate de sodium solide.

2.1.1 Le carbonate de sodium : Na₂CO₃

Le procédé de fabrication industriel du carbonate de sodium le plus souvent utilisé aujourd'hui est le procédé Solvay (Figure 1.18). Le carbonate est formé à partir de NaCl et de CaCO₃ et produit CaCl₂ et Na₂CO₃ selon la réaction générale (R. 1.17) :



Une saumure de NaCl est saturée par de l'ammoniac afin de la rendre basique (étape 1, Figure 1.18). Cette saumure ammoniacale réagit avec CO₂ afin de former (NH₄)HCO₃ suivant la réaction (R. 1.18). L'hydrogénocarbonate d'ammonium et le chlorure de sodium réagissent alors pour donner du chlorure d'ammonium et de l'hydrogénocarbonate de sodium, traditionnellement connu sous le nom de bicarbonate de sodium (R. 1.19) (étape 2, Figure 1.18).



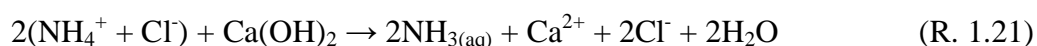
Le bicarbonate de sodium étant solide dans ces conditions il peut être séparé par filtration (étape 3, Figure 1.18).

Le carbonate de sodium Na₂CO₃ est obtenu en chauffant le bicarbonate de sodium (R. 1.20) qui se décompose à partir de 100 °C (Heda *et al.*, 1995)(étape 4, Figure 1.18).



Dans le cas d'un traitement de fumés, la décomposition est réalisée in situ. La température des fumées est suffisante pour permettre cette réaction lorsque NaHCO₃ est injecté. De plus cette réaction étant réversible (Cho *et al.*, 2008), dans le cas d'un traitement préalable, la composition du solide pourrait évoluer avec le temps.

L'ammoniac est ensuite régénéré à partir du lait de chaux selon la réaction (R. 1.21) (étape 7, Figure 1.18).



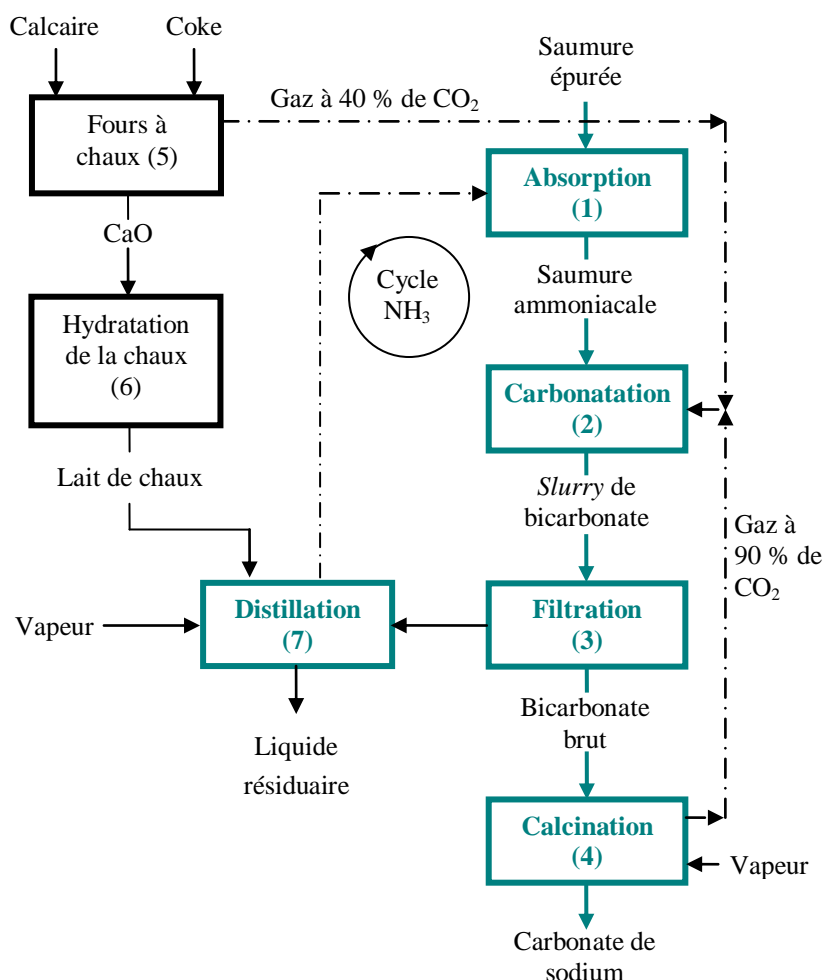


Figure 1.18 Les étapes du procédé Solvay (Breton, 2002)

2.1.2 Mise en œuvre du traitement par le bicarbonate de sodium

La réaction entre les gaz acides et le bicarbonate de sodium est une réaction de surface. Le solide est donc généralement broyé afin d'accroître sa surface spécifique, idéalement pour atteindre un $d_{50} < 20 \mu\text{m}$ (Thomas et Vanderschuren, 2010). Lors de la décomposition en carbonate de sodium, la libération de gaz (CO_2 , H_2O) augmente encore la surface spécifique en augmentant la porosité (Mocek *et al.*, 1986 ; Bicocchi *et al.*, 2009). D'après Bicocchi *et al.* (2009) la surface BET (Brunauer, Emmet et Teller) du bicarbonate de sodium est de l'ordre de $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ après son broyage à $20 \mu\text{m}$ et elle peut atteindre $7 \text{ m}^2/\text{g}$ lors de la décomposition en Na_2CO_3 , mais retombe à $2 \text{ m}^2/\text{g}$ après vieillissement de quelques heures.

Le bicarbonate de sodium pulvérulent est généralement injecté directement dans les fumées à la sortie de la chaudière, où il se décompose. Le sorbant est ensuite retenu par un média filtrant qui peut-être en tissu ou en fibres de céramique. Il se forme alors une couche de sorbant, ayant ou non réagi avec les gaz acides, et de cendres volantes de quelques millimètres, appelé « gâteau de filtration » (Figure 1.19). Ainsi, le temps de contact réactif-gaz à épurer est augmenté, permettant d'améliorer de façon significative l'efficacité du traitement (Thomas et Vanderschuren, 2010).

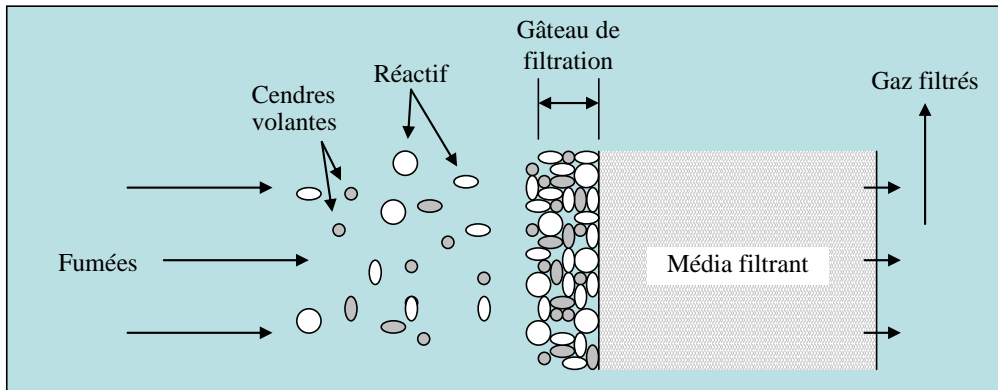


Figure 1.19 Formation du « gâteau » par accumulation de particules solides (adsorbant et cendres volantes) sur un média filtrant

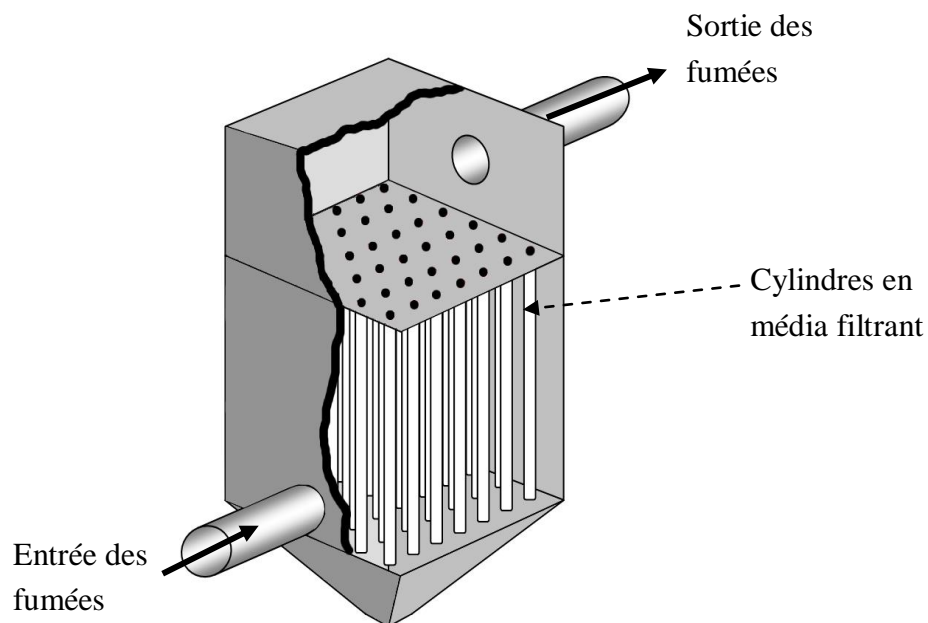
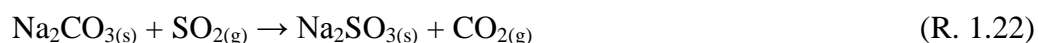


Figure 1.20 Schéma d'un système de filtration par média filtrant (bougies poreuses)

Les filtres sont formés de plusieurs dizaines de cylindres en média filtrant appelées bougies (Figure 1.20). Cette mise en œuvre permet d'accroître la surface totale de filtration. L'accumulation de carbonate et de cendres volantes sur les parois du filtre entraîne une augmentation progressive de la perte de charge dans le filtre. La mesure de la pression en aval renseigne donc sur le niveau d'encrassement du filtre. Lorsque celle-ci dépasse un seuil, une rangée entière de bougies filtrantes est décollée. Pour cela, un pulse d'air comprimé est envoyé à contre-courant à l'intérieur de ces dernières, afin de créer une onde de pression qui permet de faire tomber le gâteau dans une trémie située sous le filtre (Bicocchi *et al.*, 2009). Si cette procédure n'est pas suffisante pour que la perte de charge passe sous le seuil fixé, la rangée suivante est décollée à son tour. La fréquence de décolmatage varie en fonction de l'installation et des quantités de NaHCO_3 injectées. Globalement, sur une installation classique chaque rangée est décollée une fois par heure.

2.1.3 Réactions chimiques mises en jeu

La réaction du carbonate de sodium avec le dioxyde de soufre est la suivante (Bicocchi *et al.*, 2009).

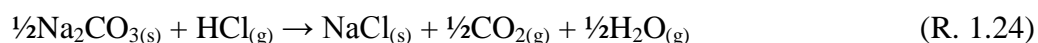


Quand les gaz refroidissent, le sulfite de sodium ainsi formé réagit avec l'oxygène présent pour générer du sulfate de sodium (R. 1.23):



Wu *et al.* (2004) ont modélisé un processus de désulfuration par le bicarbonate de sodium avec un temps de séjour entre l'injection de NaHCO_3 et un filtre à manche, de l'ordre de 1 seconde, et des températures de fumées comprises entre 100 et 200 °C. Ils ont ainsi pu montrer que, vu la cinétique des réactions, la grande majorité de la désulfuration se faisait au niveau de la couche de carbonate (gâteau) déposée à la surface du filtre (Figure 1.19).

L'injection de Na_2CO_3 permet également le piégeage de l'acide chlorhydrique présent dans les gaz chauds (R. 1.24) (Duo *et al.*, 1996):



De la même manière, le carbonate peut également réagir avec HF pour former NaF (Raclavaska *et al.*, 2010).

La réaction (R. 1.22) est une réaction hétérogène (solide-gaz) et peut être développée en deux étapes : une première étape d'adsorption de SO_2 à la surface de la particule (R. 1.25) puis une seconde étape de désorption du CO_2 (R. 1.26). Selon Güldür *et al.* (2001) cette dernière est l'étape limitante, surtout à faible température.



L'efficacité du traitement des fumées dépend principalement du temps de contact réactif-gaz à épurer et de la température. Cependant, des abattements supérieurs à 95 % de SO_2 et HCl peuvent-être atteints pour des rapports stœchiométriques* de 1,2 à 1,5 (Bicocchi *et al.*, 2010 ; Thomas et Vanderschuren, 2010).

2.1.4 Étude de la réactivité de Na_2CO_3 en laboratoire

Étant donnée la difficulté de mise en œuvre d'une injection en continu de solide dans un montage à l'échelle du laboratoire, la plupart des études présentes dans la littérature sont réalisées sur un une masse donnée de réactif sur lequel viennent réagir les gaz.

* Le rapport stœchiométrique est défini comme la quantité de Na injecté sur la quantité de Na nécessaire pour réagir avec l'ensemble de SO_2 et HCl présent selon les équations R. 1.22 et R. 1.24.

Des tests de réaction de SO_2 sur du trona décomposé thermiquement ont été réalisés par Güldür *et al.* (2001). La proportion de Na_2CO_3 ayant réagi est suivie par Analyse ThermoGravimétrique (ATG). Ils observent deux étapes de réaction dues à l'évolution de la taille des pores au cours du temps. Au début de la réaction l'ensemble des sites est accessible; la première étape est donc assez rapide. Mais, au fur et à mesure que le carbonate réagit, la taille des pores diminue, voire se colmate, l'encombrement stérique de SO_2 étant plus important que celui de CO_2 . La seconde étape étant limitée par la diffusion des gaz dans les pores, elle est alors plus lente. Ces résultats semblent confirmés par des tests d'adsorption de SO_2 et HCl sur $\text{Ca}(\text{OH})_2$ réalisés par Chin *et al.* (2005) qui montrent, qu'à l'inverse, l'injection de HCl (de taille plus petite que SO_2) augmente la réactivité du sorbant en limitant l'occlusion des pores.

2.1.4.1 Effet de la température

Grieco *et al.*, 2009 indiquent que la température d'utilisation du carbonate de sodium est d'au moins $130\text{ }^\circ\text{C}$. Güldür *et al.* (2001) observent, lors de tests avec des gaz secs, une augmentation de l'efficacité jusqu'à $150\text{ }^\circ\text{C}$ puis une légère diminution sur le test à $220\text{ }^\circ\text{C}$, notamment dans la première phase de conversion, qu'ils attribuent à du frittage. Stejskalova *et al.* (1996) ont réalisé des tests d'adsorption de SO_2 sur Na_2CO_3 à différentes températures pour des gaz humides. Ils observent un premier maximum d'abattement à $130\text{ }^\circ\text{C}$, ensuite cette capacité d'abattement diminue jusqu'à $250\text{ }^\circ\text{C}$, puis remonte jusqu'à $310\text{ }^\circ\text{C}$ où elle atteint un second maximum. Ils attribuent cette diminution de la réactivité du carbonate de sodium entre 130 et $250\text{ }^\circ\text{C}$ à une oxydation plus rapide des sulfites en sulfates. Les sulfates formés étant plus volumineux ils bloqueraient l'accès à certains sites actifs.

Verdone & De Filippis (2006), observent des taux de réactions entre Na_2CO_3 et HCl qui augmentent d'abord jusqu'à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pour ensuite se stabiliser dans la gamme de températures comprises entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ et $600\text{ }^\circ\text{C}$. Ils attribuent également ce phénomène à la formation de fritté à partir du réactif utilisé. Mélanger le sorbant à du sable limite ces phénomènes et permet d'augmenter la température à laquelle a lieu la formation de fritté.

Globalement, il semble donc que l'augmentation de la température après $255\text{ }^\circ\text{C}$ favorise la réaction de SO_2 avec Na_2CO_3 , mais qu'en même temps, au-delà d'une certaine température, elle entraîne la formation de fritté. Ce second effet diminuant la surface susceptible de réagir, elle limite alors la vitesse de réaction et la quantité totale pouvant-être adsorbée.

2.1.4.2 Effet de l'humidité

À notre connaissance peu d'études ont été réalisées sur l'effet de la vapeur d'eau sur la capture de SO_2 par Na_2CO_3 . Stejskalova *et al.* (1996) ont réalisé des tests d'adsorption à $150\text{ }^\circ\text{C}$ pour deux pourcentages d' H_2O dans les gaz (2 % et 5 %). Ils observent une augmentation considérable de l'abattement avec l'augmentation de l'humidité. Ils attribuent cet effet à une action catalytique de la vapeur d'eau et une vitesse d'oxydation des sulfites en sulfates plus lente.

2.1.4.3 Adsorption des NOx par Na₂CO₃

Plusieurs auteurs (Verdone et De Filippis, 2004 ; Erdös et Mocek, 1994) ont étudié thermodynamiquement et montré la possibilité de réactions entre les oxydes d'azote et le carbonate de sodium. Verdone et De Filippis (2004) ont montré que les réactions de Na₂CO₃ avec NO et NO₂ sont thermodynamiquement possibles jusqu'à respectivement 160 °C et 360 °C.

Lippert *et al.* (1996) ont réalisé des tests d'adsorption de NO et NO₂ dans un mélange de gaz contenant N₂, CO₂, O₂ et H₂O. Ils observent que :

- seul NO₂ semble réagir ;
- la réaction n'a lieu qu'en présence d'H₂O ;
- la présence de CO₂ diminue l'adsorption de NO₂ ;
- la réactivité de Na₂CO₃ diminue avec la température entre 50 et 150 °C, où 2 à 7 % de Na₂CO₃ réagit, puis diminue encore jusqu'à ne plus être mesurable vers 200 °C.

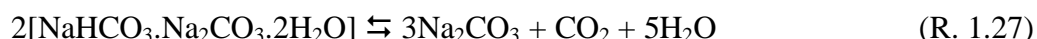
Stejskalova *et al.*, (1997) ont testé en laboratoire la co-adsorption de SO₂ et des NOx sur du carbonate de sodium entre 130 et 180 °C. Dans cette gamme de températures, ils observent pour un ratio SO₂/NOx de 2,1 et des ratios NO/NO₂ entre 4,2 et 7,8, que jusqu'à 60 % de Na₂CO₃ a réagi, et surtout une adsorption simultanée de SO₂ et des NOx. Lors de leurs tests ils obtiennent jusqu'à 44 % du Na₂CO₃ qui réagit avec les NOx.

2.1.5 Avantages et inconvénients de l'utilisation du bicarbonate de sodium par rapport à d'autres adsorbants solides

Il existe plusieurs composés solides autres que le bicarbonate de sodium (NaHCO₃) susceptibles de servir de réactifs pour un traitement des oxydes de soufre par voie sèche. Les plus utilisés industriellement sont d'autres composés sodiques (Na₂CO₃, Na₂CO₃.10H₂O) ou des composés calciques (CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂). Il est aussi possible d'utiliser de la magnésie (MgO) mais cette méthode semble peu employée.

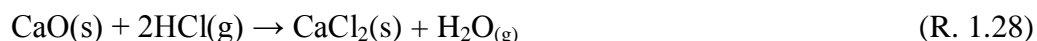
Autre adsorbant sodique

Le trona est un autre adsorbant sodique qui peut être mis en œuvre dans ce type de traitement. C'est un minéral naturel de formule [NaHCO₃.Na₂CO₃.2H₂O]. Comme le bicarbonate de sodium il peut-être broyé et injecté dans les fumées où il se décompose (R. 1.27) (Güldur *et al.*, 2001). Le carbonate de sodium formé réagit alors selon la réaction (R. 1.21).

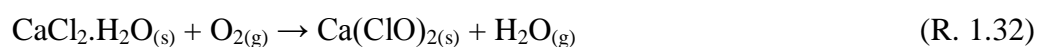


Utilisation d'un adsorbant calcique

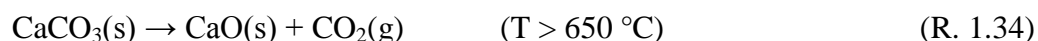
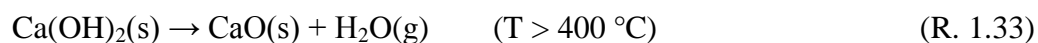
La chaux vive (CaO) peut neutraliser l'acide chlorhydrique (HCl) dans les fumées en formant CaCl₂ (R. 1.28).



La réaction (R. 1.28) est globale (Gullett *et al.*, 1992), elle possède plusieurs intermédiaires et produits finaux incluant CaClOH, Ca(ClO)₂.



Pour des raisons pratiques, il peut-être plus facile d'injecter de la chaux éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou du calcaire (CaCO_3) qui se décomposent en CaO à haute température (R. 1.33 et R. 1.34).



Plusieurs études (Verdone & De Filippis, 2004 ; Duo *et al.*, 1996) ont montré que sur la plage de températures allant de 100 à 600 °C les adsorbants à base de sodium (NaHCO_3 , Na_2CO_3) étaient plus efficaces que ceux à base de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , CaCO_3) pour neutraliser les oxydes de soufre et l'acide chlorhydrique.

Le Tableau 1.11 fait la synthèse des avantages et inconvénients d'un traitement au bicarbonate de sodium par rapport à un traitement à la chaux.

Tableau 1.11 Comparaison du traitement par la chaux au traitement par le bicarbonate de sodium (Bicocchi, 2009)

Réactif	Avantages	Inconvénients
Chaux	<ul style="list-style-type: none"> - Réactivité moyenne - Possibilité de fonctionner à une température élevée - Coût/kg de réactifs plus faible - Solubilité faible des résidus - Peut permettre le recyclage de gypse des épurateurs humides (cas des procédés combinés) 	<ul style="list-style-type: none"> - La manipulation peut être problématique (produit corrosif et irritant) et le recyclage peut être difficile - Production importante de résidus (pouvant être réduite par recirculation) - Pas de solution de valorisation - Stœchiométrie importante (2 à 3)
Bicarbonate de sodium	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne réactivité moyenne - Faible stœchiométrie (~1,2) - Faible production de résidus - Purification et réutilisation des résidus possibles et appliquées - Efficace sur une large gamme de températures de fonctionnement (140 – 300 °C) : compatibilité avec les systèmes de réduction catalytique des NOx (SCR). - Sécurité d'utilisation (réactif non dangereux à manipuler) 	<ul style="list-style-type: none"> - Résidus solides plus solubles et plus difficiles à stabiliser s'il y a absence de valorisation - Coût/kg de réactif plus élevé

2.1.6 Rôle des cendres volantes

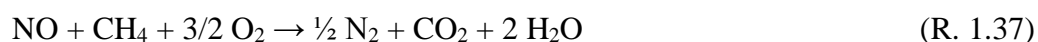
Les cendres volantes accumulées dans le gâteau de filtration peuvent représenter jusqu'à 50 % en masse des résidus de filtration (Coutand, 2007). On peut donc logiquement s'interroger sur l'effet qu'elles induisent sur le traitement des fumées, et ceci d'autant plus que leur composition varie considérablement en fonction de la nature du combustible utilisé.

Les cendres volantes étant considérées comme des déchets par les exploitants des incinérateurs, des voies de valorisation ont été explorées, notamment pour l'abatement de polluants gazeux (Ahmaruzzaman, 2010). Ainsi des cendres volantes de charbons ont été testées pour l'adsorption de SO₂ en les injectant en mélange humide avec de la chaux (Davini, 1995), ou pour la catalyse de la réduction des NO_x (Rubio *et al.*, 2007, Izquierdo & Rubio B., 1998). Ces méthodes sont basées sur la réactivité du carbone imbrulé présent dans les cendres. Dans le cas des cendres de farines animales, l'élément majoritaire est le calcium. Sa spéciation n'est pas la chaux (favorable à la réaction avec les gaz acides) mais plutôt l'apatite et la whitlockite, qui sont des composés très peu réactifs aux températures de fumées considérées (Coutand *et al.*, 2008 ; Cyr et Ludmann, 2005 ; Masiá *et al.*, 2007).

2.2 Traitement des oxydes d'azote par SCR

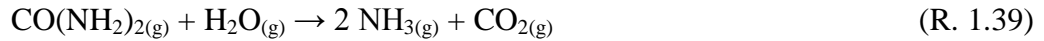
Il existe différents traitements des oxydes d'azotes (DeNO_x) qui consistent à les réduire en N₂. C'est le cas du reburning, où l'injection de CH₄, CO ou H₂ à haute température dans la zone de post-combustion conduit à la formation des radicaux (CH, CH₂, ...) qui vont réagir avec NO selon les mécanismes indiqués Figure 1.11 et former, en partie, du N₂. Ces mécanismes peuvent être représentés de manière globale par les réactions R. 1.35 à R. 1.37 (Busca *et al.*, 2005).

L'autre traitement très utilisé est la réduction sélective par NH₃ (R. 1.38). Dans le traitement des NO_x par réduction sélective, on peut distinguer la méthode sans catalyseur (SNCR), qui s'utilise à haute température (850 à 1050 °C), de la méthode avec catalyseur (SCR), qui se fait à plus basse température : environ 300 °C (Heidenreich *et al.*, 2008).



2.2.1 Principe de décomposition de l'urée

La réduction de NO (R. 38) peut également se faire en injectant de l'urée. En effet, à haute température l'urée se décompose en ammoniac qui réagit alors avec NO. Dans ce cas il y a une première étape de déshydratation. Ainsi, après l'évaporation de l'eau, l'urée se retrouve à l'état solide et fond rapidement (point de fusion : 131 °C). Une étude récente (Bernhard *et al.*, 2011) a montré que, contrairement à ce qui était généralement admis (Birkhold *et al.*, 2007; Zanoletto, 2008), l'urée passait en phase gazeuse avant de se décomposer en ammoniac et dioxyde de carbone selon la réaction (R. 1.39).



Cette réaction se fait en deux étapes, faisant intervenir comme composé intermédiaire l'acide isocyanique HNCO (R. 1.40 - R. 1.41).



L'évolution de la conversion de l'urée en ammoniac en fonction du temps de séjour a été étudiée expérimentalement par Kim *et al.* (2004), pour différentes températures. La Figure 1.21 représente le schéma du réacteur considéré : une solution aqueuse à 40 % d'urée est utilisée et le taux de conversion est mesuré au bout de 3 m, 4,5 m et 6 m, ce qui correspond à des temps de séjour de 0,3 à 1 s.

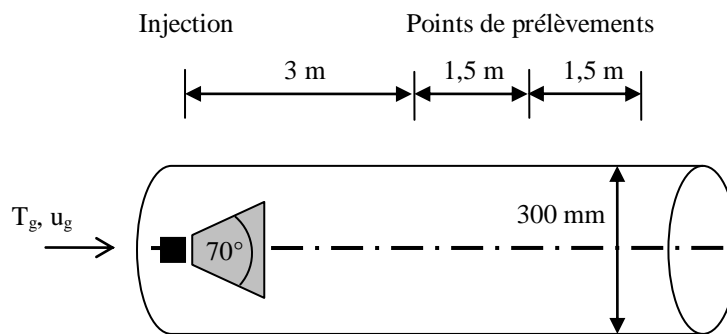


Figure 1.21 Conduit du montage utilisé par Kim *et al.* (2004)

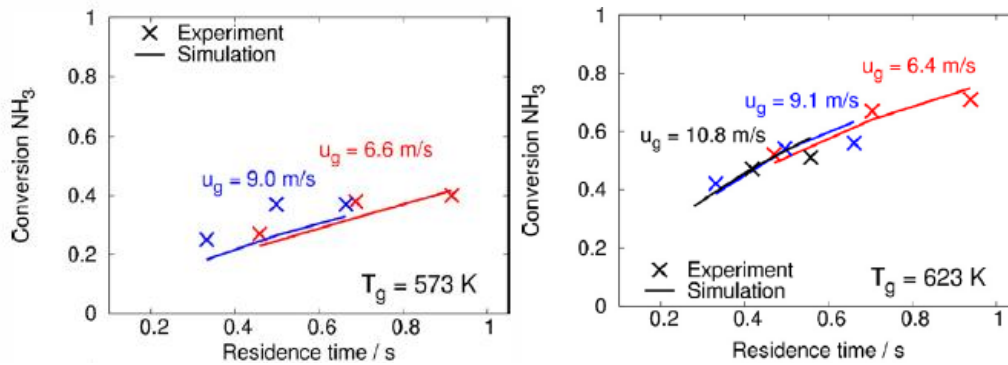


Figure 1.22 Taux de conversion de l'ammoniac en urée à 573 et 623 K. Simulation de Birkhold *et al.* (2007) comparée aux expériences de Kim *et al.* (2004).

T_g : température de réacteur, U_g : vitesse des gaz dans le réacteur

Birkhold *et al.* (2007) ont modélisé ces expériences en utilisant un modèle de goutte de solution d'urée rétrécissante lors de l'évaporation de l'eau, et en considérant un mélange parfait à l'intérieur de la goutte. Les résultats expérimentaux et ceux issus du modèle sont présentés sur la Figure 1.22. On observe que la conversion de l'urée en ammoniac dépend du temps de séjour et que la vitesse des gaz dans le conduit n'influe pas sur la vitesse de décomposition de l'urée. Par contre la température est un facteur important : pour un temps de séjour de 0,9 s le taux de conversion est de 40 % à 573 K, contre 70 % à 623 K.

2.2.2 Catalyseurs utilisés pour la réduction sélective des oxydes d'azote

L'utilisation de catalyseurs permet de diminuer la température de réaction entre l'ammoniac et le NO jusqu'à des températures inférieures à 300 °C. On parle alors de Réduction Catalytique Sélective (SCR). Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont faits par imprégnation d'un support de TiO₂ par de faibles quantités (de l'ordre du 1 %) de V₂O₅ (Busca *et al.*, 1998 ; Kamata *et al.*, 1999). D'autres oxydes peuvent-être utilisés à la place ou en plus de V₂O₅, comme MoO₃. La combinaison de ces oxydes peut permettre une meilleure efficacité du catalyseur et/ou de baisser la température optimale de fonctionnement jusqu'à des températures inférieures à 250 °C (Casagrande *et al.*, 1999).

Il a été montré en utilisant des marqueurs radioactifs stables de l'azote que les atomes d'azote du N₂ produit lors de la DeNO_x catalytique venaient directement de NO pour l'un et de NH₃ pour l'autre (Janssen *et al.*, 1987). Ainsi, les Figure 1.23 et Figure 1.24 présentent les principales voies réactionnelles impliquées lors de la réduction de NO par NH₃ catalysée par l'oxyde de vanadium V₂O₅ proposés par Ramis *et al.* (1990) et Topsoe *et al.* (1994). Ces schémas correspondent à la réaction majoritaire observée, en injectant l'urée ou l'ammoniac dans des conditions proches de la stœchiométrie, c'est-à-dire la réaction d'une molécule d'ammoniac pour une molécule de NO.

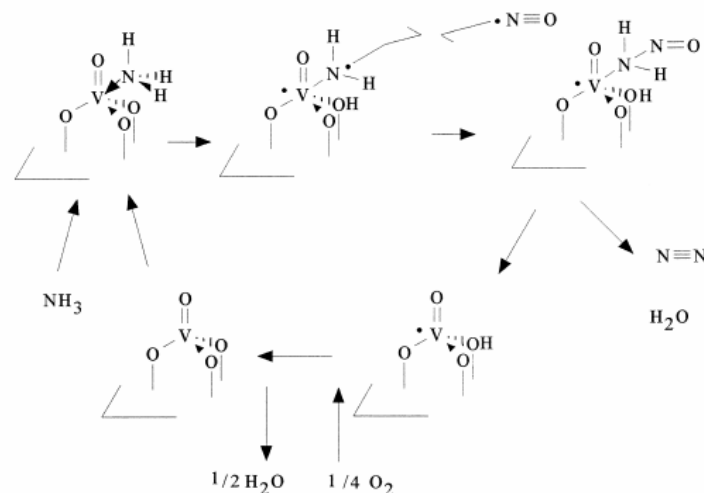


Figure 1.23 Mécanisme réactionnel mis en œuvre lors de la réduction de NO par NH₃ sur l'oxyde de vanadium (Ramis *et al.*, 1990).

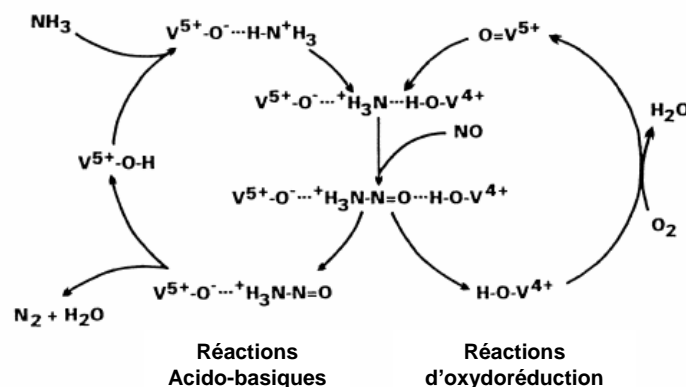
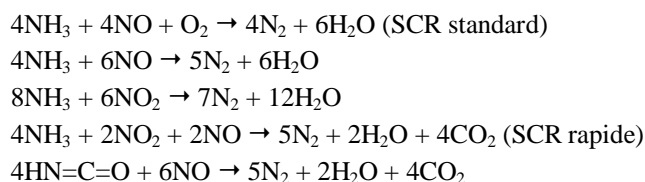


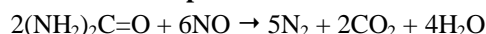
Figure 1.24 Mécanisme réactionnel mis en œuvre lors de la réduction du NO par NH₃ sur l'oxyde de vanadium (Topsoe *et al.*, 1994)

Tableau 1.12 Réactions possibles de l'urée dans une SCR (Fang & DaCosta, 2003)

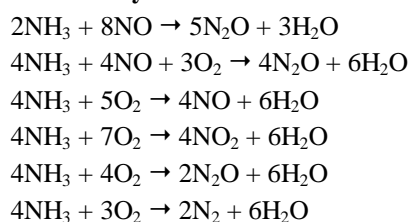
Réduction désirée



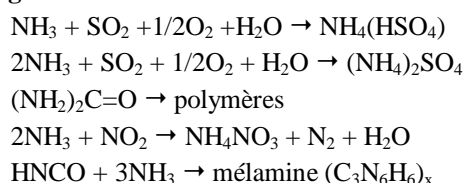
Réduction directe par l'urée



Réaction d'oxydation indésirable



Dégradation indésirable



Le Tableau 1.12 présente un bilan des principales réactions suggérées dans la littérature et susceptibles de se produire lors de la mise en œuvre du procédé SCR. Les principales réactions sont la SCR standard et la SCR rapide (Fang & DaCosta, 2003). Cependant l'ammoniac peut réagir de manière « inefficace » avec NO et former N₂O, ou s'oxyder avec O₂ présent et former des oxydes d'azote. Il n'est alors pas disponible pour la SCR. À plus basse température (315 °C) l'ammoniac peut également réagir avec SO₂ et NO₂ pour former des sels, présentant un risque d'encrassement de l'installation (Bicocchi, 2009).

Dans le domaine du traitement des fumées d'incinération, la SCR est généralement opérée après les opérations de dépoussiérage et de neutralisation des gaz acides, dans un réacteur à structure en nid d'abeille à la surface duquel se trouve le catalyseur. Cependant, afin de limiter les coûts et l'encombrement de tels systèmes, le greffage des catalyseurs servant à la DeNO_x sur des systèmes de filtration a été envisagé. C'est le cas par exemple des bougies filtrantes catalytiques, constituées de fibres de céramique sur lesquelles les particules de catalyseur sont déposées (Figure 1.25). Lorsque les poussières sont filtrées par la bougie en céramique, les gaz passent alors entre les fibres recouvertes d'une couche de catalyseur permettant ainsi la réduction du NO par NH₃. Ces filtres catalytiques sont notamment commercialisés par l'entreprise Maguin sous le nom CERCAT®, ainsi que par l'entreprise Topsoe sous le nom TopKat®.

Les mécanismes de réaction mis en jeu sont les mêmes que dans un réacteur catalytique classique. La différence est que le catalyseur, au lieu d'être sur les parois d'un réacteur, est à la surface des fibres internes du filtre. Le « coating » se fait en imprégnant le média filtrant d'une solution contenant le catalyseur, avant de le sécher à 300 °C. Cette technique permet également de profiter de la surface de contact importante que présente le filtre fibreux en céramique.

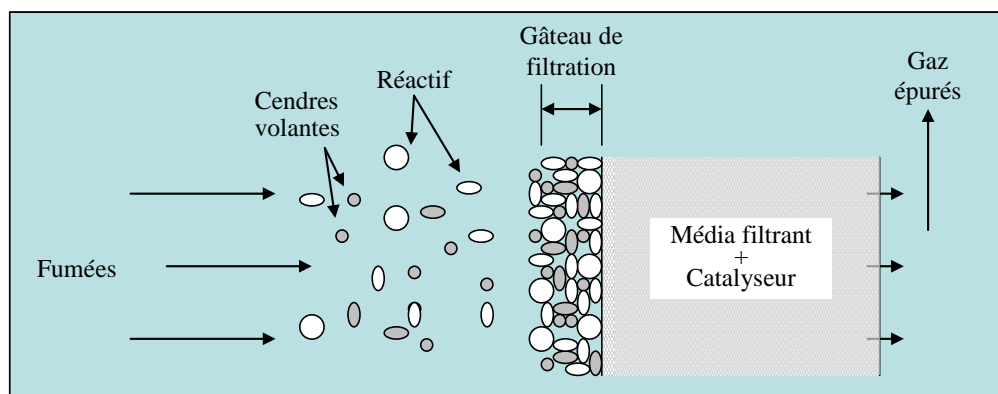


Figure 1.25 Schéma d'une filtration catalytique (dépeussierage et SCR combinés)

Conclusions du chapitre 1 et plan de travail

Les farines animales et les boues de STEP d'abattoir sont deux déchets industriels spéciaux, nécessitant des traitements particuliers pour diminuer leur dangerosité biologique. Le procédé d'hygiénisation des farines animales correspond à une cuisson en autoclave selon un protocole précis et réglementé. Pour les boues, plusieurs procédés sont possibles, notamment la déshydratation.

Étant donné que les farines animales et les boues ont un PCI élevé, respectivement de 14,5 à 30 MJ/kg et de 18 à 23,9 MJ/kg, elles peuvent être valorisées énergétiquement en tant que combustibles d'appoint dans des cimenteries et, plus rarement, dans des incinérateurs dédiés.

De par leur composition riche en éléments Ca, P, Na, K, Cl et S, l'incinération de farines animales ou de boues de STEP d'abattoir conduit à la production de :

- mâchefers et cendres riches en phosphates de calcium ;
- particules submicroniques à base de chlorures et de sulfates de métaux alcalins ;
- gaz polluants SO_2 , HCl et NO_x .

Afin de prévenir les impacts sanitaires et environnementaux, l'incinération des farines animales et des boues de STEP d'abattoir nécessite donc la mise en œuvre de systèmes de traitement des fumées pour l'épuration des gaz acides, des NO_x et des particules dans les fumées.

Parmi les traitements des gaz acides, SO_2 et HCl, décrits dans la littérature, la neutralisation au bicarbonate de sodium par voie sèche est particulièrement efficace. Le traitement des NO_x par réduction sélective catalytique est lui aussi efficace et nécessite l'ajout de réactifs réducteurs tels que l'urée en proportion stœchiométrique. Enfin, le traitement combiné des

gaz acides, des NOx et des cendres volantes est possible depuis quelques années, au moyen de bougies filtrantes en fibres de céramique catalytique.

Fondement de l'étude

Ce travail vise, d'une part, à étudier le fonctionnement et l'efficacité d'une installation industrielle de co-incinération de farines animales et de boues de station d'épuration d'abattoir. En effet, la co-combustion de ces deux types de déchets industriels spéciaux est plutôt rare et peu de données sont disponibles dans la littérature à ce sujet. Il s'agit plus précisément de déterminer la nature et les quantités des déchets ultimes produits et des fumées générées, d'identifier leurs processus de formation au regard de la composition des combustibles et des conditions opératoires du site et de proposer les meilleures voies de valorisation possibles.

D'autre part, ce même site industriel est équipé d'un système de traitement des fumées encore peu étudié, combinant la neutralisation des gaz acides par le bicarbonate de sodium, la réduction catalytique des oxydes d'azote par l'urée et la filtration des cendres volantes, au moyen de bougies filtrantes catalytiques. Cette étude vise donc aussi à caractériser au mieux les conditions de fonctionnement de ce traitement combiné des fumées.

Stratégie de recherche

Les données nécessaires à la caractérisation du fonctionnement de l'incinérateur ont été collectées directement sur site, au cours d'une campagne de mesures de courte durée, rendue possible, financièrement et techniquement, grâce à l'entreprise MAGUIN, qui a conçu l'incinérateur étudié et son traitement des fumées. La représentativité des mesures et analyses ponctuelles effectuées est validée par comparaison avec des travaux de recherche antérieurs et avec les rapports d'activité annuels de cette installation classée.

L'étude du système de traitement des fumées a été menée au laboratoire, sur un banc d'essais conçu spécifiquement pour pouvoir reproduire au mieux les conditions opératoires du site. Ce montage permet de reproduire des fumées synthétiques, qui transitent à travers un lit fixe de particules de réactif ou de cendres volantes, en conditions isotherme. Les expériences sont menées afin de caractériser individuellement les effets des différents constituants des fumées sur l'adsorption des gaz acides par le réactif (carbonate de sodium). Pour simplifier le système, le comportement des gaz acides est assimilé à celui du dioxyde de soufre ; quant à la réduction catalytique des NOx, qui s'opère après l'adsorption des gaz acides, elle ne fait pas partie de ce travail.

Références du chapitre 1

- Abbas T., Costen P., De Soete G., Glaser K., Hassan S. et Lockwood F.C.**, 1996, The energy and environmental implications of using sewage as a co-fired fuel applied to boiler, *26th symposium on combustion*, The combustion Institute, pages 2483-2493.
- Addink R., Espourteille F. et Altwicker E.R.**, 1998, Role of chlorine in the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dobenzofurans from residual carbon on incinerator fly ash, *Environmental Science Technology*, volume 32, pages 3356-3359, doi:10.1021/es971080i.
- Adegoroye A., Paterson N., Li X., Morgan T., Herod A.A., Dugwell D.R. et Kandiyoti R.**, 2004, The characterisation of tars produced during the gasification of sewage sludge in a spouted bed reactor, *Fuel*, volume 83, pages 1949-1960, doi:10.1016/j.fuel.2004.04.006.
- Ademe Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Énergie, 2004, Évaluation de la production nationale des déchets non dangereux et dangereux des entreprise en 2004, Établissements industriels et commerciaux de 10 salariés et plus,
- Ahmaruzzaman M.**, 2010, A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, volume 36, pages 327-363, doi:10.1016/j.pecs.2009.11.003.
- Arrêté du 18/11/2011**, relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux, JO n° 277 du 30/11/2011, entrée en vigueur au 01/07/2012,
http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.14843.
- Arrêté du 20/09/2002**, relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux, JO n° 280 du 01/12/2002,
http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.1913.
- Arrêté Préfectoral du 19/02/2008**, Côtes d'Armor, portant autorisation d'une installation classée pour la protection de l'environnement.
- Bauschlicher C.W. et Ricca A.**, 2000, Mechanisms for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) growth, *Chemical Physics Letters*, volume 326, pages 283-287, doi:10.1016/S0009-2614(00)00798-3
- Beck J., Brandenstein J., Unterberger S. et Hein K.R.G.**, 2004, Effects of sewage sludge and meat and bone meal co-combustion on SCR catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, volume 49, pages 15-25, doi:10.1016/j.apcatb.2003.11.007.
- Bernhard A.M., Czekaj I., Elsener M., Wokaun A. et Kröcher O.**, 2011, Evaporation of urea at atmospheric pressure, *Journal of Physical Chemistry A*, volume 115, issue 12, pages 2581-2589, doi: 10.1021/jp112066m
- Biocchi S., Boulinguez M. et Diard K.**, 2009, Les polluants et les techniques d'épuration des fumées, 2^e édition, édition Tec & Doc Lavoisier.

- Bicocchi S.**, 2009, Les polluants et les techniques d'épuration des fumées - cas des unités de traitement thermiques des déchets, édition Tec & Doc Lavoisier.
- Birkhold F., Meingast U., Wassermann P. et Deutschmann O.**, 2007, Modeling and simulation of the injection of urea-water-solution for automotive SCR DeNO_x-Systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, volume 70, pages 119-127, doi:10.1016/j.apcatb.2005.12.035.
- Mauss F., Schäfer T., Bockhorn H.**, 1994, Inception and growth of soot particles in dependence on the surrounding gas phase, *Combustion and Flame*, volume 99, pages 697-705.
- Boonsongsup L., Iisa K. et Frederick W. J. Jr**, 1997, Kinetics of sulfation of NaCl at combustion conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, volume 36, pages 4212-4216, doi: 10.1021/ie9603225.
- Bozzelli, J. W. & Dean, A. M.**, 1995, O + NNH: A possible new route for NO_x formation in flames, *International Journal of Chemical Kinetics*, volume 27, pages 1097-1109, doi:10.1002/kin.550271107.
- Bref - Document de référence sur les meilleures techniques disponibles**, 2005, Abattoirs et équarrissage, Document de référence sur les meilleurs techniques disponibles.
- Breton C.**, 2002, Carbonate de sodium - Procédé Solvay à l'ammoniac, *Techniques de l'Ingénieur*, J6195.
- Busca G., Lietti L., Ramis G. et Berti F.**, 1998, Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, volume 18, pages 1-36, doi:10.1016/S0926-3373(98)00040-X.
- Busca G., Larrubia M.A., Arrighi L. et Ramis G.**, 2005, Catalytic abatement of NO_x: Chemical and mechanistic aspects, *Catalysis Today*, volume 107-108, pages 139-148, doi:10.1016/j.cattod.2005.07.077.
- Casagrande L., Lietti L., Nova I., Forzatti P., Baiker A.**, 1999, SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior, *Applied catalysis B: Environmental*, volume 22, pages 63-77.
- Chin T., Yan R., Liang D.T., Hay J.H.**, 2005, Hydrated lime reaction with HCl under simulated flue gas conditions, *Ind. Eng. Chem Res.*, volume 44, pages 3742-3748.
- Cho K. J., Keener T.C. et Khang S.-J.**, 2008, A study on the conversion of trona to sodium bicarbonate, *Powder Technology*, volume 184, page 58-63, doi:10.1016/j.powtec.2007.08.005.
- Circulaire DPPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1**, 09/05/1994, relative à l'élimination des mâchefers d'incinération, remplacé par l'arrêté du 18/11/2011, http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.3619
- Cintech Agroalimentaire**, 2005, Évaluation du potentiel de valorisation des boues d'usines d'abattage et de découpe, http://www.agrireseau.qc.ca/bovinsboucherie/documents/abattage_2005.pdf.

Code de l'environnement, Edition : 21/08/2011, <http://textes.droit.org/code/environnement/>

Cole J.A., Bittner J.D., Longwell J.P. et Howard J.B., 1984, Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames, *Combustion and flame*, volume 56, pages 51-59, doi:10.1016/0010-2180(84)90005-1.

Conesa J.A., Fullana A. et Font R., 2003, Thermal decomposition of meat and bone meal, *Journal of Analytical and applied pyrolysis*, volume 59, pages 85-90, doi:10.1016/S0165-2370(03)00044-5.

Coutand M., Cyr M., Deydier E., Guilet R. et Clastres P., 2008, Characteristics of industrial and laboratory meat and bone meal ashes and their potential applications, *Journal of Hazardous Material*, volume 150, pages 522-532, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.133.

Cummins E.J., McDonnell K.P. et Ward S.M., 2006, Dispersion modelling and measurement of emissions from the co-combustion of meat and bone meal with peat in a fluidised bed, *Bioresource Technology*, volume 97, pages 903-913, doi:10.1016/j.biortech.2005.04.027.

Cusidó J.A. et Soriano C., 2011, Valorization of pellets from municipal WWTP sludge in lightweight clay ceramics, *Waste Management*, volume 31, pages 1372-1380, doi:10.1016/j.wasman.2011.02.003.

Cyr M., Coutand M. et Clastres P., 2007, Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, volume 37, pages 1278-1289, doi:10.1016/j.cemconres.2007.04.003.

Cyr M. et Ludmann C., 2006, Low risk meat and bone meal (MBM) bottom ash in mortars as sand replacement, *Cement and Concrete Research*, volume 36, pages 469-480, doi:10.1016/j.cemconres.2005.09.009.

Davini P., 1996, Investigation of the SO₂ adsorption properties of Ca(OH)₂-fly ash systems, *Fuel*, volume 75, number 6, pages 716-716, doi:10.1016/0016-2361(95)00303-7.

Décision de la commission 94/381/CE, 27/06/1994, concernant certaines mesures de protection relatives à l'encéphalopathie spongiforme bovine et à l'alimentation à base de protéines dérivées de mammifères. JOCE L172 du 7.7.94, pages 23-24.

Décision du conseil 99/534/CE, 19/07/1999, concernant les mesures applicables au traitement de certains déchets animaux aux fins de la protection contre les encéphalopathies spongiformes transmissibles, et modifiant la décision 97/735/CE de la Commission. JOCE L204 du 4.8.1999, pages 37-42.

Décision du conseil 2000/766/CE, 04/12/2000, relative à certaines mesures de protection à l'égard des encéphalopathies spongiformes transmissibles et à l'utilisation de protéines animales dans l'alimentation des animaux. JOCE L306.32 du 7.12.2000.

Décision n° 2003/33/CE, du 19/02/2002, établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, JOCE n° L11 du 16/01/03, http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.4471.

- Décret n°2002-540**, du 18/04/2002, relatif à la classification des déchets, JO du 20 avril 2002, http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.3127.
- Denafas G., Buinevičius K., Urniežaitė I., Puškorius R. et Rekašius J.**, 2004, Meat and bone meal incineration in terms on industrial and energetic infrastructure in Lithuania: Energetic and environmental aspects, *Environmental research, engineering and management*, volume 30, pages 36-48.
- Deydier E., Guilet R., Sarda S. et Sharrock P.**, 2005, Physical and chemical characterisation of crude meat and bone meal combustion residue: "waste or raw material?", *Journal of Hazardous Materials*, volume B121, pages 141-148, doi:10.1016/j.jhazmat.2005.02.003.
- Di Nola G.**, 2007, Biomass fuel characterization for NOx emissions in co-firing applications, PhD thesis, Delft University of Technology.
- Directive 90/425/CEE**, du Conseil, du 26/06/1990, relative aux contrôles vétérinaires et zootechniques applicables dans les échanges intracommunautaires de certains animaux vivants et produits dans la perspective de la réalisation du marché intérieur. JOCE n° L 224 du 18/08/1990, pages 29 - 41.
- Directive 90/667/CEE**, du Conseil, du 27/11/1990, arrêtant les règles sanitaires relatives à l'élimination et à la transformation de déchets animaux à leur mise sur le marché. JOUE n° L363 du 27/12/1990, http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/navigation/2.250.190.28.8.7697/4/2.250.190.28.6.6812.
- Directive 91/689/CEE**, du Conseil, du 12/12/1991, relative aux déchets dangereux. JOCE n° L377 du 31/12/1991, http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.4467.
- Directive 1999/31/CE**, du Conseil, du 26/04/1999, concernant la mise en décharge des déchets. JOCE n° L 182 du 16/07/1999 et rect. JOCE n° L 282 du 05/11/1999, http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.4517.
- Directive 2000/76/CE**, du 04/12/2000, du Parlement européen et du Conseil, relative à l'incinération des déchets, http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.4379.
- Directive 2010/75/UE**, du 24/11/2010, relative aux émissions industrielles, http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.13223.
- DRIRE (Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement) Nord-Pas-de-Calais**, 2008, IRE (Industrie au Regard de l'Environnement).
- DS-Environnement**, 1999, Projet séchage de Lisier - Granulation, COOPERL, <http://dsenvironnement.pagesperso-orange.fr/sechagelisier.pdf>.
- Dudkowski A.**, 2000, INRA-ME&S, L'épandage agricole des boues de stations d'épuration d'eaux usées urbaines, <http://www.inra.fr/dpenv/lesboues.htm>.
- Duo W., Kirkby N. F., Seville J. P. K., Kiel J. H. A, Bos A. et Den Uil H.**, 1996, Kinetics of HCl reactions with calcium and sodium sorbents for IGCC fuels gas

- cleaning, *Chemical Engineering Science*, volume 51, pages 2541-2546, doi:10.1016/0009-2509(96)00111-X.
- Erdös E. et Mocek K.**, 1994, Equilibria of the reactions between nitrogen oxides and the sodium carbonate, *Collection of Czechoslovak chemical communications*, volume 59, pages 517-527.
- Fang H.L. et DaCosta H. F. M.**, 2003, Urea thermolysis and NO_x reduction with and without SCR catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, volume 46, pages 17-34, doi:10.1016/S0926-3373(03)00177-2.
- Fenimore C. P.**, 1971, Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, *Proceedings of the Combustion Institute*, volume 13, issue 1, pages 373-380, doi:10.1016/S0082-0784(71)80040-1.
- Fernández-Jiménez A. et Palomo A.**, 2003, Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements, *Fuel*, volume 82, pages 2259-2265, doi:10.1016/S0016-2361(03)00194-7.
- Folgueras M.B., Díaz R.M. et Xiberta J.**, 2003, Volatilisation of trace elements for coal-sewage sludge blends during their combustion, *Fuel*, volume 82, pages 1939-1948, doi:10.1016/S0016-2361(03)00152-2.
- Frenklach M. et Warnatz J.**, 1987, Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame, *Combustion Science and Technology*, volume 51, Issue 4-6, page 265-283, doi:10.1080/00102208708960325.
- Fryda L., Panopoulos K., Vourliotis P., Kakaras E. et Pavlidou E.**, 2007, Meat and bone meal as secondary fuel in fluidized bed combustion, *Proceedings of the Combustion Institute*, volume 31, pages 2829-2837, doi:10.1016/j.proci.2006.07.151.
- Fuentes A., Llorénz M., Sáez J., Soler A., Aguilar M.I., Ortuño J.F. et Meseguer V.F.**, 2004, Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludge, *Chemosphere*, volume 54, pages 1039-1047, doi:10.1016/j.chemosphere.2003.10.029.
- Gambier D.**, 2008, Apport de la filtration catalytique dans les procédés d'incinération, Journée Thématique du Groupement Français de la Combustion, 14 novembre, Douai.
- Garcia R.A. et Rosentrater K.A.**, 2008, Concentration of key elements in the North American meat & bone meal, *Biomass and Bioenergy*, volume 32, pages 887-891, doi:10.1016/j.biombioe.2007.12.011.
- Glanford**, 2012, EPR Glanford Limited, <http://www.eprl.co.uk/assets/glanford/detail.html>
- Gouvêa D., Alatrística G. A. V., Brito S.L.M., Castro R. H. R et Kahn H.**, 2009, Surface modification of bovine bone ash prepared by milling and acid washing process, *Ceramics International*, volume 35, pages 3043-3049, doi:10.1016/j.ceramint.2009.04.024.

- Grosjean D. et Harrison J.**, 1985, Response of chemiluminescence NO_x Analyzer and ultraviolet ozone analyzers to organic air pollutant, *Environmental Science and Technology*, volume 19, pages 862-869.
- Guide ASTEE (Association Scientifique et Technique pour l'Eau et l'Environnement)**, 2003, Guide pour l'évaluation du risqué sanitaire dans le cadre de l'étude d'impact d'une UIOM, septembre 2003.
- Güldür C., Doğu G. et Doğu T.**, 2001, Kinetics of trona sulfur dioxide reaction, *Chemical Engineering and Processing*, volume 40, pages 13-18.
- Gullet B.K., Jozewicz W., Stefanski L.A.**, 1992, Reaction kinetics of calcium-based sorbents with hydrogen chloride, *Ind. Eng. Chem. Res.*, volume 31, pages 2437-2446.
- Gulyurtlu I., Boavida D., Abelha P., Lopes M.H. et Cabrita I.**, 2005, Co-combustion of coal and meat and bone meal, *Fuel*, volume 84, pages 2137-2148, doi:10.1016/j.fuel.2005.04.024.
- Heda P.K., Dollimore D., Alexander K.S., Chen D., Law E. et Bicknell P.**, 1995, A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate, *Thermochimica Acta*, volume 255, pages 255-272, doi:10.1016/0040-6031(94)02154-G.
- Heidenreich S., Nacken M., Hackel M. et Schaub G.**, 2008, Catalytic filter element for combined particle separation and nitrogen oxides removal from gas streams, *Powder Technology*, volume 180, pages 86-90, doi:10.1016/j.powtec.2007.02.033.
- IEA Task 32**, 2012, International Energy Agency (IEA) Task 32. Biomass database <http://www.ieabcc.nl/>.
- Iisa K., Lu Y. et Salmenoja K.**, 1999, Sulfation of potassium chloride at combustion conditions, *Energy & Fuels*, volume 13(6), pages 1184-1190, doi:10.1021/ef990057a.
- INSEE (Institut National de la Statistique et des Études Économiques)**, 2008, http://www.insee.fr/fr/themes/detail.asp?reg_id=99&ref_id=dechets
- INRS**, 2001, Farines animales et risques professionnels, Document pour le médecin du travail, volume 86, pages 151-159.
- Infociments**, 2002, Collection Comprendre le ciment, D01- Farines Animales, <http://www.infociments.fr/publications/ciments-betons/collection-comprendre-ciment/cc-c-d01>.
- International Flame Research Foundation (IFRF)**, 2012. Solid fuel database <http://sfdb.ifrf.net/>.
- Izquierdo M. T. et Rubio B.**, 1998, Influence of char physicochemical features on the flue gas nitric oxides reduction with chars, *Environmental Science and Technology*, volume 32, pages 4017-4022, doi:10.1021/es980218+.
- Janssen F. J. G., Van den Kerkhof F. M. G., Bosch H. et Ross J. R. H.**, 1987, Mechanism of the reaction of nitric oxide, ammonia, and oxygen over vanadia

- catalysts. 2. Isotopic transient studies with oxygen-18 and nitrogen-15, *Journal of Physics Chemistry*, volume 91, pages 6633-6638, doi:10.1021/j100311a016.
- Kääntee U., Zevenhoven R., Backman R. et Hupa M.**, 2004, Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modelling, *Fuel Processing Technology*, volume 85, pages 293-301, doi:10.1016/S0378-3820(03)00203-0.
- Kamata H., Takahashi K. et Odenbrand C. U. I.**, 1999, The role of K₂O in the selective reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅(WO₃)/TiO₂ commercial selective catalytic reduction catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, volume 139, pages 189-198, doi:10.1016/S1381-1169(98)00177-0.
- Kim J.Y., Ryu S.H. et Ha J.S.**, 2004, Numerical prediction on the characteristics of spray-induced mixing and thermal decomposition of urea solution in SCR system, Proc. 2004 Fall Technical Conference of the ASME Internal Combustion Engine Division, Long Beach, California (USA).
- Kamata H., Takahashi K. et Odenbrand C. U. I.**, 1999, The role of K₂O in the selective reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅(WO₃)/TiO₂ commercial selective catalytic reduction catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, volume 139, pages 189-198, doi:10.1016/S1381-1169(98)00177-0.
- Kloek W. et Blumenthal K.**, 2009, Generation and treatment of waste, Eurostat, statistics in focus 30/2009, http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY_OFFPUB/KS-SF-09-030/EN/KS-SF-09-030-EN.PDF.
- Lamoureux N., El-Bakali A., Gasnot L., Pauwels J. F. et Desgroux P.**, 2008, Prompt-NO formation in methane/oxygen/nitrogen flames seeded with oxygenated volatile organic compounds: Methyl ethyl ketone or ethyl acetate, *Combustion and Flame*, volume 153, pages 186-201, doi:10.1016/j.combustflame.2007.07.011.
- Lamoureux N., Desgroux P., El Bakali A. et Pauwels J.F.**, 2010, Experimental and numerical study of the role of NCN in prompt-NO formation in low-pressure CH₄-O₂-N₂ and C₂H₂-O₂-N₂ flames, *Combustion and Flame*, volume 157, pages 1929-1941, doi:10.1016/j.combustflame.2010.03.013.
- Le Cloirec P.**, 2006, Traitement des fumées, *Techniques de l'Ingénieur*, BE8856.
- Leckner B., Ámand L.-E., Lücke K. et Werther J.**, 2004, Gaseous emissions from co-combustion of sewage sludge and coal/wood in a fluidized bed, *Fuel*, volume 83, pages 477-486, doi:10.1016/j.fuel.2003.08.006.
- Leblanc E., Jokela K., Petrier-Camby L. et Thomas G.**, 1999, Étude physico-chimique des réactions entre oxydes d'azote. Application à l'analyse de ces gaz en sortie de systèmes de combustion, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, volume 96, pages 759-777, doi:10.1051/jcp:1999169.
- Lee H.-S. et Bae S.-K.**, 2009, Combustion kinetics of sewage sludge and combustible waste, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, volume 11, number 3, pages 203-207, doi: 10.1007/s10163-009-0251-7.
- Lippert E., Bach P., Stejskalova K., Erdös E., et Mocek K.**, 1996, Reactivity of nitrogen oxides towards sodium carbonate and hydrogenocarbonate based solid

- sorbent, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, volume 61, pages 1709-1714.
- Lopes H., Gulyurtlu I., Abelha P., Crujeira T., Salema D., Freire M., Pereira R., Cabrita I.**, 2009, Particulate and PCDD/F emissions from coal co-firing with solid biofuels in a bubbling fluidised bed reactor, *Fuel*, volume 88, pages 2373-2384, doi:10.1016/j.fuel.2009.02.024.
- Ma Q.Y., Logan T.J. et Traina S.J.**, 1994, Effects of NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , and CO_3^{2-} on Pb^{2+} immobilization by hydroxyapatite, *Environmental Science Technology*, volume 28, pages 408-418, doi: 10.1021/es00052a011.
- Mahmoudi S., Baeyens J. et Seville J.P.K.**, 2010, NO_x formation and selective non-catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass, *Biomass and bioenergy*, volume 34, pages 1393-1409, doi:10.1016/j.biombioe.2010.04.013.
- Masiá A. A. T., Buhre B. J. P., Gupta R. P. et Wall T. F.**, 2007, Characterising ash of biomass and waste, *Fuel Processing Technology*, volume 88, pages 1071-1081, doi:10.1016/j.fuproc.2007.06.011.
- McDonnell K., Cummins E.J., Fagan C.C et Orjala M.**, 2010, Co-fuelling of peat with meat and bone meal in a pilot scale bubbling bed reactor, *Energies*, volume 3, pages 1369-1382, doi:10.3390/en3071369.
- Ménard, Y.**, 2003, Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds, thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Miller J. A. et Melius C. F.**, 1992, Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels, *Combustion and Flame*, volume 91, pages 21-39, doi:10.1016/0010-2180(92)90124-8.
- Miller J. A., Pilling M. J., et Troe J.**, 2005, Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions, *Proceedings of the Combustion Institute*, volume 30, issue 1, pages 43-88, doi:10.1016/j.proci.2004.08.281.
- Mocek K. et Beruto D.**, 1986, On the Morphological nature of Na_2CO_3 produced by thermal decomposition from NaHCO_3 and from $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *Materials Chemistry and Physics*, volume 14, pages 219-227, doi:10.1016/0254-0584(86)90035-0.
- Moskaleva L. V. et Lin M. C.**, 2000, The spin-conserved reaction $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H} + \text{NCN}$: a major pathway to prompt NO studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modeling of rate constant, *Proceedings of the Combustion Institute*, volume 28, issue 2, pages 2393-2401, doi:10.1016/S0082-0784(00)80652-9.
- Moskaleva L. V., Xia W. S. et Lin M. C.**, 2000, The $\text{CH} + \text{N}_2$ reaction over the ground electronic doublet potential energy surface: a detailed transition state search, *Chemical Physics Letters*, volume 331, issues 2-4, pages 269-277, doi:10.1016/S0009-2614(00)01160-X.
- Oliver I.W., McLaughlin M.J. et Merrington G.**, 2005, Temporal trends of total and potentially available element concentrations in sewage biosolids: a comparison of

- biosolids surveys conducted 18 years apart, *Science of the Total Environment*, volume 337, pages 139-145, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.07.003.
- Pettersson A., Amand L.-E. et Steenari B.-M.**, 2008, Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood - Part I: Recovery of phosphorous, *Biomass and Bioenergy*, volume 32, pages 224-235, doi:10.1016/j.biombioe.2007.09.016.
- Protocole de Göteborg**, 1999, The 1999 Gothenburg Protocol to abate acidification, eutrophication and ground-level ozone - Protocole à la convention de 1979 sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique.
www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/multi_h1.html.
- Raclavska H., Matysek D., Raclavsky K. et Juchelkova D.**, 2010, Geochemistry of flu ash from desulphurization process performed by sodium carbonate, *Fuel Processing Technology*, volume 91, pages 150-157, doi:10.1016/j.fuproc.2009.09.004.
- Ramis G., Busca G., Bregani F. et Forzatt P.**, 1990, Fourier transform-infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction, *Applied Catalysis*, volume 64, pages 259 -278, doi:10.1016/S0166-9834(00)81565-1.
- règlement Européen 1774/2002**, du 03/10/2002, établissant des règles sanitaires applicables aux sous-produits animaux non destinés à la consommation humaine, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:273:0001:0001:FR:PDF>
- Règlement (CE) n° 166/2006**, du 18/01/2006, concernant la création d'un registre européen des rejets et des transferts de polluants, et modifiant les directives 91/689/CEE et 96/61/CE du Conseil.
- Richter H., et Howard J.B.**, 2000, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways, *Progress in Energy and Combustion Science*, volume 26, pages 565-608.
- Rubio B., Izquierdo M. T., Mayoral M. C., Bona M. T. et Andres J. M.**, 2007, Unburnt carbon from coal fly ashes as a precursor of activated carbon for nitric oxide removal, *Journal of Hazardous Materials*, volume 143, pages 561-566, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.074.
- Samaras P., Blumenstock M., Lenoir D., Schramm K.W. et Kettrup A.**, 2000, PCDD/F prevention by novel inhibitors: addition of organic S- and N-Compounds in the fuel before combustion, *Environmental Science Technology*, volume 34, pages 5092-5096, doi:10.1021/es0001207.
- Sänger M., Wrther J. et Ogada T.**, 2001, NO_x and N₂O emission characteristics from fluidised bed combustion of semi-dried municipal sewage sludge, *Fuel*, volume 80, pages 167-177, doi:10.1016/S0016-2361(00)00093-4.
- Scheiner J.D.**, 2005, Spéciation du carbone, de l'azote et du phosphore de différentes boues de stations d'épuration au cours de leurs incubations contrôlées dans deux types de sol, thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse.

- Senneca O.**, 2008, Characterisation of meat and bone mill for coal co-firing, *Fuel*, volume 87, pages 3262-3270, doi:10.1016/j.fuel.2008.04.012.
- Skodras G., Grammelis P. et Basinas P.**, 2007, Pyrolysis and combustion behaviour of coal-MBM blends, *Bioresource Technology*, volume 98, pages 1-8, doi:10.1016/j.biortech.2005.12.007.
- Stanmore B. R.**, 2004, The formation of dioxins in combustion systems, *Combustion and Flame*, volume 136, page 398–427, doi:10.1016/j.combustflame.2003.11.004.
- Stejskaslova K., Bastl Z. et Mocek K.**, 1996, Kinetics of the reaction between solid active sodium carbonate of the second generation and the gaseous sulfur dioxide, *Collection of Czechoslovak chemical communications*, volume 61, pages 1141-1157.
- Stejskaslova K., Bach P., Lippert E. et Mocek K.**, 1997, Effects of the gas phase composition and genesis of the active sodium carbonate on its reactivity towards gaseous mixture $\text{SO}_2 + \text{NO}_x$, *Collection of Czechoslovak chemical communications*, volume 62, pages 387-391.
- Tay J.-H., Hong S.-Y. et Show K.-Y.**, 2000, Reuse of industrial sludge as pelletized aggregate for concrete, *Journal of Environmental Engineering*, volume 126, pages 279-287, doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:3(279).
- Tillman D. A., Duon D. et Miller B.**, 2009, Chlorine in solid fuels fired in pulverized fuel boilers - Sources, forms, reactions, and consequences: a Literature Review, *Energy and Fuels* volume 23, pages 3379-3391, doi: 10.1021/ef801024s.
- Thomas D. et Vanderschuren J.**, 2010, SO_2 (oxydes de soufre), *Techniques de l'ingénieur*, Référence G1800.
- Topsøe N. Y.**, 1994, Mechanism of the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia elucidated by in situ on-line Fourier transform infrared spectroscopy, *Science*, volume 265, n° 5176, page 1217-1219, doi:10.1126/science.265.5176.1217.
- Van Caneghem J., Brems A., Lievens P., Block C., Billen P., Vermeulen I., Dewil R., Baeyens J., Vandecasteele C.**, 2012, Fluidized bed waste incinerators: design, operational and environmental issues, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38 (4), pages 551-582, doi:10.1016/j.pecs.2012.03.001.
- Van den Berg M., Birnbaun L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Wlaker N., Peterson R.E.**, 2006, The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds, *Toxicological Sciences*, volume 93, pages 223-241.
- Verdone N. et De Filippis P.**, 2004, Thermodynamic behaviour of sodium and calcium based sorbents in the emission control of waste incinerators, *Chemosphere*, volume 54, issue 7, pages 975-985, doi:10.1016/j.chemosphere.2003.09.041.
- Winer A.M., Peters J.W., Smith J.P. et Pitts J.N.**, 1974, Response of commercial chemiluminescent $\text{NO}-\text{NO}_2$ analysers to other nitrogen-containing compounds, *Environmental Sciences and Technology*, volume 8, pages 1118-1121, doi:10.1021/es60098a004.

- Wu C., Khang S.-J., Keener T. C. et Lee S.-K.**, 2004, A model for dry sodium bicarbonate duct injection flue gas desulfurization, *Advances in Environmental Research*, volume 8, pages 655-666, doi:10.1016/S1093-0191(03)00038-8.
- Zanoelo E.F.**, 2008, A lumped model for thermal decomposition of urea. Uncertainties analysis and selective non-catalytic reduction of NO, *Chemical Engineering Science*, volume 64, pages 1075-1084, doi:10.1016/j.ces.2008.11.003.
- Zel'dovich Ya. B.**, 1946, The oxydation of nitrogen in combustion and explosions, *Acta Physicochimica USSR*, 1946, volume XXI N°4, pages 577.

**CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES
D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE
SUR SITE ET EN LABORATOIRE**

CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE SUR SITE ET EN LABORATOIRE59

1 Échantillonnage et analyse sur site industriel	62
1.1 Analyse in-situ des gaz.....	62
1.3.1 Conditionnement des gaz.....	62
1.1.2 L'analyseur multi-gaz Horiba PG-250.....	64
1.1.3 Caractérisation des mesures par Horiba PG-250	67
1.2 Prélèvement de solides sur site industriel	68
1.2.1 Prélèvement des solides en vrac.....	69
1.2.2 Prélèvement isocinétique des poussières	69
1.3 Prélèvement de l'eau et HCl dans les fumées	72
2 Échantillonnage et analyses en laboratoire	74
2.1. Prétraitements	74
2.2 Analyse immédiate.....	74
2.3 Analyse semi-quantitative par fluorescence X	75
2.3.1 Principe général de la fluorescence X	75
2.3.2 Dispositif expérimental	76
2.4 Analyse par spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif.....	78
2.4.1 Principe de l'ICP-OES	78
2.4.2 Dispositif expérimental	78
2.5 Analyse par Chromatographie Ionique	80
2.5.1 Principe de la chromatographie ionique	80
2.5.2 Dispositif expérimental	81
2.6 Analyse cristallographique par diffraction des rayons X.....	83
2.6.1 Principe de la diffraction des rayons X	83
2.6.2 Dispositif expérimental	83
2.7 Imagerie par microscope électronique à balayage et analyse élémentaire par spectroscopie à dispersion d'énergie	84
2.7.1 Principe de la Microscopie Electronique à Balayage	84
2.7.2 Dispositif expérimental	85
2.8 Analyse morphologique de particules	87
2.8.1 Mesure par granulométrie laser	87
2.8.2 Analyse BET (Brunauer, Emmett, Teller).....	87
Conclusion sur les méthodes d'analyses utilisées	88
Référence	89

Deux campagnes de mesures et de prélèvement ont été réalisées sur un incinérateur de déchets industriels spéciaux (décrit au chapitre 3). Une partie des mesures s'est faite in-situ et des mesures ont été réalisées ensuite au laboratoire. Ce chapitre consiste en une description des différentes méthodes de mesures sur site, puis au laboratoire.

1 Échantillonnage et analyse sur site industriel

1.1 Analyse in-situ des gaz

L'analyse des gaz majoritaires (O_2 , CO_2 , NO_x , CO , SO_2) se fait par un analyseur multi-gaz portatif, l'Horiba PG-250. Les gaz sont tout d'abord filtrés par la sonde de prélèvement M&C PSP4000H puis séchés par le système de conditionnement M&C PSS-5 (Figure 2.1).



Figure 2.1 Système d'analyse in-situ des gaz majoritaires.
(A) : filtre M&C PSP4000H ; (B) : conditionneur M&C PSS-5 ; (C) : Analyseur PG-250

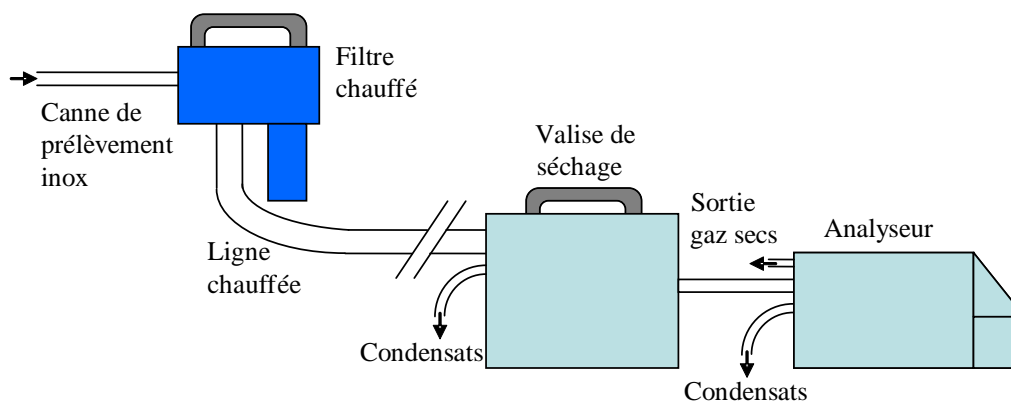


Figure 2. 2 Schéma du montage du système d'analyse des gaz en continu

1.1.1 Conditionnement des gaz

L'analyseur est lui-même équipé d'un filtre et d'un assécheur mais de faibles capacités. Étant donnée la nature des fumées étudiées, il est nécessaire de piéger un maximum de particules et d'humidité avant l'arrivée des gaz dans le PG-250, et donc d'y associer d'autres modules asséchant et de filtration.

La sonde de prélèvement est constituée d'un tube en acier inoxydable de diamètre externe $\frac{1}{4}$ de pouce (6,35 mm) permettant d'atteindre le point de prélèvement. Les gaz prélevés sont ensuite filtrés par la sonde de gaz PSP4000H chauffée à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour éviter toute

condensation. Puis ils sont conduits jusqu'au conditionneur de gaz par une ligne chauffée avec des parois internes en téflon (Figure 2.3).

Le système de conditionnement des gaz permet théoriquement d'assécher les fumées sans dissoudre dans les condensats les composés mesurés en aval (O_2 , CO_2 , SO_2 , NO_x). Les fumées passent d'abord dans le refroidisseur ECP1000 (Figure 2.4) qui, par effet Peltier, permet de condenser l'eau qui est évacuée par une autre voie. Les gaz sont ensuite filtrés, puis évacués par une pompe à membrane. Le fonctionnement de la pompe est asservi à la température de l'assécheur afin qu'elle ne fonctionne que lorsque celle-ci est inférieure à $8\text{ }^\circ\text{C}$. En fonctionnement normal, le taux d'humidité dans les gaz en sortie du dispositif est donc inférieur à la pression de vapeur saturante à $8\text{ }^\circ\text{C}$. La concentration en eau maximale dans les gaz est de 1 % volumique.

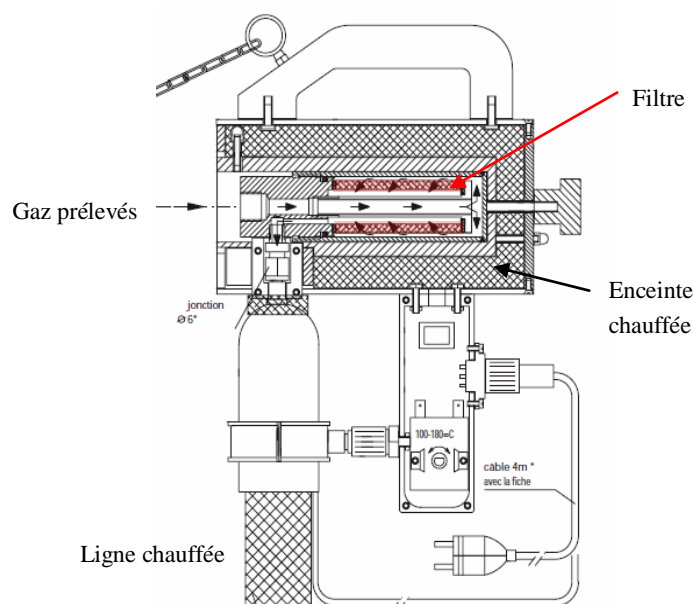


Figure 2.3 Schéma de la sonde de prélèvement M&C PSP4000H (M&C-PSP4000, 2012)

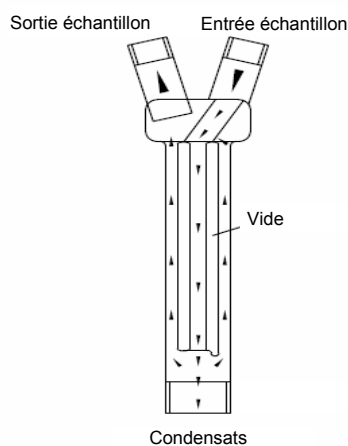
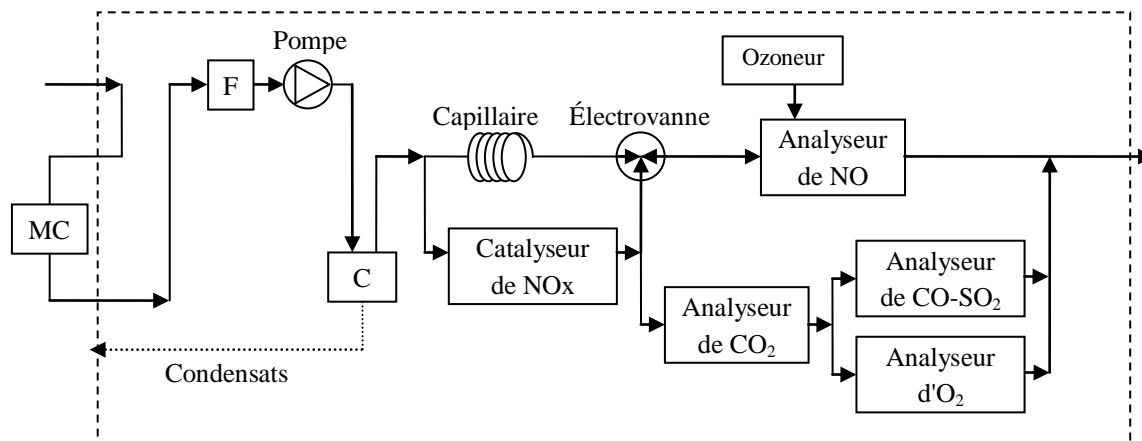


Figure 2.4 Schéma de l'assécheur à effet Peltier M&C ECP1000 (M&C-Jet Stream Exchanger)

1.1.2 L'analyseur multi-gaz Horiba PG-250

Il s'agit d'un analyseur multi-gaz conçu pour la mesure des principaux composants des gaz chauds issus des installations de combustion. Il est constitué de différents analyseurs (Figure 2.5) permettant la mesure des espèces chimiques O_2 , CO , SO_2 , CO_2 , NO_x .



MC : Mist Catcher, F : Filtre, C : Condenseur à effet Peltier

Figure 2.5 Schéma de l'analyseur multi-gaz Horiba PG-250 (Horiba, 1997)

À l'entrée de l'analyseur se trouve un système de piégeage du SO_3 appelé *Mist Catcher* constitué d'oxydes métalliques, principalement SiO_2 (70,5 %) et Al_2O_3 (14,28 %) (Manuel utilisateur Horiba, 1997). En effet, en se refroidissant, une partie de SO_2 peut s'oxyder en SO_3 , qui risque de réagir avec l'humidité pour former de l'acide sulfurique. Les gaz sont à nouveau filtrés (F) puis la vapeur d'eau est condensée par effet Peltier (C).

En ce qui concerne la mesure des oxydes d'azote, l'analyseur Horiba offre différentes possibilités. Il permet la mesure de NO seul, en analysant les gaz directement à la sortie du condenseur, ou des NO_x (somme de NO et NO_2), en analysant les gaz à la sortie d'un convertisseur de NO_2 en NO (le convertisseur de NO_x). Le convertisseur est un catalyseur chauffé, constitué de charbon actif sur lequel est déposé du molybdène. Le constructeur (Horiba) garantit un taux de conversion du NO_2 en NO supérieur à 95 %. Pour les deux modes d'analyse, la mesure du NO est effectuée par chimiluminescence.

La mesure des autres gaz se fait à la sortie du convertisseur afin d'éviter les interférences susceptibles d'être induites par la présence de NO_2 . Après l'analyse du CO_2 par un détecteur Infra-Rouge non dispersif (NDIR), les gaz sont séparés en deux voies, une première pour la mesure de CO et SO_2 (également par NDIR), et une seconde pour l'analyse d' O_2 par paramagnétisme. Le principe de chacune de ces mesures est détaillé dans les parties suivantes.

1.1.2.1 Analyse de NO par chimiluminescence

Les oxydes d'azotes sont analysés par chimiluminescence. Le principe de cette mesure consiste à faire réagir NO avec de l'ozone pour former du NO_2 à l'état excité (NO_2^*), environ

10 % du NO_2 formé est à l'état excité (Sigsby *et al.*, 1973). En revenant à son état fondamental, le NO_2 émet un rayonnement lumineux (R. 2.01 et R. 2.02), dont la longueur d'onde est comprise entre $600 \text{ nm} < \lambda < 3000 \text{ nm}$, avec un maximum à 1200 nm (Black et Sigsby, 1974). C'est ce rayonnement, proportionnel à la quantité de NO dans la cellule, qui est mesuré. La cellule de l'analyseur mesure le rayonnement entre 590 et 2500 nm.



Étant donné que seul NO réagit, la quantité de lumière émise est donc directement proportionnelle à la concentration en NO dans l'échantillon. Le rayonnement émis lors du processus est mesuré à l'aide d'un détecteur de type photodiode.

Dans le cas de la mesure des NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$), la totalité de l'échantillon gazeux passe par le convertisseur afin de convertir les NO_2 en NO. Le NO mesuré alors par l'analyseur est donc la somme du NO initial plus le NO_2 transformé.

La mesure par chimiluminescence est très sensible à la pression dans la cellule (nombre de moles de NO). Or le passage dans le catalyseur entraîne une perte de charge importante ; elle est en partie corrigée en générant une perte de charge sur l'autre voie (voie directe de mesure de NO) par passage dans un capillaire. Enfin, afin de tenir compte de la différence de pression restante, un facteur correctif est appliqué électroniquement.

1.1.2.2 Analyse du dioxyde de carbone par spectroscopie infrarouge

Le dioxyde de carbone est analysé par une méthode spectroscopique infrarouge non dispersive (NDIR), c'est-à-dire sans sélection de la longueur d'onde émise. L'échantillon traverse une cellule de mesure dans laquelle il est soumis à un rayonnement infrarouge (Figure 2.6). À l'autre extrémité de la cellule se trouvent deux détecteurs, mesurant le rayonnement à des longueurs d'ondes différentes : l'une absorbée par le CO_2 (2380 cm^{-1} à 2500 cm^{-1}), l'autre non absorbée par le CO_2 .

Le signal de CO_2 est calculé à partir de l'absorption mesurée par le premier détecteur, corrigée en fonction de l'intensité totale mesurée. L'utilisation de deux capteurs permet de tenir compte du vieillissement de la source infrarouge et de l'encrassement de l'analyseur.

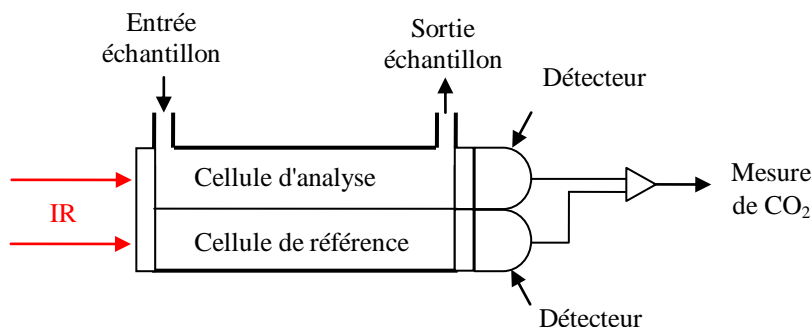


Figure 2.6 Schéma de principe de l'analyseur de CO_2 par spectroscopie infrarouge

1.1.2.3 Analyse du monoxyde de carbone et du dioxyde de soufre par spectroscopie infrarouge

Le monoxyde de carbone et le dioxyde de soufre sont également analysés par NDIR. Les gaz à analyser passent dans la cellule de mesure présentée sur la Figure 2.7. Le rayonnement émis par la source infrarouge traverse la cellule d'analyse dans laquelle l'absorption est fonction de la concentration en SO_2 et CO . Il passe ensuite à travers un miroir semi réfléchissant permettant de séparer le rayon : une moitié en direction du détecteur de SO_2 et l'autre en direction du détecteur de CO .

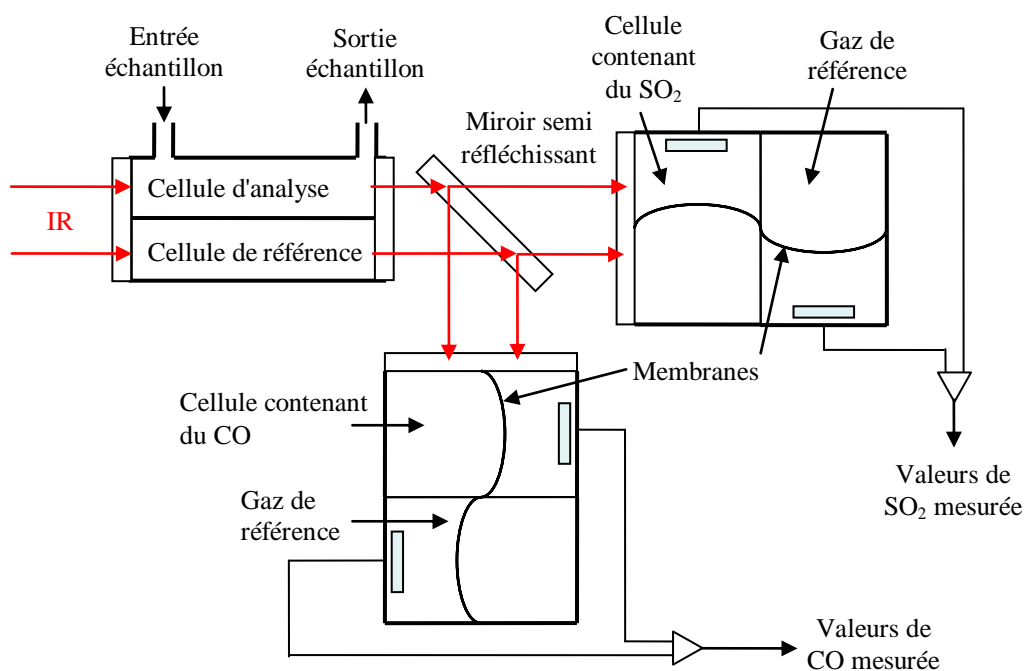


Figure 2.7 Schéma de principe de l'analyseur de SO_2 et CO par spectroscopie IR

L'intensité des rayonnements spécifiques au CO et au SO_2 atteignant les détecteurs est donc directement liée à la quantité de CO et SO_2 présente dans la cellule de mesure. Chacun des deux détecteurs contient le gaz à mesurer (CO ou SO_2). Celui-ci absorbe donc le rayonnement caractéristique de l'espèce chimique considérée (CO ou SO_2). Cette absorption entraîne une augmentation de la température du gaz et donc une variation de la pression mesurée par la membrane.

Ainsi, en présence de SO_2 dans le gaz à analyser, une partie du rayonnement IR correspondant à la zone spectrale caractéristique de cette espèce est absorbé dans la cellule de mesure. De ce fait, le SO_2 présent dans le détecteur absorbe moins d'énergie, entraînant une plus faible variation de la pression dans la cellule du détecteur et mesurée par la membrane. Une fois l'appareil calibré, la mesure de cette pression permet de remonter à la concentration en SO_2 dans l'échantillon gazeux analysé. Le même principe est utilisé pour la mesure du monoxyde de carbone.

Dans chacun des deux détecteurs, une seconde cellule de mesure contient un gaz de référence correspondant à de l'air humide. La mesure de la pression dans cette deuxième cellule permet de tenir compte des variations éventuelles de la source infrarouge lors de l'analyse. Dans

certains cas, elle permet également de prendre en compte d'éventuelles interférences spectrales liées à la présence de certains gaz dans l'échantillon gazeux analysé (par exemple : des teneurs importantes en eau ou en CO₂).

1.1.2.4 Analyse de l'oxygène moléculaire par paramagnétisme

Le dioxygène est analysé par un détecteur paramagnétique. Le principe de la méthode est basé sur les propriétés para-diamagnétiques de O₂ qui font que cette espèce est fortement attirée par un champ magnétique.

Le détecteur utilisé est constitué de deux sphères en verre remplies d'azote moléculaire et assemblées sous la forme d'un haltère mobile suspendu à l'intérieur d'un champ magnétique (Figure 2.8). Un faisceau lumineux est projeté sur un miroir positionné au centre de l'haltère. La lumière réfléchiée par le miroir est ensuite envoyée vers une paire de cellules photoélectriques afin de suivre le mouvement de l'haltère. Ce détecteur est placé dans la cellule d'analyse des gaz.

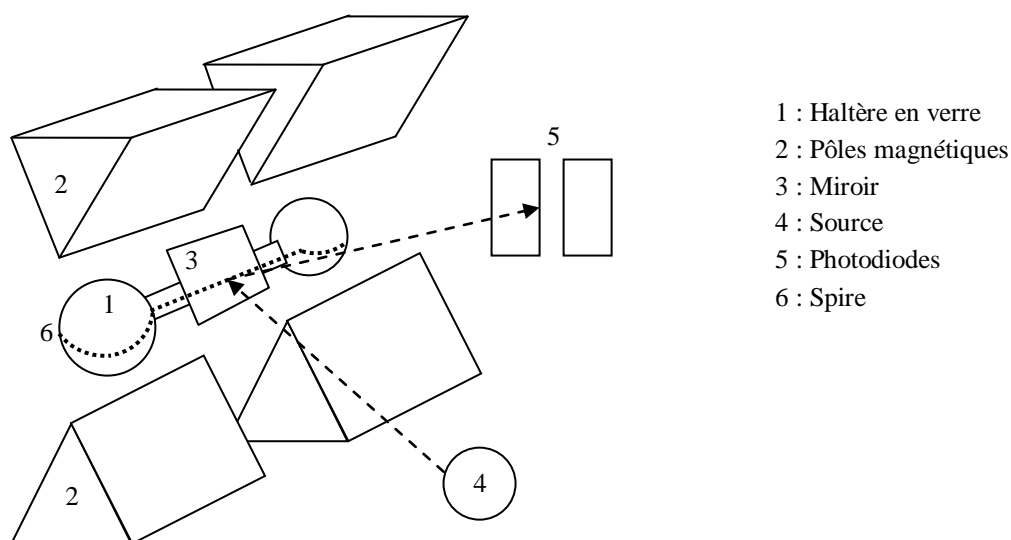


Figure 2.8 Schéma de principe du détecteur paramagnétique (Da Silva Moreira, 2007 et Horiba, 1997)

Le dioxygène, attiré vers le champ magnétique, induit le déplacement des sphères d'azote et fait ainsi tourner l'haltère. Les cellules photoélectriques détectent le mouvement de l'haltère et génèrent un courant électrique qui transite dans une spire placée autour de l'haltère. Ce courant provoque une force qui maintient l'haltère dans sa position initiale. L'intensité du courant passant dans la spire est directement proportionnelle à la concentration en oxygène dans le mélange gazeux.

1.1.3 Caractérisation des mesures par Horiba PG-250

1.1.3.1 Calibration de l'analyseur

L'ensemble des analyseurs de l'Horiba PG-250 sont calibrés selon une droite d'étalonnage de deux points :

- un point zéro : analyse d'un gaz ne contenant pas le composé analysé ;

- un point de *span* : analyse d'un gaz contenant le composé à une concentration connue proche de celles mesurées ensuite.

Lors d'une campagne, l'analyseur est calibré avant chaque mesure sur site. Dans le cas des analyses en laboratoire, il est calibré tous les deux jours. Le point zéro est calibré sur l'azote moléculaire. Le point de *span* est calibré grâce à une bouteille étalon, contenant les gaz analysés dans de l'azote, dont les concentrations sont données dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Concentrations et incertitudes des gaz étalons pour la calibration du PG-250

Gaz	SO ₂	NO	CO	CO ₂
Concentration	495 ± 24 ppm	203,4 ± 4,1 ppm	1996 ± 60 ppm	10,01 ± 0,20 %

1.1.3.2 Incertitudes de mesures

Les incertitudes de mesures sont calculées à partir des mesures de répétabilité réalisées au laboratoire, des incertitudes sur les mélanges étalons, ainsi que des données du fabricant (Horiba). L'incertitude de mesure correspond à la somme quadratique de toutes les incertitudes « u » inventoriées (Eq. 2.01). Le Tableau 2.2 présente l'ensemble des incertitudes de mesure relatives de l'analyseur Horiba PG-250.

$$u(\text{mesure}) = \sqrt{\left(\begin{array}{l} u^2(\text{répétabilité}) + u^2(\text{étalon}) + u^2(\text{lecture}) + u^2(\text{dérive du zéro}) \\ + u^2(\text{dérive du span}) + u^2(\text{linéarité}) + u^2(\text{humidité}) \end{array} \right)} \quad (\text{Eq. 2.01})$$

Des tests complémentaires réalisés sur le montage de laboratoire (cf. chapitre 4) ont permis d'identifier et de caractériser d'autres incertitudes et sources d'interférences. Ces résultats sont explicités dans le chapitre 4 § 3.2.

Tableau 2.2 Incertitudes de mesure caractéristiques de l'analyseur multigaz Horiba PG-250

Gaz mesuré	Incertitude de mesure totale	Répétabilité	Étalon	Lecture	Dérive du zéro	Dérive du span	Linéarité	Humidité
SO ₂	6,29 %	0,03 %	2,42 %	0,03 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %
NO	2,67 %	0,11 %	1,01 %	0,02 %	0,5 %	0,5 %	1,0 %	0,5 %
CO ₂	3,33 %	0,10 %	1,00 %	0,12 %	0,5 %	0,5 %	1,0 %	0,5 %
O ₂	5,45 %	0,04 %	2,38 %	0,04 %	0,5 %	0,5 %	1,0 %	0,5 %
CO	4,34 %	0,02 %	1,49 %	0,03 %	0,5 %	0,5 %	1,0 %	1,0 %

1.2 Prélèvement de solides sur site industriel

Deux types de solides ont été prélevés sur site industriel :

- d'une part, les matières solides en vrac, échantillonnées dans leur lieu de stockage (combustibles, réactifs de traitement) ou de collecte (cendres et mâchefers, résidus d'épuration des fumées) ;
- d'autre part, les poussières présentes dans les gaz chauds, prélevées isocinétiquement.

Une description précise de l'installation étudiée et des points de prélèvement se trouve dans le chapitre 3 § 1.

1.2.1 Prélèvement des solides en vrac

Les solides prélevés sur l'installation industrielle sont majoritairement stockés en vrac ou collectés dans des « big bag » ; les prélèvements pour analyse se font donc manuellement. Le Tableau 2.3 résume les prélèvements effectués lors de chaque campagne, en mars 2009 et juin 2010.

Tableau 2.3 Liste des échantillons solides prélevés sur site industriel lors des campagnes de mars 2009 et juin 2010

Échantillon	Point de prélèvement	Campagne		
		Mars 2009	Juin 2010	
Combustible	Farines Animales	Aire de stockage au sol	X	X
	Boues de STEP	Aire de stockage au sol	X	
	Combustibles en mélange	Trémies d'alimentation		X
Réactif	Bicarbonate de sodium	Broyeur avant injection	X	X
Résidus	MCSC	Aire de stockage au sol	X	X
	Cendres sous chaudière	Sous la chaudière		X
	REFIDIS FC	Au sommet du big bag situé en-dessous du FC	X	X
	REFIDIS FCC	Au sommet du big bag situé en-dessous du FCC	X	X

Lors de la première campagne de mars 2009, chaque échantillon a été stocké dans un flacon en verre de 500 mL à température ambiante et à l'abri de la lumière. Pour la seconde, les échantillons ont été placés dans des flacons en métal de plus grand volume (5 L). Ce mode de stockage nous a permis de réaliser des prélèvements de quantités plus importantes et ainsi de s'assurer d'avoir suffisamment de matière pour l'ensemble des mesures et tests que nous souhaitons réaliser.

1.2.2 Prélèvement isocinétique des poussières

Afin de garantir la représentativité de l'échantillon, un prélèvement de poussières dans les fumées a été fait par piégeage sur un filtre en fibres de verre placé dans une enceinte chauffée à 120 °C, au moyen d'un dispositif d'aspiration assurant l'isocinétisme du prélèvement. Plus précisément, les fumées doivent être prélevées à la même vitesse que celle de leur écoulement dans le conduit. Le filtre fibreux permet de limiter la perte de charge et donc d'aspirer la fumée à un débit constant. Le verre est un support minéral, supposé inerte chimiquement et résistant bien à la température de l'enceinte. Le chauffage de cette enceinte de filtration est destiné à éviter la condensation sur le filtre d'espèces condensables à température ambiante, telles que l'eau.

Le prélèvement isocinétique permet, quant à lui, d'échantillonner les fumées sans altérer ses caractéristiques : rapport des quantités d'espèces solides/espèces gazeuses et distribution

granulométrie des particules. En effet, du fait de la masse volumique des particules, plus élevée que celle des gaz environnants, et de leur hétérogénéité en taille, on peut distinguer trois cas de figure (Figure 2.9) :

- si la vitesse de prélèvement (aspiration) est plus faible que la vitesse d'écoulement des gaz dans le conduit, les lignes de courant seront déviées vers l'extérieur de la sonde de prélèvement. On prélèvera alors moins de particules de petites tailles (qui suivent les lignes de courant) que de particules de grande taille. De ce fait, l'analyse sous-estimera d'autant plus la quantité de particules présentes que leur taille sera petite.
- À l'opposé si la vitesse de prélèvement est trop importante, les lignes de courant seront déviées vers l'intérieur de la sonde. Cela entrainera une surestimation de la quantité de particules de petites tailles.
- Enfin, si la vitesse d'échantillonnage est égale à la vitesse d'écoulement des gaz dans le conduit, l'échantillon sera alors représentatif de la masse et de la distribution granulométrique des particules.

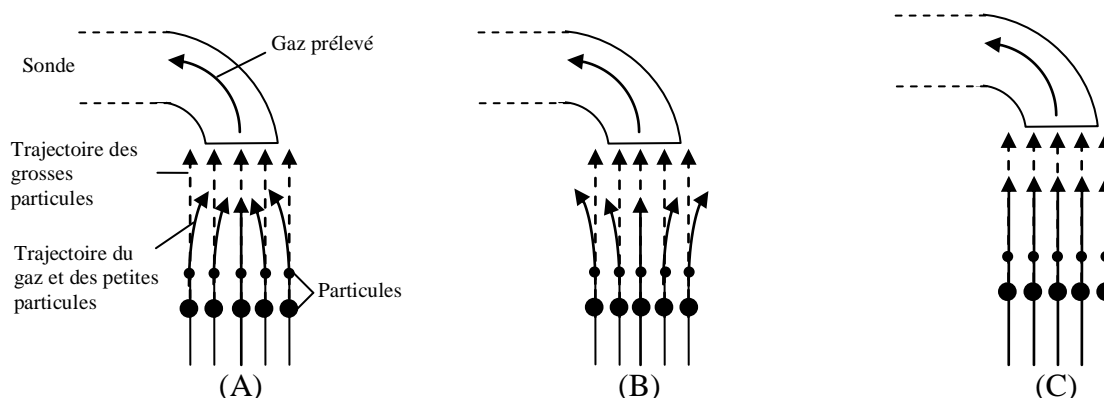


Figure 2.9 Influence de la vitesse de prélèvement sur la représentativité de l'échantillonnage (Arouca *et al.*, 2010). (A) : vitesse de prélèvement trop importante ; (B) : vitesse de prélèvement trop faible ; (C) : conditions isocinétiques

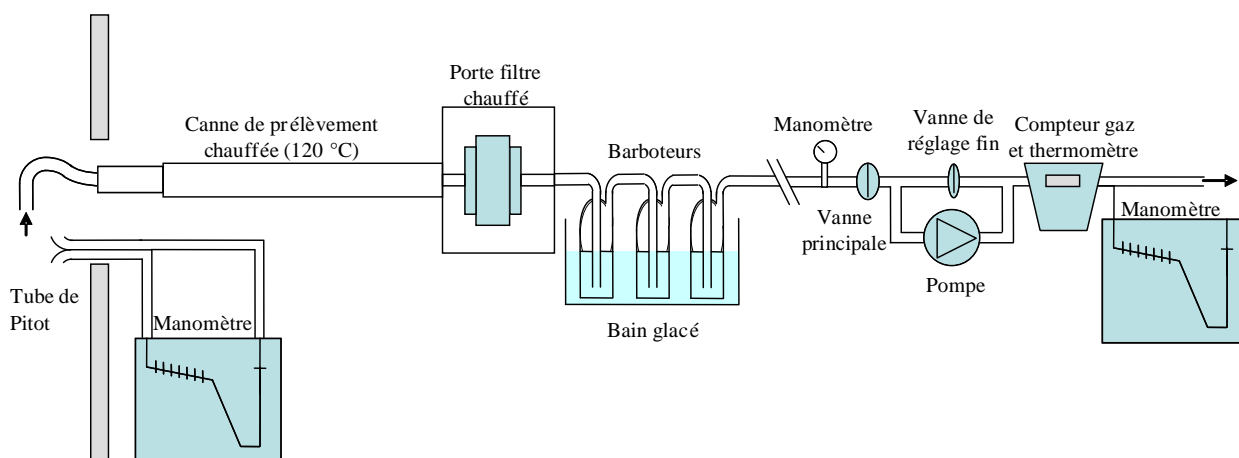


Figure 2.10 Schéma du préleveur isocinétique Clean Air Express

Le système de prélèvement isocinétique de poussières utilisé comporte les éléments suivants (Figure 2.10) :

- un tube de Pitot de type « S » (pour Stausscheibe ou inversé) pour mesurer la vitesse des gaz dans le conduit ;
- une buse de prélèvement en Pyrex (de diamètre 3, 4, 6, 8 ou 10 mm) ;
- une canne de prélèvement en verre dans un tube en acier inox chauffé et thermostaté à 120 °C ;
- un filtre en fibres de quartz inséré dans un porte-filtre, lui-même placé dans une enceinte chauffée (120 °C) pour éviter la condensation des gaz ;
- une série de trois barboteurs dans un bain d'eau refroidie pour condenser la vapeur d'eau ;
- une vanne pointeau permettant le réglage du débit ;
- une pompe ;
- un compteur de gaz.

La méthode de prélèvement isocinétique utilisée est basée sur la méthode 5 de l'agence pour l'environnement américaine (EPA) détaillée en Annexe 1. Le prélèvement doit être fait à un endroit où le flux peut être considéré comme établi, c'est-à-dire éloigné des coudes, filtres... La méthode consiste, dans un premier temps à mesurer la vitesse des gaz dans le conduit à l'aide du tube de Pitot. Puis, à l'aide du montage représenté Figure 2.10, le prélèvement est effectué à cette même vitesse.

Les filtres utilisés sont des filtres en fibres de verre Whatman® 934-AH de diamètre 8,26 cm. Ils sont stockés et transportés sur site dans des boîtes de pétri en verre scellées par du parafilm®.

La quantité de particules dans les fumées (sur gaz sec) est calculée à partir des pesées du filtre avant et après prélèvement, selon les équations (Eq. 2.02) et (Eq. 2.03).

$$[\text{particule}]_{\text{Norm.}} = \frac{m_{\text{particules}}}{V_{\text{gaz analysé}}} \quad (\text{Eq. 2.02})$$

$$V_{\text{gaz analysé}} = \frac{273}{273+T} \cdot V_{\text{gaz mesuré}} \quad (\text{Eq. 2.03})$$

avec $[\text{particule}]_{\text{Norm.}}$ la concentration en particules dans les fumées en mg/Nm^3 sur gaz sec, $m_{\text{particules}}$ la masse de particules piégées sur le filtre en mg, $V_{\text{gaz analysé}}$ le volume de gaz prélevé en Nm^3 , $V_{\text{gaz mesuré}}$ le volume de gaz mesuré par le compteur de gaz en m^3 et T la température des gaz au niveau du compteur de gaz en °C.

Afin d'avoir des résultats comparables et de s'affranchir des effets de dilution, les résultats sont exprimés pour une teneur en O_2 définie par les directives européennes. Cette teneur en O_2 est variable selon le type d'installation de combustion (afin d'être proche des valeurs réelles).

Dans le cas d'un incinérateur de déchets, la teneur en oxygène de référence est fixée à 11 %. La valeur corrigée se calcule alors suivant l'équation (Eq. 2.04).

$$[\text{particule}]_{\text{corrigé}} = \frac{21-11}{21-[\text{O}_2]_{\text{mesuré}}} \cdot [\text{particule}]_{\text{Norm.}} \quad (\text{Eq. 2.04})$$

Avec $[\text{particule}]_{\text{corrigé}}$ la concentration en particules dans les fumées en mg/Nm^3 à 11 % d' O_2 , $[\text{O}_2]_{\text{mesuré}}$ la concentration en O_2 mesurée dans les fumées en % volumique.

1.3 Prélèvement de l'eau et HCl dans les fumées

D'un point de vue technique et analytique, une partie des espèces chimiques présentes dans les gaz n'ont pas été mesurées en ligne (c'est par exemple le cas de l'acide chlorhydrique). Des échantillons gazeux ont été prélevés en vue de réaliser une analyse différée au laboratoire.

Dans ce cas, les gaz transitent par une solution de barbotage, où ils sont piégés. Lors de ces prélèvements les fumées sont filtrées et maintenues à une température supérieure d'au moins 20 °C à leur point de rosée jusqu'à leur arrivée dans les barboteurs placés dans un bain d'eau glacée (Figure 2.11). Les deux premiers barboteurs contiennent la solution de piégeage et le dernier du gel de silice permettant d'assécher les gaz. Les solutions de piégeage dépendent des gaz que l'on souhaite prélever et sont présentées dans le Tableau 2.4.

La variation de masse de l'ensemble des barboteurs permet ainsi de calculer le taux d'humidité des gaz échantillonnés. Cela permet également de protéger la pompe et le compteur de gaz placés en aval de l'installation.

La filtration est nécessaire afin d'éviter des erreurs de mesures dues à de fines particules salines qui pourraient être captées dans les absorbeurs et être analysées comme des espèces gazeuses.

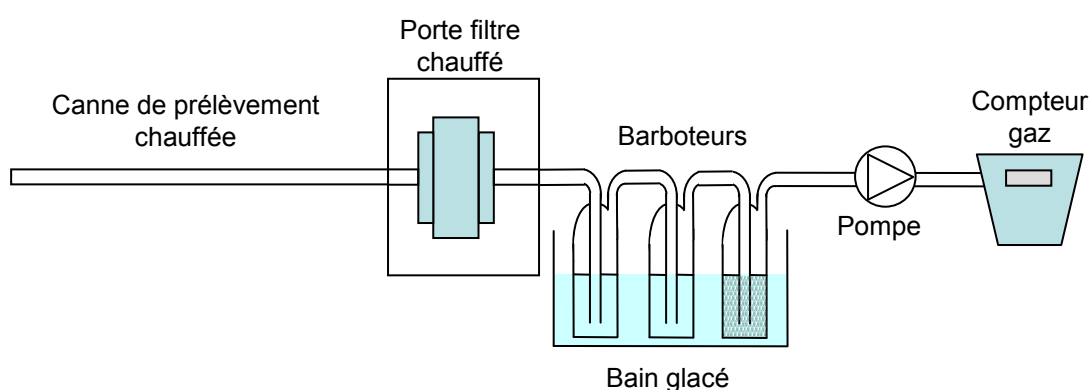


Figure 2.11 Système de prélèvement des gaz par barbotage

Tableau 2.4 Méthode de prélèvement par barboteurs et de dosage de gaz acides en cheminée

Composé dosé	Norme	Solution de piégeage	Méthode	Domaine de mesure	Durée de prélèvement
HCl	NF EN 1911	Eau déminéralisée	Chromatographie ionique	1 - 5000 mg.m ⁻³	30 min
HF	XP X 43-304	NaOH (0,1 N)	Chromatographie ionique	0,1 - 600 mg.m ⁻³	60 min
SO ₂	NF ISO 11632	H ₂ O ₂ (3 % molaire)	Chromatographie ionique	6 - 333 mg.m ⁻³	30 min

L'ensemble des barboteurs est pesé avant et après la phase de prélèvement. La différence de masse ainsi obtenue, correspond à la vapeur d'eau piégée. Connaissant le volume total de gaz échantillonné, on peut déduire le taux d'humidité % H₂O (équations Eq. 2.05 et Eq. 2.06).

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{V_{\text{vapeur d'eau}}}{V_{\text{gaz analysé}}} \quad (\text{Eq. 2.05})$$

$$V_{\text{vapeur d'eau}} = \frac{m_{\text{eau prélevée}}}{M_{\text{eau}}} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \quad (\text{Eq. 2.06})$$

avec $V_{\text{vapeur d'eau}}$ le volume de vapeur d'eau piégée dans les barboteurs en Nm³, $V_{\text{gaz analysé}}$ le volume de gaz analysé en Nm³, $m_{\text{eau prélevée}}$ la masse d'eau piégée dans les barboteurs en g, M_{eau} la masse molaire de l'eau : 18 g.mol⁻¹ et 22,4.10⁻³ le volume molaire d'un gaz parfait à 0 °C sous 1 atm en Nm³/mol.

Dans notre cas, seul HCl est prélevé de cette manière, les barboteurs sont donc remplis d'eau déminéralisée. Le contenu des barboteurs est ensuite analysé par chromatographie ionique (Cf. §2.5). Pour être considéré comme représentatif, c'est-à-dire que la quantité de gaz non piégée est négligeable, au moins 95 % du composé piégé doit être dans le premier barboteur et donc moins de 5 % dans le second.

L'analyse en chromatographie ionique permettant d'accéder à la quantité d'ions chlorure (mg.l⁻¹) présents dans les barboteurs, on peut alors calculer la masse totale de chlore piégée. Ensuite, en connaissant le volume de gaz sec analysé, on peut calculer la concentration en HCl (mg.Nm⁻³) dans les fumées sur gaz sec à l'aide des équations (Eq. 2.07) et (Eq. 2.08).

$$m_{\text{HCl}} = m_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{M_{\text{HCl}}}{M_{\text{Cl}^-}} \quad (\text{Eq. 2.07})$$

$$[\text{HCl}]_{\text{fumées}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{V_{\text{gaz sec analysé}}} \quad (\text{Eq. 2.08})$$

avec m_{HCl} la masse totale d'acide chlorhydrique piégée dans les barboteurs en g, m_{Cl^-} la masse total de chlore piégée dans les barboteurs en g, $[\text{HCl}]_{\text{fumées}}$ la concentration en acide chlorhydrique dans les fumées en mg/Nm³, $V_{\text{gaz sec analysé}}$ le volume de gaz sec analysé en Nm³.

Comme pour les particules, les résultats doivent être exprimés pour une teneur en O₂ fixée à 11 %. La valeur corrigée se calcule suivant l'équation (Eq. 2.09).

$$[\text{HCl}]_{\text{corrigé}} = \frac{21-11}{21-[\text{O}_2]_{\text{mesuré}}} \cdot [\text{HCl}]_{\text{mesuré}} \quad (\text{Eq. 2.09})$$

Avec [O₂]_{mesuré} en %.

2 Échantillonnage et analyses en laboratoire

2.1 Prétraitements

Certains des composés solides prélevés sur site peuvent présenter un taux d'humidité important (boues de station d'épuration, farines animales) et nécessitant une phase de lyophilisation avant analyse. Le lyophilisateur utilisé dans le cadre de cette étude est un Heto PowerDry PL3000. La lyophilisation est une opération de déshydratation à basse température qui consiste à éliminer par sublimation la majeure partie de l'eau contenue dans le produit. L'échantillon est congelé à une température inférieure au point triple de l'échantillon ; ce dernier étant difficile à déterminer, la congélation se fait à une température bien inférieure au point triple de l'eau (Figure 2.12), dans notre cas à -50 °C. Il est ensuite mis sous un vide poussé (< 102 Pa). La remontée en température se fait progressivement, en maintenant le vide, l'eau se sublime et est aspirée par la pompe.

Ce procédé nous a permis de sécher nos solides sans les chauffer et ainsi d'éviter une modification de leurs compositions. De plus étant donné la nature de nos échantillons (boues de station d'épuration, farines animales), cette méthode de séchage permet d'éviter de possibles développements biologiques.

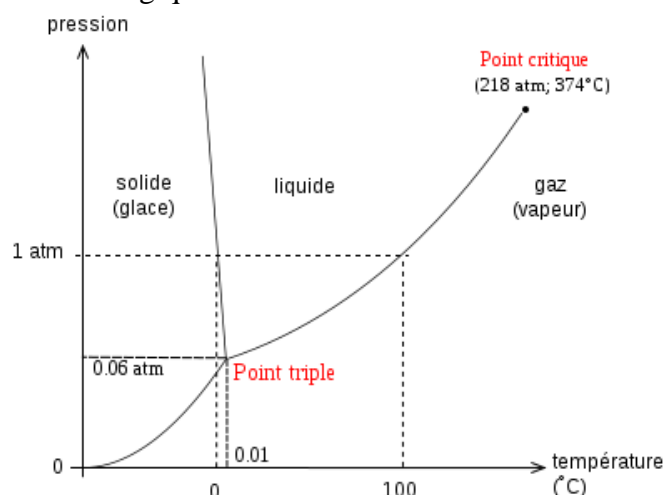


Figure 2.12 Diagramme d'état de l'eau pure

Certains échantillons, comme les mâchefers ou les farines, se caractérisent par une granulométrie assez grossière. Or dans le cas de certaines analyses spécifiques (Fluorescence X, Diffraction des rayons X...), les échantillons doivent être sous forme de poudres fines.

Leur analyse nécessite donc une étape de broyage préalable. Les solides secs sont alors broyés dans un mortier en agate.

2.2 Analyse immédiate

L'analyse des éléments C, H, N et Cl a été réalisée par la Société de Contrôle de la Réception de combustibles (SOCOR) qui est un laboratoire indépendant agréé. L'analyse des combustibles se fait par analyse immédiate selon les normes présentées dans le Tableau 2.5. Le combustible est incinéré sous un mélange oxygène/hélium de manière à ce que tout le carbone soit sous forme de CO₂, l'hydrogène sous forme de H₂O, l'azote sous forme de N₂ et le chlore sous forme de HCl (ISO 29541). Les concentrations dans le solide sont déduites de l'analyse des gaz générés. CO₂ et H₂O sont mesurés par spectrométrie infrarouge. L'azote est analysé par catharométrie, c'est-à-dire par conductibilité thermique : une résistance sensible à la température est placée dans un flux gazeux ; un équilibre thermique est atteint quand le refroidissement de cette résistance provoqué par le passage du gaz vecteur compense son réchauffement au moyen d'un courant électrique, le passage d'un gaz ayant une conductibilité thermique différente entraîne une variation de la résistance permettant la détection du gaz (Dubreuil, 2010). HCl est piégé par barboteur et dosé par chromatographie ionique.

Tableau 2.5 Méthodes utilisées pour déterminer les concentrations en C, H, N et Cl

Éléments	Méthode de dosage	Normes
C	Mesure de CO ₂ par IR	ISO 29541
H	Mesure de H ₂ O par IR	ISO 29541
N	Mesure de N ₂ par catharometrie	ISO 29541
Cl	Absorption – CI	NF EN 14 582

2.3 Analyse semi-quantitative par fluorescence X

La fluorescence par rayons X permet une analyse semi-quantitative simultanée des éléments ayant un numéro atomique Z supérieur à huit dans un échantillon solide.

2.3.1 Principe général de la fluorescence X

Les rayons X sont produits dans un tube sous vide (tube de Coolidge) par impaction d'électrons issus d'un filament de tungstène, sur une anode métallique, puis accélérés dans un champ électrique.

Le rayonnement X excite les atomes se trouvant à la surface de l'échantillon qui en revenant à leur état fondamental réémettent un rayonnement X caractéristique de leurs transitions (Figure 2.13). Ce rayonnement passe dans un collimateur pour obtenir un faisceau parallèle, qui est ensuite diffracté par un cristal positionné sur un goniomètre, afin de sélectionner une longueur d'onde. Ce cristal est taillé suivant un plan réticulaire donné (de distance inter-réticulaire connue d). Le goniomètre oriente ce plan suivant un angle θ par rapport au plan du faisceau incident et positionne les détecteurs suivant un angle 2θ par rapport à ce même plan. Le

détecteur mesure la partie du rayonnement diffracté par le cristal suivant l'angle θ , c'est-à-dire la partie du spectre, de longueur d'onde λ qui obéit à la condition de Bragg (Eq. 2.10).

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Les longueurs d'ondes étant caractéristiques des raies de transition des éléments analysés, le nombre de photons détectés à une longueur d'onde donnée est directement proportionnel à la concentration de cet élément dans l'échantillon (SPIN, 2012).

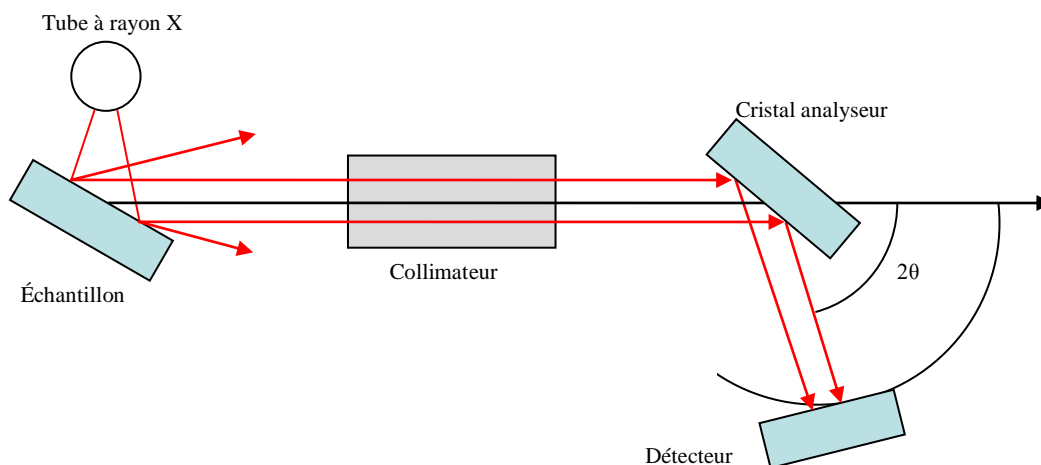


Figure 2.13 Schéma de principe de la fluorescence X

2.3.2 Dispositif expérimental

L'échantillon est pastillé afin d'avoir une surface plane. Une capsule de 9 mm de hauteur et de 40 mm de diamètre est remplie de tétraborate de lithium ; puis environ 1 g d'échantillon est placé sur le dessus ; la pastille est alors compactée sous une force de 20 tonnes pendant 40 secondes. De plus, l'analyse se faisant sous vide, cela permet aux poudres de ne pas s'envoler. Le spectromètre utilisé est un Bruker S4 Pioneer.

Le Tube à Rayon X :

Il s'agit d'un tube sous vide (Tube de Coolidge), constitué de deux électrodes (Figure 2.14) :

- la cathode, constituée d'un filament de tungstène porté à haute température émettant des électrons ;
- l'anode (ou anticathode), que viennent percuter les électrons formés, est ici en rhodium.

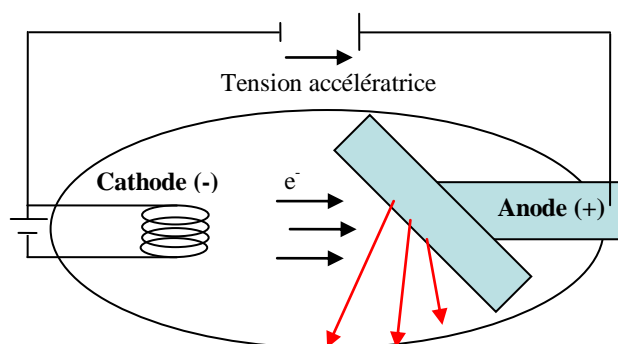


Figure 2.14 Schéma simplifié d'un Tube de Coolidge

Du fait de la tension établie entre la cathode et l'anode, les électrons émis par le filament de tungstène viennent percuter l'anode. Une partie des atomes constituant la surface de l'anode est excitée et émet un rayonnement X en revenant à leur état fondamental.

Le spectromètre

Le collimateur permet d'obtenir un faisceau de rayons X parallèles provenant de l'échantillon. Il est constitué de lames dont l'espacement détermine le degré de parallélisme et donc la résolution angulaire du dispositif d'analyse. Une résolution angulaire fine limite les interférences spectrales, mais génère un signal moins intense. À l'opposé, une résolution angulaire plus large induit plus d'interférences spectrales mais permet de disposer d'un meilleur rapport signal sur bruit. Un compromis doit donc être trouvé selon les spécificités de l'analyse à réaliser.

Le goniomètre est constitué d'un cristal taillé suivant un plan réticulaire donné (de distance inter-réticulaire connue d). Il définit l'orientation de ce plan suivant un angle θ par rapport au plan du faisceau incident et donc la position des détecteurs suivant un angle 2θ par rapport à ce même plan. Pour balayer l'ensemble des longueurs d'onde sans que l'angle ne soit trop proche de 0 ou 90° , il est nécessaire d'utiliser plusieurs cristaux.

Le détecteur (ou dispositif de comptage des photons)

Le détecteur utilisé est un compteur à flux gazeux situé dans une enceinte sous faible pression pour éviter que les photons ne soient absorbés lors du trajet. Les photons X diffractés par l'échantillon analysé et pénétrant dans le cylindre métallique rempli de gaz (argon/méthane - 90/10) provoquent l'ionisation de premières molécules du gaz (Figure 2.15). Du fait de la configuration cylindrique du montage, les électrons primaires ainsi produits sont soumis à un champ électrique croissant en direction du fil. De ce fait, à son approche les électrons ionisent le gaz produisant à leur tour des électrons secondaires en cascade. Les ions secondaires produisent alors un champ électrique mesurable.

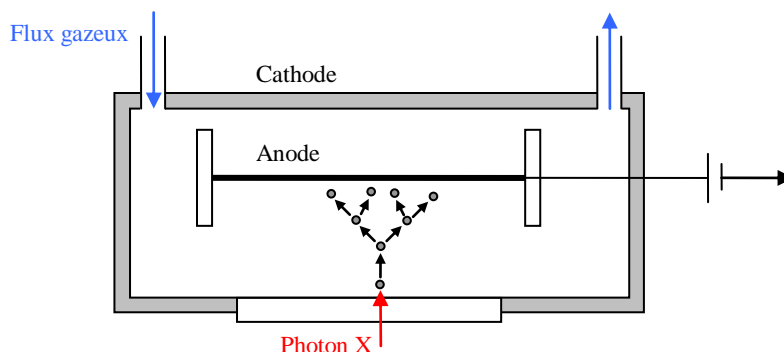


Figure 2.15 Schéma de principe d'un détecteur à flux gazeux

Lors de l'analyse de composés à l'état de traces, des « impuretés spectrales » peuvent apparaître. Elles sont principalement dues à l'appareillage et aux métaux présent dans les

parois du matériel (Cr, Fe, Ni, Cu). Il est alors possible d'utiliser des filtres ou de les traiter numériquement.

Caractérisation de la mesure

L'analyse par fluorescence X n'est que semi-quantitative et permet surtout l'identification des éléments majoritaires. Afin de vérifier la méthode d'analyse sur nos types d'échantillons une analyse de cendre d'os de référence, du *National Institute of Standards & Technology* (NIST) 1486 (Cf. Annexe 2), a été faite. Nous avons observé une assez bonne concordance pour les concentrations supérieures à 0,05 %.

2.4 Analyse par spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif

L'analyse par Inductive Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) permet une mesure quantitative d'éléments en solution, il est donc nécessaire de minéraliser les solides avant leur analyse.

2.4.1 Principe de l'ICP-OES

La mesure par ICP-OES est une technique permettant la quantification simultanée d'un grand nombre d'éléments. L'échantillon liquide est, dans un premier temps, nébulisé. L'aérosol produit est ensuite transporté sous flux d'argon vers un plasma d'argon à près de 6 000 K (Lamaison, 2006).

Ce plasma est formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux. L'argon circule dans une série de tubes en quartz concentriques (torche), entourés par une spire (bobine d'induction). Le passage d'un courant alternatif dans la bobine d'induction produit un champ électromagnétique qui engendre des courants induits. La torche étant alimentée en argon, ces courants produisent une étincelle. Cette étincelle permet l'excitation de l'argon gazeux. Les électrons sont alors accélérés par le champ électromagnétique. Il en résulte une collision entre les atomes d'argon et la production d'un grand nombre d'électrons et d'ions argon, eux mêmes accélérés (Flogeac, 2004).

Les éléments y sont atomisés et, en partie ionisés. L'énergie du plasma les porte à un état excité. Chaque élément, en revenant à son état fondamental, émet alors des photons de longueurs d'onde caractéristiques dont le flux est proportionnel à la concentration de l'élément dans l'échantillon. L'intensité lumineuse est détectée dans notre cas par un capteur CID (Détecteur à Injection de Charge).

2.4.2 Dispositif expérimental

L'appareil utilisé est un spectromètre Iris Intrepid (ThermoElemental) associé à un échantillonneur automatique. Une même méthode de minéralisation a été établie pour l'analyse de l'ensemble de nos échantillons.

Minéralisation à l'acide

La mise en solution de 200 mg d'échantillon se fait par micro-ondes dans des flacons en téflon, avec 8 ml HNO₃, 2 ml H₂O₂ et 0,5 ml HF complété à 50 ml par de l'eau déminéralisée. La solution est ensuite diluée 12,5 fois afin d'avoir une meilleure fluidité et de favoriser la nébulisation.

Caractérisation de la mesure

Afin de valider la procédure d'analyse par ICP-OES sur l'ensemble hétérogène de nos échantillons, différents matériaux de référence provenant du NIST ont été testés :

- NIST 1400 : Cendres d'os broyées,
- NIST 1486 : Farines d'os,
- NIST 2689 et NIST 2690 : deux types de cendres volantes de charbon ayant des concentrations différentes.

Les concentrations en éléments dans les matériaux de références sont soit certifiées soit données avec un plus faible niveau de confiance (Annexe 2).

Le Tableau 2.6 présente les Limite de Détection (LD) et Limite de Quantification (LQ) des différents éléments pour l'analyse par ICP-OES.

La LD et la LQ d'une méthode de mesure correspondent respectivement à la plus petite concentration détectable et quantifiable par cette méthode. Elles sont calculées à partir de la mesure de dix blancs, selon les équations Eq. 2.11 et Eq. 2.12.

$$LD = 3 \cdot \sigma_X \quad (\text{Eq. 2.11})$$

$$LD = 10 \cdot \sigma_X \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Avec σ_X l'écart type sur ces dix mesures.

Tableau 2.6 LD et LQ déterminées pour l'analyse par ICP-OES en ppm

Éléments	Longueur d'onde (nm)	LD (ppm)	LQ (ppm)
Al	226,9	0,778	2,224
As	228,8	0,011	0,035
Ba	230,4	0,009	0,028
Ca	369,4	1,925	5,322
Cd	214,4	0,010	0,032
Co	228,6	0,003	0,009
Cr	283,5	0,013	0,026
Cu	324,7	0,201	0,591
Fe	243,3	0,200	0,649
K	766,4	2,878	8,157
Mg	285,2	0,334	0,960
Mn	260,5	0,004	0,011
Na	589,5	0,862	1,922
Ni	227,0	0,012	0,041
P	177,4	0,920	2,725
Pb	220,3	0,328	0,983
S	180,7	0,005	0,011
Sr	346,4	0,002	0,011
Ti	338,3	0,003	0,010
V	290,8	0,008	0,022

2.5 Analyse par Chromatographie Ionique

2.5.1 Principe de la chromatographie ionique

La chromatographie ionique (CI) est une méthode analytique permettant la mesure de la concentration de composés ioniques en solution.

Le principe est fondé sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. Sur la résine échangeuse d'ions conditionnée sous forme d'une colonne chromatographique, circule en permanence un éluant. On injecte une faible quantité de la solution à analyser et les ions présents dans cette solution sont fixés sélectivement sur la colonne chromatographique. Les différents ions vont donc parcourir la colonne à des vitesses différentes en fonction de leurs tailles et de leurs charges.

L'éluant est différent selon que l'on analyse des composés cationiques ou anioniques. Ainsi pour l'analyse des anions, on utilisera une solution basique (soude NaOH, bicarbonate de sodium NaHCO_3 ...), alors que pour l'analyse des cations, on privilégiera une solution acide (acide sulfurique H_2SO_4 , acide méthanesulfonique $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$...)

Les éluants utilisés en chromatographie ionique sont des solutions ioniques comme les composés à analyser, ce qui implique un bruit de fond élevé. L'utilisation d'une membrane de suppression en aval de la colonne d'analyse permet d'éliminer ce problème en neutralisant les ions de l'éluant.

Par exemple, dans le cas d'un dosage d'anions, si une solution de bicarbonate de sodium est utilisée comme éluant, les ions Na^+ et HCO_3^- seront en excès dans la solution à analyser. Pour limiter l'effet induit sur la qualité et la précision de la mesure, la solution passe dans une cellule, le suppresseur, constituée d'une membrane et d'une solution de régénération, ici de l'acide sulfurique. Un échange d'ions à travers cette membrane (Figure 2.16) permet ainsi de récupérer le cation de l'éluant et neutraliser le carbonate.

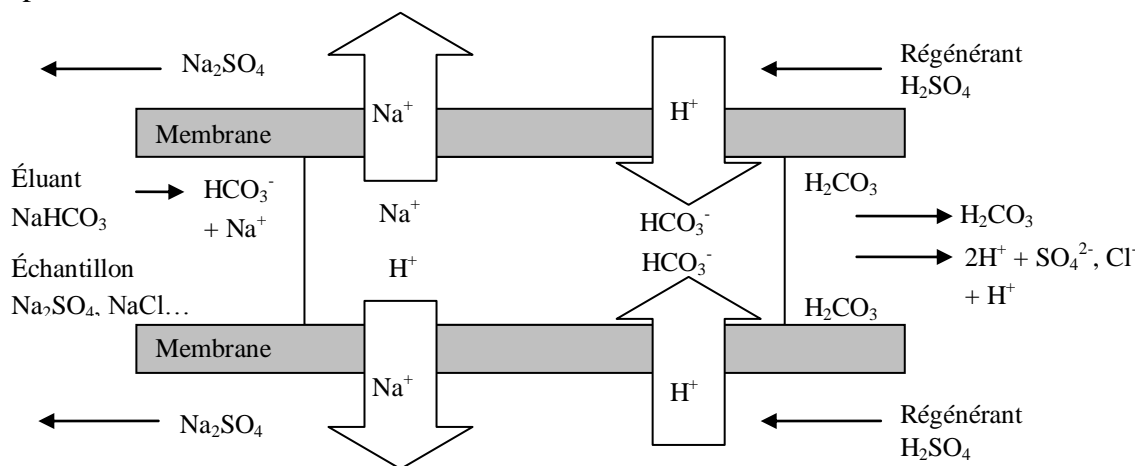


Figure 2.16 Schéma de principe d'un suppresseur avec utilisation d'une solution de bicarbonate de sodium comme éluant

Une autre technologie de suppression peut être mise en œuvre, l'autosuppression. Ce mode de fonctionnement n'utilise que de l'eau comme régénérant. La Figure 2.17 présente le principe d'un autosuppresseur utilisé dans l'analyse de cations avec de l'acide méthanesulfonique (HMSA) comme éluant. Par électrolyse de l'eau, des OH^- sont formés à la cathode pour neutraliser les H^+ de l'éluant, et des H^+ sont générés à l'anode pour réagir avec les ions méthanesulfoniques (MSA^-) qui traversent la membrane.

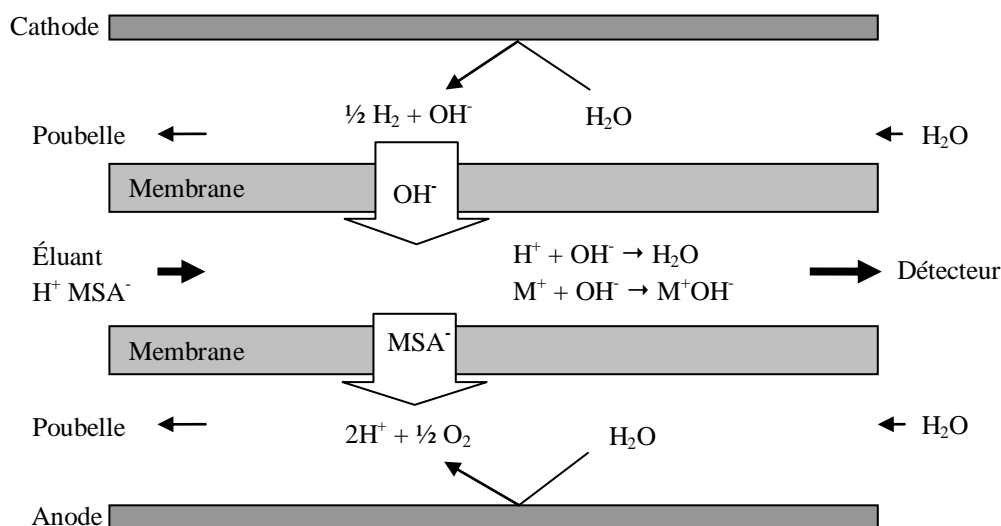


Figure 2.17 Schéma de principe d'un autosuppresseur avec l'utilisation d'une solution d'acide méthanesulfonique comme éluant

Chaque espèce ionique ainsi séparée est détectée par conductimétrie à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce ionique dans la solution (dans une gamme donnée) est directement proportionnelle à la conductivité mesurée. Les ions ont donc des temps de rétention différents permettant de les identifier, et la conductivité mesurée permet de les quantifier.

2.5.2 Dispositif expérimental

Appareillage

Le chromatographe utilisé est un chromatographe ionique Dionex DX – 120.

Pour les anions analysés (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-}), l'éluant utilisé est une solution contenant 191 mg/l de carbonate de sodium et 143 mg/l de bicarbonate de sodium. La colonne est une RFIC IonPac AS4 SC, et le suppresseur est un autosuppresseur ASRS 300 - 4 mm. La pression est réglée à 1300 psi et le débit à 1,65 ml/min.

Pour les cations analysés (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), l'éluant est de l'acide méthanesulfonique à 2,6 ml/l. La colonne est une RFIC IonPac CS16, et le suppresseur est autosuppresseur un CSRS 300 - 4 mm. La pression est réglée à 1600 psi et le débit à 1 ml/min.

Procédure

Des droites d'étalonnages sont réalisées à partir de solutions étalons à 1 g/L pour chacun des ions analysés. Pendant l'ensemble de ces travaux les droites d'étalonnage ont été réalisées entre 0,5 mg/l et 10 mg/l pour les anions comme pour les cations.

Méthode de lixiviation

La chromatographie ionique étant une méthode d'analyse d'espèces ioniques en solution, elle permet la mesure de gaz piégés par barbotage ou l'analyse de la phase hydrosoluble d'un solide. Pour cela il est nécessaire de réaliser une mise en solution par lixiviation.

La méthode utilisée est basée sur la norme NF EN 12457-2. Ainsi, 2 g d'échantillon sont placés dans 20 ml d'eau déminéralisée et placés sous agitation va-et-vient pendant 24 h. Après centrifugation le surnageant est prélevé pour analyse par chromatographie ionique.

Exemple d'une analyse par chromatographie ionique

Les résultats obtenus se présentent sous la forme d'un chromatogramme indiquant la conductivité mesurée en fonction du temps. La pression, l'éluant et le débit d'éluant sont choisis de manière à avoir une bonne séparation des pics, afin que chaque pic corresponde à une espèce chimique unique.

À titre d'exemple, la Figure 2.18 correspond au chromatogramme obtenu suite à l'analyse d'une solution étalon d'anions à 1 mg/l.

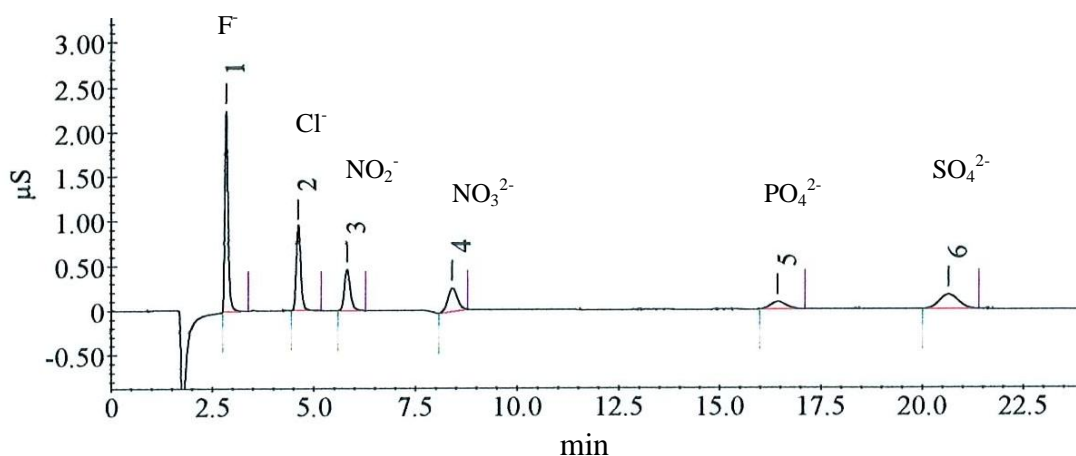


Figure 2.18 Exemple de chromatogramme d'une solution étalon à 1 mg/l

Caractérisation de la mesure

Des mesures réalisées sur des étalons à 0,5 mg/l ont permis le calcul de la LD et LQ de la méthode analytique (Tableau 2.7). Elles sont calculées à partir de 10 réplicats selon les équations (Eq. 2.11 et Eq. 2.12) comme pour les mesures en ICP. Les LQ sont toutes inférieures à 0,5 mg/l sauf pour les phosphates pour lesquels elle est d'environ 0,7 mg/l.

Tableau 2.7 Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) déterminées pour l'analyse d'anions par chromatographie ionique en mg/l

Anions	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
LD	0,06	0,07	0,09	0,11	0,21	0,12
LQ	0,20	0,23	0,31	0,35	0,71	0,41

Cations	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
LD	0,11	0,08	0,11	0,10	0,11
LQ	0,37	0,26	0,37	0,33	0,37

2.6 Analyse cristallographique par diffraction des rayons X

L'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) donne des réponses spécifiques à chaque phase cristalline. Elle permet donc une analyse qualitative des espèces cristallisées en présence dans un solide.

2.6.1 Principe de la diffraction des rayons X

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome isolé. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome (Broll, 1996).

En effet, les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques plus ou moins denses. Ces plans atomiques sont appelés « plans réticulaires » et les distances caractéristiques qui les séparent, « distances interréticulaires » (Verstraete, 2005).

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plans que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ , appelé angle de Bragg (Figure 2.19).

La loi de Bragg (Eq. 10) relie les angles d'incidence θ , à la distance interréticulaires d , à la longueur d'onde du rayonnement incident λ , et à l'ordre de la diffraction n .

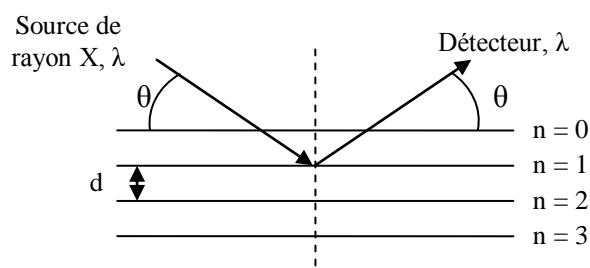


Figure 2.19 Schéma de principe de la diffraction X

2.6.2 Dispositif expérimental

Le diffractomètre utilisé est un montage de type Bragg-Brentano qui est notamment utilisé pour l'analyse d'échantillons pulvérulents (ne présentant pas d'orientation privilégiée). La

source, l'échantillon et le détecteur sont positionnés sur un même cercle (Figure 2.20). Il existe deux mises en œuvre différentes :

- θ - θ : l'échantillon est fixe et la source ainsi que le détecteur se déplacent ;
- θ - 2θ : la source est fixe et l'échantillon ainsi que le détecteur se déplacent.

Le dispositif que nous utilisons correspond à un montage de type θ - 2θ .

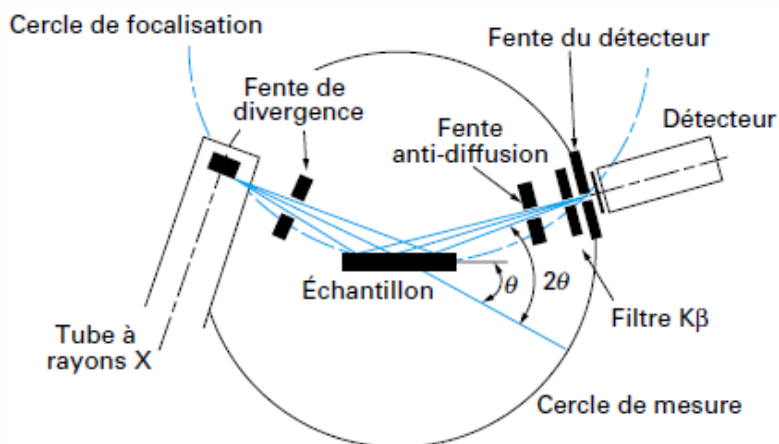


Figure 2.20 Schéma d'un diffractomètre Bragg-Brentano (Broll, 1996)

La source de rayons X est un tube de Coolidge et le détecteur un compteur à flux gazeux comme en fluorescence X (Cf. § 2.3). Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Advance avec une source (anticathode) de cobalt ($\lambda=1,78 \text{ \AA}$). Les échantillons analysés sont les pastilles réalisées pour l'analyse par fluorescence X. Les analyses sont réalisées pour des 2θ compris entre 10 et 100° par pas de 0,009°.

2.7 Imagerie par microscope électronique à balayage et analyse élémentaire par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

2.7.1 Principe de la microscopie électronique à balayage

Le principe du Microscope Électronique à Balayage (MEB) est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon à analyser. Les électrons sont produits à l'aide d'un filament de tungstène, puis focalisée sur l'échantillon par des bobines magnétiques. Lorsque le faisceau pénètre dans l'échantillon, il diffuse plus ou moins profondément selon la nature des éléments (numéro atomique) qui le composent, et la tension d'accélération du faisceau (énergie du faisceau). Le volume d'interaction est appelé « poire de diffusion » (Figure 2.21). Ces différents phénomènes d'interactions entre le faisceau et la surface génèrent plusieurs rayonnements spécifiques qui peuvent être analysés par des détecteurs qui leur sont propre. La tension appliquée au filament est entre 2 et 20 kV pour les analyses en électrons secondaires, et de 20 kV pour les analyses en électrons rétrodiffusés.

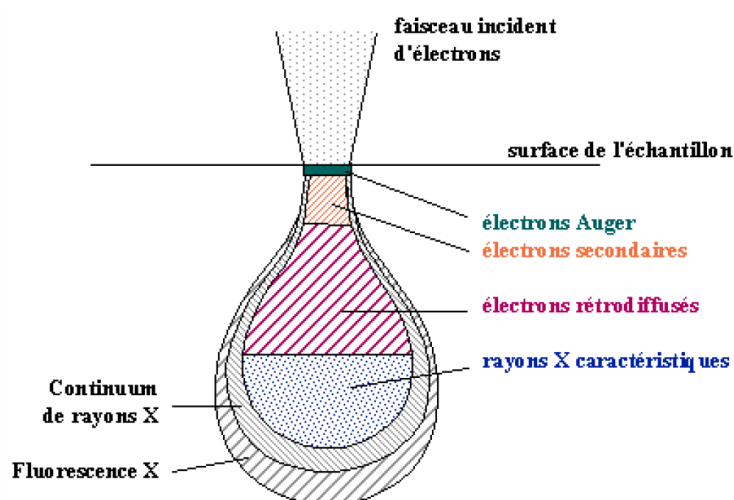


Figure 2.21 Interaction entre un faisceau d'électrons et la matière (Rimetz-Planchon, 2007)

Électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. Ce dernier peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié à la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron, appelé électron secondaire (LMSSMat, 2012). Ils possèdent généralement une faible énergie (< 50 eV). De par cette faible énergie, ces électrons sont émis par les couches superficielles proches de la surface. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. Ces électrons sont détectés à l'aide d'un photomultiplicateur.

Électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ils sont représentatifs du numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Leur analyse renseigne ainsi sur la nature des éléments présents dans l'échantillon. Ils sont détectés par des détecteurs à semi-conducteurs.

Rayons X

Lorsqu'un électron d'une couche interne est éjecté, un électron d'une couche plus externe vient combler la lacune. La différence d'énergie entre les deux couches va provoquer l'émission d'un photon X (LMSSMat, 2012). Les spectres d'émission de ces rayons X sont caractéristiques des éléments. L'analyse des rayons X permet donc une analyse semi-quantitative de l'échantillon. Les rayons X sont analysés par Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (SDE), à l'aide d'un détecteur à semi-conducteur.

2.7.2 Dispositif expérimental

Durant cette étude, les analyses par MEB ont été réalisées sur un microscope HITACHI S4300 SE/N. Dans le cas des analyses SDE réalisées dans le cadre de ces travaux, ils sont

exclusivement qualitatifs. En effet, aucune calibration n'a été faite pour pouvoir quantifier les différents éléments observés.

Préparation des échantillons

Les échantillons de poudre sont placés sur un scotch de carbone, ce support est conducteur et permet donc l'évacuation des électrons. Si l'échantillon n'est pas conducteur, il y a une accumulation de charges à sa surface qui perturbe l'analyse. Dans notre cas, il a été nécessaire de métalliser les échantillons par du carbone. Cette métallisation se fait dans une enceinte sous vide, un filament de carbone est vaporisé par le passage d'un courant, une fine couche (quelques dizaines de nm) de carbone se dépose alors de manière homogène sur l'échantillon à analyser.

Exemple d'analyse par MEB

La Figure 2.22 présente les résultats d'analyse par MEB d'un échantillon de résidus d'épuration des fumées en imagerie par électrons secondaires (analyse topographique) obtenus pour trois grossissements différents.

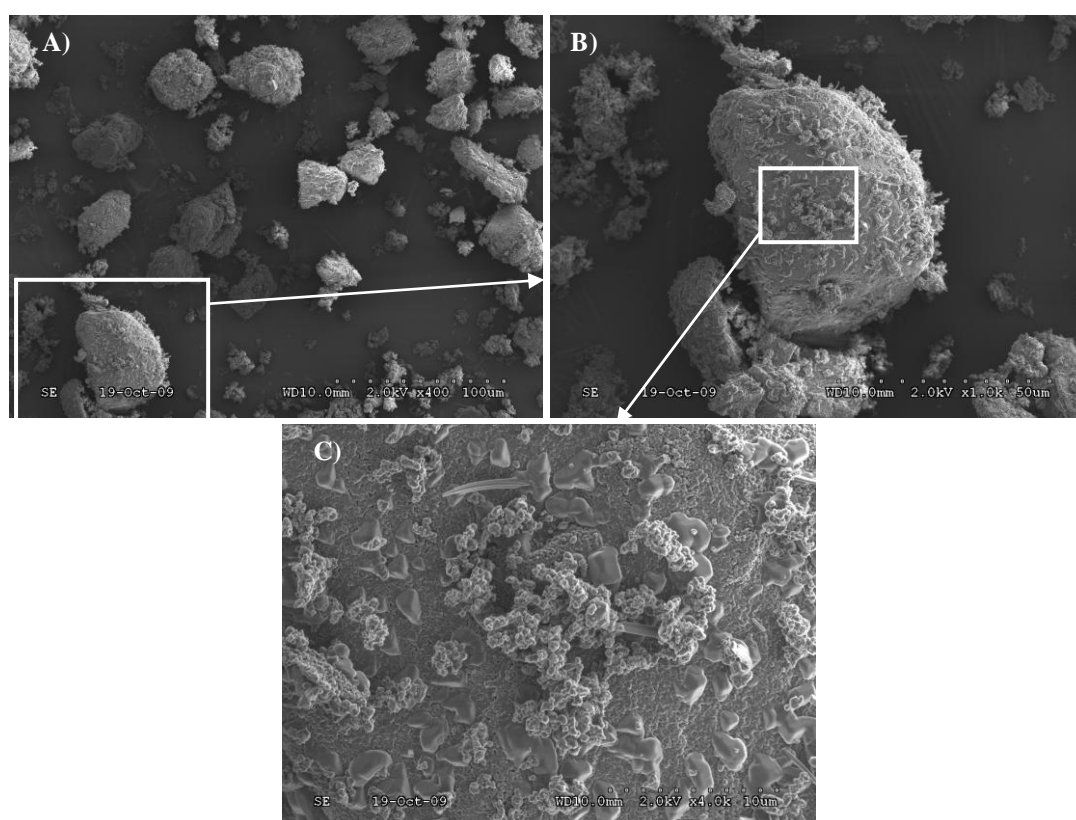


Figure 2.22 Échantillon de résidus d'épuration des fumées du filtre catalytique vu en imagerie par électrons secondaires aux grossissements A) x400, B) x1000, C) x4000

2.8 Analyse morphologique de particules

2.8.1 Mesure par granulométrie laser

Principe de la granulométrie laser

La mesure par granulométrie laser permet l'obtention d'une répartition en volume des particules en fonction du diamètre des grains de l'échantillon.

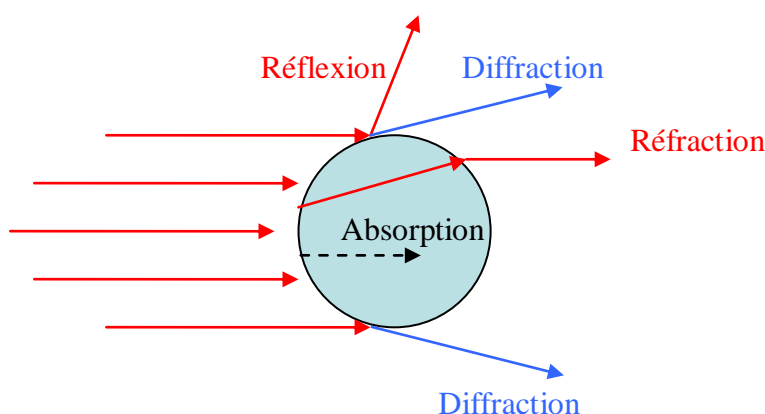


Figure 2.23 Interactions laser - particules

Le principe de mesure se base sur la diffusion de la lumière par une particule. Pour cela on s'appuie sur le modèle de Fraunhofer dont l'hypothèse forte est de considérer les particules comme sphériques. Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, plusieurs phénomènes ont lieu, une partie du faisceau est réfléchi, une est réfractée, une est absorbée et enfin une partie est diffractée (Figure 2.23). Les rayons diffractés forment des franges de diffraction. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand. L'analyse de ces franges de diffraction permet donc de remonter à la taille des particules.

Dispositif expérimental

Afin d'éviter les agrégats, les particules sont préalablement passées aux ultrasons. Pour l'analyse dans le granulomètre laser, elles sont placées dans un liquide porteur afin d'assurer une agitation permanente devant le faisceau. Ce liquide porteur peut-être de l'eau ou de l'éthanol en fonction de la solubilité des échantillons analysés.

2.8.2 Analyse BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Principe

Le principe de l'analyse BET consiste à mesurer l'adsorption d'un gaz inerte sur un solide pour en déduire la surface spécifique. La théorie de Langmuir considère que lorsqu'un gaz s'adsorbe sur un solide il forme une monocouche à la surface de ce solide. La théorie BET est une extension de cette théorie et considère que plusieurs couches de gaz peuvent se former à la surface du solide (Llewellyn *et al.*, 2003).

L'échantillon est placé dans une enceinte sous vide refroidie à l'azote liquide. Le gaz inerte est injecté progressivement. Connaissant la pression dans l'enceinte et le débit de gaz, on peut obtenir par différence la quantité s'adsorbant au fur et à mesure.

À partir de cette adsorption, en connaissant la surface nécessaire à l'adsorption d'une molécule de gaz et la masse d'échantillon placée dans l'enceinte on peut remonter à la surface accessible par masse de solide.

Dispositif expérimental

Les surfaces spécifiques ont été mesurées dans un analyseur Micromeritics ASAP 2000, le gaz utilisé était de l'azote. La masse d'échantillon de poudre analysée est d'environ 5 g pour une cellule de 45 cm³.

Conclusion sur les méthodes d'analyses utilisées

Dans ce chapitre nous avons présenté les méthodes de prélèvement et d'analyse utilisées lors des campagnes de terrains et des essais au laboratoire.

Durant l'ensemble de ces travaux, les gaz sont mesurés en continu par l'analyseur multigaz Horiba PG-250, à l'exception de H₂O et HCl qui sont prélevés par barboteurs puis analysés respectivement par pesée et chromatographie ionique (Tableau 2.8).

Les compositions des solides prélevés sont analysées par plusieurs méthodes semi-quantitative et quantitative afin de valider la justesse de ces mesures (Tableau 2.9). Ces analyses élémentaires sont complétées par des analyses par DRX qui renseignent sur les molécules qui composent ces solides. De plus, les analyses par MEB et granulométrie laser ont permis d'étudier la morphologie de ces différents solides.

Tableau 2.8 Techniques de mesure des composés gazeux

Gaz	Lieu de mesure	Technique
H ₂ O	Ex situ	Barboteur + pesée
O ₂	In situ	Paramagnétique (Horiba)
CO ₂	In situ	NDIR (Horiba)
SO ₂	In situ	NDIR (Horiba)
NO/NO _x	In situ	Chimiluminescence (Horiba)
CO	In situ	NDIR (Horiba)
HCl	Ex situ	Barboteurs + CI

Tableau 2.9 Techniques d'analyses de solides utilisées

Technique	Analyse
Fluorescence X	Analyse semi-quantitative
ICP-OES	Analyse quantitative
Diffraction X	Analyse cristallographique
Chromatographie ionique	Analyse quantitative de la phase hydrosoluble
MEB	Imagerie, Analyses semi-quantitative ponctuelles

Références du chapitre 2

- Arouca F.O., Feitosa N.R., Coury J.R.**, 2010, Effect of sampling in the evaluation of particle size distribution in nanoaerosols, *Powder Technology*, volume 200, pages 52-59, doi:10.1016/j.powtec.2010.02.007.
- Black F.M. et Sisgby J.E.Jr.**, 1974, Chemiluminescence method for nitric oxide and oxides of nitrogen (nitric oxide + nitrogen dioxide), *Environmental Science and Technology*, Volume 8, issue 2, pages 149-152, doi:10.1021/es60087a005.
- Broll N.**, 1996, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, *Techniques de l'Ingénieur*, P-1080.
- Clean Air Express**, 2008, Isokinetic 220V metric metering console manual, a division of Clean Air Engineering, 212 N. Woodwork Lane Palatine, IL 60067 (USA).
- Da Silva Moreira**, 2007, Réalisation et caractérisation d'un capteur de gaz à ondes de Love à base de la structure Polyaniline/ZnO/Quartz, *thèse*, Université Henri Poincaré - Nancy 1.
- Dubreuil P.**, 2010, Chromatographie en phase gazeuse, <http://www.rocler.qc.ca/pdubreuil/chromatographie/CG/chroma2.html>.
- Flogeac K.**, 2004, Étude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques, *thèse*, Université de Reims Champagne-Ardenne.
- Horiba**, 1997, Manuel d'utilisation de l'analyseur portable à l'émission - PG-250.
- ISO 29451**, 2010, Combustibles minéraux solides - Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote totaux - Méthode instrumentale.
- Lamaison L.**, 2006, Caractérisation des particules Atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle, *thèse*, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Llewellyn P., Rouquerol J., Luciani L., Denoyel R., Rouquerol F.**, 2003, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Techniques de l'Ingénieur*, P1050.
- LMSSMat - Laboratoire de Mécanique des Sols, Structures et Matériaux**, 2012, École Centrale Paris, <http://www.mssmat.ecp.fr/Principe-du-microscope-a-balayage,513>.
- M&C-PSP4000**, 2012, fiche technique de l'appareil, <http://www.mc-techgroup.com/produktkatalog/pdf/datenblaetter/PSP4000PF.PDF>.
- M&C-PSS5**, 2012, fiche technique de l'appareil, <http://www.mc-techgroup.com/produktkatalog/pdf/datenblaetter/PSSPF.PDF>.
- M&C-Jet stream exchanger**, 2012, fiche technique de l'appareil, http://www.mucproducts.de/pdf_tabellen/wasserdampf_e.pdf.
- NF EN 12457-2**, 2002, Caractérisation des déchets - lixiviation - Essai de conformité des déchets fragmentés et des boues.

Rimetz-Planchon J., 2007, Les aérosols de pollution en zone urbaine et industrielle sous l'influence marine. Physico-chimie des particules, *thèse*, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Sisgby J.E., Black F.M., Bellar, T.A. et Klosterman D.L., 1973, Chemiluminescence method for analysis of nitrogen compounds in mobile source emissions nitric oxide, nitrogen dioxide, and ammonia, *Environmental Science and Technology*, Volume 7, issue 1, pages 51-54, doi:10.1021/es60073a001.

SPIN (centre de Sciences des Processus Industriels et Naturels), 2012, École des Mines de Saint-Etienne. <http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/fluoresx.pdf>.

Verstraete J., 2005, Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulat siliceux naturel, *thèse*, Université de Haute-Alsace.

**CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION D'UN
INCINÉRATEUR DE DÉCHETS
INDUSTRIELS SPÉCIAUX ET DE SON
SYSTÈME DE TRAITEMENT DE FUMÉES**

CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION D'UN INCINÉRATEUR DE DÉCHETS INDUSTRIELS SPÉCIAUX ET DE SON SYSTÈME DE TRAITEMENT DE FUMÉES	93
1 Présentation de l'incinérateur de déchets industriels spéciaux	97
1.1 Originalité du système de traitement des fumées	99
1.2 Déroulement de la campagne de mesures	102
1.3 Caractérisation des combustibles incinérés et des fumées générées.....	104
1.3.1 Les combustibles.....	104
1.3.2 Espèces gazeuses dans les fumées en sortie de chaudière.....	105
1.4 Efficacité du traitement des fumées	114
1.4.1 Teneurs en O ₂ et CO ₂ en sortie des deux filtres.....	115
1.4.2 Calcul des rendements d'abattement à partir des concentrations mesurées.....	119
1.5 Étude des déchets ultimes générés par la co-incinération de FVO et de boues de STEP.....	123
1.5.1 Étude de la composition des REFIDIS : cendres volantes et résidus sodiques du traitement des gaz acides.....	124
1.5.2 Voies de valorisation possibles des déchets ultimes	129
2 Bilan de matière sur les éléments quantifiés	130
2.1 Définition du système	130
2.2 Estimation des débits d'entrées et de sorties.....	132
2.3 Résultats et cohérence du bilan de matière	135
2.4 Bilan sur la production de déchets ultimes.....	139
Conclusion de l'étude de l'incinérateur industriel.....	140
Références.....	141

Ce chapitre est dédié à l'étude du fonctionnement d'un incinérateur d'un mélange de farines animales et de boues de station d'épuration, et de son système de traitement des fumées. Après une description du procédé industriel, nous présenterons les mesures de gaz effectuées sur site, en différents points de l'installation, et évaluerons les performances du système de traitement des fumées pendant cette campagne de mesures. Les caractéristiques des déchets ultimes générés, prélevés sur site au cours de deux campagnes d'échantillonnage, seront étudiées afin de proposer des voies de valorisation possibles. Enfin, nous établirons le bilan de matière de l'installation et déterminerons la distribution de 12 éléments chimiques (C, H, O, N, S, Cl, Na, Ca, P, K, Fe et Si) entre les différents flux de l'installation. La Figure 3.1 présente de façon schématique la procédure et le déroulement général de l'étude de cet incinérateur.

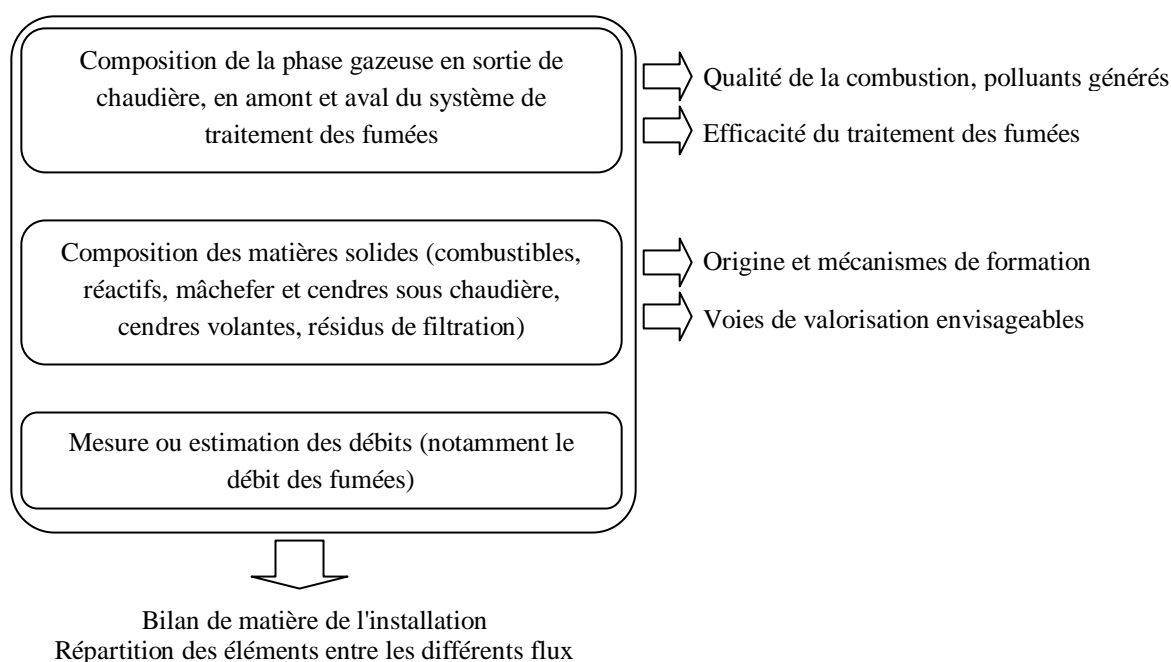


Figure 3.1 Présentation de l'étude de l'incinérateur

1 Présentation de l'incinérateur de déchets industriels spéciaux

Situé dans les Côtes-d'Armor, l'incinérateur étudié fait partie d'un site industriel agro-alimentaire comprenant un abattoir de porcs, une usine de transformation, une station d'épuration des eaux et un incinérateur de déchets. L'incinérateur industriel co-incinère des farines animales et des boues de STation d'ÉPuration (STEP). L'énergie produite est récupérée sous forme de vapeur pour alimenter l'usine de transformation de viande porcine, l'unité de deshydratation des boues et le procédé de cuisson des farines animales.

Les farines animales sont produites à partir des carcasses de porcs issues de l'abattoir. Les boues proviennent de la station d'épuration industrielle de l'abattoir. Néanmoins, d'autres déchets de type DIB (palettes) et des boues provenant d'autres STEP peuvent aussi servir de combustible d'appoint. Ces DIB ne représentant que 3,3 % du tonnage incinéré (Tableau 3.1), leur apport sera négligé dans la suite de ce travail. Les deux combustibles principaux (farines animales et boues de STEP d'abattoir) sont séchés puis mélangés avant leur injection dans le four, dans des proportions massiques d'environ 70-90 % de farines animales et 10-30 % de boues de STEP. Cet incinérateur est composé des éléments successifs suivants (Figure 3.2 et Figure 3.3) :

- un four rotatif, installé en 1998, alimenté en combustible par une vis-sans-fin ;
- une chambre de post-combustion ;
- une chaudière permettant de récupérer une partie de la chaleur produite ;
- un système de traitement des fumées.

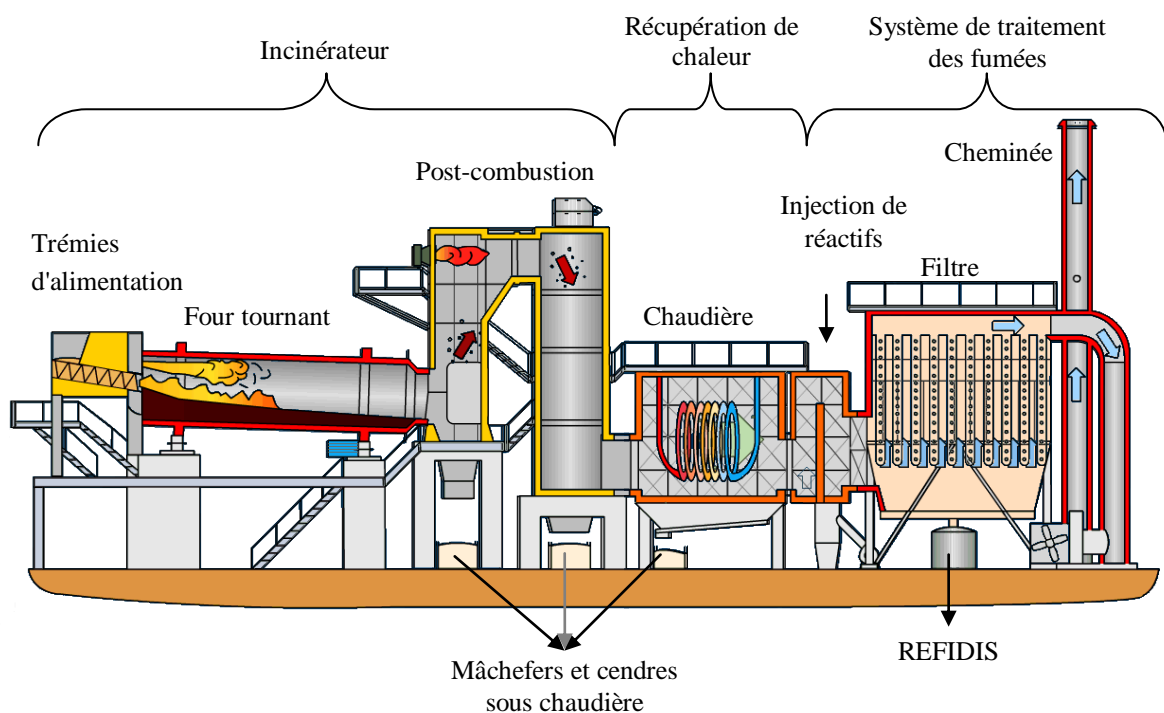


Figure 3.2 Représentation schématique de l'incinérateur et de son système de traitement de fumées

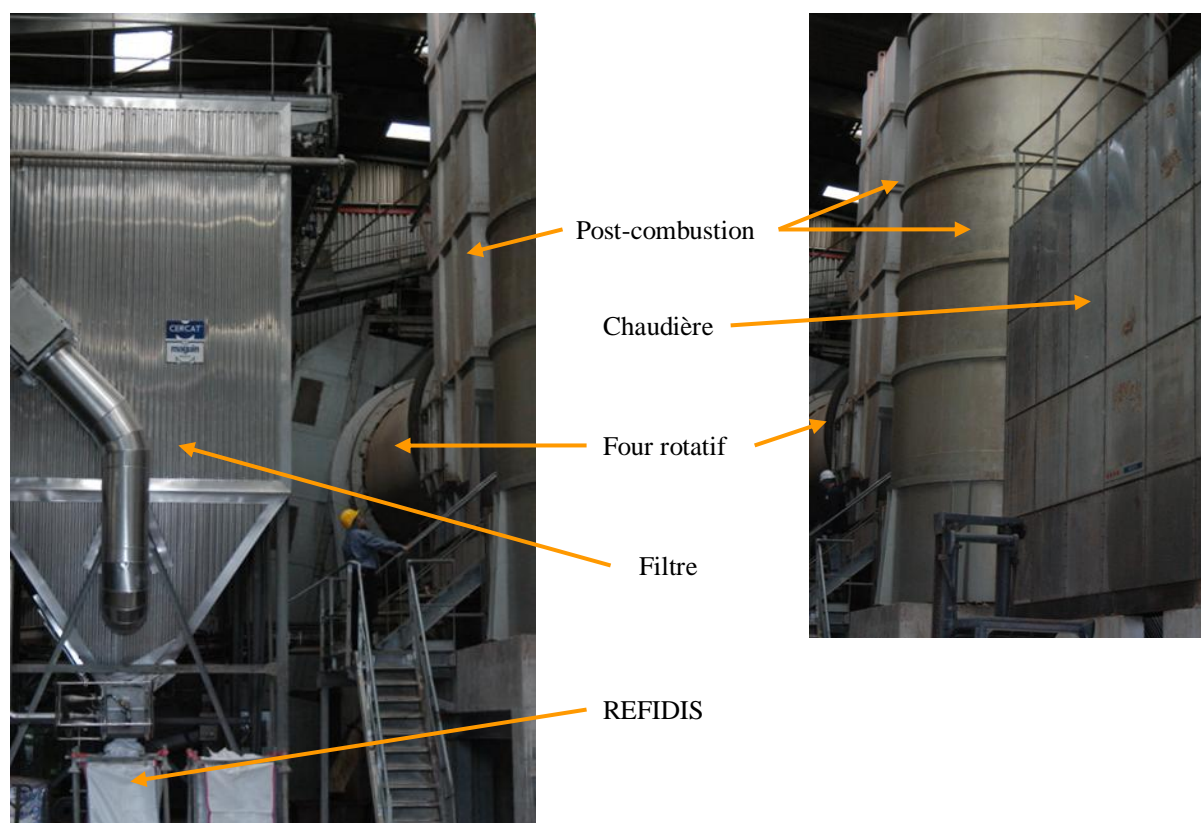


Figure 3.3 Vue des principales zones de l'installation

Le four fonctionne avec une capacité d'incinération de 2 tonnes de déchets par heure, ce qui représente en termes de production environ (Fertival, 2010) :

- 500 kg/h de Mâchefers et Cendres Sous Chaudière (MCSC) ;
- 120 kg/h de REsidus de FIltration de Déchets Industriels Spéciaux (REFIDIS) ;
- 35 000 Nm³/h de fumées.

Les quantités totales annuelles de déchets incinérés et de résidus d'incinération sont présentées dans le Tableau 3.1. Les moyennes trimestrielles des mesures d'auto-surveillance des polluants gazeux sont présentées dans le Tableau 3.2.

La dynamique de l'écoulement et la combustion de mélanges ont été étudiées et modélisées précédemment au sein de fours similaires par Ndiaye *et al.* (2010).

La chaudière génère de 54 000 tonnes à 93 000 tonnes de vapeur par an (Fertival, 2009 et 2010) ce qui représente environ un tiers à la moitié des différents besoins du site industriel pour les sécheurs de boues et de lisier, ainsi que pour le traitement des co-produits et l'abattoir.

Les MCSC convergent vers des gouttières remplies d'eau où ils sont refroidis et évacués en continu par un tapis roulant jusqu'à un emplacement de stockage. Les REFIDIS sont quant à eux recueillis au bas de chaque filtre au moyen de « big bags » étanches, changés manuellement puis stockés.

Tableau 3.1 Quantités totales (en tonnes par an) de déchets incinérés et de résidus d'incinération de l'installation étudiée (Fertival, 2009)

Farines animales	Combustible		Résidus d'incinération	
	Boues de STEP	Déchets divers	Mâchefers	REFIDIS
8078	2997	379	2873	651

Tableau 3.2 Moyenne trimestrielle de l'autosurveillance des compositions gazeuses en cheminée de l'incinérateur (Fertival, 2009)

Gaz	Unité	1 ^{er} trimestre	2 ^{ème} trimestre	3 ^{ème} trimestre	4 ^{ème} trimestre
SO ₂	mg/Nm ³	10,1	2,9	1,7	4,5
NOx	mg/Nm ³	173,5	115,8	87,6	88,9
HCl	mg/Nm ³	2,5	3,3	3,3	3,1

À notre connaissance, cet incinérateur est le seul en France à brûler quasi spécifiquement des farines animales. En effet, comme spécifié au chapitre 1, la majorité des farines animales est généralement incinérée en cimenterie. Avant cette étude, le site avait déjà fait l'objet de travaux réalisés par d'autres équipes (Cyr *et al.*, 2005 ; Coutand *et al.*, 2008) concernant les possibilités de valorisation des deux types de déchets ultimes, les MCSC et les REFIDIS.

Les travaux de Cyr *et al.* (2006) se sont focalisés sur l'utilisation des MCSC en génie civil. L'étude de leurs caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques a montré que leur composition, principalement de l'hydroxylapatite, peut permettre leur valorisation en remplacement du sable dans les ciments. Les travaux de Marie Coutand (Coutand, 2007 ; Coutand *et al.*, 2009) ont d'abord porté sur l'impact environnemental de l'utilisation de ces cendres dans la fabrication du ciment. L'étude a montré qu'il n'y avait pas d'effet sur la quantité d'éléments traces solubilisés par lixiviation, mais a mis en évidence une faible augmentation de l'impact écotoxique chez les larves de xénopes (amphibiens). D'autre part, Marie Coutand a étudié la capacité des MCSC à piéger des métaux lourds. Ainsi, elle a montré que ces cendres pouvaient piéger du plomb et, dans une moindre mesure, du cadmium par formation d'apatite substituée.

Aucune publication antérieure n'a porté sur la caractérisation du fonctionnement de l'incinérateur dans son ensemble, en particulier dans la configuration actuelle de son traitement des fumées, qui a été modifiée début 2008.

1.1 Originalité du système de traitement des fumées

Mise à part la nature des combustibles, la particularité de l'installation étudiée est de disposer, en parallèle, de deux voies de traitement catalytique des oxydes d'azote (NOx) :

- i. La première, classique et installée initialement, consiste en une réduction catalytique des NOx par NH₃ gazeux, obtenu par décomposition thermique d'une solution d'urée, dans un réacteur catalytique, après neutralisation des gaz acides et filtration des fumées sur des bougies en fibres de céramique.
- ii. La seconde, plus innovante et mise en œuvre depuis janvier 2008, combine la neutralisation, la filtration et le traitement catalytique des NOx dans un même

dispositif, un filtre constitué de bougies en fibres de céramique catalytique, le catalyseur étant déposé à la surface des fibres (procédé CERCAT®).

Le traitement des gaz acides, tels que SO_2 et HCl , se fait par réaction avec Na_2CO_3 solide, obtenu *in situ* par décomposition thermique de bicarbonate de sodium pulvérulent, et est commun aux deux voies de traitement. La Figure 3.4 présente les deux mises en œuvre, en parallèle, du système de traitement des fumées :

- d'un côté (1^{ère} voie), l'ensemble préexistant, constitué du « filtre en céramique » (FC) classique, suivi du traitement des NOx dans un réacteur SCR contenant un catalyseur à base de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$;
- de l'autre (2nd voie), le « filtre en céramique catalytique » (FCC), technique innovante, combinant le traitement des poussières, des gaz acides et celui des NOx grâce à une imprégnation des filtres en catalyseur.

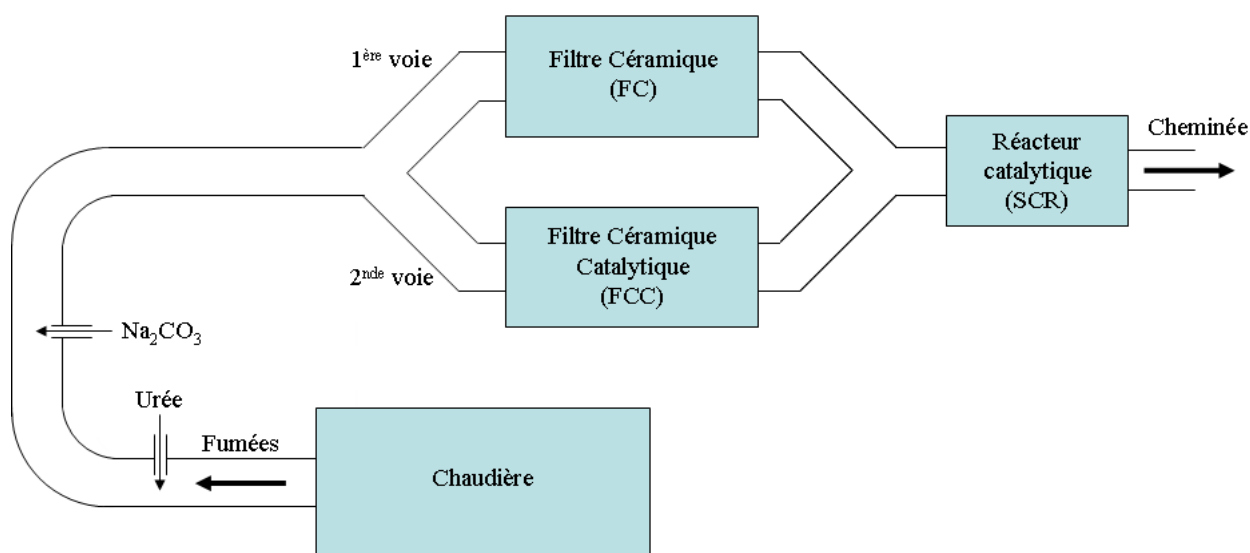


Figure 3.4 Schéma du système de traitement des fumées de l'incinérateur étudié

Cette installation ayant servi à tester en conditions réelles l'efficacité du filtre en céramique catalytique, un réacteur SCR est placé après la jonction des deux voies, pour permettre, d'une part, le traitement des NOx à la sortie du FC et, d'autre part, une réduction supplémentaire des NOx à la sortie du FCC si nécessaire.

L'injection des réactifs, solution aqueuse d'urée et bicarbonate de sodium pulvérulent, se fait en sortie de chaudière, à des températures comprises entre 250 et 300 °C ; elle est commune aux deux voies. La solution d'urée est injectée par pulvérisation avant le bicarbonate de sodium broyé. Il y a environ 6 m de conduit entre l'injection d'urée et celle de NaHCO_3 , puis environ 35 m jusqu'aux filtres. Les débits réels des gaz dans le conduit sont respectivement de 67 000 et 73 500 m^3/h pour des températures de 250 à 300 °C. Le diamètre du conduit cylindrique étant de 1,2 m, cela fait une section de 1,13 m^2 . La vitesse des gaz dans le conduit

varie donc de 16 à 18 m/s selon la température des gaz. Ainsi, le temps de parcours moyen des réactifs entre leur injection et leur arrivée au niveau des filtres est :

- pour l'urée, entre 2,3 et 2,6 secondes ;
- pour le NaHCO_3 , entre 1,9 et 2,2 secondes.

Le conduit des fumées présente deux coudes destinés à créer des zones de turbulence pour favoriser le mélange des réactifs aux gaz à traiter.

Pour les deux voies de traitement des fumées de l'installation, la première étape est une neutralisation des gaz acides (SO_2 , HCl ...), menée par injection dans le conduit de bicarbonate de sodium solide finement broyé (à 20 μm), suivie d'une filtration sur bougies en fibres de céramique. Les réactions des gaz acides avec le bicarbonate de sodium, décomposé thermiquement en carbonate de sodium, sont présentées au chapitre 1 § 2.1. Le broyage du bicarbonate de sodium solide, jusqu'à une granulométrie d'environ 20 μm , est effectué juste avant son injection par voie pneumatique dans le conduit des fumées, en sortie de la chaudière. Les résultats de la modélisation du traitement de SO_2 par injection de bicarbonate de sodium dans un conduit avant filtration, réalisée par Wu *et al.* (2004), montrent que la majorité de la réaction a lieu sur le gâteau de filtration. Cependant, d'autres auteurs obtiennent des résultats opposés, avec 40 % de la réaction seulement ayant lieu sur le gâteau de filtration, le reste ayant lieu dans le conduit (Church & Dwight Co, 2011).

La deuxième étape est le traitement des NO_x qui s'opère selon le même principe dans les deux voies de traitement (dans le réacteur et sur les bougies en céramique catalytique). De l'urée en solution à 32,5 % massique est injectée dans le conduit de gaz chaud. Après évaporation de l'eau, l'urée se décompose en deux étapes : formation d'ammoniac et d'acide isocyanique, puis hydrolyse de l'acide isocyanique pour former de l'ammoniac et du dioxyde de carbone. Le NO est ensuite réduit par NH_3 en présence de catalyseurs, dans notre cas $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, pour former N_2 et H_2O . L'ensemble des mécanismes réactionnels de la SCR est présenté au chapitre 1 § 2.2. La différence entre les deux voies est le support utilisé pour le catalyseur : dans la première, il s'agit d'un réacteur placé après les filtres alors que, dans la seconde voie, le catalyseur est déposé à la surface des fibres du filtre.

L'injection des deux réactifs, solution aqueuse d'urée et bicarbonate de sodium, est asservie respectivement aux concentrations en NO_x et HCl , mesurées à mi-hauteur dans la cheminée par des analyseurs en continu.

La société Maguin S.A.S. qui a conçu et installé le traitement des fumées de l'incinérateur, a souhaité effectuer un suivi des performances de cette installation, modifiée en janvier 2008, après un peu plus d'un an de fonctionnement. Afin de réaliser des mesures simultanées des gaz dans les fumées en différents points du procédé de traitement, la société a fait appel à une entreprise de contrôle industriel agréée : Bureau Veritas (BV). À l'invitation de Maguin S.A.S., nous avons rejoint cette campagne de mesures afin de compléter les analyses prévues par BV. Nos mesures de gaz et de poussières ont été effectuées en amont de l'extracteur des

fumées vers la cheminée (point principal d'émission atmosphérique de l'installation). Les analyseurs de gaz de BV et celui que nous avons utilisé étaient identiques (Horiba PG-250). Ils ont été étalonnés sur site avec la même bouteille étalon (contenant un mélange gazeux de composition connue, cf. chapitre 2), suivant la procédure décrite au § 1.1.3.1 du chapitre 2.

1.2 Déroulement de la campagne de mesures

Les mesures de gaz ont été réalisées en quatre points de la ligne de traitement des fumées (schématisés à l'aide de carrés bleus sur la Figure 3.5), afin de permettre le calcul des rendements d'épuration des gaz polluants :

- une analyse en sortie de chaudière pour obtenir la composition des gaz avant traitement (①) ;
- une mesure à la sortie du filtre en céramique non catalytique (FC, ②), et à la sortie du filtre en céramique catalytique (FCC, ③) afin de comparer leur efficacité respective ;
- et enfin, une dernière analyse avant la sortie en cheminée (④) pour déterminer la composition des émissions atmosphériques en aval du traitement.

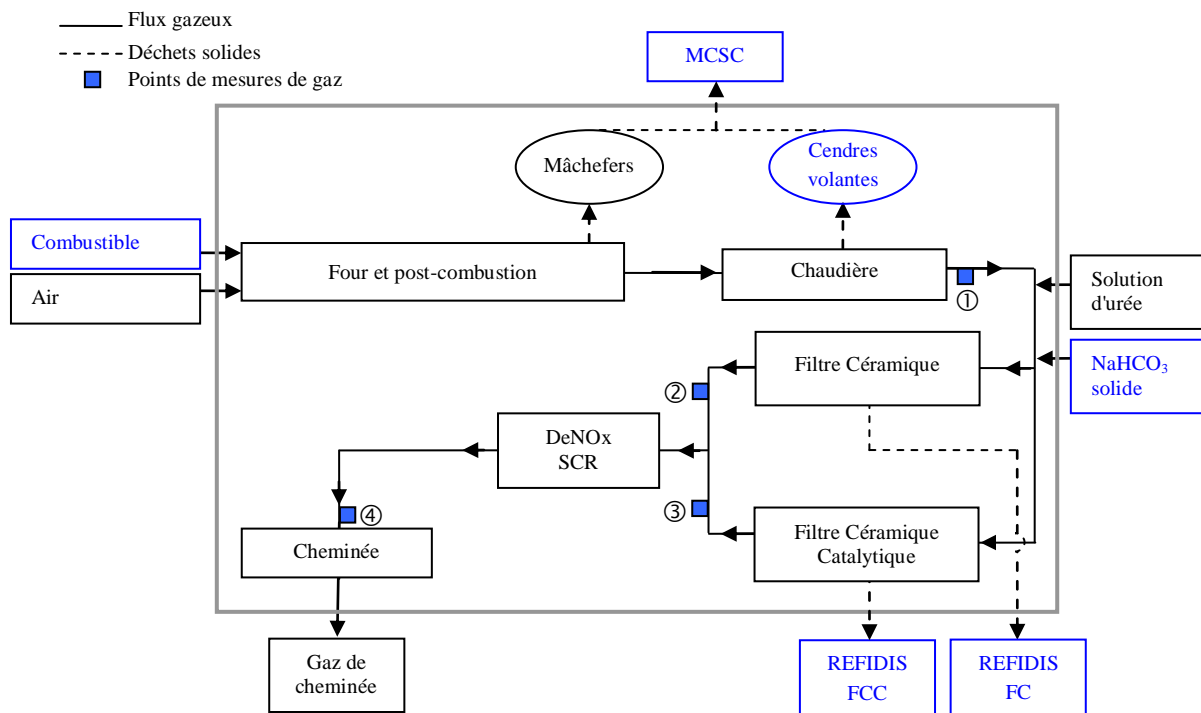


Figure 3.5 Schéma de l'incinérateur de DIS et de son système de traitement des fumées
(En bleu : les matières solides échantillonnées sur site)

Les mesures de gaz ont été effectuées pendant 24 h en continu, du 31 mars au 1^{er} avril 2009, lors d'une période de fonctionnement normal de l'installation, pour laquelle :

- la nature et le débit d'alimentation en combustibles étaient en cohérence avec le fonctionnement habituel de l'installation ;
- aucun des équipements n'a présenté de défaut de fonctionnement (ni arrêt, ni maintenance, ni panne).

Le Tableau 3.3 répertorie les analyses réalisées en chacun des quatre points de prélèvement, ainsi que la durée et l'auteur des analyses. Les mesures de HCl ont été faites pendant 30 minutes (temps minimal défini par les normes) sur les points ① à ③ et pendant 2 h au point ④ du fait du prélèvement simultané des poussières.

Tableau 3.3 Bilan des analyses réalisées sur site industriel lors de la campagne d'avril 2009

Point de mesure	Analyses	Durée	Analyses supplémentaires	Analyses réalisées par
① sortie chaudière	Température, CO ₂ , O ₂ , H ₂ O, CO, NO _x , SO ₂ .	24 h	HCl (3 prélèvements de 30 min)	BV
② sortie FCC ③ sortie FC	Température, CO ₂ , O ₂ , H ₂ O, CO, NO _x , SO ₂ , NH ₃ .	24 h	HCl (3 prélèvements de 30 min)	BV
④ cheminée	Température, CO ₂ , O ₂ , H ₂ O, poussières (par prélèvement isocinétique).	2 h		F. Le Gléau et E. Perdrix

Lors de cette première campagne, des prélèvements de matières solides (combustibles, cendres, réactifs de traitement, résidus d'épuration des fumées) ont également été effectués à différentes entrées et sorties du système industriel, en vue de réaliser un bilan de matière total de l'installation. Étant donnée l'hétérogénéité possible des combustibles incinérés et afin de mieux évaluer la représentativité des échantillons, une seconde campagne de prélèvement de matières solides a été réalisée en juin 2010, dans des conditions similaires de fonctionnement de l'installation. Ainsi, afin de caractériser la composition physico-chimique des flux solides et gazeux représentatifs d'un fonctionnement normal de l'installation industrielle, deux campagnes de prélèvements ont été réalisées :

- la première en mars 2009, pour la mesure de gaz et le prélèvement d'échantillons solides (combustibles, bicarbonate de sodium, MCSC et REFIDIS) ;
- la seconde en juin 2010, pour de nouveaux prélèvements d'échantillons solides (mélange de combustibles, bicarbonate de sodium, MCSC, cendres sous chaudière et REFIDIS).

1.3 Caractérisation des combustibles incinérés et des fumées générées

1.3.1 Les combustibles

Les combustibles utilisés dans le cadre de cette étude forment un mélange, de couleur marron foncé, constitué d'environ 90 % en masse de FVO de porc et 10 % de boues de STEP d'abattoir. Ce mélange est hétérogène en taille (Figure 3.6).



Figure 3.6 Mélange des combustibles (règle graduée en cm)

La composition chimique et le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) des combustibles étudiés sont présentés dans le Tableau 3.4 et comparés avec une biomasse représentative. Le PCI des FVO a été mesuré tandis que celui des boues de STEP est calculé selon les équations Eq. 3.01 et Eq. 3.02 (Parikh *et al.*, 2005) :

- Le PCS (MJ/kg) des boues de STEP sèches est évalué à partir de l'équation Eq. 3.01.

$$\text{PCS} = 0,3491\text{C} + 1,1783\text{H} + 0,1005\text{S} - 0,1034\text{O} - 0,0151\text{N} - 0,0211\text{A} \quad (\text{Eq. 3.01})$$

avec A (% massique) le taux de cendres sur résidu sec et C, H, O, N et S les concentrations (% massique) des éléments mesurées par l'analyse immédiate (*proximate analysis*) (Tableau 3.5). La méthode de mesure par analyse immédiate est présentée au chapitre 2 § 2.2.

- Le PCI (MJ/kg) est estimé à partir du PCS en considérant l'eau générée par la combustion de l'hydrogène (Eq. 3.02).

$$\text{PCI} = \text{PCS} - 0,0251 \times \text{H} \quad (\text{Eq. 3.02})$$

Avec H la concentration (% massique) de l'hydrogène.

Tableau 3.4 Compositions élémentaires (% massique sur matière sèche) et PCI des combustibles de l'installation étudiée

	FVO	Boues de STEP	Mélange Campagne 1	Mélange Campagne 2	Biomasse ^(a)
C	46,0	30,8	44,48	43,5	44,0 - 48,9
H	6,66	5,26	6,52	6,34	5,3 - 5,9
O	26,81	40,67	28,20	28,10	38,6 - 42,6
N	10,51	5,55	10,01	9,83	0,4 - 1,6
S	0,61	0,81	0,63	0,61	0,1 - 0,2
Cl	0,53	0,21	0,50	0,48	0,0 - 0,4
Na	0,55	0,38	0,53	0,65	0,01 - 0,05
Ca	4,46	2,54	4,27	5,02	0,20 - 0,26
P	2,27	1,77	2,22	3,34	0,03 - 0,27
K	0,63	0,46	0,61	0,67	0,15 - 1,29
Fe	0,44	4,15	0,81	0,31	0,01 - 0,07
Si	0,27	3,88	0,63	0,84	0,20 - 1,40
Autres	0,26	3,52	0,59	0,31	-
PCI (MJ/kg)	24,3	13,8	23,0	-	18,0 - 19,5

^(a) Valeurs des premier et dernier quartiles¹ de la base de donnée IEA Task 32 biomass database (IEA Task 32, 2012).

Tableau 3.5 Analyse immédiate (% massique) des boues

Élément	Boues de STEP (% massique)
C	30.80
H	5.26
O	21.70*
N	5.55
S	0.81
Cendres	35.88

* Cette valeur d'oxygène ne tient pas compte de l'oxygène dans les cendres

La valeur du PCI des boues étudiées est de 13,8 MJ/kg et est plus faible que les valeurs trouvées dans la littérature pour des boues de STEP urbaines : de 18 à 23,9 MJ/kg sur masse sèche (Leckner *et al.*, 2004 ; Murakami *et al.*, 2009 ; Cusidó et Soriano, 2011). Par contre, le PCI des farines (24,3 MJ/kg) est conforme aux valeurs obtenues par d'autres auteurs : de l'ordre de 14,5 à 30,0 MJ/kg (Senneca, 2008 ; Skodras *et al.*, 2007 ; Conesa *et al.*, 2003). Ce mélange de combustibles a une composition proche de la biomasse, mais avec de plus grandes quantités de Ca, P et Na et un PCI légèrement plus élevé.

1.3.2 Espèces gazeuses dans les fumées en sortie de chaudière

Les mesures de gaz dans les fumées ont été effectuées lors de la campagne 1, pendant 24 h, selon les protocoles décrits au chapitre 2, en quatre points de l'installation :

- en sortie de chaudière avant l'injection des réactifs de traitement des fumées,
- en sortie du filtre non catalytique,
- en sortie du filtre catalytique,

- en sortie de réacteur SCR (sauf SO₂ et NO_x).

Différentes espèces gazeuses ont été mesurées dans les fumées en sortie de chaudière (Tableau 3.6), afin de connaître la qualité de la combustion et les teneurs en polluants gazeux formés (SO₂, HCl et NO_x) avant leur traitement.

Espèce gazeuse mesurée	Information recherchée
O ₂	Quantité d'O ₂ consommé par la combustion
CO	Indicateur d'oxydation partielle (combustion incomplète)
CO ₂	Quantité de CO ₂ produit par la combustion
H ₂ O	Quantité de vapeur d'eau produite par la combustion
SO ₂	Concentration en gaz acide soufré (polluant)
HCl	Concentration en gaz acide chloré (polluant)
NO _x	Quantité d'oxydes d'azote formés lors de la combustion (polluants)

1.3.2.1 Les traceurs de combustion : O₂ et CO₂

L'évolution temporelle des gaz O₂ et CO₂ mesurés en continu, à la sortie de la chaudière, est présentée sur la Figure 3.7.

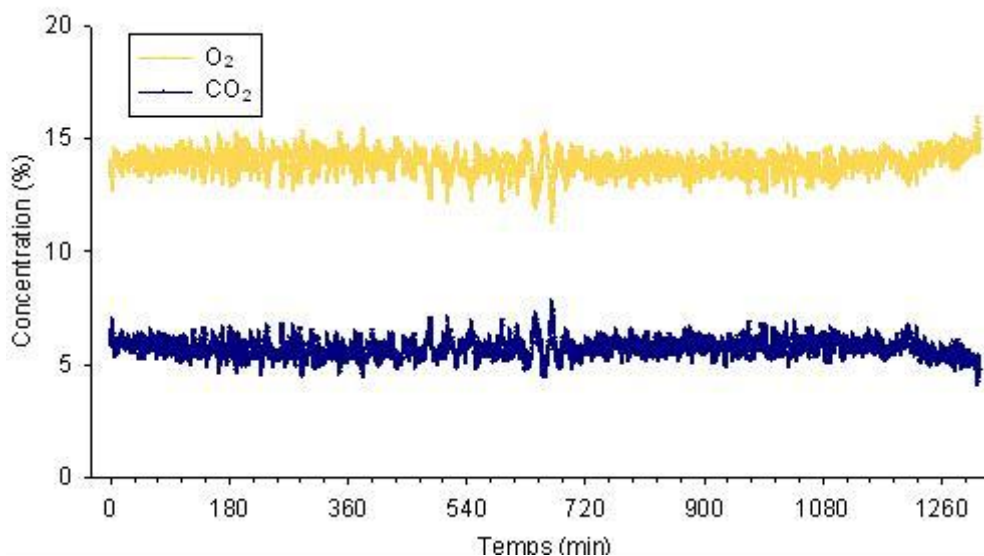


Figure 3.7 Variation temporelle de la concentration en O₂ et CO₂ (en %) à la sortie de la chaudière (Rapport d'essai Bureau Veritas, 2009)

Les teneurs en O₂ et CO₂ oscillent régulièrement autour de leur valeur moyenne, respectivement $13,9 \pm 0,5$ % pour O₂ et $5,7 \pm 0,4$ % pour CO₂. Ces variations, bien que faibles, sont significatives, car supérieures aux incertitudes de mesures à ces concentrations, qui sont respectivement de $\pm 0,4$ % et $\pm 0,1$ %. Ces oscillations régulières pourraient être liées au mode d'introduction du combustible et/ou de l'air de combustion.

Tableau 3.7 Valeurs minimale et maximale des concentrations en O₂, CO₂, NO_x, SO₂, H₂O et HCl mesurées en sortie de chaudière

Gaz	Moyenne	Coefficient de variation	Minimum	Maximum
O ₂	13,9 %(sec)	3,6 %	11,3 %(sec)	15,9 %(sec)
CO ₂	5,7 %(sec)	7,1 %	4,1 %(sec)	7,8 %(sec)
NO _x	159 ppm(sec)	21 %	36 ppm(sec)	251 ppm(sec)
SO ₂	180 ppm(sec)	13 %	106 ppm(sec)	284 ppm(sec)
H ₂ O	9,7 %	30 %	6,4 %	12,1 %
HCl	108 ppm(sec)	17 %	88 ppm(sec)	125 ppm(sec)

Conformément à l'équation générale de la combustion d'une matière carbonée, les teneurs en O₂ et CO₂ sont linéairement anticorrélées (Figure 3.8).

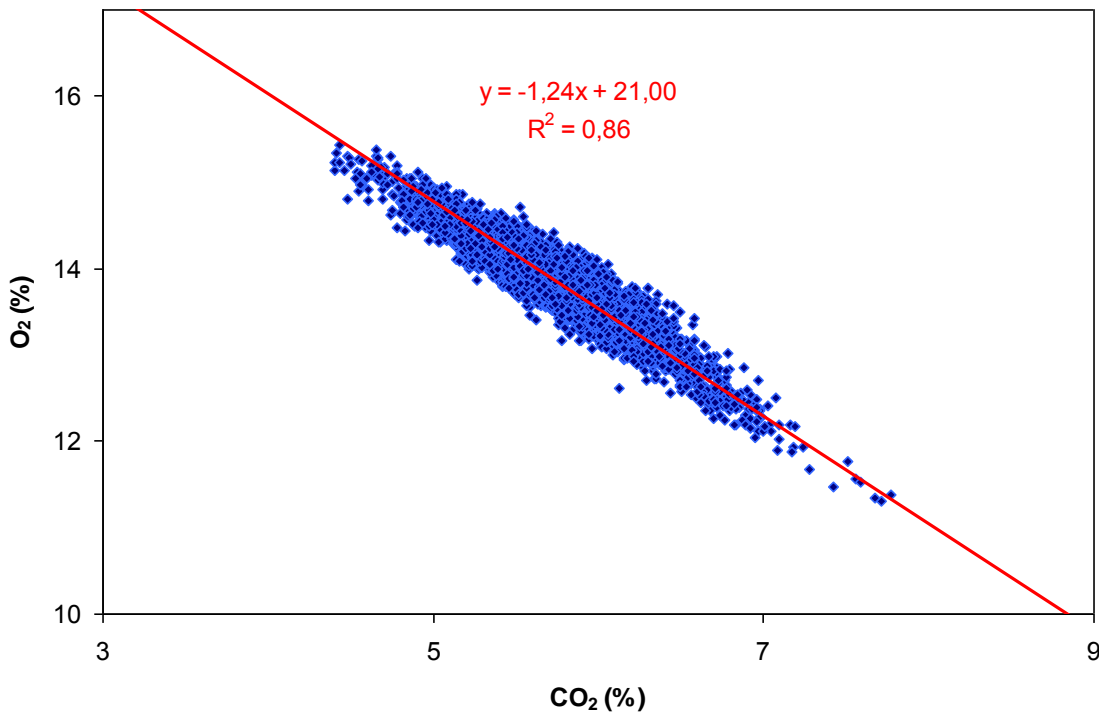
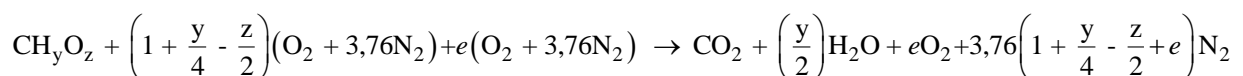


Figure 3.8 Relation entre les teneurs en O₂ et CO₂ dans les fumées en sortie de chaudière

1.3.2.2 Verification de la composition en H et O du combustible

D'après la composition élémentaire du mélange de combustibles de la campagne 1, les trois éléments, C, H et O totalisent 79,2 % de la masse totale (Tableau 3.4). Dans ces conditions, si l'on néglige l'oxydation des autres éléments (N, S...), l'équation stœchiométrique générale de la combustion peut être approximée par la réaction R. 3.01 :



(R. 3.01)

Pour déterminer le couple d'inconnues (y, z), il faut établir deux équations indépendantes.

1^{ère} équation :

Soit :

- $F_{i,air}$: le débit molaire de l'espèce gazeuse i apportée par l'air de combustion,
- $F_{i,sortie\ chaudière}$: le débit molaire de l'espèce gazeuse i en sortie de chaudière,
- ΔF_i : la variation du débit molaire de l'espèce gazeuse i entre la sortie de la chaudière et l'entrée de l'air de combustion, $\Delta F_i = F_{i,sortie\ chaudière} - F_{i,air}$.

Hypothèse 1 : Pour CO_2 , si on néglige l'apport de dioxyde de carbone apporté par l'air de combustion devant le débit molaire de CO_2 produit lors de la combustion, alors on peut écrire :

$$\Delta F_{CO_2} = F_{CO_2,sortie\ chaudière} - F_{CO_2,air} \approx F_{CO_2,sortie\ chaudière}$$

D'après la réaction de combustion R. 3.01, en régime permanent avec un excès d'air, on a :

$$F_{O_2,sortie\ chaudière} = F_{O_2,air} - \left(1 + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) F_{CO_2,sortie\ chaudière} \quad (\text{Eq. 3.03})$$

Hypothèse 2 : En considérant que la variation du débit molaire total des gaz secs due à la combustion est négligeable (c'est-à-dire en supposant un excès d'air important), la relation précédente peut s'écrire en fonction des pourcentages molaires en O_2 et CO_2 dans les fumées :

$$\left(\%O_2, sortie\ chaudière\right) = \left(\%O_2, air\right) - \left(1 + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) \left(\%CO_2, sortie\ chaudière\right) \quad (\text{Eq. 3.04})$$

Avec $\left(\%CO_2, i\right)$ et $\left(\%O_2, i\right)$ les fractions molaires rapportées au débit total sec au point i.

En réarrangeant l'Eq. 3.04, on obtient :

$$\frac{y}{2} - z = 2 \left(\frac{\left(\%O_2, air\right) - \left(\%O_2, sortie\ chaudière\right)}{\left(\%CO_2, sortie\ chaudière\right)} - 1 \right) \quad (\text{Eq. 3.05})$$

Tableau 3.8 Valeurs numériques servant au calcul de la composition chimique du combustible

Terme	Valeur numérique
<i>1^{ère} équation</i>	
% O ₂ , sortie chaudière	13,9
% O ₂ , air	21
% CO ₂ , sortie chaudière	5,7
<i>2^{ème} équation</i>	
%* H ₂ O, sortie chaudière	9,7
%* H ₂ O, air	3,85
%* CO ₂ , sortie chaudière	5,15

avec %_{i,z} : le pourcentage molaire de l'espèce i mesuré dans z pour des gaz sec et %*_{i,z} : le pourcentage molaire de l'espèce i mesuré dans z pour des gaz humides.

En considérant que le pourcentage d'oxygène dans l'air vaut $(\%_{O_2, \text{air}}) = 21 \%$, on en déduit, à partir des valeurs du Tableau 3.8 : **y/2 - z = 0,4912**

Remarque : Par identification de l'équation Eq. 04 avec les paramètres de la régression linéaire de la Figure 3.8, on trouve une valeur très proche ($y/2 - z = 0,4872$), à moins de 1% près, ce qui tend à confirmer que les hypothèses de calcul sont adaptées.

2^{ème} équation :

De la même façon, pour l'eau, on peut écrire la relation :

$$(\%^*_{H_2O, \text{sortie chaudière}}) = (\%^*_{H_2O, \text{air}}) + \left(\frac{y}{2}\right)(\%^*_{CO_2, \text{sortie chaudière}}) \quad (\text{Eq. 3.06})$$

$$y = 2 \times \left[\frac{(\%^*_{H_2O, \text{sortie chaudière}}) - (\%^*_{H_2O, \text{air}})}{(\%^*_{CO_2, \text{sortie chaudière}})} \right] \quad (\text{Eq. 3.07})$$

Avec $(\%^*_{CO_2, i})$ et $(\%^*_{H_2O, i})$ les fractions molaires rapportées au débit total humide au point i.

Comme expliqué par la suite (cf. § 2.1), l'air apporté pour la combustion est humide et présente un taux d'humidité : $(\%^*_{H_2O, \text{air}}) = 3,85 \%$. D'après les valeurs présentées dans le

Tableau 3.8, on peut en déduire : **y = 2,27 et z = 0,645**

La composition chimique approximative du combustible, estimée à partir des mesures des gaz de combustion sur site, est donc : **CH_{2,27}O_{0,645}**. Elle peut être comparée à celle déduite des analyses chimiques du combustible (Tableau 3.4) : **CH_{1,759}O_{0,4755}**. Les deux résultats concordent à 29 % près pour H et à 36 % près pour O. On en conclut que les analyses chimiques des combustibles et les mesures de gaz sur site sont cohérentes. Les écarts observés peuvent provenir des limites d'application des hypothèses et/ou du fait que nous ne tenons pas

compte, dans cette approximation, des autres éléments du combustible qui s'oxydent également (N, S, éléments présents dans les mâchefers...).

1.3.2.3 Estimation des débits d'air et de fumées

On estime le débit de combustible au moment de la campagne 1 (information qualitative recueillie auprès des opérateurs du site) à 1750 kg/h. Compte tenu de la fraction massique de carbone (44,48 %) mesurée dans le combustible de la campagne 1 (Tableau 3.4), on peut estimer le débit molaire de carbone dans le combustible comme égal à :

$$F_{C, \text{combustible}} = (1750 \times 0,4448) / 0,012 = 64\,867 \text{ mol/h}$$

À partir de la réaction (R. 3.01) et en considérant une oxydation complète du carbone (prouvée par la teneur en CO faible), on peut déterminer le débit molaire d'O₂ correspondant :

$$F_{O_2 \text{ stoecho}} = F_{CO_2, \text{combustible}} \times \left(1 + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)$$

$$F_{O_2 \text{ stoecho}} = 64\,867 \times \left(1 + \frac{2,27}{4} - \frac{0,645}{2}\right) = 80\,759 \text{ mol/h d'O}_2$$

Pour une composition molaire d'air sec égale à (O₂ + 3,76N₂), on en déduit le débit molaire d'air sec stœchiométrique alimentant le four : 80 759 × 4,76 = 384 413 mol/h de gaz sec. Ainsi, le débit volumique d'air sec stœchiométrique équivalent est : 4 920 Nm³/h par tonne de combustible.

Hypothèse 3 : Pour une oxydation complète du carbone (en négligeant la quantité de carbone imbrûlé), il est possible d'estimer le débit molaire des fumées sèches à partir de la teneurs en CO₂ dans les fumées sèches en sortie de chaudière (%CO₂, sortie chaudière = 5,7 %) en considérant que le débit molaire de CO₂ produit par la combustion est égal au débit molaire de carbone dans le combustible : (F_{CO₂, sortie chaudière} = F_{C, combustible}).

$$F_{\text{fumées sèches, sortie chaudière}} = F_{CO_2, \text{sortie chaudière}} / \%CO_2, \text{ sortie chaudière}$$

Et donc, à partir des résultats précédents :

$$F_{\text{fumées sèches, sortie chaudière}} = 64867 / 0,057 = 1\,138\,018 \text{ mol/h}$$

Cette grandeur correspond à un débit volumique de fumées sèches en sortie de chaudière de 25 492 Nm³/h.

On en déduit le débit réel d'air sec introduit :

$$F_{\text{air sec}} = F_{\text{fumées sèches, sortie chaudière}} + (F_{O_2 \text{ stoecho}} - F_{CO_2, \text{sortie chaudière}})$$

$$\text{Soit, } F_{\text{air sec}} = 1\,138\,018 + (80\,759 - 64\,867) = 1\,138\,018 + 15\,892 = 1\,153\,910 \text{ mol/h.}$$

$$\text{Et donc } F_{\text{air sec}} = 1\,153\,910 \text{ mol/h}$$

Vérification par le calcul de la teneur en oxygène en sortie de chaudière X_{O_2} :

Par définition on peut écrire $x_{O_2} = F_{O_2, \text{sortie chaudière}} / F_{\text{fumées sèches, sortie chaudière}}$

Le terme x_{O_2} peut être calculé sur les gaz secs :

$$x_{O_2} = (F_{O_2, \text{air sec}} - F_{O_2 \text{ stoechio}}) / F_{\text{fumées sèches, sortie chaudière}}$$

Avec $F_{O_2, \text{air sec}} = 0,21 \times F_{\text{air sec}} = 0,21 \times 1\,153\,910 = 242\,321 \text{ mol/h}$

$$F_{O_2 \text{ stoechio}} = 80\,759 \text{ mol/h}$$

$$F_{\text{fumées sèches, sortie chaudière}} = 1\,138\,018 \text{ mol/h}$$

On obtient ainsi par le calcul une valeur de x_{O_2} égale à 14,2 %.

La valeur mesurée expérimentalement ($\%_{O_2, \text{ sortie chaudière}} = 13,9 \%$) est assez proche (l'erreur relative entre la valeur estimée et la valeur mesurée est évaluée à 2 %). On peut donc supposer que notre estimation des débits d'air et de fumées est proche de la réalité.

Donc finalement, l'estimation des débits molaires des principales espèces gazeuses, dans l'air de combustion ainsi que dans les fumées en sortie de chaudière, conduit aux valeurs présentées dans le Tableau 3.9.

Tableau 3.9 Estimation des débits molaires des principales espèces gazeuses dans l'air de combustion et dans les fumées en sortie de chaudière

Espèce gazeuse i	Débit molaire de i dans l'air de combustion (mol/h)	x_i (air sec) en %	Débit molaire de i dans les fumées en sortie de chaudière (mol/h)	x_i (fumées sèches, sortie de chaudière) en %
O ₂	242 321 ^(a)	21	161 562	14,2 ^(b)
CO ₂	0	0	64 867	5,7
N ₂	911 589	79	911 589	80,1
Total gaz secs	1 153 910		1 138 018	

		x_i^* (air humide) en %		x_i^* (fumes humides) en %
H ₂ O	46 204	3,85	122 246	9,7
Total gaz humides ^(c)	1 200 114		1 260 264	

(a) Dont 80 759 mol/h d'O₂ requis par la stœchiométrie de la réaction R 01.

(b) Valeur estimée par calcul (la valeur mesurée est 13,9 %).

(c) F total gaz humides = F total gaz secs / (1-x*_{H2O})

Vérification des hypothèses :

Hypothèse 1 : « le débit de CO₂ apporté par l'air de combustion est négligeable devant le débit de CO₂ produit par la combustion ».

En supposant que l'air sec contienne environ 390 ppm de CO₂, le débit molaire de CO₂ apporté par l'air de combustion est : $0,00039 \times 1\,153\,910 = 450 \text{ mol/h}$.

Ce débit représente 0,7 % du débit molaire de CO₂ produit par la réaction de combustion. On peut donc considérer que l'hypothèse 1 est vérifiée.

Hypothèse 2 : « la variation du débit molaire total des gaz secs due à la combustion est négligeable (cas d'un excès d'air important) ».

La variation du débit molaire total des gaz secs est estimée à partir de la différence des débits molaires des fumées sèches et de l'air de combustion (Figure 3.7) :

$$1\ 138\ 018 - 1\ 153\ 910 = -15\ 892\ \text{mol/h}$$

En valeur absolue, cette variation correspond à écart relatif maximal de 1,4 %.

De plus, l'excès d'air (e) correspond à :

$$e = (F_{\text{O}_2 \text{ air sec}} / F_{\text{O}_2 \text{ stoechio}}) - 1 = (242\ 321 / 80\ 759) - 1 = 2$$

La variation du débit molaire des gaz secs est donc faible et l'excès d'air important, on peut donc considérer que l'hypothèse 2 est vérifiée.

Hypothèse 3 : « on néglige la quantité de carbone imbrûlé ».

Cette hypothèse est vérifiée par la suite, après avoir établi le bilan de matière global de l'installation (cf. chapitre 3, § 2).

1.3.2.4 Les gaz polluants : NO_x, SO₂ et HCl

Concernant les teneurs en polluants NO_x et SO₂, les variations autour de leurs valeurs moyennes sont beaucoup plus importantes que celles observées pour O₂ et CO₂, probablement du fait de concentrations plus faibles et surtout plus hétérogènes dans le combustible (Figure 3.9).

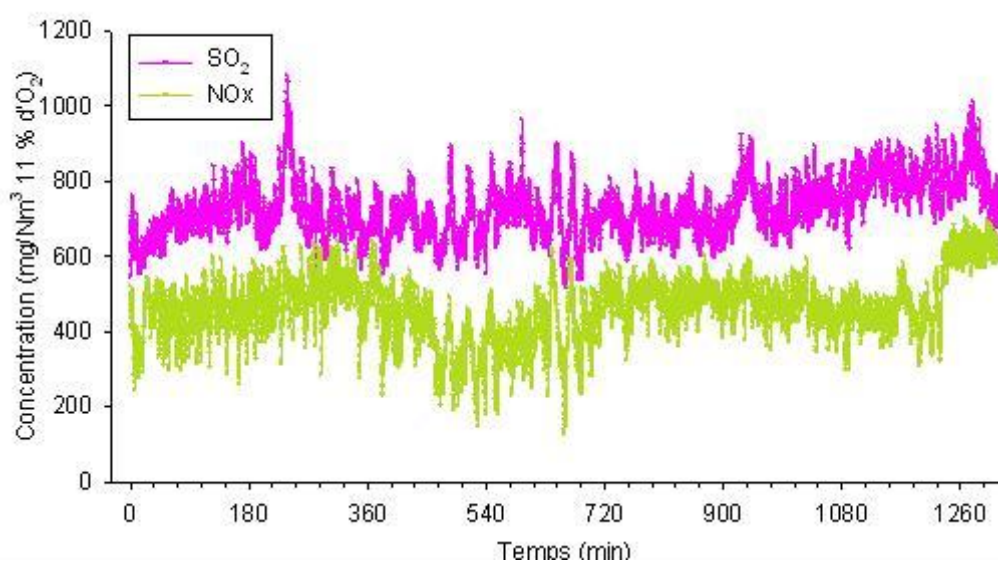


Figure 3.9 Variation temporelle des concentrations en gaz SO₂ et NO_x (en mg/Nm³ à 11 % d'O₂) à la sortie de la chaudière (Rapport d'essai Bureau Veritas, 2009)

Les teneurs en SO₂ et NO_x sont linéairement corrélées aux teneurs en CO₂ (Figure 3.10) et anticorrélées aux teneurs en O₂ (Figure 3.11) : moins il y a d'excès d'air, ou si ce dernier est constant, plus on alimente en combustible (CO₂ plus élevé et O₂ plus faible), plus on produit de SO₂ et de NO_x. Cette observation concorde avec une formation de SO₂ et des NO_x respectivement issue de la combustion des composés soufrés et azotés du combustible.

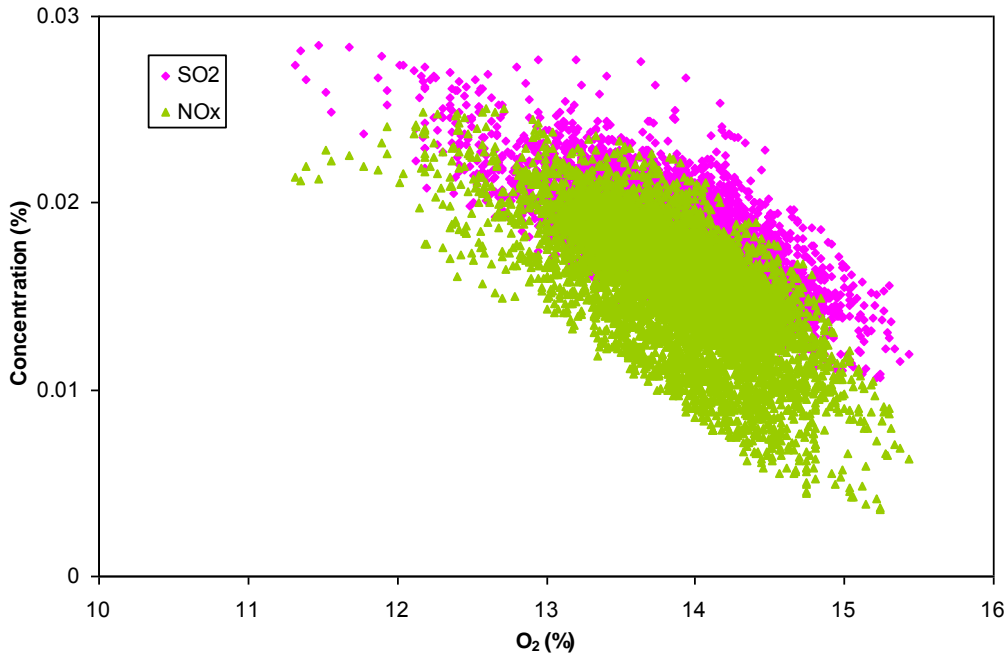


Figure 3.10 Evolution des fractions molaires en SO₂ et NO_x (en %) en fonction de celle de O₂ (en %) à la sortie de la chaudière (d'après Rapport d'essai Bureau Veritas, 2009)

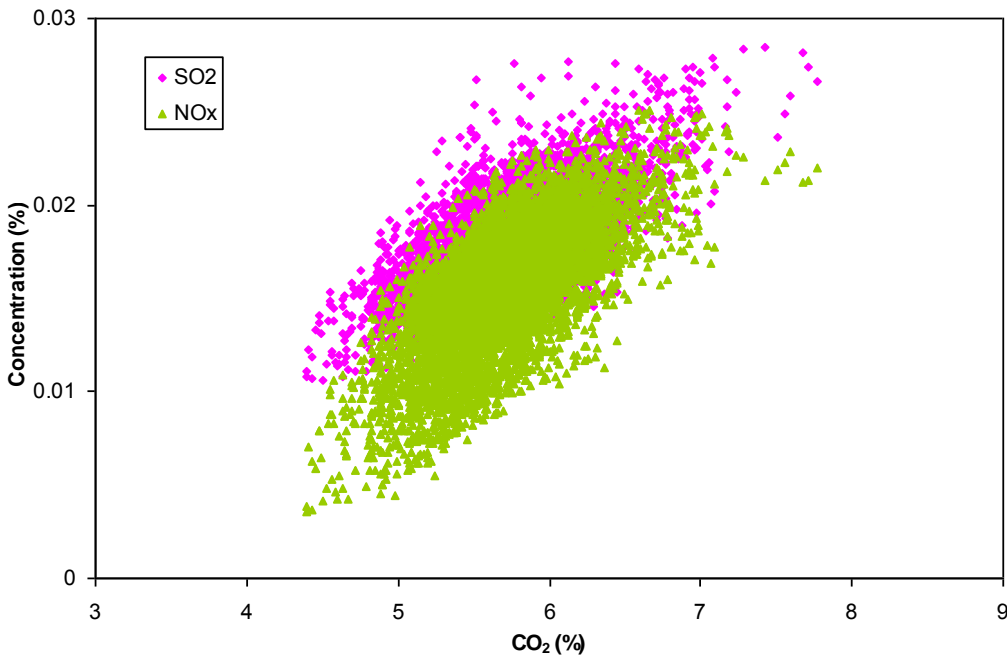


Figure 3.11 Evolution des fractions molaires en SO₂ et NO_x (en %) en fonction de CO₂ (en %) à la sortie de la chaudière (d'après Rapport d'essai Bureau Veritas, 2009)

Néanmoins, le rapport molaire (NO_x / CO₂) des fumées est près de 100 fois inférieur au rapport molaire (azote / carbone) du mélange de combustibles. Il n'y a donc qu'environ 1 % de l'azote initialement présent dans le combustible brûlé qui conduit à la formation d'oxydes d'azote, la grande majorité formant N₂.

D'autre part, le rapport molaire (SO₂ / CO₂) des fumées correspond à environ 60 % du rapport molaire (soufre / carbone) caractérisant le mélange de combustibles.

Concernant HCl, les variations temporelles de sa concentration dans les fumées en fonction de la teneur en CO₂ n'ont pas pu être analysées car seules trois mesures intégrées dans le temps ont été effectuées. Cependant, au vu de ces trois mesures, et comme pour SO₂, le rapport molaire (HCl / CO₂) des fumées correspond à 50 % du rapport molaire (chlore / carbone) du mélange de combustibles.

Donc plus de la moitié du soufre et du chlore présents dans le combustible est émis sous forme de gaz acides (SO₂ ou HCl), le reste étant sous forme solide dans les mâchefers ou les cendres volantes.

1.4 Efficacité du traitement des fumées

En sortie de chaudière, les réactifs utilisés pour le traitement des fumées (solution aqueuse d'urée et bicarbonate de sodium solide) sont injectés dans le conduit. Avant d'atteindre les filtres, les fumées sont divisées en deux flux identiques :

- le premier subit un traitement de filtration de la phase particulaire sur un filtre constitué de bougies en céramique (FC) ;
- le second est également filtré sur des bougies en céramique, mais celles-ci sont recouvertes de catalyseur (FCC) pour le traitement des NO_x.

La comparaison des mesures de gaz, réalisées en sortie des deux filtres (FC et FCC), met en évidence une composition différente (Tableau 3.10 et Tableau 3.11). Le coefficient de variation, défini comme étant le rapport de l'écart-type des mesures à la moyenne des mesures, permet de comparer leur variabilité. En sortie des filtres, comme à la sortie de la chaudière, on observe une variabilité plus importante des NO_x et de SO₂ que d'O₂ et CO₂.

La variabilité des NO_x en sortie du FC (21 %) est très comparable à celle observée en sortie de chaudière (20,8 %). Elle peut donc être attribuée, elle aussi, à l'hétérogénéité en espèces azotés du mélange de combustibles. En revanche, la variabilité des teneurs en NO_x résiduels en sortie du FCC est plus élevée (45,3 %). En effet, les NO_x en sortie du FCC résultent de la SCR avec NH₃. Or, comme l'injection d'urée est asservie à la mesure des NO_x en cheminée, la concentration en NH₃ est également variable (le coefficient de variation des teneurs en NH₃ à la sortie du FC est de 23 %). Les teneurs en NO_x résiduels à la sortie du FCC présentent donc une variabilité plus importante, fonction à la fois de la variabilité des teneurs en NO_x en entrée du FCC (que l'on peut approximer par la variabilité des NO_x en sortie du FC) et de la variabilité des teneurs en NH₃.

La variabilité élevée des teneurs en SO₂ (coefficients de variation compris entre 50 et 120 %) peut être mise en relation avec les teneurs moyennes mesurées en sortie des deux filtres qui sont extrêmement faibles, mesurées en sortie des deux filtres (entre 1 et 7 ppm) et qui présentent donc une incertitude de mesure très élevée.

Tableau 3.10 Bilan de l'analyse des gaz à la sortie du filtre en céramique (FC)

Gaz	Moyenne	Coefficient de variation	Minimum	Maximum
O ₂	14,3 %	2,6 %	12,7 %	16,1 %
CO ₂	5,21 %	6,7 %	2,50 %	6,60 %
NO _x	118 ppm	21 %	37 ppm	191 ppm
SO ₂	1 ppm	116 %	0 ppm	9 ppm
NH ₃	63 ppm	23 %	23 ppm	132 ppm
H ₂ O	6,6 %	-	5,4 %	7,8 %
HCl	0,6 ppm	-	0,16 ppm	0,83 ppm

Tableau 3.11 Bilan de l'analyse des gaz à la sortie du filtre en céramique catalytique (FCC)

Gaz	Moyenne	Coefficient de variation	Minimum	Maximum
O ₂	14,5 %	4,9 %	12,4 %	16,2 %
CO ₂	5,21 %	2,7 %	3,8 %	6,7 %
NO _x	63 ppm	45,3 %	5,1 ppm	130,6 ppm
SO ₂	7 ppm	49,6 %	1 ppm	20 ppm
NH ₃	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
H ₂ O	8,0 %	-	6,2 %	9,5 %
HCl	1,7 ppm	-	1,6 ppm	2,9 ppm

LQ : Limite de Quantification

Les prélèvements isocinétiques de poussières en sortie de l'unité SCR (avant l'évacuation en cheminée) ont montré une bonne efficacité du traitement des particules. En effet, les masses de poussières prélevées (inférieures à 0,3 mg/Nm³) sont extrêmement faibles et l'analyse chimique des filtres par ICP-AES n'a pas permis de quantifier d'éléments.

1.4.1 Teneurs en O₂ et CO₂ en sortie des deux filtres

Si on compare les teneurs en oxygène moléculaire et en dioxyde de carbone entre la sortie chaudière et la sortie des filtres, on s'aperçoit que par rapport à la sortie chaudière, les teneurs en O₂ à la sortie des filtres ont augmenté (de + 2,9 à + 4,3 %), alors que celles en CO₂ ont diminué (- 8,6 %). Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces tendances :

Hypothèse A : La variation des concentrations en O₂ et CO₂ peut s'expliquer par le fait que ces deux espèces chimiques sont impliquées dans les réactions mises en œuvre dans le traitement des fumées.

Hypothèse B : Cette tendance pourrait aussi s'expliquer par un apport d'air « frais » (phénomène de dilution), dû :

- à l'utilisation d'air comprimé pour l'injection des réactifs de traitement des fumées ;
- à l'utilisation d'air de décolmatage des filtres ;
- ou à des défauts d'étanchéité.

Hypothèse A : Estimation des variations des teneurs en O₂ et CO₂ dues aux réactions chimiques spécifiques du traitement des fumées :

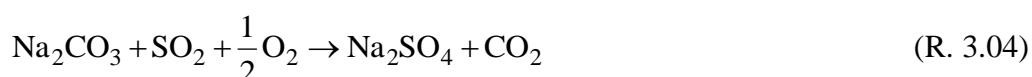
- La décomposition thermique du bicarbonate de sodium en carbonate de sodium produit 1 mole de gaz humides produite par mole de NaHCO₃ décomposé (R. 3.02).



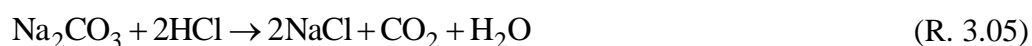
- La décomposition thermique de l'urée en ammoniac et en dioxyde de carbone, si on considère l'eau apportée par la solution aqueuse (à 32,5 % d'urée), dont une partie est consommée par la réaction de décomposition, 8,92 moles de gaz humides sont produites par mole d'urée (R. 3.03).



- La réaction de SO₂ et du carbonate de sodium en présence d'oxygène pour former du sulfate de sodium. Cette réaction consomme ½ mole de gaz consommé par mole de SO₂ neutralisé (R. 3.04).



- La réaction de HCl et du carbonate de sodium pour former du chlorure de sodium se fait sans variation du nombre de mole (R. 3.05).



- La réduction de NO par l'ammoniac en présence d'oxygène pour former de l'azote et de l'eau produit ¼ mole de gaz humides produit par mole de NO réduit (R. 3.06).



En anticipant sur les résultats du bilan de matière, présenté ci-après au chapitre 3 § 2, il est possible de calculer les variations du débit molaire total des gaz, induites par chacune de ces réactions (Tableau 3.12).

Tableau 3.12 Variation du débit molaire des fumées due au procédé de traitement des fumées.
(application numérique d'après le bilan de matière présenté au chapitre 3 § 2).

Réaction	Espèce de référence	Moles de gaz générés par la réaction (mol/mol de l'espèce de référence)	Débit de l'espèce de référence ^(a) (mol/h)	Débit molaire de O ₂ généré par la réaction	Débit molaire de CO ₂ généré par la réaction	Variation du débit molaire des gaz (mol/h)
Décomposition thermique de NaHCO ₃	NaHCO _{3(s)}	1	1785,7	0	892,9	1785,7
Décomposition thermique de l'urée	Urée _(aq)	8,92	54,2	0	54,2	483,5
Réaction de SO ₂ et Na ₂ CO ₃	SO _{2(g)}	-1/2	279,6	-139,8	279,6	- 139,8
Réaction de HCl et Na ₂ CO ₃	HCl _(g)	0	167,8	0	83,9	0
Réduction de NO par NH ₃	NO _(g)	-1/4	54,2	-13,5	0	- 13,5
Total				-153,3	1247,6	2115,9

(a) valeurs issues du bilan de matière présenté au chapitre 3 § 2.

Ce calcul conduit à une augmentation du débit molaire de la phase gazeuse de 2115,9 mol/h suite au traitement des fumées. Or, le débit molaire total des fumées humides, mesuré en cheminée, est égal à 1 553 570 mol/h (cf. chapitre 3 § 2). La variation du débit molaire de la phase gazeuse, liée aux réactions chimiques du traitement des fumées, représente donc environ 0,14 % du débit molaire total mesuré en cheminée. On peut donc considérer que **la variation du débit molaire des fumées due au traitement des gaz acides et des NOx peut être négligée**. De plus, les réactions chimiques du traitement des fumées induisent une diminution du débit molaire d'O₂ et une augmentation du débit molaire de CO₂ alors que c'est l'inverse qui est observé (augmentation de la teneur en oxygène et diminution de la teneur en CO₂). On peut donc en conclure que l'hypothèse A n'est pas vérifiée.

Hypothèse B : Estimation du débit de dilution des fumées :

Comme l'hypothèse A ne peut pas être retenue, il en résulte que l'augmentation de la teneur en O₂ et la diminution de la teneur en CO₂ en sortie des filtres doit provenir essentiellement d'un phénomène de dilution, dû à :

- des ajouts d'air comprimé pour introduire les réactifs de traitement ;
- des ajouts d'air comprimé pour décolmater les filtres ;
- des entrées d'air dues à des défauts d'étanchéité.

La différence de teneur en oxygène entre les sorties des deux filtres ($\%_{O_2, FC} = 14,3 \%$ et $\%_{O_2, FCC} = 14,5 \%$) étant faible (0,2 %), elle peut s'expliquer par l'incertitude de mesure de la concentration en O₂, égale à $\pm 0,4 \%$ (cf. chapitre 2). Dans ce cas, on peut considérer que la

teneur en oxygène à la sortie des deux filtres est la même et égale à sa valeur moyenne : $\%_{O_2, FC \text{ ou } FCC} = 14,4\%$.

Compte tenu des valeurs en sortie de chaudière de la teneur en O_2 ($\%_{O_2(\text{gaz secs}), \text{ sortie de chaudière}} = 13,9\%$) et du débit de fumées sèches ($F_{\text{fumées sèches, sortie chaudière}} = 1\,138\,018 \text{ mol/h}$), on peut estimer le débit d'air de dilution.

$$\begin{aligned} F_{\text{air dilution}} / F_{\text{fumées sèches, sortie chaudière}} &= (x_{O_2, FC \text{ ou } FCC} - \%_{O_2, \text{ sortie chaudière}}) / (0,21 - x_{O_2, FC \text{ ou } FCC}) \\ &= (14,4 - 13,9) / (21 - 14,4) = 0,07575 \end{aligned}$$

Soit 7,6 %, on en déduit : $F_{\text{air dilution}} = 86\,205 \text{ mol/h}$.

À la sortie des deux filtres, le débit total des fumées est donc estimé à :

$$\begin{aligned} F_{\text{fumées sèches, sortie filtres}} &= F_{\text{fumées sèches, sortie chaudière}} + F_{\text{air dilution}} \\ F_{\text{fumées sèches, sortie filtres}} &= 1\,138\,018 + 86\,205 = 1\,224\,223 \text{ mol/h} \end{aligned}$$

$F_{\text{fumées sèches, sortie filtres}} = 1\,224\,223 \text{ mol/h}$

Rapporté à la tonne de combustible (hypothèse de départ : 1 750 kg/h de combustible incinéré), le débit de fumées sèches en sortie de filtres (à la cheminée) serait donc de **15 670 Nm³/h et par tonne de combustible**.

Afin de valider cette hypothèse de dilution, on peut calculer la teneur en CO_2 théorique à la sortie des filtres, en écrivant l'équation-bilan de CO_2 (Tableau 3.13) :

$$\begin{aligned} \%_{CO_2, FC \text{ ou } FCC} \times F_{\text{fumées sèches, sortie filtres}} &= \%_{CO_2, FC \text{ ou } FCC} \times (F_{\text{fumées sèches, sortie chaudière}} + F_{\text{air dilution}}) \\ &= \%_{CO_2, \text{ sortie chaudière}} \times F_{\text{fumées sèches, sortie chaudière}} + \%_{CO_2, \text{ air}} \times F_{\text{air dilution}} \end{aligned}$$

Les résultats montrent que cette hypothèse est viable et permet d'estimer la teneur en CO_2 avec une erreur relative très satisfaisante ($< 2\%$). Dans la suite de l'étude, nous nous appuyerons donc sur cette hypothèse.

Tableau 3.13 Estimation de la teneur en CO_2 à la sortie des filtres

	Concentrations sur gaz secs (%)				
	Air	Sortie chaudière	Sortie FC / FCC		
			Estimée	Réelle	Écart relatif
O_2	21,00	13,90	14,30	14,30	0 %
CO_2	0,039	5,70	5,30	5,21	1,7 %

1.4.2 Calcul des rendements d'abattement à partir des concentrations mesurées

À partir des concentrations mesurées en amont du traitement (point a Figure 3.4) et en sortie de chaque filtre (points b et c Figure 3.4), il est possible de déterminer l'efficacité d'abattement de chacun des gaz selon l'équation Eq. 3.07 :

$$\eta_X = 100 \times \frac{[X]_a - [X]_{b \text{ ou } c}}{[X]_a} \quad (\text{Eq. 3.07})$$

avec $[X]_p$ la concentration en mg/Nm^3 à 11 % d' O_2 du composé X (SO_2 , HCl ou NO_x) au point p (a, b ou c Figure 3.4). Le fait d'exprimer les concentrations en gaz par rapport à une même teneur en oxygène (11 %) permet de s'affranchir des effets de dilution. L'application de l'équation Eq. 3.05 suppose que les variations des débits des fumées entre l'amont et l'aval des filtres sont négligeables.

En amont du système de traitement des gaz, les concentrations en O_2 , CO_2 et H_2O sont respectivement de 13,9 % (sur gaz sec), 5,7 % (sur gaz sec) et 9,7 %. Les concentrations en SO_2 et HCl mesurées à la sortie des filtres sont inférieures aux limites de quantification, qui sont respectivement égales à 30 et 5 mg/Nm^3 (Tableau 3.14). Cela indique une efficacité de traitement des gaz acides supérieure à 95 % pour SO_2 et à 97 % pour HCl. Les traitements de SO_2 et HCl présentent une efficacité identique quel que soit le filtre, et les concentrations en cheminée sont nettement inférieures aux valeurs limites réglementaires journalières fixées à 50 mg/Nm^3 pour SO_2 et 10 mg/Nm^3 pour HCl à 11 % d' O_2 .

Tableau 3.14 Concentrations mesurées en SO_2 , HCl et NO_x (sur fumées sèches à 11 % d' O_2) et efficacités des traitements

Gaz	Sortie chaudière mg/Nm^3	Sortie FC mg/Nm^3	Sortie FCC mg/Nm^3	Sortie SCR mg/Nm^3	Efficacité FC %	Efficacité FCC %
SO_2	726	< 30	< 30	< 30	> 95	> 95
HCl	256	< 5	< 5	< 5	> 97	> 97
NO_x	460	360	185	< 100	22	60

Concernant la SCR, la quantité d'urée injectée est asservie à une mesure en continu des NO_x en cheminée. L'objectif est d'obtenir une concentration à la sortie inférieure à la limite d'émission réglementaire des NO_x fixée par arrêté préfectoral (Arrêté préfectoral, 2008) à 200 mg/Nm^3 à 11 % d' O_2 sur fumées sèches.

1.4.2.1 Filtre en céramique catalytique

À la sortie du filtre catalytique (FCC), on a bien une concentration en NO_x (185 mg/Nm^3) inférieure au seuil réglementaire. L'efficacité d'abattement calculée est de 60 %. On constate également que tout l'ammoniac a été consommé (Tableau 3.10).

Comme décrit plus haut, ce rendement d'abattement des NO_x est limité par la quantité d'ammoniac disponible. Si l'on admet que les NO_x correspondent essentiellement à NO (cf. chapitre 1), alors la réaction principale de la SCR requiert 1 mole de NH₃ par mole de NO traité (R. 3.08) :



Les variations des concentrations en NH₃ et en NO_x ont été estimées afin de vérifier leur cohérence avec ce rapport molaire.

Estimation de la variation de la teneur en NH₃ entre l'amont et l'aval du FCC

La concentration en NH₃ en amont des filtres (c'est-à-dire à la sortie de la chaudière) n'a pas pu être mesurée directement sur site ; cependant, elle peut être estimée à partir de la quantité d'urée injectée. En considérant une injection moyenne de 10 kg/h d'une solution d'urée à 32,5 % (cf. chapitre 3, § 2) et une décomposition totale de l'urée (de masse molaire 60 g/mol) en ammoniac, on obtient un débit de 108 mol/h de NH₃. :

$$F_{\text{NH}_3} = 2 \times F_{\text{urée}} = 2 \times (10 \times 0,325 / 0,06) = 108 \text{ mol/h.}$$

Étant donné que le débit de fumées sèches en sortie de chaudière a été estimé à 1 138 018 mol/h pour 13,9 % en O₂, on peut estimer la teneur en ammoniac dans les fumées en sortie de chaudière (en mmol/Nm³) :

$$\begin{aligned} (\text{NH}_3)_{13,9\% \text{ O}_2, \text{ sortie chaudière}} &= F_{\text{NH}_3} / (F_{\text{fumées sèches, sortie chaudière}} \times V_m) \\ &= 108 / (1\,138\,018 \times 0,0224) = 4,24 \text{ mmol/Nm}^3 \end{aligned}$$

avec V_m le volume molaire des gaz parfaits à 0 °C et 1 atm.

Ramenée à 11 % en O₂, la concentration en ammoniac dans les fumées en sortie de chaudière (c'est-à-dire en amont des filtres) est :

$$(\text{NH}_3)_{11\% \text{ O}_2, \text{ sortie chaudière}} = (\text{NH}_3)_{13,9\% \text{ O}_2, \text{ sortie chaudière}} \times (21-11)/(21-13,9) = 5,97 \text{ mmol/Nm}^3$$

L'ammoniac n'étant pas décelé en sortie du FCC, on peut considérer que la totalité du NH₃ injecté réagit avec NO dans le FCC. Donc la variation de la concentration en NH₃ entre l'amont et l'aval du FCC est égale à la concentration en ammoniac dans les fumées en sortie chaudière :

$$\Delta(\text{NH}_3)_{11\% \text{ O}_2, \text{ SCR}} = 5,97 \text{ mmol/Nm}^3$$

Calcul de la variation de la teneur en NO_x entre l'amont et l'aval du FCC

Tout comme pour l'ammoniac, la différence de concentration en NO_x entre la sortie de la chaudière et celle du FCC permet d'avoir une estimation du nombre de moles de NO_x consommés par la SCR. Cette différence peut être calculée à partir des concentrations mesurées sur site :

$$\Delta(\text{NOx})_{11\% \text{ O}_2, \text{SCR}} = (460 - 185) \times 0,001 / 46 = 6,63 \text{ mmol/Nm}^3$$

$$\Delta(\text{NOx})_{11\% \text{ O}_2, \text{SCR}} = \mathbf{5,98 \text{ mmol/Nm}^3}$$

On a donc un rapport NH_3/NO :

$$\Delta(\text{NH}_3)_{11\% \text{ O}_2, \text{SCR}} / \Delta(\text{NOx})_{11\% \text{ O}_2, \text{SCR}} = 5,97 / 5,98 = 0,998 .$$

Ce rapport est en accord avec le rapport stœchiométrique de 1 requis pour la réaction standard de la SCR (R. 3.08).

1.4.2.2 Filtre en céramique non catalytique

Pour ce qui est du filtre non catalytique (FC), il est supposé ne pas avoir d'effet sur l'abattement des NOx qui doit avoir lieu dans le réacteur catalytique (SCR) qui lui est dédié et qui est situé en aval des deux filtres. Cependant, **une efficacité d'abattement inattendue et proche de 22 % est mesurée à la sortie du FC** (Tableau 3.14).

La concentration en NH_3 mesurée à la sortie du FC est de 42 mg/Nm^3 à 14,3 % en O_2 , ce qui équivaut à 62 mg/Nm^3 à 11 % en O_2 . Or, la concentration en NH_3 à 11% en O_2 à la sortie de la chaudière a été estimée à :

$$(\text{NH}_3)_{11\% \text{ O}_2, \text{sortie chaudière}} = 5,97 \times 17 = 101,49 \text{ mg/Nm}^3$$

On note donc une consommation de NH_3 entre la sortie chaudière et la sortie du filtre FC. Or ces deux concentrations devraient être égales, car aucune réaction de réduction des NOx par NH_3 par SCR n'est supposée se produire dans le FC (absence de catalyseur). De plus, la température (225 °C en moyenne) est trop faible pour qu'une réduction sélective non catalytique (SNCR) ait lieu.

Différentes explications à ce phénomène peuvent être envisagées, notamment :

- une erreur de mesure ;
- la formation de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) par réaction de l'ammoniac et des NOx ;
- l'adsorption des NOx par Na_2CO_3 en présence d' O_2 pour former NaNO_3 , cette réaction étant décrite comme thermodynamiquement possible par Verdone et De Filippis (2004) ;
- une interaction des NOx avec les cendres volantes.

Cas de la diminution de la teneur en NH_3 entre l'injection d'urée et la sortie du FC

Concernant la variation apparente de la teneur en NH_3 entre l'injection d'urée et la sortie du FC, l'explication la plus probable pourrait être celle d'une erreur de mesure. En effet, il a été montré, au paragraphe précédent sur le FCC, que l'estimation de la teneur en NH_3 à partir de la quantité d'urée était parfaitement cohérente avec la teneur requise pour qu'ait lieu la SCR dans le FCC. Dans ce cas, deux hypothèses sont envisageables :

- soit, il se produit une diminution de la teneur en NH_3 mais uniquement au-delà du gâteau de filtration (formation de nitrate d'ammonium dans des points froids du FC ?) ;
- soit, la mesure de la teneur en NH_3 en sortie de FC est erronée (problème d'interférences avec une concentration élevée en NO_x ?).

La formation de nitrate d'ammonium, NH_4NO_3 (s), impliquerait la même diminution de concentration molaire en NO_x et en NH_3 dans le FC. Estimons ces différents termes :

Expression de la variation de la teneur en NH_3 :

$$\Delta(\text{NH}_3)_{11\% \text{ O}_2, \text{ FC}} = (\text{NH}_3)_{11\% \text{ O}_2, \text{ sortie chaudière}} - (\text{NH}_3)_{11\% \text{ O}_2, \text{ sortie FC}}$$

$$\Delta(\text{NH}_3)_{11\% \text{ O}_2, \text{ FC}} = (101,5 - 62) \times 0,0001/17 = 2,32 \text{ mmol/Nm}^3$$

Expression de la variation de la teneur en NO_x :

$$\Delta(\text{NO}_x)_{11\% \text{ O}_2, \text{ FC}} = (\text{NO}_x)_{11\% \text{ O}_2, \text{ sortie chaudière}} - (\text{NO}_x)_{11\% \text{ O}_2, \text{ sortie FC}}$$

$$\Delta(\text{NO}_x)_{11\% \text{ O}_2, \text{ FC}} = (460 - 360) \times 0,0001/46 = 2,17 \text{ mmol/Nm}^3$$

Comme le montrent ces calculs, les diminutions des concentrations molaires en NO_x et en NH_3 dans le FC diffèrent peu, d'environ 7 %. La formation de nitrate d'ammonium pourrait donc avoir lieu. Cependant, le nitrate d'ammonium est généralement considéré comme instable (décomposition à 210 °C, d'après Green and Perry, 2007) aux températures de fonctionnement classique du FC (250-300 °C).

L'hypothèse d'une erreur de mesure de l'ammoniac reste la plus probable et est compatible avec les difficultés analytiques rencontrées sur site par l'équipe de BV, chargée des mesures d'ammoniac. En particulier, aucune mesure d'ammoniac n'a pu être effectuée en amont des filtres, là où les concentrations en gaz acides sont les plus élevées.

Cas de la diminution de la teneur en NO_x entre la sortie chaudière et la sortie du FC

Entre la sortie de la chaudière et la sortie du FC, deux réactifs ont été injectés : l'urée et le bicarbonate de sodium, qui se décomposent respectivement en ammoniac et en carbonate de sodium. Comme nous l'avons vu précédemment, une réaction des NO_x avec NH_3 pour former du nitrate d'ammonium semble peu probable aux températures du FC.

L'autre possibilité d'une réaction des NO_x avec le carbonate de sodium a déjà fait l'objet de plusieurs études (Verdone et De Filippis, 2004 ; Lippert *et al.*, 1996) et pourrait éventuellement se produire dans les conditions de fonctionnement de l'installation. Dans ce cas, elle serait commune aux deux filtres (FC et FCC), puisqu'elle aurait lieu en amont des filtres dans le conduit des fumées ou dans le gâteau de filtration. Dans ce cas également, l'efficacité « réelle » de la SCR devrait être calculée par comparaison des teneurs en NO_x et en NH_3 entre les sorties des deux filtres :

Expression de la variation de la teneur en NH_3 :

$$\Delta(\text{NH}_3)_{11\% \text{ O}_2, \text{SCR}}^* = (\text{NH}_3)_{11\% \text{ O}_2, \text{FC}} - (\text{NH}_3)_{11\% \text{ O}_2, \text{sortie FCC}}$$

$$\Delta(\text{NH}_3)_{11\% \text{ O}_2, \text{SCR}}^* = 62 \times 0,001/17 = 3,65 \text{ mmol/Nm}^3$$

Expression de la variation de la teneur en NO

$$\Delta(\text{NOx})_{11\% \text{ O}_2, \text{SCR}}^* = (\text{NOx})_{11\% \text{ O}_2, \text{FC}} - (\text{NOx})_{11\% \text{ O}_2, \text{sortie FCC}}$$

$$\Delta(\text{NOx})_{11\% \text{ O}_2, \text{SCR}}^* = (360 - 185) \times 0,001/46 = 3,80 \text{ mmol/Nm}^3$$

Le rendement d'abattement des NOx « réel » serait alors de :

$$(360 - 185) / 360 = 48,6 \%$$

Dans cette hypothèse, le rapport NH_3/NO resterait assez proche des conditions stœchiométriques de la réaction R. 3.08 :

$$\Delta(\text{NH}_3)_{11\% \text{ O}_2, \text{SCR}} / \Delta(\text{NOx})_{11\% \text{ O}_2, \text{SCR}} = 3,65 / 3,80 = 0,96.$$

Ainsi, concernant la variation des teneurs en ammoniac, entre l'amont et l'aval du FC, l'hypothèse d'une sous-estimation de la mesure de NH_3 , due à une interférence avec une concentration élevée en NOx, paraît la plus probable. Cette interférence ne se produirait pas, en sortie du FCC, en raison de la teneur en NOx plus faible.

L'analyseur d'ammoniac utilisé par BV pour les mesures sur site (Tethys Instruments Model FTUV) n'étant pas accessible lors des expériences en laboratoire, cette hypothèse n'a pas pu être étudiée de façon plus détaillée.

Concernant la variation des teneurs en NOx, entre l'amont et l'aval du FC, les explications restantes envisagées sont :

- une erreur de mesure des NOx ;
- une adsorption des NOx par Na_2CO_3 en présence d' O_2 pour former NaNO_3 (Verdone et De Filippis, 2004) ;
- une réaction des NOx avec les cendres volantes.

L'étude de ces trois hypothèses sera développée au chapitre 4.

1.5 Étude des déchets ultimes générés par la co-incinération de FVO et de boues de STEP

Après avoir caractérisé la composition des combustibles (§ 1.2) et de la phase gazeuse (§ 1.3 et 1.4), ce paragraphe traite de la caractérisation de la composition des deux flux solides de déchets ultimes générés par l'installation. Les deux déchets ultimes solides générés par la co-incinération de FVO et de boues de STEP sont :

- les MCSC qui sont actuellement valorisés en remblais routiers,

- les REFIDIS qui sont enfouis dans une mine de sel (Fertival, 2009 et 2010).

Afin d'étudier d'autres voies de valorisation de ces solides (notamment des REFIDIS), les deux types de matériaux constituant les REFIDIS, i.e. les cendres volantes d'une part et les sels sodiques issus du traitement des gaz acides d'autre part, ont été étudiés.

Tableau 3.15 Compositions élémentaires (% massique sur matière sèche) des MCSC et des REFIDIS mesurées dans le cadre de cette étude et par d'autres auteurs (Coutand *et al.*, 2008 ; Cyr *et al.*, 2005)

Élément	MCSC			REFIDIS		
	Camp. 1	Camp. 2	Refs. [1,2]	Camp. 1	Camp. 2	Ref. [1]
C	0,80	0,20	nc	2,90	2,90	nc
H	0,75	0,09	nc	0,14	0,22	nc
O	38,20	59,51	nc	44,39	42,84	nc
N	0,52	0,10	nc	0,34	0,05	nc
S	0,26	0,06	0,16 - 0,3	8,57	7,83	5,5
Cl	0,53	0,12	0,3 - 0,38	5,24	3,85	11,2
Na	1,86	1,74	0,66 - 2,7	28,69	30,36	15,5
Ca	29,20	27,50	28,8 - 36,1	1,33	2,08	12,7
P	13,89	14,82	16,2 - 17,7	0,95	1,52	7,8
K	1,53	0,74	0,24 - 1,7	4,58	7,26	8,1
Fe	5,49	1,97	0,15 - 1,5	0,52	0,24	0,5
Si	4,20	4,00	0,62 - 3,7	0,40	0,39	1,5

nc : non communiqué, [1] Coutand *et al.*, 2008 ; [2] Cyr *et al.*, 2005.

Le Tableau 3.15 présente la composition des MCSC et des REFIDIS résultant des deux campagnes de prélèvement. Les résultats montrent de faibles quantités de carbone résiduel indiquant un faible taux d'imbrûlés et, donc, une oxydation quasi complète du combustible. En ce qui concerne les éléments les plus volatils (K, S et Cl), on note qu'ils se retrouvent principalement dans les REFIDIS, dont la composition est très riche en Na du fait de l'injection de bicarbonate de sodium pour le traitement des gaz acides. Nos valeurs de composition élémentaires des MCSC sont tout à fait comparables à celles observées lors de mesures antérieures sur la même installation (Coutand *et al.*, 2008 ; Cyr *et al.*, 2005). Par contre, on observe des différences significatives pour les REFIDIS. En effet, les quantités de Na et S sont plus importantes dans nos prélèvements et on mesure moins de Ca et P. Il semble que la quantité de bicarbonate injectée soit plus grande lors de nos mesures, peut-être du fait d'une concentration initiale en SO₂ ou HCl dans les fumées plus importante.

1.5.1 Étude de la composition des REFIDIS : cendres volantes et résidus sodiques du traitement des gaz acides

1.5.1.1 Cas des cendres volantes

Des cendres volantes seules ont été prélevées sous la chaudière, c'est-à-dire avant l'injection d'urée et de NaHCO₃. Elles se composent d'un mélange de particules de différentes couleurs

(de blanc - beige clair à marron foncé – noir, cf. Figure 3.12), avec une distribution granulométrique monodispersée centrée autour de 180 μm (Figure 3.13). Cette taille de particules relativement élevée peu provenir d'un biais dû au prélèvement. En effet, les cendres volantes étant prélevées sous la chaudière, elles ont été bloquées par impaction contre les parois des échangeurs, entraînant une prédominance des plus grosses particules ; de plus elles peuvent être issues d'une agglomération de particules fines à la surface des échangeurs à tubes de la chaudière. L'analyse élémentaire de ces cendres volantes montre une composition massique proche de celle des MCSC : Ca (23,5 %), P (12,4 %), Si (5,4 %), Fe (4,8 %), K (2,2 %), Na (2,0 %), Mg (1,5 %) et S (0,7 %).

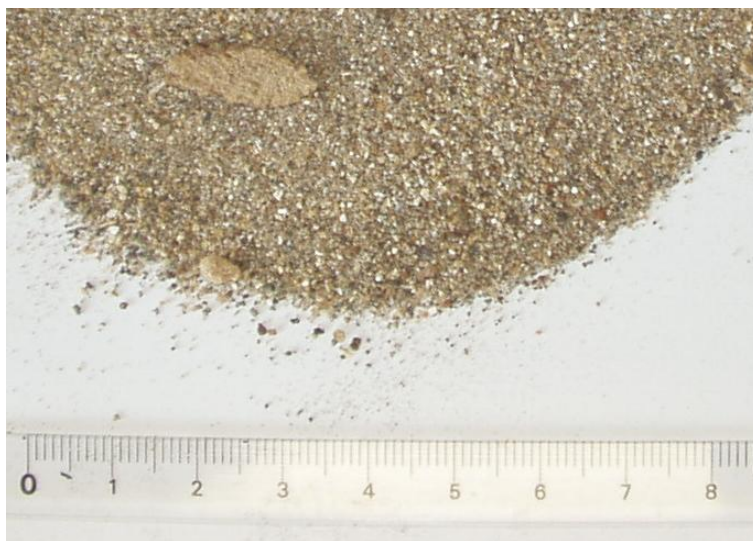


Figure 3.12 Photographie des cendres volantes prélevées sous la chaudière (règle en cm)

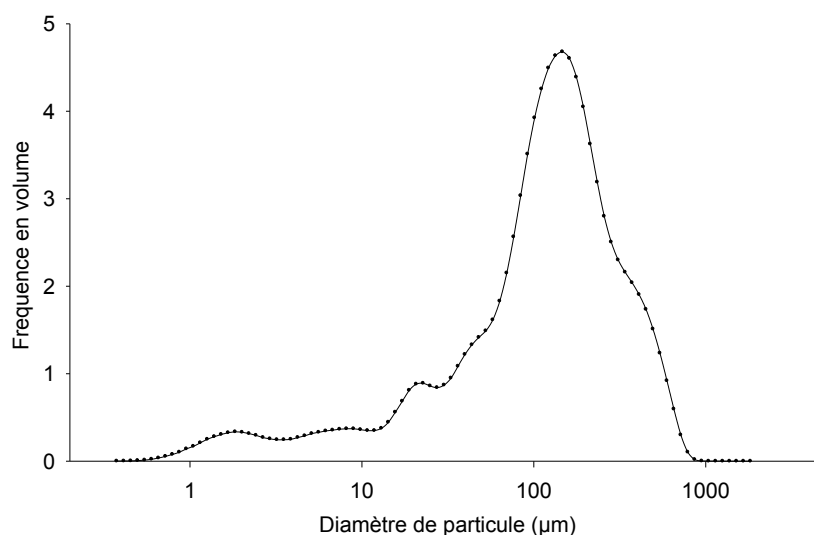


Figure 3.13 Distribution granulométrique (granulométrie laser) des cendres volantes prélevées sous la chaudière

Le calcium et le phosphore sont les deux éléments majoritaires des MCSC mesuré par ICP-OES. Étant donné qu'ils ne sont pas présents dans les produits de réactions de Na_2CO_3 avec les gaz acides, ils peuvent être utilisés comme traceurs des cendres volantes dans les REFIDIS. La LQ du phosphore étant inférieure à celle du calcium (cf. chapitre 2, tableau 2.6),

il est utilisé pour estimer la part des cendres volantes dans les REFIDIS. Sous cette hypothèse, nous trouvons une proportion de cendres volantes comprise entre 7 et 13 %, selon la campagne de mesures considérée. Ces valeurs sont nettement plus faibles que les 50 % estimés par Coutand *et al.* (2008), en assimilant les cendres volantes à la partie insoluble des REFIDIS. Les auteurs avaient d'ailleurs mesuré des teneurs en Ca et P dans les REFIDIS beaucoup plus importantes que les nôtres (Tableau 3.15).

Les caractéristiques minéralogiques des cendres volantes sont présentées sur la Figure 3.14. Elles sont principalement composées d'hydroxyapatite et de whitlockite partiellement substituée par Fe et Mg. L'hydroxyapatite étant le principal constituant des os, sa présence dans les cendres volantes s'explique par la nature du combustible utilisé. La whitlockite est généralement observée lorsque de l'hydroxyapatite est chauffé au-delà de 1100 °C (Coutand *et al.*, 2008; Coutand *et al.*, 2009 et Bahrolloom *et al.*, 2009) ; ceci indique donc que la température atteinte dans le four a pu dépasser cette valeur.

Le panel de couleurs observé au niveau des cendres volantes provient des différences de pureté des minéraux. Bahrolloom *et al.* (2009) ont montré que pour des cendres issues de la combustion de FVO de bovins, plus l'hydroxyapatite était pure plus elle était blanche. Dans notre cas, les analyses par DRX et par MEB-EDS de plusieurs particules de couleurs différentes ont montré que les cendres blanches correspondent effectivement à de l'hydroxyapatite, alors que les cendres noires correspondent plutôt à de la whitlockite substituée. Les spectres EDS (Figure 3.15) montrent en effet des teneurs en impuretés (S, Cl, Na, K et Fe) plus importantes dans les particules noires.

Selon Fryda *et al.* (2007), l'hydroxyapatite présente dans les FVO est stable et très peu réactive ; elle ne devrait donc pas avoir d'effet ni sur la formation ou le piégeage des gaz acides, ni sur le processus de réduction des NOx.

Les cendres volantes analysées présentent également une très faible surface spécifique (< 0,5 m²/g), en cohérence avec leur aspect assez lisse et fondu observé au MEB (Annexe 3) et qui témoigne sans doute d'une formation à haute température (le frittage de l'hydroxyapatite s'opérant à 1100-1300 °C). De plus, elles contiennent peu de métaux. On peut donc supposer que les cendres volantes n'interagiront pas avec les gaz de fumée, ni par adsorption ni en tant que catalyseur.

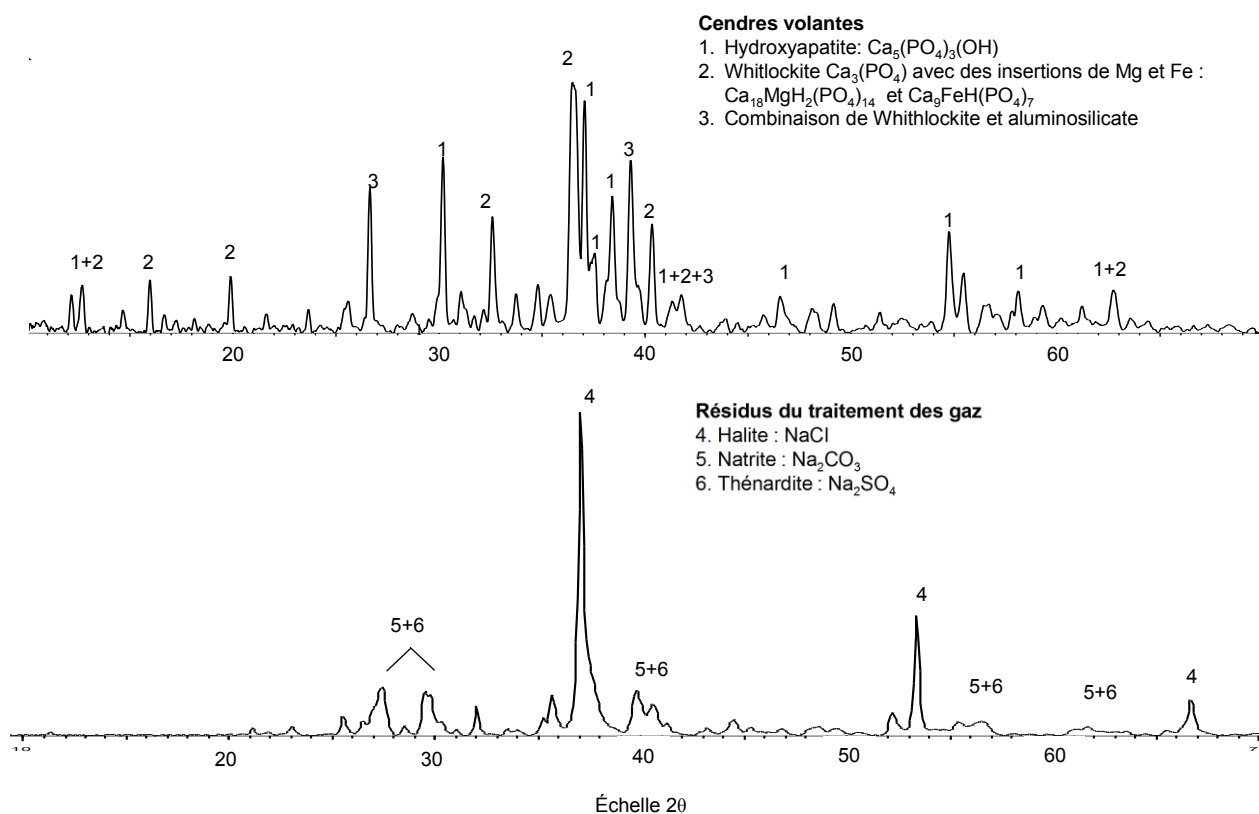


Figure 3.14 Analyse par DRX de cendres volantes et de REFIDIS

Les analyses chimiques et minéralogiques des REFIDIS prélevés sous le filtre catalytique (FCC) et sous le filtre non catalytique (FC) ont montré des résultats identiques. Ces résidus de traitement se composent des produits de réaction de Na_2CO_3 avec les gaz acides et de faibles proportions de cendres volantes comme expliqué précédemment. Les composés cristallisés identifiés par DRX sont en accord avec les réactions attendues (Chapitre 1, R. 22 - R. 24) :

- Na_2CO_3 qui n'a pas réagi ;
- Na_2SO_4 et NaCl , sels issus des réactions avec, respectivement, SO_2 et HCl (Figure 3.14).

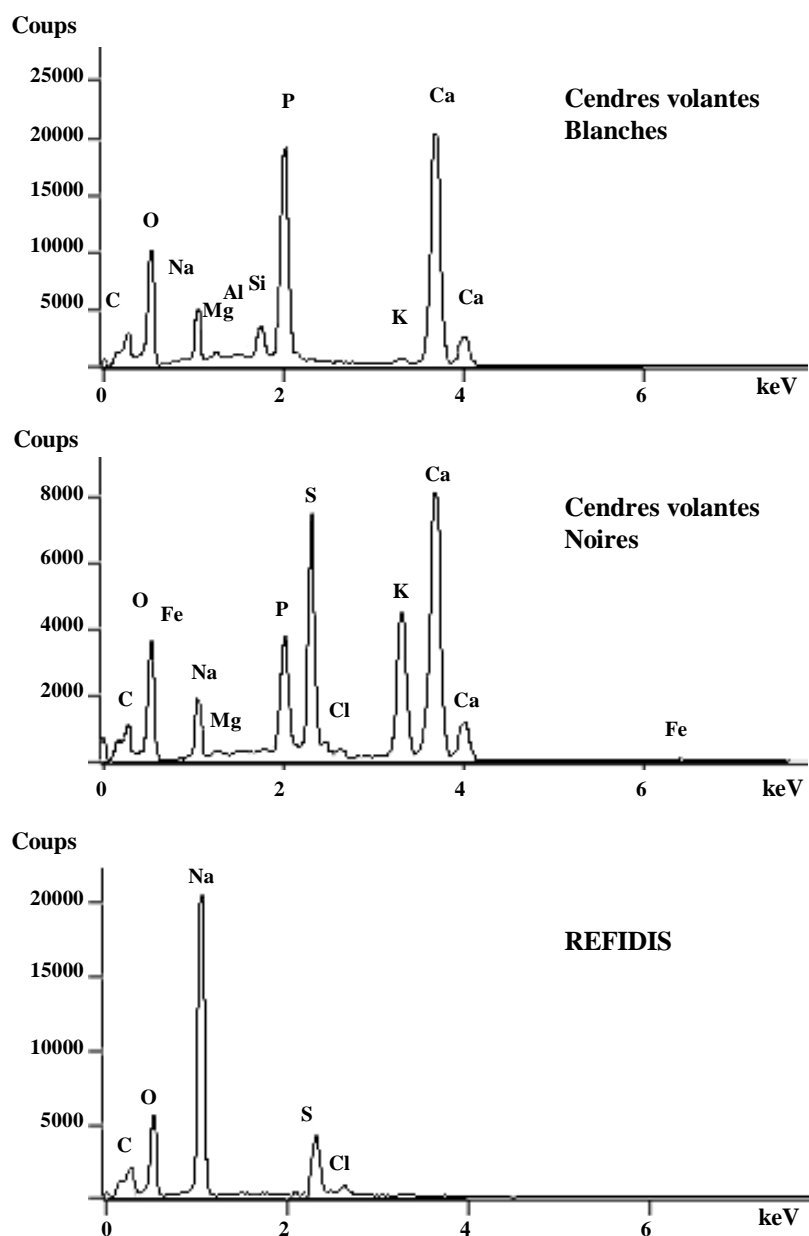


Figure 3.15 Analyses par MEB-EDS (tension d'accélération 20 kV) typiques des particules de cendres blanches, noires et de résidus de traitement des gaz acides

Les analyses de particules de REFIDIS par MEB-EDS confirment la présence de Na, S, Cl, et O (Figure 3.15). La Figure 3.16 montre deux particules solides aux mêmes grossissements : la première (images A et B) correspond à du Na_2CO_3 qui n'a pas réagi. Elle a une surface poreuse homogène due à la libération de CO_2 et H_2O lors de la décomposition de NaHCO_3 (chapitre 1, R. 01). La seconde (images C et D) est une particule qui a réagi avec les gaz acides et qui présente de petits cristaux sur sa surface. Il s'agit de produits des réactions de Na_2CO_3 avec SO_2 et HCl , respectivement Na_2SO_4 (thénardite) et NaCl (halite).

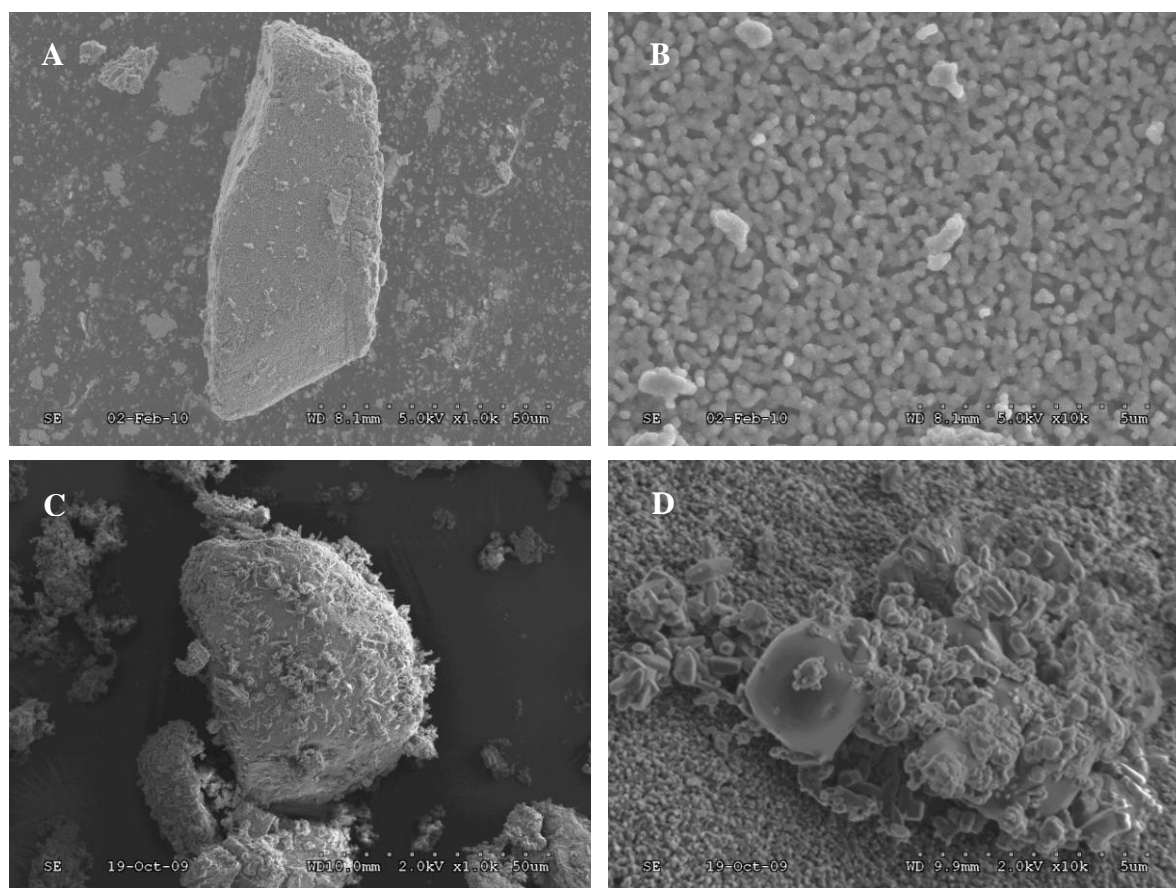


Figure 3.16 Image par MEB de carbonate de sodium. Avant réaction (A x1000 et B x10 000) et après réaction avec SO₂ et HCl (C x1000 et D x10 000)

1.5.2 Voies de valorisation possibles des déchets ultimes

Un des principes de base de la gestion des déchets est d'éviter de mélanger des déchets de natures différentes et donc de privilégier leur tri. Or la co-incinération de FVO et de boues de STEP génère deux types de déchets ultimes : les MCSC et les REFIDIS. Dans le cas étudié, les REFIDIS constituent un mélange de cendres volantes et de sels sodiques.

Les cendres volantes et les mâchefers se caractérisent par une composition riche en hydroxyapatite et whitlockite, ce qui offre de nombreuses voies de valorisation : ils peuvent en effet rentrer dans la composition de ciments (Cyr *et al.*, 2005), être utilisés comme matériaux de remédiation pour piéger les métaux lourds présents dans des effluents aqueux ou dans des sols contaminés (Coutand *et al.*, 2009), être valorisés comme engrais à libération lente (Sharrock *et al.*, 2009) ou encore comme source de phosphate de calcium pour des applications orthopédiques ou dentaires (Bahrololoom *et al.*, 2009).

Les sels sodiques, isolés des cendres volantes peuvent aussi être facilement recyclés comme matière première pour la production de NaHCO₃ (procédé Solvair® par exemple). Cependant, dans le cas de l'installation que nous avons étudiée, les sels sodiques et les cendres volantes ne sont pas séparés au niveau de la collecte des REFIDIS.

Une filtration des cendres en amont de l'injection des réactifs de traitement (bicarbonate de sodium et solution d'urée) pourrait permettre de récupérer des résidus sodiques pratiquement

purs, exempts de cendres. Étant donnée la distribution granulométrique des cendres volantes (Figure 3.13), un multicyclone, ou encore mieux un filtre en céramique, permettrait de récupérer la majorité d'entre elles et de les ajouter au MCSC. Ainsi, tous les déchets solides générés seraient triés et assemblés en fonction de leur nature pour ensuite être valorisés de façon spécifique :

- Les MCSC et les cendres volantes pour une valorisation en remblais routiers ;
- Les sels sodiques pour servir de matière première à la production de bicarbonate de sodium.

2 Bilan de matière sur les éléments quantifiés

2.1 Définition du système

Afin d'étudier l'efficacité environnementale de cet incinérateur de déchets industriels spéciaux, notamment en termes d'utilisation de la matière, nous avons cherché à quantifier l'ensemble des flux de matière entrant et sortant de l'installation. Une méthode a été mise au point pour estimer au mieux les données manquantes et un bilan de matière a été réalisé sur les éléments majeurs du système (C, H, O, N, S, Cl, Na, Ca, P, K, Fe et Si). Chaque flux (entrée et sortie) est schématiquement présenté sur la Figure 3.17.

- La première entrée (E1) correspond au combustible, composé en masse d'un mélange de 90 % de FVO et de 10 % de boues de STEP ;
- La 2^{ème} entrée (E2) est l'air de combustion. Il est en partie composé de l'air de séchage des combustibles qui est recyclé dans le four afin d'éviter l'émission d'odeurs. De ce fait, il est relativement humide ;
- Les 3^{ème} et 4^{ème} entrées (E3 et E4) sont respectivement l'injection d'une solution d'urée à 32,5 % en masse (E3), suivie de la pulvérisation de NaHCO_3 solide servant au traitement des gaz acides (E4) ;
- La 1^{ère} sortie (S1) regroupe les MCSC en mélange ;
- La 2^{ème} sortie (S2) correspond aux REFIDIS, collectés en bas des deux filtres, catalytique et non catalytique. Ils contiennent des cendres volantes et des composés sodiques issus des réactions de SO_2 et HCl avec Na_2CO_3 ;
- La 3^{ème} sortie (S3) correspond au flux gazeux en cheminée ; la contribution des particules, mesurée au cours de la 1^{ère} campagne par prélèvement isocinétique et filtration, en aval du système de traitement des fumées est considérée comme négligeable (moins de 2 g/h).

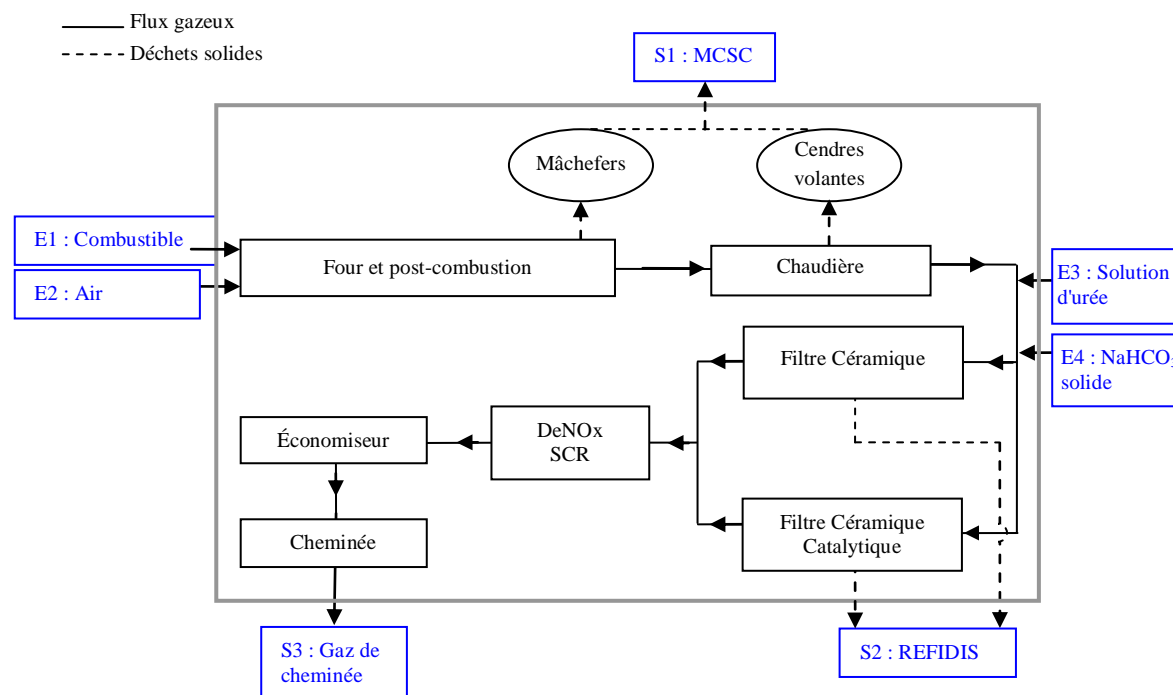


Figure 3.17 Entrées et sorties du système considéré

Tableau 3.16 Méthodes de détermination des concentrations élémentaires dans chacun des flux du système

Flux	Nature	État	Méthode d'analyse élémentaire							Na	Ca	P	K	Fe	SI
			C	H	O	N	S	Cl							
E1	Combustible	S	IR*	IR*	Calc.	IR*	ICP-OES**	CI*							
E2	Air	G	CO ₂ atmo.	Calc.	Calc.	Calc.	-	-							
E3	Urée	L	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	-	-							
E4	NaHCO ₃	S	Calc.	Calc.	Calc.	-	-	-	Calc.						
S1	MCSC	S	IR*	IR*	Calc.	IR*	ICP-OES**	CI*							
S2	REFIDIS	S	IR*	IR*	Calc.	IR*	ICP-OES**	CI*							
S3	Gaz de cheminée	G	IR	Barboteur	Paramag.	Chim.	IR	Barboteur-CI							

*après combustion de l'échantillon suivant les normes, ** après minéralisation

Calc. : Calculé, Chim. : Chimiluminescence, CI : chromatographie ionique, IR : spectrométrie infrarouge, Paramag. : Paramagnétisme

Dans ce système, on peut établir une équation générale de conservation de la masse (Eq. 3.09) ainsi que douze relations spécifiques à chacun des éléments considérés (Eq. 3.10), le nombre total d'équations indépendantes étant de 12 :

$$F_{E1} + F_{E2} + F_{E3} + F_{E4} = F_{S1} + F_{S2} + F_{S3} \quad (\text{Eq. 3.09})$$

avec F_{Ei} et F_{Sj} les débits massiques totaux en kg/h, respectivement dans l'entrée Ei et la sortie Sj .

$$F_{X,E1} + F_{X,E2} + F_{X,E3} + F_{X,E4} = F_{X,S1} + F_{X,S2} + F_{X,S3} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

avec $F_{X,Ei}$ et $F_{X,Sj}$ les débits massiques en kg/h, de l'élément X respectivement dans l'entrée Ei et la sortie Sj .

Le Tableau 3.16 rappelle les différentes méthodes utilisées pour déterminer les concentrations en éléments étudiés dans chacun des flux du système. Ces méthodes ont été détaillées au chapitre 2.

2.2 Estimation des débits d'entrées et de sorties

Sur l'installation industrielle étudiée, fonctionnant en continu 24 h / 24 h et supposée en régime permanent, tous les débits massiques ne sont malheureusement pas connus avec la même précision : certains ont pu être mesurés, d'autres restent inconnus et la majorité est estimée à partir d'ordres de grandeur fournis par les opérateurs lors des campagnes de prélèvement sur site. Le Tableau 3.17 présente l'ensemble des données disponibles, ainsi que leur indice de confiance. L'indice de confiance est jugé « faible » pour les ordres de grandeur, « moyen » pour les valeurs numériques transmises par le concepteur du système de traitement des fumées et qui ont servi au dimensionnement, et « grand » pour les données directement mesurées sur site pendant les campagnes.

À partir de ces valeurs initiales, deux approches ont été testées afin d'estimer au mieux les débits massiques totaux pour lesquels très peu de données étaient disponibles :

- une première approche basée sur le bilan de matière global, appelée par la suite méthode « globale » ;
- une seconde approche basée sur les bilans de matière spécifiques d'éléments traceurs, appelé par la suite méthode « élémentaire ».

La validité des deux méthodes est vérifiée en calculant l'erreur relative maximale, E_X , pour chaque élément X selon l'équation Eq. 3.11 et en comparant la somme des débits massiques en entrée à la somme des débits massiques en sortie (§ 2.3).

$$E_X = \frac{\left(\sum_i F_{X,E_i} - \sum_j F_{X,S_j} \right)}{\text{Min} \left(\sum_i F_{X,E_i} ; \sum_j F_{X,S_j} \right)} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Tableau 3.17 Débits massiques initiaux, Indices de Confiance (IC) et moyen d'optimisation des flux

Nom	Nature	Composition	Débits initiaux (méthodes globale et élémentaires)	IC	Base de calcul (méthode élémentaire)
E1	90 % FVO + 10 % boues de STEP	Mesuré	1 750 kg/h	F	Bilan massique sur C
E2	Air	Théorique	Inconnu	-	Bilan massique sur N, H + composition théorique de l'air
E3	Solution d'urée	Théorique	10 kg/h	M	Valeurs fixées
E4	NaHCO ₃	Théorique	150 kg/h	M	Valeurs fixées
S1	MCSC	Mesuré	1/3 de E1	F	Bilan massique sur Ca
S2	REFIDIS	Mesuré	160 kg/h	M	Valeurs fixées
S3	Fumées	Mesuré	44 570 kg/h*	G	Valeurs fixées

Indice de confiance : Faible (F), Moyen (M), Grand (G). *équivalent à un débit de 34 860 Nm³/h.

Dans la première approche (méthode « globale »), le bilan de matière global (Eq. 3.09) et les informations du Tableau 3.17 sont utilisées pour calculer le seul débit massique inconnu, en l'occurrence le débit massique d'air de combustion F_{E2} , en estimant F_{S1} égal à un tiers de F_{E1} (Eq. 3.12). Tous les autres débits et compositions élémentaires de chaque flux sont par ailleurs supposés parfaitement connus.

$$F_{E2} = 1/3 F_{E1} + F_{S2} + F_{S3} - F_{E1} - F_{E3} - F_{E4} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

L'application numérique conduit à $F_{E2} = 24\,800$ kg/h par tonne de combustible incinéré.

Pour calculer les débits spécifiques des différents constituants de l'air de combustion, on considère qu'il est composé de 79 % de N₂, 21 % d'O₂ et 390 ppmv de CO₂ en volume sur gaz sec (NOAA, 2011). Étant donné que le débit massique d'hydrogène est connu dans tous les autres flux, on peut déduire l'humidité dans l'air de combustion à partir du bilan de masse sur H, en considérant que tous les atomes d'hydrogène dans l'air sont présents sous forme de molécules d'eau.

Pour la seconde approche (méthode « élémentaire »), un élément spécifique à chaque débit pas ou peu connu a été choisi : l'azote N pour l'air d'entrée (E2), le carbone C pour le mélange de combustibles (E1) et le phosphore P pour les MCSC (S1). Cette méthode repose sur l'hypothèse qu'en imposant un bouclage « forcé » des bilans de masse sur ces trois éléments-traceurs, on peut estimer plus précisément les débits inconnus et obtenir des bilans de matière cohérents et satisfaisants pour les neuf autres éléments chimiques du système. Le schéma général de la méthode « élémentaire » est présenté Figure 3.18 et détaillé dans les trois étapes suivantes.

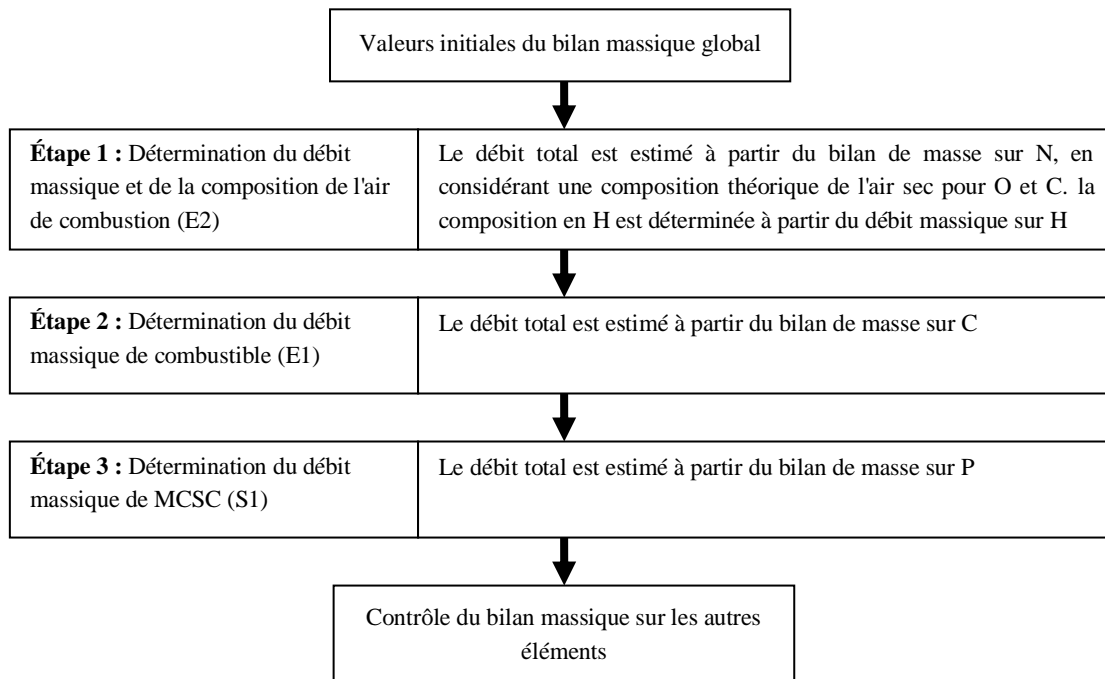


Figure 3.18 Schéma général de la méthode « élémentaire »

Étape 1 : pour ajuster l'air de combustion « E2 », le flux massique de chaque élément ($F_{N,E2}$, $F_{H,E2}$, $F_{C,E2}$, $F_{O,E2}$) est calculé successivement. Pour N et H, le débit massique est déduit du bilan de matière spécifique selon l'équation Eq. 3.13 :

$$F_{X,E2} = \sum_j F_{X,S_j} - F_{X,S_1} - F_{X,E_3} - F_{X,E_4} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

X correspond soit à l'élément H, soit à l'élément N.

Si l'on considère que dans l'air de combustion, tous les atomes d'hydrogène se trouvent sous forme de molécules d'eau, l'humidité de l'air de combustion peut être calculée à partir de $F_{H,E2}$. Par cette méthode, nous trouvons que **l'air de combustion contient 3,85 % H₂O en masse**. Ensuite, comme pour la méthode « globale », le débit massique d'O₂ dans l'air de combustion est calculé en considérant une teneur de 21 % pour O₂. $F_{C,E2}$ est également calculé en considérant une concentration en CO₂ de 390 ppmv sur air sec. Finalement, $F_{O,E2}$ est déterminé à partir des débits massiques de O₂, H₂O et CO₂.

Étape 2 : Le débit de combustible « E1 » n'est pas connu précisément mais est supposé constant. En effet, l'alimentation du four tournant se fait par une vis sans fin, dont la vitesse est considérée constante. Il y a deux flux de carbone principaux : celui de l'alimentation en combustible et celui du CO₂ à la cheminée (la concentration en CO à la cheminée est inférieure à 5 ppmv et peut donc être négligée). Le débit de CO₂ dans les gaz de cheminée est mieux connu car il est mesuré. Cela permet d'estimer le débit massique de combustible à partir du bilan de masse sur le carbone.

Étape 3 : Comme les MCSC sont principalement composés d'éléments mineurs, leur débit massique « S1 » est déduit du bilan de matière sur le phosphore, élément relativement bien quantifié.

Afin de tester la sensibilité de notre bilan de matière à des variations de composition des solides, de nouveaux calculs ont été effectués à partir des prélèvements réalisés lors de la seconde campagne. En effet, l'hétérogénéité chimique du mélange de combustibles, attribuée principalement à la qualité variable des boues de STEP, peut induire des variations de la composition des flux de sortie solides. Nous avons ainsi trouvé plus de P et de Si et moins de Fe dans le mélange de combustibles prélevé lors de la seconde campagne (Tableau 3.4). À partir des nouvelles compositions des flux solides (combustible, MCSC et REFIDIS), les bilans massiques sont recalculés suivant les deux méthodes, « globale » et « élémentaire ».

2.3 Résultats et cohérence du bilan de matière

La Figure 3.19 présente, pour les deux campagnes de mesures, la somme des débits massiques d'entrée en fonction de la somme des débits massiques de sortie, par tonne de combustible incinérée et pour chaque élément, à l'exception de l'azote et de l'oxygène (leur débit dépasse la tonne/h et se trouve par conséquent hors échelle). Les éléments-traceurs (carbone et phosphore) dont les bilans de masse bouclent obligatoirement pour la méthode « élémentaire », ont bien leur point représentatif sur la droite $y = x$. Il en est de même pour H par la méthode « globale ». Pour les autres éléments, la comparaison des deux méthodes montre une meilleure adéquation pour la méthode « élémentaire » que pour la méthode « globale », quelle que soit la campagne de mesures.

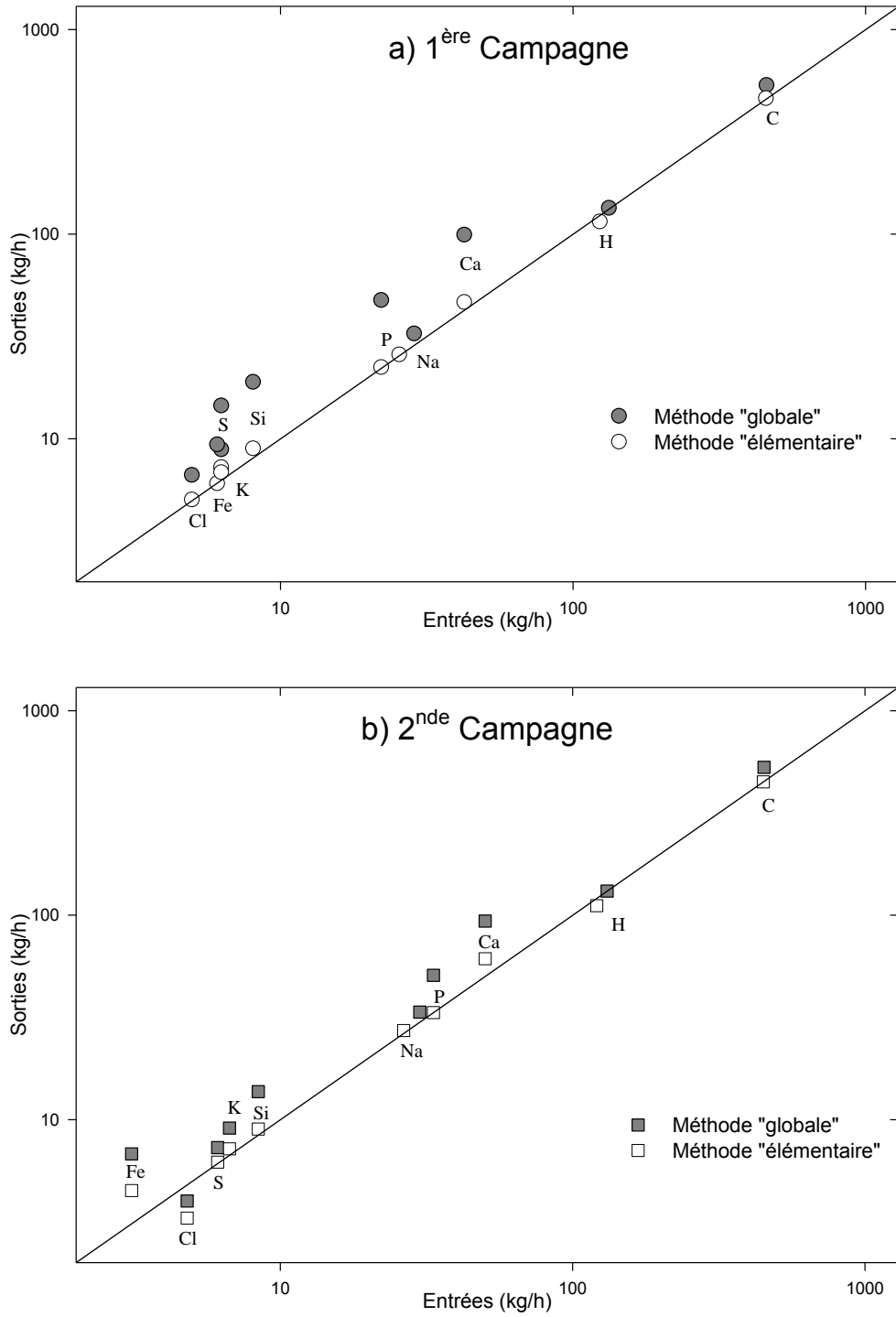


Figure 3.19 Comparaison entre la somme des débits massiques d'entrée et de sortie pour chaque élément en kg/h (à l'exclusion de N et O) pour 1 tonne/h de combustible incinéré.
a) 1^{ère} campagne, b) 2^{nde} campagne

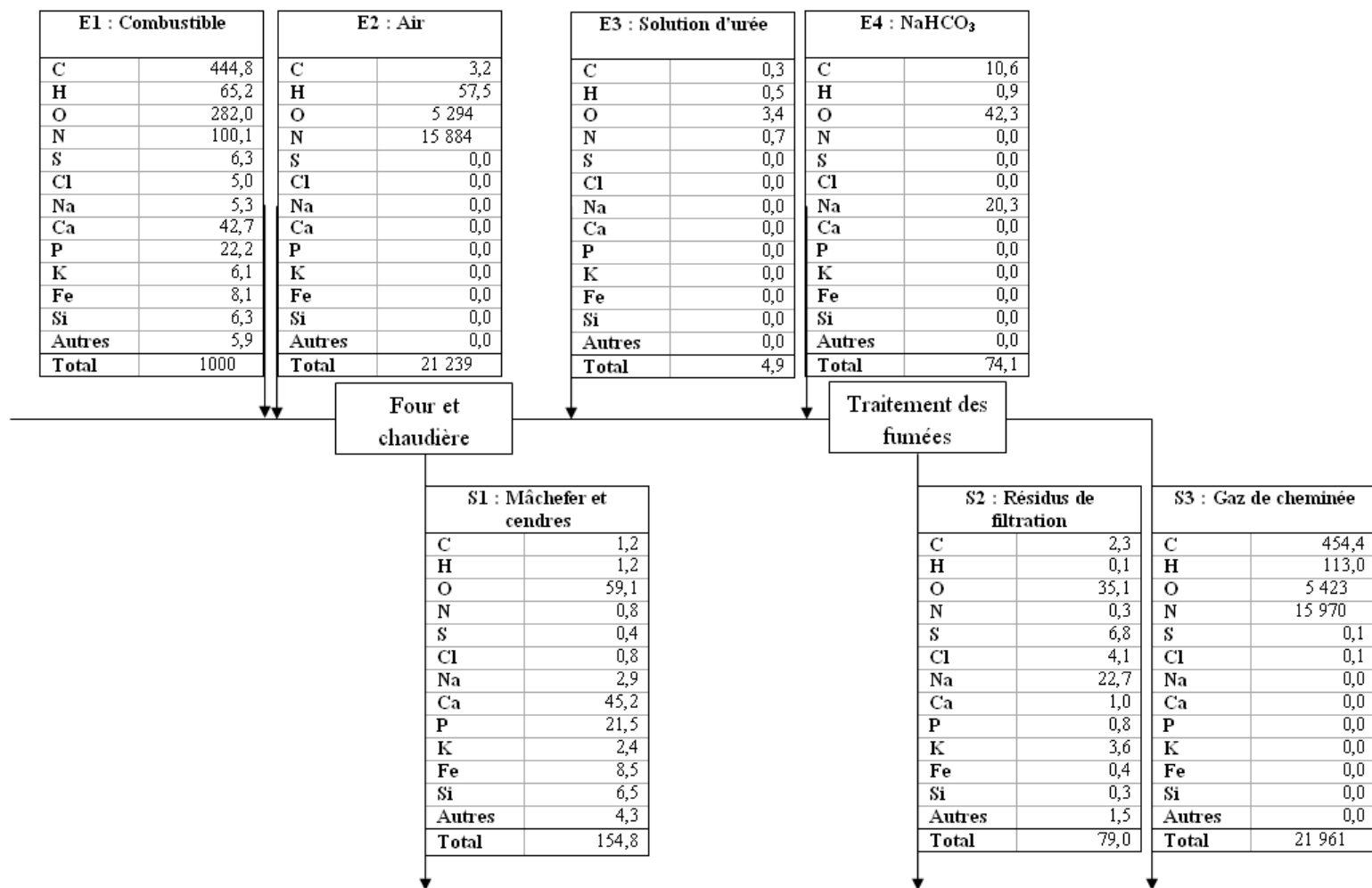


Figure 3.20 Flux massiques élémentaires (kg.h⁻¹) des différentes entrées et sorties de l'incinérateur, en régime permanent, déterminés par la méthode « élémentaire » pour 1 tonne de combustible, à partir des mesures de gaz et de solides de la 1^{ère} campagne

La validité de l'approche « élémentaire » appliquée aux données de la 1^{ère} campagne est également vérifiée en calculant l'erreur relative maximum pour chaque élément (Eq. 3.11). Les sept éléments utilisés pour cette validation sont ceux non utilisés dans le calcul des débits massiques (S, Cl, Na, Ca, K, Fe et Si). Toutes les erreurs calculées, E_x , sont inférieures à 15 % en valeur absolue (Tableau 3.18).

Une bonne concordance entre la somme des entrées et la somme des sorties est à nouveau observée avec les mesures de la seconde campagne (Figure 3.19b), démontrant la robustesse de la méthode « élémentaire ». Une surestimation des flux de sorties est constatée avec la méthode « globale » pour les deux campagnes. De meilleurs résultats sont obtenus avec la méthode « élémentaire ». Deux éléments (Fe et Cl) présentent tout de même de moins bons résultats pour la seconde campagne : ceci peut notamment s'expliquer par leurs très faibles concentrations et donc de plus grandes incertitudes de mesure.

Tableau 3.18 Somme des débits massiques d'entrée et de sortie (kg/h) par tonne de combustibles et erreur relative maximum (en %) pour chaque élément, déterminées par la méthode « élémentaire » pour la 1^{ère} campagne de mesures

Élément	Somme des entrées (kg/h)	Somme des sorties (kg/h)	E_x (%)
C*	459,0	457,9	0,2
H*	124,1	114,3	8,6
O	5 622,2	5 517,0	1,9
N*	15 984,7	15 971,5	0,1
S	6,3	7,2	-15,0
Cl	5,0	5,0	0,2
Na	25,6	25,6	0,2
Ca	42,7	46,2	-8,3
P*	22,2	22,2	0,0
K	6,1	6,0	1,9
Fe	8,1	8,9	-10,1
Si	6,3	6,8	-8,2
autres	5,9	5,8	0,4
Masse totale	22 318	22 194	0,6

*Élément utilisé pour ajuster un débit d'entrée ou de sortie.

Les débits massiques recalculés pour la seconde campagne selon la méthode « élémentaire », varient peu par rapport à ceux de la première campagne (< 2 %), sauf pour le débit de MCSC (S1) qui augmente de 43 %. Ce débit est calculé à partir du bilan massique de l'élément phosphore qui est apporté aussi bien par les FVO que par les boues de STEP, ce qui constitue deux sources de variabilité. Or, le mélange de combustibles de la 2^{ème} campagne étant plus riche en P, il n'est pas étonnant que le débit des MCSC, riches en phosphates de calcium, soit plus élevé.

Le bilan de matière considéré par la suite est celui relatif à la 1^{ère} campagne de mesures, pour laquelle des mesures simultanées de gaz et de solides ont pu être effectuées. Étant donné qu'il est le mieux documenté, il peut être considéré comme étant le plus juste.

La répartition des éléments entre les différents flux est cohérente avec celle généralement observée pour l'incinération des ordures ménagères (Ménard, 2003) :

- les éléments C, H, O, N, S et Cl se retrouvent essentiellement dans la phase gazeuse des fumées ;
- les éléments Ca, P, Fe et Si se retrouvent essentiellement sous forme solide, dans les mâchefers et cendres sous chaudière (MCSC) ;
- les métaux alcalins Na et K se répartissent dans la phase solide, entre les MCSC et les cendres volantes arrêtées par les filtres. Ainsi, si l'on fait abstraction du sodium apporté par le bicarbonate de sodium, Na se répartit presque à parts égales entre les MCSC (55 %) et les cendres volantes (45 %), tandis que le K se retrouve prioritairement dans les cendres volantes (60 %) par rapport aux MCSC (40 %). Cette proportion importante de K dans les cendres volantes est cohérente avec la bibliographie présentée au chapitre 1, qui montre un lien entre la présence de K et une génération accrue de particules submicroniques (Lopes *et al.*, 2009).

À partir du bilan de matière un nouveau calcul de l'excès d'air a été fait en réécrivant l'équation de combustion, en prenant en compte les 6 principaux éléments du combustible : C, H, O, N, Ca et P. Ce calcul est présenté en Annexe 4.

2.4 Bilan sur la production de déchets ultimes

La réalisation du bilan de matière a permis d'aboutir à une bonne estimation des différents flux de matière dans l'incinérateur, et ceci malgré la grande variabilité des débits et des concentrations caractérisant le fonctionnement normal de l'installation. Bien que basé sur des valeurs moyennées sur une courte période (24 h), ce bilan de matière est cohérent avec les moyennes annuelles fournies par l'établissement. En effet, en 2009, l'incinérateur a généré en moyenne 251 kg de MCSC et 57 kg de REFIDIS par tonne de combustible (Fertival, 2009). Ce traitement thermique conduit donc à une réduction de la masse des déchets de 69 %. Ces déchets ultimes sont constitués en moyenne de 81,5 % de MCSC et 18,5 % de REFIDIS.

Le bilan « instantané » effectué dans cette étude conduit à 155 kg de MCSC et 79 kg de REFIDIS par tonne de combustible incinéré, soit une réduction de la masse des déchets pendant la campagne de 77 %, ce qui est tout à fait comparable à la moyenne annuelle de 69 % en 2009 (§ 1). Les déchets ultimes se répartissaient pendant la campagne en 66 % de MCSC et 34 % de REFIDIS. Ces proportions sont du même ordre de grandeur que les valeurs moyennes annuelles de 2009 (Fertival, 2009), alors que les quantités de résidus sont très variables. Ainsi, la proportion que représentent les REFIDIS dans les déchets ultimes a varié entre 14 % et 26 % sur les quatre trimestres de 2009.

D'après nos mesures, l'incinération de FVO conduit donc à une quantité de déchets ultimes représentant entre 23 % (1^{ère} campagne) et 29 % (2^{ème} campagne) de la masse des DIS initiaux, la valeur moyenne donnée par l'entreprise pour la même année étant de 30 %. Cette

proportion de déchets ultimes est un peu plus faible que dans le cas de l'incinération d'ordures ménagères, où les déchets ultimes représentent 28 à 35 % de la masse initiale (Ménard, 2003). L'incinération semble donc un traitement adapté aux FVO, car en plus de réduire les risques biologiques de ces déchets, il en réduit considérablement la masse. De plus cette combustion permet de générer de l'énergie, sous forme de vapeur, énergie qui est valorisée sur l'installation où la vapeur alimente les sécheurs et l'abattoir.

Les MCSC, déchets ultimes produits en plus grande quantité, ont déjà trouvé une valorisation en remblais routiers. Les REFIDIS, cependant, sont simplement évacués et enfouis en mines de sel. Même s'il peut être utile d'un point de vue environnemental de combler les cavités des anciennes mines (notamment pour éviter des affaissements de terrain), on peut s'étonner que ce comblement soit fait avec des matières hydrosolubles. En effet, les REFIDIS étudiés sont composés de 7 % à 13 % de cendres volantes, plutôt insolubles, et de 87 % à 93 % de sels sodiques. Selon notre bilan de matière pour la 1^{ère} campagne (Figure 3.20), les proportions massiques de ces différents sels dans les REFIDIS sont : 49,7 % de Na_2SO_4 , 12,5 % de NaCl et 37,8 % de Na_2CO_3 . On constate, d'après notre estimation, un excès en carbonate de sodium d'environ 1/3 par rapport à la stœchiométrie. Le fait que ces sels soient très hydrosolubles (Coutand *et al.*, 2008) est une propriété mise en avant dans le procédé de valorisation des sels sodiques développée par la société SOLVAY pour la production de bicarbonate de sodium à partir de résidus de traitement des fumées. La valorisation des REFIDIS par un tel procédé paraît plus intéressante en comparaison de l'enfouissement souterrain.

Conclusion de l'étude de l'incinérateur industriel

L'efficacité environnementale d'une installation de co-incinération de FVO et de boues de STEP ainsi que de son système de traitement des fumées a été analysée. Deux méthodes pour réaliser un bilan de matière sur les principales espèces chimiques ont été comparées : une méthode « globale » basée sur les débits massiques totaux, et l'autre, « élémentaire » basée sur les débits massiques d'un nombre d'éléments limités et sélectionnés comme traceurs. Cette dernière approche donnant de meilleurs résultats, elle nous a permis d'estimer au mieux chacun des flux de matière dans l'installation.

Ainsi, l'étude a montré que l'incinération des FVO permettait de réduire la masse de déchets jusqu'à 29 % de la masse initiale. Ces déchets ultimes se divisent en deux catégories, les MCSC (2/3) et les REFIDIS (1/3). En ce qui concerne les REFIDIS il serait intéressant de filtrer les cendres volantes en amont pour les séparer des résidus sodiques et ainsi les valoriser comme matières premières plutôt que de les enterrer dans des mines de sels comme c'est le cas actuellement. Cela permettrait une amélioration des performances environnementales globale de l'incinérateur.

Références

Arrêté Préfectoral du 19/02/2008, Côtes d'Armor, portant autorisation d'une installation classée pour la protection de l'environnement.

Bahrolloom M.E., Javidi M., Javadpour S. et Ma J., 2009, Characterisation of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash, *Journal of Ceramic Processing Research*, volume 10, issue 2, pages 129-138, http://jcpr.kbs-lab.co.kr/file/JCPR_vol.10_2009/JCPR10-2/Vol.10,No.2,pp.129~138_2009.pdf

Bureau Veritas, 2009, Rapport d'essai - Contrôle d'efficacité d'un système de traitement, rapport N°606.1999669/1/1-Rév.0-JPM/CA.

CERCAT, 2012, <http://www.maguin.com/CERCAT-R-Filter-with-ceramic>.

Conesa J.A., Fullana A. et Font R., 2003, Thermal decomposition of meat and bone meal, *Journal of Analytical and applied pyrolysis*, volume 59, pages 85-90, doi:10.1016/S0165-2370(03)00044-5.

Coutand M., 2007, Etude technologique et environnementale des résidus d'incinération de farines animales valorisées dans la matrice cimentaire, *these*, Institut national des sciences appliquées de Toulouse.

Coutand M., Cyr M., Deydier E., Guilet R. et Clastres P., 2008, Characteristics of industrial and laboratory meat and bone meal ashes and their potential applications, *Journal of Hazardous Material*, volume 150, pages 522-532, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.133.

Coutand M., Deydier E., Cyr M., Mouchet F., Gauthier L., Guilet R., Bernues Savaete L., Cren S. et Clastres P., 2009, Evaluation of laboratory and industrial meat and bone meal combustion residue as cadmium immobilizing material for remediation of polluted aqueous solutions: chemical and ecotoxicological studies, *Journal of Hazardous Material*, volume 166, pages 945-953, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.104.

Church & Dwight, 2011, Desulfurization of factory flue gases with sodium bicarbonate, *Bicarb bulletin*.

Cusidó J.A. et Soriano C., 2011, Valorization of pellets from municipal WWTP sludge in lightweight clay ceramics, *Waste Management*, volume 31, pages 1372-1380, doi:10.1016/j.wasman.2011.02.003.

Cyr M. et Ludmann C., 2006, Low risk meat and bone meal (MBM) bottom ash in mortars as sand replacement, *Cement and Concrete Research*, volume 36, pages 469-480, doi:10.1016/j.cemconres.2005.09.009.

Cyr M., Coutand M., Clastres P., 2007, Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, Volume 37, pages 1279-1289.

Fertival, 2010, Rapport d'activité - Information du public, unité de traitement et de valorisation des déchets, Fertival SAS, site de Lamballe.

- Fertival**, 2009, Rapport d'activité - Information du public, unité de traitement et de valorisation des déchets, Fertival SAS, site de Lamballe.
- Fryda L., Panopoulos K., Vourliotis P., Kakaras E. et Pavlidou E.**, 2007, Meat and bone meal as secondary fuel in fluidized bed combustion, *Proceedings of the Combustion Institute*, volume 31, pages 2829-2837, doi:10.1016/j.proci.2006.07.151.
- Gouvêa D., Alatriza G.A.V., Brito S.L.M., Castro R.H.R. et Kahn H.**, 2009, Surface modification of bovine bone ash prepared by milling and acid washing process, *Ceramics International*, volume 35, pages 3043-3049.
- Green D.W. et Perry R.H.**, 2007, Perry's chemical engineers' handbook, 8th edition, McGraw-Hill.
- IEA Task 32**, 2012, International Energy Agency (IEA) Task 32. Biomass database <http://www.ieabcc.nl/>.
- Leckner B., Amand L.-E., Lücke K. et Werther J.**, 2004, Gaseous emissions from co-combustion of sewage sludge and coal/wood in a fluidized bed, *Fuel*, volume 83, pages 477-486. doi:10.1016/j.fuel.2003.08.006
- Lippert E., Bach P., Stejskalova K., Erdös E. et Mocek K.**, 1996, Reactivity of nitrogen oxides towards sodium carbonate and hydrogenocarbonate based solid sorbent, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, volume 61, pages 1709-1714.
- Lopes H., Gulyurtlu I., Abelha P., Crujeira T., Salema D., Freire M., Pereira R. et Cabrita I.**, 2009, Particulate and PCDD/F emissions from coal co-firing with solid biofuels in a bubbling fluidised bed reactor, *Fuel*, volume 88, pages 2373-2384, doi:10.1016/j.fuel.2009.02.024.
- Ménard, Y.**, 2003, Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds, thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Murakami T., Suzuki Y., Nagasawa H., Yamamoto T., Koseki T., Hirose H. et Okamoto S.**, 2009, Combustion characteristics of sewage sludge in an incineration plant for energy recovery, *Fuel Processing Technology*, volume 90, pages 778-783, doi:10.1016/j.fuproc.2009.03.003.
- Ndiaye L.G., Caillat S., Chinnayya A., Gambier D. et Baudoin B.**, 2010, Application of the dynamic model of Saeman to an industrial rotary kiln incinerator: Numerical and experimental results, *Waste Management*, volume 30, issue 7, pages 1188-1195, doi:10.1016/j.wasman.2009.09.023.
- National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) annual data**, 2011, <http://co2now.org/Current-CO2/CO2-Now/annual-co2.html>.
- Parikh J., Channiwala S.A., Ghosal G.K.**, 2005, A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels, *Fuel*, volume 84, pages 487-494, doi:10.1016/j.fuel.2004.10.010.

- Senneca O.**, 2008, Characterisation of meat and bone mill for coal co-firing, *Fuel*, volume 87, pages 3262-3270, doi:10.1016/j.fuel.2008.04.012.
- Sharrock P., Fiallo M., Nzihou A., Chkir M.**, Hazardous animal waste carcasses transformation into slow release fertilizers, *Journal of Hazardous Material*, volume 167, pages 11-123, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.090.
- Skodras G., Grammelis P. et Basinas P.**, 2007, Pyrolysis and combustion behaviour of coal-MBM blends, *Bioresource Technology*, volume 98, pages 1-8, doi: 10.1016/j.biortech.2005.12.007.
- Solvair®**, Residual recycling solution, 2012,
<http://www.solvairsolutions.com/EN/YourConcern/Residuals.aspx>
- Verdone N. et De Filippis P.**, 2004, Thermodynamic behaviour of sodium and calcium based sorbents in the emission control of waste incinerators, *Chemosphere*, volume 54, issue 7, pages 975-985, doi:10.1016/j.chemosphere.2003.09.041.
- Wu G., Hu Z., Healy M.G., Zhan X.**, 2009, Thermochemical pretreatment of meat and bone meal and its effect on methane production, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, volume 3, issue 3, pages 300-306, doi:10.1007/s11783-009-0031-6.

**Chapitre 4 : Expérimentation en laboratoire de
l'adsorption - réaction des gaz sur le gâteau de
filtration**

Chapitre 4 : Expérimentation en laboratoire de l'adsorption - réaction des gaz sur le gâteau de filtration	145
1 Matériels et méthodes	151
1.1 Montage de laboratoire.....	151
1.2 Description des tests d'adsorption de gaz dans un réacteur en lit fixe	155
2 Caractérisation de la mesure des gaz	159
2.1 Temps de réponse	159
2.2 Identification des interférences de mesure	161
3 Adsorption des gaz	169
3.1 Exemple de résultats d'un test d'adsorption de gaz.....	169
3.2 Extrapolation des courbes de percée	171
3.3 Effets de la quantité d'adsorbant et de la température sur l'adsorption de SO ₂ par Na ₂ CO ₃ pour des gaz secs	172
3.4 Adsorption des NO _x sur Na ₂ CO ₃ à 300 °C en conditions de gaz secs	176
3.5 Effet de l'humidité sur l'adsorption et la adsorption de NO ₂ , SO ₂ et NO ₂ /SO ₂ sur Na ₂ CO ₃ à 300 °C	178
3.6 Conclusion de l'étude sur l'adsorption des gaz	183
4 Modélisation de l'adsorption de SO ₂	184
4.1 Modèle de chimie-transport.....	184
4.2 Modèle du grain à cœur rétrécissant	186
4.3 Résultats du modèle de chimie transport.....	190
4.4 Résultats du modèle du grain à cœur rétrécissant	193
4.5 Comparaison des deux modèles.....	197
Conclusion chapitre 4	198
Références du chapitre 4.....	201

Notations du chapitre 4

C	Concentration molaire en SO ₂ dans la phase gazeuse (mol.m ⁻³)
C _{X',condensat}	Concentration en composé X' issu de la solubilisation de X dans les condensats (g/l)
C _{X,inj}	Concentration en gaz X analysé à la sortie de l'analyseur (ppm)
D _{ext}	Coefficient de diffusion de SO ₂ dans la phase gazeuse (m ² /s), à l'extérieur des grains
D _{diff}	Coefficient de diffusion de SO ₂ dans les pores des grains de Na ₂ CO ₃ (m ² /s)
Fz	Débit molaire en SO ₂ à l'abscisse z (mol/s)
L	Longueur du milieu poreux adsorbant (m)
m	Facteur de désactivation, équivalent à un facteur d'encombrement de surface
M _X	Masse molaire du composé X (g/mol)
n _i	Nombre de moles du constituant i dans le réacteur de longueur L (mol)
N _s	Nombre de mole de Na ₂ CO ₃ initialement présent dans le réacteur de longueur L (mol)
$N_s \times \frac{dz}{L}$	Nombre de moles de Na ₂ CO ₃ initialement présent dans la tranche de longueur dz (mol)
p _{SO₂(z,t)}	Pression partielle en SO ₂ à l'abscisse z et au temps t (Pa)
Q _{inj}	Débit de gaz (en NL/min) dans le conditionneur
q	Débit volumique de gaz (m ³ /s)
S	Section perpendiculaire à l'écoulement (m ²)
R	Constante des gaz parfait : 8,314 J.k ⁻¹ .mol ⁻¹
r	Vitesse de réaction de SO ₂ avec Na ₂ CO ₃ équivalent à la vitesse de formation de Na ₂ SO ₃ (s ⁻¹)
T	Température (K)
t	Temps (s)
T _{exp}	Durée de l'expérience (min)
u	Vitesse superficielle des gaz (m.s ⁻¹), u = q/S
V _{condensat}	Volume (L) de condensat formé
V _g	Volume de phase gazeuse (m ³), V _g = L.S.ε
Z	Abscisse (m)
% _{X,piégé}	Proportion du gaz X piégé dans le condensat (%)
ε	Porosité du milieu poreux : rapport du volume de la phase gazeuse sur le volume total du milieu poreux
θ	Taux de conversion, proportion de Na ₂ CO ₃ ayant réagi,
	$\theta = \frac{n_{Na_2CO_3 \text{ ayant réagi}}}{n_{Na_2CO_3 \text{ initial}}} = \frac{n_{Na_2SO_3}}{n_{Na_2CO_3 \text{ initial}}}$

Lors de la première campagne de mesures sur l'incinérateur industriel, l'efficacité du traitement de fumées a pu être évaluée. Ainsi le traitement des gaz acides par injection de NaHCO_3 et le traitement catalytique des oxydes d'azote par NH_3 ont montré de bonnes capacités d'abattement. Cependant, un abattement, non attendu, des oxydes d'azote a été observé dans le filtre non catalytique (cf. chapitre 3). Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer ce phénomène :

- une erreur de mesure ;
- une interaction des NO_x avec les cendres volantes ;
- l'adsorption des NO_x par Na_2CO_3 solide en présence d' O_2 pour former NaNO_3 .

Nous avons montré au chapitre 3 § 1.5.1 que la composition et la surface spécifique des cendres volantes ne leur permettaient pas de catalyser la réaction de réduction de NO par NH_3 (pas d'espèces métalliques), ni d'induire une adsorption importante des NO_x (surface spécifique insuffisante). Ce chapitre est donc en partie dédié à l'étude des deux hypothèses restantes, pouvant expliquer cet abattement apparent des NO_x , mesuré sur le site industriel :

- une erreur de mesure ;
- l'adsorption des NO_x par Na_2CO_3 solide en présence d' O_2 pour former NaNO_3 .

Pour cela, un montage expérimental a été conçu afin, d'une part, d'investiguer d'éventuels artéfacts de mesure et, d'autre part, de reproduire à l'échelle du laboratoire des conditions de température, vitesse et composition des gaz et temps de contact gaz/solide représentatives de celles rencontrées sur le site industriel étudié au chapitre 3.

Dans un premier temps, le banc expérimental couplé à un système de génération de fumées synthétiques a permis de caractériser le dispositif d'analyse de gaz, utilisé à la fois sur le site industriel et sur le réacteur de laboratoire. Ses performances analytiques ont été évaluées pour des mélanges gazeux de complexité croissante et simulant les fumées de combustion. De plus, comme mentionné précédemment, l'une des particularités du système de traitement des fumées étudié est son module de filtration qui est constitué de bougies en fibres de céramique catalytique, permettant le traitement simultané des gaz acides et des NO_x . Or, la mise en application de ce procédé implique d'avoir une injection d'urée en amont du traitement des gaz acides. Étant donné son caractère basique, l'ammoniac est susceptible de réagir avec les gaz acides, et notamment de former des sels d'ammonium. Les interactions possibles entre ces composés ont donc été étudiées ainsi que leur impact sur le dispositif d'analyse et le traitement global des fumées.

Dans un second temps, la réactivité de Na_2CO_3 vis-à-vis de SO_2 et des NO_x a été étudiée pour deux températures et différentes compositions gazeuses. Le processus d'adsorption-réaction de SO_2 par le carbonate de sodium étant relativement bien documenté (chapitre 1 § 2.1), l'étude de cette réaction nous a aussi permis de valider la représentativité du montage expérimental. De nouvelles conditions de température et d'humidité ont alors été testées. Puis les interactions potentielles entre les NO_x et le Na_2CO_3 , en lien avec les observations effectuées sur le site industriel (cf. chapitre 3, § 1.4), ont été investiguées.

Enfin, deux modèles d'adsorption irréversible de SO_2 par Na_2CO_3 sont proposés, afin d'expliquer les résultats obtenus sur le banc expérimental :

- un modèle « macroscopique » de chimie-transport dans un réacteur piston, basé sur une réaction d'adsorption irréversible avec une diminution non linéaire du nombre des sites d'adsorption en fonction du recouvrement de la surface ;
- un modèle « microscopique » décrivant l'évolution temporelle du taux de conversion de la surface, lors de la réaction de sulfatation de Na_2CO_3 , fondé sur l'hypothèse de particules solides sphériques à cœur rétrécissant.

La Figure 4.1 présente les études réalisées en laboratoire.

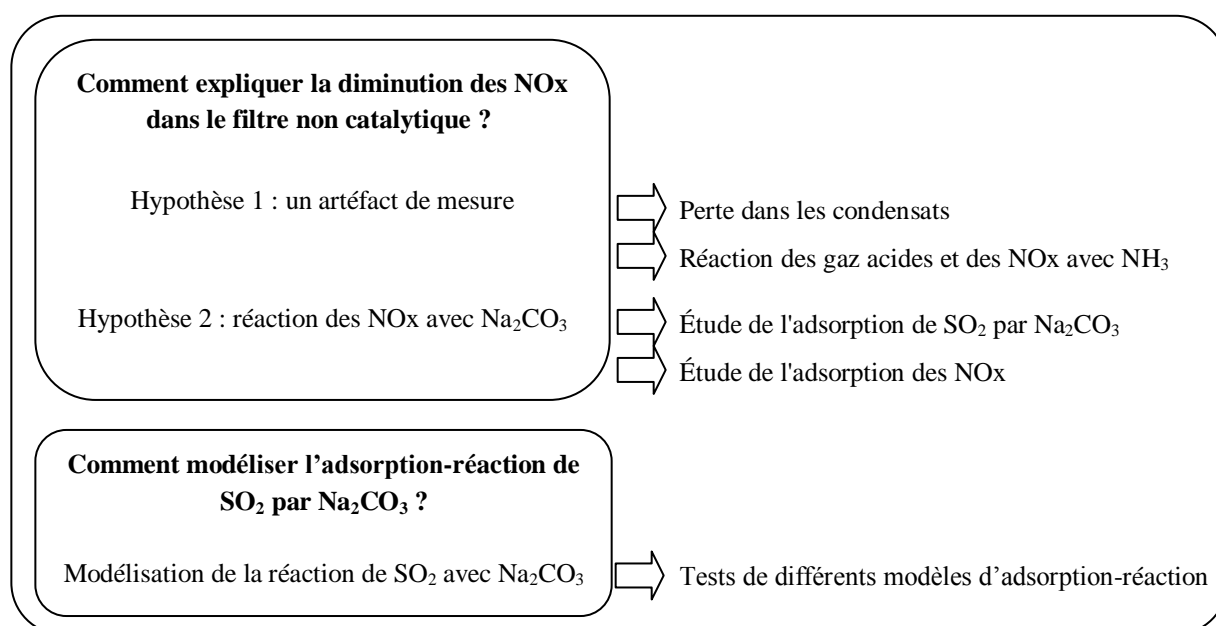


Figure 4.1 Présentation schématique de l'étude réalisée en laboratoire

Dans ce chapitre seront donc présentés :

- l'étude de l'adsorption-réaction de SO_2 , à la concentration de 200 ppm dans des fumées synthétiques sèches sur Na_2CO_3 solide, disposé dans un réacteur à lit fixe, pour deux températures 250°C et 300°C et pour trois masses de Na_2CO_3 .
- l'étude de l'adsorption-réaction des NOx, NO ou NO_2 , à la concentration de 200 ppm dans des fumées synthétiques sèches sur Na_2CO_3 solide, disposé dans un réacteur à lit fixe, à 300°C et pour trois masses de Na_2CO_3 .
- L'effet de la présence de vapeur d'eau dans les fumées sur l'adsorption-réaction à 300 °C de SO_2 , NO_2 et de mélanges SO_2/NO_2 pour trois masses de Na_2CO_3 .
- La modélisation des résultats expérimentaux d'adsorption de SO_2 dans des fumées sèches ou humides sur Na_2CO_3 solide, pour deux températures 250 °C et 300 °C et selon deux approches : l'une à l'échelle du réacteur (approche macroscopique) et l'autre à l'échelle du grain de solide (approche microscopique).

1 Matériels et méthodes

Un montage à l'échelle du laboratoire a été réalisé afin de reproduire les phénomènes d'adsorption-réaction des gaz polluants, SO₂ et NO_x, sur le gâteau de filtration, constitué de particules de carbonate de sodium et de cendres volantes (cf. chapitre 3, § 1.5). Pour cela nous avons étudié les courbes de percée de fumées synthétiques en écoulement à travers un gâteau de filtration, simulé par un réacteur en lit fixe contenant du carbonate de sodium. Le montage a également été utilisé pour observer un éventuel effet des cendres volantes sur l'abattement des concentrations en SO₂ ou en NO_x.

1.1 Montage de laboratoire

Le montage de laboratoire a été conçu de manière à se rapprocher au mieux des conditions de traitement des gaz acides caractéristiques de l'installation industrielle étudiée (cf. chapitre 3), tout en respectant les contraintes liées à l'échelle du laboratoire.

Les fumées synthétiques sont constituées d'une matrice d'air (N₂, O₂) appauvrie en oxygène et enrichie en produits de combustion « classiques » tels que, CO₂ et H₂O. Des gaz polluants peuvent y être ajoutés : SO₂, pour représenter les gaz acides, et les oxydes d'azote NO et NO₂. Certains tests ont également été menés en présence d'ammoniac, agent réducteur utilisé en SCR. Le dispositif d'analyse des gaz est le même que celui utilisé lors de la campagne de mesures sur site industriel : le conditionneur de gaz M&C PSS5 couplé à l'analyseur multigaz Horiba PG-250 (cf. chapitre 2, § 1.1).

Certaines conditions opératoires ont été fixées par les spécificités du matériel. Ainsi, le débit minimal dans le montage correspond à celui requis par la pompe du conditionneur de gaz. Le réglage des autres paramètres est un compromis entre un temps de contact gaz/solide proche de celui rencontré sur site industriel (conditions réelles) et une durée d'essai permettant de garantir une stabilité de l'ensemble du système. La durée maximale d'une expérience a été estimée à 8h ; au-delà, l'analyseur de gaz entame un processus de purge qui interrompt la mesure et pendant lequel l'eau condensée (par effet Peltier) est évacuée. De plus, il s'est avéré difficile de maintenir des conditions d'humidité constantes sur une durée d'analyse plus importante. Une vue schématique du montage est présentée sur la Figure 4.3. L'air est généré en associant une voie pour l'azote issu d'un générateur N₂-FLO (Claind) et permettant de diluer l'air sec (N₂, O₂) amené par une seconde voie. Ainsi, le mélange de ces deux flux gazeux permet d'ajuster la teneur en oxygène à la valeur souhaitée. Ce mélange peut ensuite être dopé par :

- H₂O (vapeur), par barbotage dans un bain-marie thermostaté ;
- SO₂, provenant d'une bouteille à 10 % (± 0,5 %) dans l'azote ;
- NO, provenant d'une bouteille à 10 % (± 0,2 %) dans l'azote ;
- CO₂, provenant d'une bouteille de gaz pur ;
- NH₃, provenant d'une bouteille à 10 % (± 0,5 %) dans l'azote ;

- NO_2 , provenant d'un canister préparé au laboratoire à environ 5 % de NO_2 dans N_2 à partir d'une bouteille de NO_2 pur.

Le débit de chaque gaz est régulé par un Régulateur de Débit Massique (RDM) approprié. Les lignes de gaz sont également chauffées à 120 °C, de la sortie des RDM jusqu'au réacteur, afin d'éviter la condensation lors des tests en gaz humides et de permettre le préchauffage des gaz avant leur entrée dans le four. Afin que les gaz soient à la température souhaitée avant leur contact avec le carbonate de sodium, ils transitent dans un serpentín en acier inoxydable de 1,20 m de long et placé en amont du réacteur dans un four tubulaire (Figure 4.2). Une mise à pression atmosphérique permet d'introduire un thermocouple et ainsi de contrôler la température des gaz en sortie de réacteur (Figure 4.3). Le réacteur est placé verticalement afin d'assurer d'une répartition homogène du réactif solide sur toute la section offerte à l'écoulement.

Le réacteur doit être conçu de façon à résister à des températures supérieures à 300 °C et avoir des raccords étanches à cette température ; le choix s'est donc porté sur un tube en acier inoxydable 316L. Il se caractérise par une longueur de 14 cm, un diamètre externe de 2,54 cm (1 pouce) et un diamètre interne de 2,16 cm.

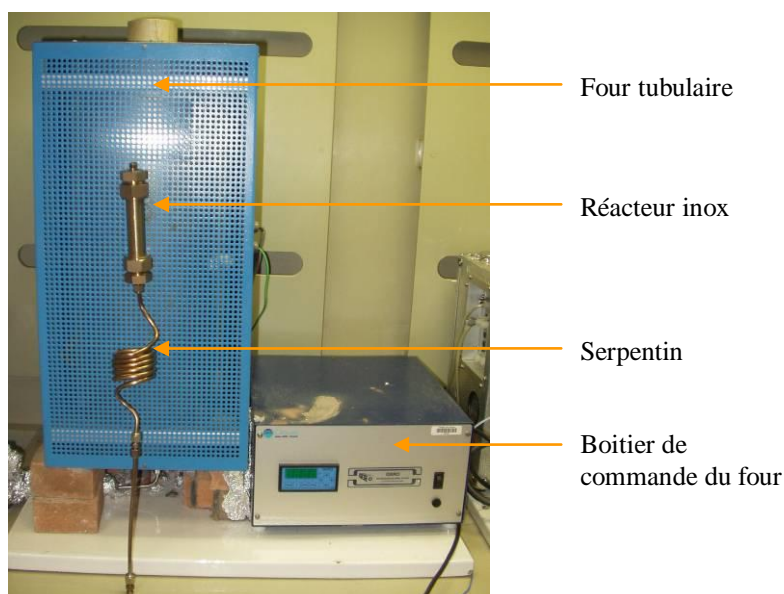


Figure 4.2 Serpentín et réacteur sur le four tubulaire

Le montage permet d'avoir sur une voie de l'azote seul et sur l'autre le mélange de gaz souhaité. La vanne quatre voies permet de basculer de la « voie azote » à la « voie mélange », et ainsi choisir les gaz qui vont à l'extracteur d'air (sortie B), et ceux qui sont envoyés vers le réacteur (sortie A).

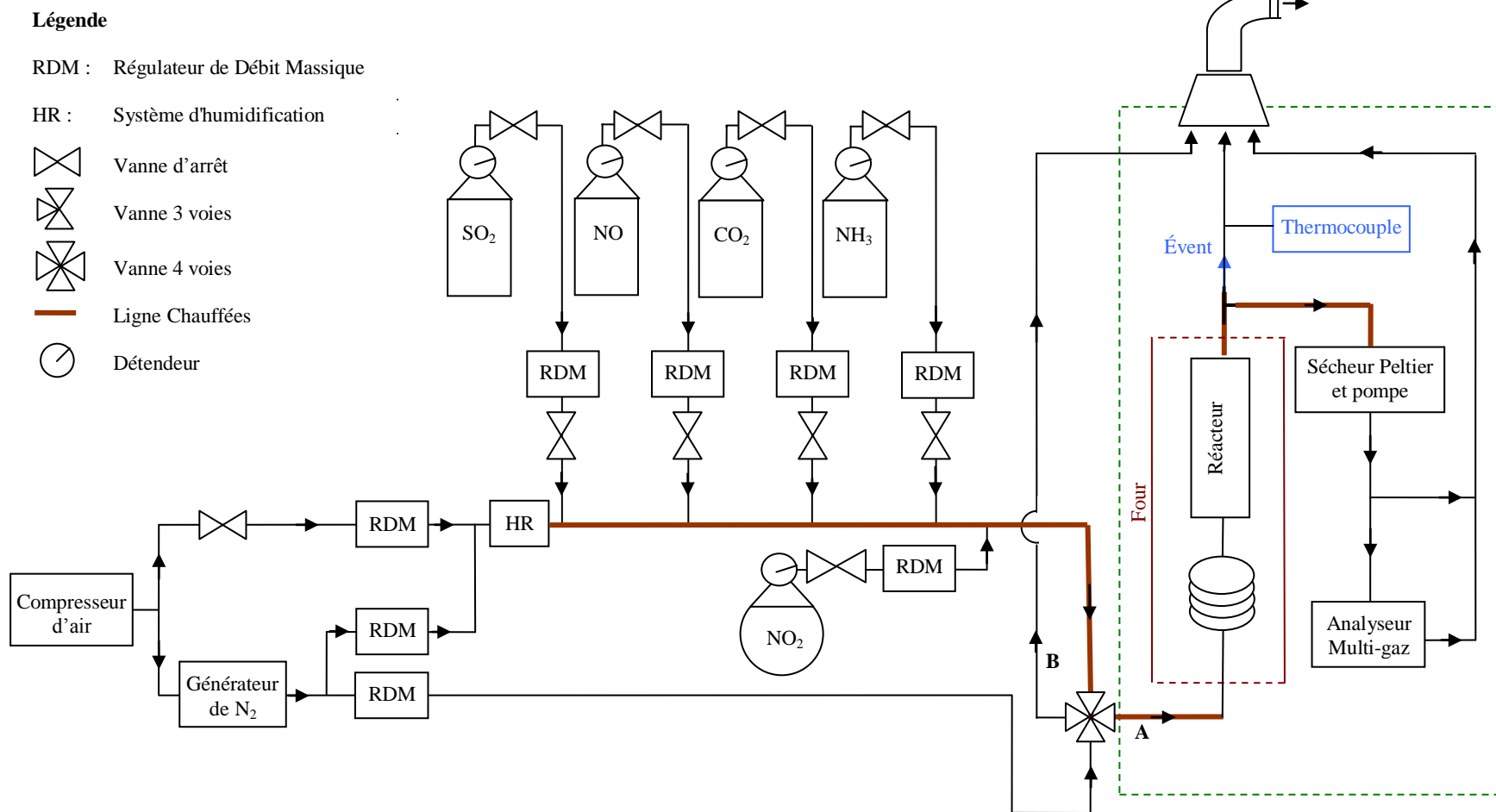


Figure 4.3 Représentation schématique du réacteur de laboratoire dédié à l'étude des interactions fumées-carbonate de sodium

Le taux d'humidité des fumées est ajusté en adaptant la température du barboteur dans lequel passe le mélange N_2-O_2 (Figure 4.4). Dans l'ensemble des tests, le bain thermostaté est à $65\text{ }^\circ\text{C}$. L'humidité absolue a été mesurée par prélèvement par barbotage (cf. chapitre 2, § 1.3) pour chaque expérience et variait entre 8 et 10 %. Pour chaque expérience, l'humidité moyenne sur l'ensemble du test est mesurée en prélevant la vapeur d'eau par barboteur (cf. chapitre 2, §1.3) et cette proportion en eau dans les fumées est considérée comme stable sur l'ensemble de l'expérience.

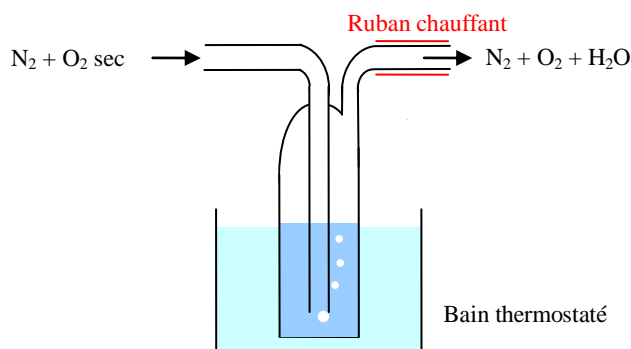


Figure 4.4 Barboteur d'humidification des gaz

Le Tableau 4.1 récapitule les conditions opératoires choisies pour les tests en laboratoire et celles caractéristiques de l'installation industrielle. L'étude à l'échelle du laboratoire a été réalisée à deux températures différentes. La première ($250\text{ }^\circ\text{C}$) est représentative de celle observée sur le site industriel, et la seconde ($300\text{ }^\circ\text{C}$) correspond à la température normale de fonctionnement du système de traitement des fumées. Un thermocouple de type K est placé à l'extrémité du réacteur. Les concentrations en gaz étudiées sont voisines de celles mesurées dans les fumées d'incinération.

Tableau 4.1 Conditions opératoires caractéristiques du montage de laboratoire et de l'incinérateur industriel

a. Paramètres de filtration

	Débit de gaz	Température	Vitesse des gaz	Épaisseur de gâteau	Temps de séjour des gaz	Temps de contact de l'adsorbant solide entre deux décolmatages
	NL/h	$^\circ\text{C}$	cm/s	mm	s	h
Montage de laboratoire	432	250 - 300	62,8 - 68,8	11,6 - 18,7	0,017 - 0,030	1 à 8
Incinérateur industriel	$34,8 \cdot 10^6$	218 - 229	0,97	0,21	0,022	1

b. Composition gazeuse

	[SO ₂]	[NO _x]	[O ₂]	[H ₂ O]	[CO ₂]
	ppm	ppm	%	%	%
Montage de laboratoire	200	200	14	9	5
Incinérateur industriel	106 - 284	35 - 251	11,3 - 15,1	6 - 12	4,1 - 7,8

L'épaisseur moyenne de gâteau déposé sur la surface externe des bougies filtrantes de l'installation industrielle correspond à une estimation, car aucune mesure n'a été réalisée in situ. En effet, l'épaisseur du gâteau de filtration varie en fonction du temps pendant toute la durée de l'étape de filtration, jusqu'à l'étape de décolmatage, par rétro-soufflage, où l'épaisseur redevient quasi-nulle. De plus, il n'y a pas d'accès prévu pour ce type de mesure au niveau de l'installation. Néanmoins l'injection de bicarbonate de sodium se faisant en continu, une épaisseur maximum de gâteau a pu être estimée (Annexe 5).

La vitesse de filtration de 1 cm/s observée sur site est la vitesse préconisée par le fabricant (Maguin S.A.S). Cependant, à l'échelle du laboratoire nous sommes contraints par le débit nécessaire au bon fonctionnement du système d'analyse, ce qui ne nous a pas permis de reproduire des conditions similaires. Le paramètre que nous avons choisi de maintenir proche de celui observé dans les conditions industrielles est le temps de séjour. Ainsi, le temps de séjour des gaz dans le milieu adsorbant au laboratoire est de $\tau_{\text{laboratoire}} = 0,017$ à $0,030$ s alors que celui des fumées dans le gâteau de filtration en conditions industrielles est de $\tau_{\text{incinérateur}} = 0,022$ s. Ce temps de séjour, qui varie entre 17 et 30 ms, est comparable à ceux utilisés dans d'autres travaux sur le traitement des gaz acides par des adsorbants solides :

- Stejskalova *et al.* (1996) : 30 ms ;
- Verdone et De Filippis (2006) : 110 ms.

Le calcul de l'ensemble des valeurs des paramètres de fonctionnement, retenues pour le montage de laboratoire et présentées dans le Tableau 4.1, est détaillé en Annexe 6.

Un autre paramètre qui est modifié par rapport aux conditions industrielles est la granulométrie du carbonate de sodium utilisé au laboratoire, qui est plus grande que celle employée sur le site (cf. § 2.2).

1.2 Description des tests d'adsorption de gaz dans un réacteur en lit fixe

1.2.1 Différents types de milieux réactionnels étudiés

Différents milieux réactionnels solides sont considérés dans le cadre de ce travail :

1. le sable de Fontainebleau ;
2. différents mélanges de sable de Fontainebleau et de carbonate de sodium en proportions variables ;
3. les cendres sous chaudière.

Les matériaux solides sont disposés dans le réacteur de façon à le remplir totalement et à éviter ainsi la formation d'éventuels chemins préférentiels lors de l'écoulement de la phase gazeuse. La Figure 4.5 présente les différents remplissages de réacteur étudiés dans ce travail.

Le sable de Fontainebleau, formé de silice pure, est fourni par VWR International. Il est considéré comme un matériau solide inerte vis-à-vis des gaz présents dans les fumées, dans les conditions de température et d'humidité utilisées pour ces tests. En conséquence, les tests d'adsorption menés sur le sable de Fontainebleau serviront de tests de référence.

Pour les tests avec Na_2CO_3 , le carbonate de sodium servant au traitement des gaz acides est mélangé à du sable de Fontainebleau, dans des proportions variables, afin d'éviter le phénomène de frittage. En effet, au-delà de $400\text{ }^\circ\text{C}$, il y a un risque d'agrégation des particules de Na_2CO_3 entre elles, phénomène qui tend à réduire leur surface spécifique (Verdone et De Filippis, 2006). Ce phénomène peut également être amplifié par la réaction de Na_2CO_3 avec SO_2 , du fait de l'augmentation de volume des produits solides formés par rapport au volume du Na_2CO_3 initial. Ce type de milieu réactionnel dilué a déjà été utilisé par d'autres auteurs pour étudier la désulfuration des fumées par $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Garea *et al.*, 2001) ou Na_2CO_3 (Verdone et De Filippis, 2006). La granulométrie du sable de Fontainebleau ($260\text{ }\mu\text{m}$) est choisie pour ne pas avoir une perte de charge trop importante avec le débit nécessaire au conditionneur de gaz (§ 1.2.2).

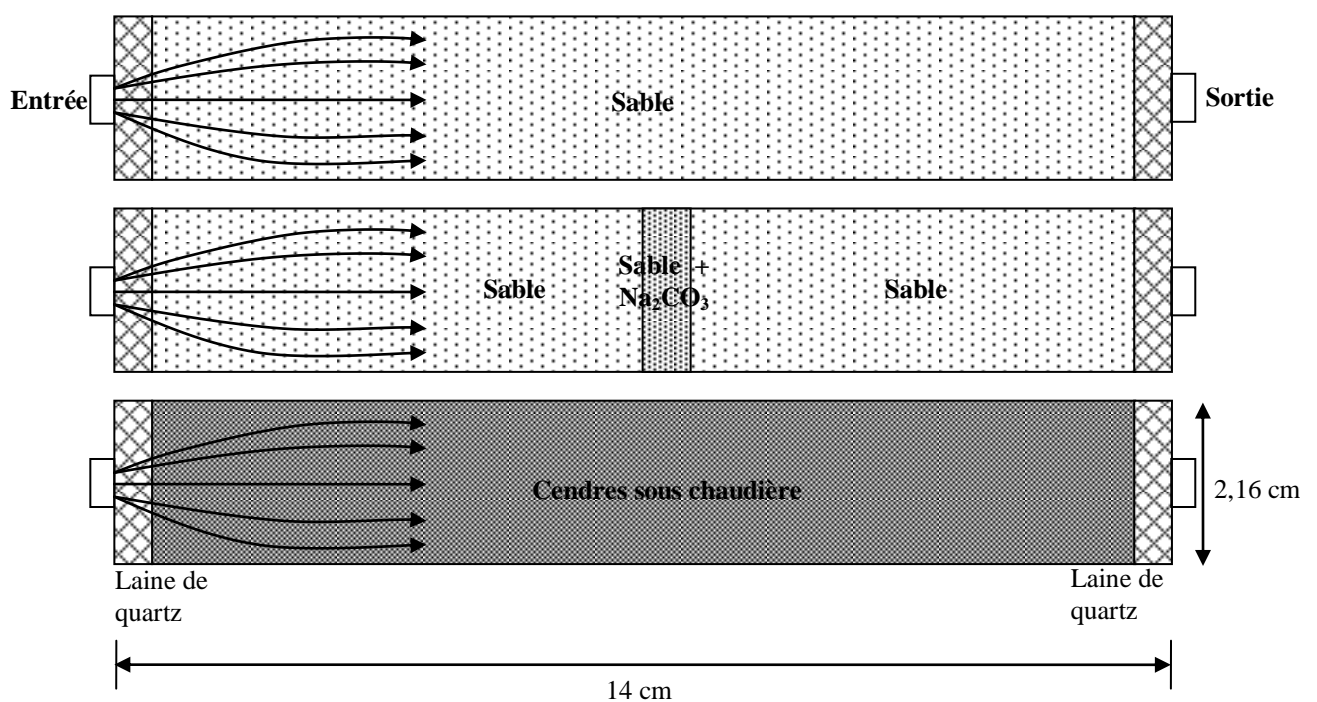


Figure 4.5 Différents remplissages de réacteur

Le carbonate de sodium est quant à lui généré au laboratoire par décomposition thermique du bicarbonate de sodium prélevé sur le site industriel.

Les cendres sous chaudières que nous avons utilisées sont celle qui ont été prélevées lors de la seconde campagne de mesure en 2010 (cf. chapitre 3). Les tests sont alors effectués avec un réacteur rempli à 100 % de cendres sous chaudière, car celles-ci ne sont pas sensibles au frittage à $300\text{ }^\circ\text{C}$.

De la laine de quartz est placée à chaque extrémité du réacteur afin de maintenir le mélange de solides en place tout en laissant aux gaz la possibilité de traverser le réacteur. Lors de ces tests en laboratoire, le NaHCO_3 utilisé a été prélevé sur l'installation avant qu'il ne soit broyé. Sa granulométrie est donc de $300\text{ }\mu\text{m}$ (§1.2.2) contrairement à celui injecté dans les fumées industrielles qui est broyé à $20\text{ }\mu\text{m}$. Cela permet d'une part de limiter la perte de charge dans

le réacteur, et d'autre part d'avoir des particules de Na_2CO_3 de taille comparable au sable pour éviter qu'il ne migre dans le réacteur.

Lors de la phase de remplissage du réacteur, le mélange de sable de Fontainebleau et de Na_2CO_3 est placé au milieu du réacteur, entre deux couches de sable pur. Ce positionnement permet de ne pas avoir de réactif aux extrémités du réacteur où l'écoulement n'est pas établi. De plus, le passage des gaz dans cette première couche de sable thermostaté contribue à une meilleure homogénéisation et un meilleur contrôle de sa température. Pour ce faire, on introduit successivement dans le réacteur positionné verticalement :

- environ 200 mg de laine de quartz pour isoler la partie basse du réacteur ;
- 40 g de sable (couche inférieure de sable) ;
- un mélange constitué de 6 g de sable et d'une masse de Na_2CO_3 définie au préalable et variant entre 0,5 et 2,5 g suivant les tests (milieu réactionnel) ;
- 35 g de sable, jusqu'à remplir le réacteur (couche supérieure de sable) ;
- 200 mg de laine de quartz en partie supérieure.

Le réacteur est placé au milieu du four. L'entrée et la sortie du four sont obturées par de la laine de verre isolante, afin de conserver une température du four constante.

1.2.2 Décomposition du bicarbonate de sodium

Le bicarbonate de sodium est décomposé thermiquement en carbonate de sodium dans un four à moufle. Une masse connue de NaHCO_3 (une dizaine de grammes) est mise dans un creuset en céramique, puis placé pendant 20 min dans le four préchauffé à 300 °C, température qui correspond à celle des gaz en sortie de chaudière sur l'incinérateur étudié. Le creuset est ensuite placé dans un dessiccateur afin que le carbonate, hydrophile, ne s'hydrate pas en refroidissant. Le carbonate de sodium ainsi obtenu est pesé afin de vérifier sa complète transformation. La perte en masse observée est de 36,9 % comme prédit par la réaction (R. 20, chapitre 1)

La Figure 4.6 présente la répartition granulométrique du carbonate de sodium typiquement obtenue après décomposition et celle du sable de Fontainebleau. On note un diamètre médian de l'ordre de 300 μm pour le carbonate de sodium. Ce diamètre est proche du diamètre médian du sable de Fontainebleau utilisé dans cette étude, égal à 260 μm . On considèrera donc, dans la suite de ce travail, que les deux matériaux ont une taille de particules comparable, et que seule leur réactivité vis-à-vis des gaz diffère.

Des mesures de surface spécifique ont également été réalisées sur le carbonate de sodium activé. Ces analyses BET donnent une surface spécifique de 3 à 4 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. C'est en accord avec les mesures de Verdone et De Filippis (2006) de 3,78 $\text{m}^2.\text{g}$ pour des particules de 209 μm de diamètre.

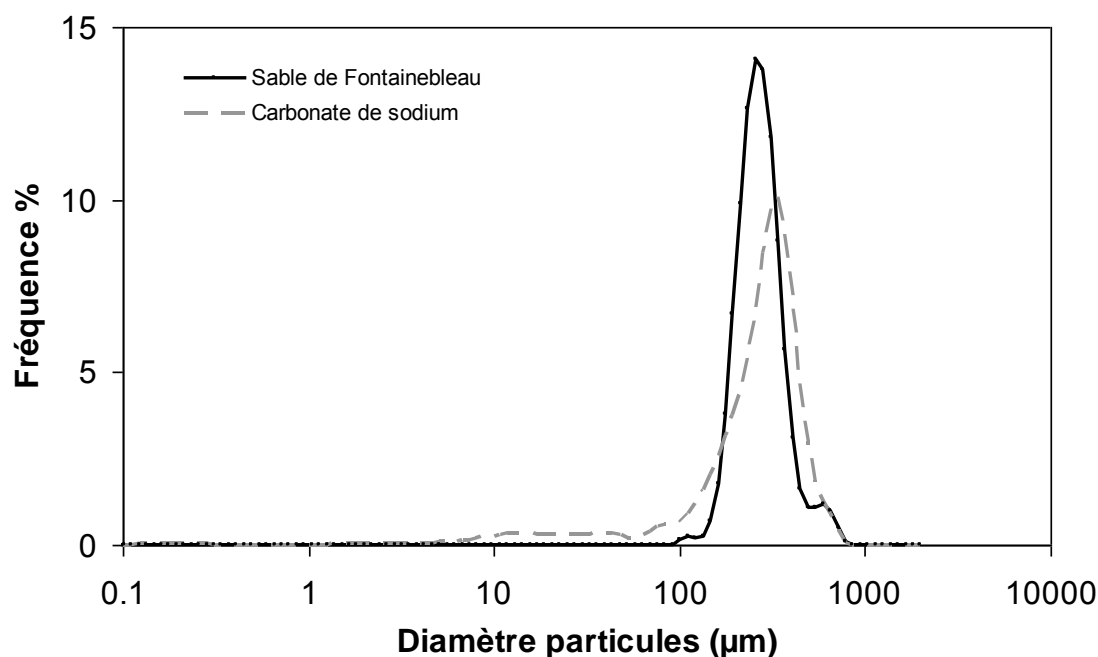


Figure 4.6 Granulométrie des particules de Na_2CO_3 obtenues après décomposition thermique du NaHCO_3 et du sable de Fontainebleau

1.2.3 Protocole d'analyse

Lors des tests, les gaz entrant et sortant du réacteur sont mesurés au moyen de l'analyseur Horiba PG-250. Les caractéristiques et la phase de calibrage de cet appareil ont été décrites au chapitre 2 § 1.1.3.

La composition des fumées synthétiques avant leur introduction dans le réacteur est déterminée en branchant le système d'analyse sur l'une des sorties de la vanne quatre voies placée en amont du réacteur (Figure 4.2). Le débit de chaque gaz utilisé pour constituer les fumées synthétiques est ajusté pour atteindre les concentrations souhaitées. Le débit total sec est mesuré à l'aide d'un contrôleur de débit DryCal Definer 220.

Une fois la composition des fumées synthétiques mesurée, le système d'analyse est branché à la sortie du réacteur. Celui-ci est alors chauffé sous flux d'azote jusqu'à stabilisation de la température des gaz mesurée en sortie. L'enregistrement des données via l'analyseur est ensuite mis en marche avec une fréquence d'enregistrement d'une valeur par seconde. La vanne quatre voies placée en amont du réacteur est alors actionnée, dirigeant les fumées synthétiques vers le réacteur. Le système d'analyse, initialement sous azote, mesure et enregistre alors en sortie de réacteur la montée en concentration des différents gaz constituant les fumées synthétiques. La représentation graphique de cette évolution de la concentration d'un gaz en sortie de réacteur correspondant à son transfert au travers du réacteur et est appelé « courbe de percée ».

Une fois les tests et mesures effectués, la composition des fumées injectées dans le réacteur est à nouveau contrôlée en connectant à nouveau l'analyseur sur la sortie B (Figure 4.3) de la vanne quatre voies. Cette vérification permet de contrôler d'éventuelles dérives du système d'analyse.

2 Caractérisation de la mesure des gaz

Les concentrations sont mesurées en sortie de réacteur en ppm pour SO₂, NO_x, CO, et en % pour O₂ et CO₂. Malgré la précision des RDM, il peut y avoir des variations de la composition des fumées synthétiques de quelques ppm d'une expérience à l'autre. Afin de comparer sur une même échelle les valeurs des différents essais, toutes les concentrations sont normalisées selon l'équation Eq. 4.01 :

$$0 \leq C_{\text{normalisé}} = \frac{C_{\text{mesuré}} - C_{\text{min}}}{C_{\text{max}} - C_{\text{min}}} \leq 1 \quad (\text{Eq. 4.01})$$

Avec :

- C_{mesuré}, la valeur mesurée par l'analyseur ;
- C_{min}, la valeur minimale mesurée lors de l'expérience ;
- C_{max}, la valeur maximale mesurée.

Les concentrations normalisées varient entre 0 et 1.

2.1 Temps de réponse

Des tests préliminaires sur le banc d'analyse ont permis de mesurer les temps de réponse du système d'analyse constitué du conditionneur de gaz et de l'analyseur. Pour cela on définit les paramètres suivants :

- **T50** : intervalle de temps entre le début d'injection du mélange gazeux dans le réacteur (ouverture de la vannes quatre voies) et la mesure par l'analyseur Horiba d'une valeur égale à 50 % de la concentration de l'espèce considérée dans le mélange ;
- **T90** : intervalle de temps défini de la même façon mais pour une mesure égale à 90 % de la concentration de l'espèce considérée.

Comme on peut le voir sur la Figure 4.7, ces temps de réponses varient de façon assez significative d'un gaz à l'autre. Ce phénomène est principalement lié au fait que les gaz sont mesurés par des analyseurs indépendants successifs au sein de l'Horiba PG-250 (cf. chapitre 2 § 1.3). Les moyennes des mesures des T50 et des T90 sur le montage complet sont présentées dans le Tableau 4.2.

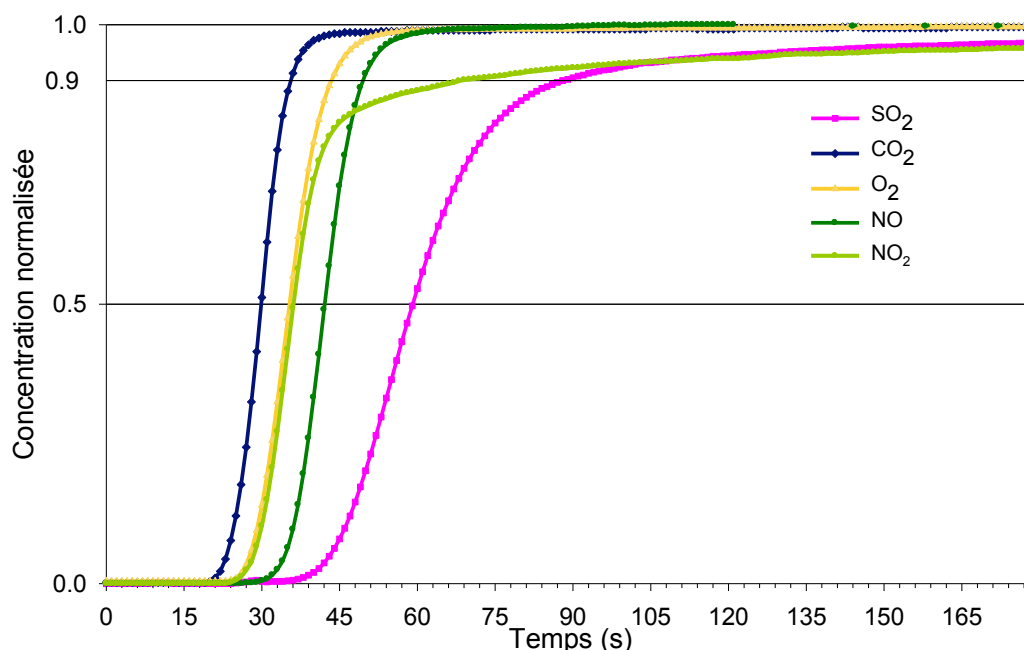


Figure 4.7 Courbes de percée de SO_2 , CO_2 , O_2 , NO et NO_2 obtenues à $300\text{ }^\circ\text{C}$ sur un réacteur rempli de sable. Composition du mélange gazeux O_2 (15 %) / CO_2 (5 %) / N_2

La courbe de percée de NO_2 présente un T50 proche de celui d' O_2 mais un T90 beaucoup plus long, indiquant un effet de traîne. Celle de SO_2 se caractérise par un T50 relativement long et un effet de traîne semblable à celui de NO_2 . Ceci est dû à la propension de ces gaz à s'adsorber sur l'ensemble des parois du montage et de l'analyseur.

Tableau 4.2 Mesures expérimentales des T50 et T90 en secondes pour CO_2 , O_2 , NO , NO_2 et SO_2

	CO_2	O_2	NO	NO_2	SO_2
T50 (s)	30	35	43	37	59
T90 (s)	35	43	50	69	88

Afin de connaître la contribution du montage (hors conditionneur et analyseur) aux valeurs des T50 et T90, nous avons estimé le temps de séjour caractéristique des différents éléments du dispositif expérimental, de la vanne d'injection au conditionneur. Les débits volumiques étant étroitement liés à la température du gaz, il est nécessaire de connaître le profil de température le long de l'installation. Celui-ci étant difficile à déterminer précisément dans chacune des zones du montage, nous avons donc déterminé les débits et temps de séjour caractéristiques dans les conditions normales de température (Tableau 4.3).

Tableau 4.3 Estimation des temps de séjour des éléments constitutifs du montage

	Longueur cm	Volume cm^3	Débit Nl/min	Temps de passage s
De la vanne au serpentin	58	9,52	7	0,082
Serpentin	120	19,70	7	0,169
Réacteur	14	48,49	7	0,416
Du réacteur au Té	27	4,43	7	0,038
Du Té au conditionneur	100	16,42	4	0,246
Total				0,950

Ainsi, le temps de séjour total dans le dispositif est estimé à moins d'une seconde, et donc plus court que le pas de mesure de l'analyseur. Cet ordre de grandeur du temps de séjour étant majoré du fait d'un raisonnement effectué à 0°C, il est donc négligeable par rapport aux valeurs de T50 mesurées. Les temps de percée sont donc principalement dus au système d'analyse (conditionneur + analyseur).

2.2 Identification des interférences de mesure

Une partie des incertitudes de mesure liées à l'analyseur Horiba est présentée au chapitre 2 § 1.1.3.2. Ces incertitudes sont données par le constructeur et sont rappelées pour chaque espèce chimique dans le Tableau 4.4. Ces incertitudes relatives varient entre 2,67 % (NO) et 6,29 % (SO₂).

Tableau 4.4 Incertitudes relatives pour la mesure de différents gaz avec l'Horiba PG-250.

Gaz mesuré	Incertitude de mesure relative
SO ₂	6,29 %
NO	3,34 %
CO ₂	3,33 %
O ₂	5,45 %
CO	4,34 %

L'agence de l'environnement fédérale américaine (US EPA), dans le cadre d'un programme de vérification des performances de l'analyseur Horiba vis-à-vis des NO_x dans les fumées (Kovacs et Foley, 1999), a également évalué l'incertitude relative des mesures de NO et de NO₂. Ces auteurs trouvent une incertitude relative pour NO comprise entre 1,9 et 8,5 %, pour des mesures à l'émission, en fonction des conditions opératoires. Les valeurs d'incertitude relative déterminées lors de leur étude (1,9 %) encadrent bien celle que nous avons estimée en conditions de laboratoire (3,34 %). La valeur plafond quant à elle peut être due à la présence conjointe de plusieurs interférents dans les fumées. Pour NO₂, présent en plus faible quantité dans les fumées analysées, l'incertitude relative est nettement plus élevée et atteint 35%. Elle est attribuée à la capacité limitée du convertisseur catalytique de NO₂ en NO. Au total, l'incertitude relative attribuée à la mesure des NO_x en conditions industrielles est estimée entre 5 et 19 % (Kovacs et Foley, 1999).

Le constructeur Horiba présente également dans ses notes techniques une liste d'interférents ainsi que les incertitudes (en %) induites lors de la mesure de certains gaz (Tableau 4.5). Dans le cadre de cette étude, les gaz mesurés ne contiennent pas de C₃H₈, CO ou CH₄. Les concentrations en NO et SO₂ sont au moins cinq fois plus faibles que celles testées par Horiba ; les interférences signalées par le constructeur pour ces espèces chimiques peuvent donc être considérées comme relativement faibles dans nos conditions expérimentales. Par contre, ces données ne tiennent compte ni du système de conditionnement des gaz, ni des interférences possibles liées à la présence d'ammoniac, et ne considèrent pas le dioxyde d'azote. Ces phénomènes spécifiques ont donc été étudiés sur le montage de laboratoire.

Tableau 4.5 Interférences de mesure caractéristiques de l'analyseur Horiba

Gaz mesurés	Gaz interférents					
	NO 1000 ppm	SO ₂ 1000 ppm	CO ₂ 20 %	CO 500 ppm	CH ₄ 100 ppm	C ₃ H ₈ 1000 ppm
NO	-	± 2,0 %	± 2,0 %	± 2,0 %	± 5,0 %	± 2,0 %
SO ₂	± 2,0 %	-	± 2,0 %	± 2,0 %	-	± 2,0 %
CO ₂	± 2,0 %	± 2,0 %	-	± 2,0 %	-	± 2,0 %
CO <200 ppm	± 2,0 %	± 2,0 %	± 2,0 %	-	-	± 2,0 %
CO >200 ppm	± 1,0 %	± 1,0 %	± 1,0 %	-	-	± 1,0 %
O ₂	± 2,0 %	± 2,0 %	± 2,0 %	± 2,0 %	-	± 2,0 %

2.2.1 Erreurs de mesure dues au conditionneur de gaz pour des fumées humides ne contenant pas d'ammoniac

Ce paragraphe présente l'évaluation des interférents et incertitudes liés, non plus à l'analyseur proprement dit, mais au conditionneur de gaz placé en amont de l'analyseur Horiba. Le conditionneur de gaz comprend un condenseur à effet Peltier (cf. chapitre 2 § 1.3.1). Lors de mesures avec des gaz humides, il y a donc un risque de solubilisation de certains gaz mesurés au cours de la condensation de la vapeur d'eau. À partir de l'analyse par chromatographie ionique des condensats, et en utilisant l'équation Eq. 4.02, il est possible d'estimer la perte ainsi occasionnée pour chaque espèce gazeuse. Le mélange gazeux (Tableau 4.6) utilisé lors de ces tests est une matrice N₂, O₂, CO₂, H₂O dopée avec un ou plusieurs polluants (SO₂, NO et/ou NO₂). Les produits de solubilisation analysés dans les condensats sont, respectivement, SO₄²⁻, NO₂⁻ et NO₃⁻ (les sulfites, une fois en solution s'oxydent en sulfate, ils ne sont donc pas quantifiés séparément ; les sulfates mesurés peuvent donc correspondre à une certaine proportion de sulfites).

$$\%_{X,\text{piégé}} = \frac{22,4 \cdot \frac{V_{\text{condensat}} C_{X',\text{condensat}}}{M_{X'}}}{t_{\text{exp}} \cdot Q_{\text{inj}} \cdot C_{X,\text{inj}} \cdot 10^{-6}} \quad (\text{Eq. 4.02})$$

Avec :

- %_{X,piégé} : la proportion (%) du gaz X piégé dans le condensat ;
- 22,4 : le volume molaire des gaz parfait (en L/mol) à 0 °C et 1 atm ;
- V_{condensat} : le volume (L) de condensat formé ;
- C_{X',condensat} : la concentration (g/l) en composé X' issu de la solubilisation de X dans les condensats ;
- M_{X'} : la masse molaire (g/mol) du composé X' ;
- t_{exp} : la durée de l'expérience (min) ;
- Q_{inj} : le débit de gaz (en NL/min) dans le conditionneur ;
- C_{X,inj} : la concentration (ppm) en gaz X analysé à la sortie de l'analyseur.

Tableau 4.6 Compositions des mélanges gazeux utilisés lors des tests d'analyse des condensats

Matrice de gaz	Polluants
----------------	-----------

Gaz	N ₂ %sec	O ₂ %sec	CO ₂ %sec	H ₂ O %	SO ₂ ppm	NO ppm	NO ₂ ppm
Concentration	79,5	15	5,5	7 - 11	200	200	200

2.2.1.1 Tests réalisés avec SO₂ comme seul polluant

L'évaluation de l'absorption de SO₂ dans les condensats a été estimée en analysant les condensats recueillis au cours de différents tests d'adsorption de SO₂ dans une matrice de fumées humides (O₂ 15 %, CO₂ 5 %, H₂O 9,7 % et N₂) par Na₂CO₃. Les condensats ont été prélevés pendant des durées variables et pour différentes concentrations en SO₂ dans les gaz (entre 50 et 200 ppm). Il est ainsi possible d'évaluer la proportion de SO₂ piégé dans les condensats en fonction de la concentration initiale en SO₂ dans les fumées synthétiques.

Le Tableau 4.7 présente les résultats les plus représentatifs obtenus. Logiquement, on observe une proportion de SO₂ piégé importante aux faibles concentrations et qui diminue aux plus fortes concentrations du fait d'un effet de saturation des condensats.

Tableau 4.7 SO₂ piégé par le conditionneur de gaz

Prélèvement	Unité	1	2	3
Durée du prélèvement	min	180	120	86
Concentration moyenne en SO ₂ *	ppm	54,5	141,15	192
Débit moyen de condensat formé	g/h	15,53	15,99	14,05
SO ₄ ²⁻ mesuré dans les condensats	mg/l	60,1	75,2	109
SO ₂ piégé	%	1,76	1,22	0,82

*mesurée en sortie de réacteur par l'Horiba et non corrigée des pertes dans le condensat

À une température donnée, il est possible de calculer la quantité dissoute dans l'eau dans le cas d'un équilibre gaz/solution à partir de la loi de Henry. Pour une température donnée, elle s'écrit :

$$C_i = k_{H_i} \times p_i \quad (\text{Eq. 4.03})$$

avec :

- C_i : la concentration en espèce i absorbée dans l'eau (mol/L) ;
- k_{Hi} : la constante de Henry de l'espèce i à la température considérée (mol.l⁻¹.atm⁻¹) ;
- p_i : la pression partielle de l'espèce i (atm).

Pour une espèce chimique donnée, la constante de Henry à 8 °C (température du condenseur) peut-être calculée à partir de sa valeur à 25 °C et de l'enthalpie de mise en solution (ΔH_{sol}) de cette espèce suivant l'équation Eq. 4.04 (Sander, 1999) :

$$k_H^{8^\circ\text{C}} = k_H^{25^\circ\text{C}} \times \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{sol}}}{R} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{281}\right)\right) \quad (\text{Eq. 4.04})$$

avec :

- k_H^{25°C} : la constante de Henry à 25 °C (mol.l⁻¹.atm⁻¹) (Sander, 1999);

- $k_H^{8^\circ\text{C}}$: la constante de Henry à 8 °C ($\text{mol.l}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) ;
- ΔH_{sol} : l'enthalpie de mise en solution (J.mol^{-1}) ;
- R : la constante des gaz parfait ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8 Constante de Henry des composé mesurés dans les mélanges gazeux à 25 et 8 °C (Sander, 1999)

Gaz	$k_H^{25^\circ\text{C}}$ mol.l ⁻¹ .atm ⁻¹	$\Delta H_{\text{sol}}/R$ K	$k_H^{8^\circ\text{C}}$ mol.l ⁻¹ .atm ⁻¹
O ₂	1,2 à 1,3×10 ⁻³	1 500 à 1 800	1,6 à 1,9×10 ⁻³
CO ₂	3,2 à 4,5×10 ⁻²	2 200 à 2 400	5,0 à 7,3×10 ⁻³
NO	1,4 à 1,9×10 ⁻³	1 400 à 1 700	1,9 à 2,7×10 ⁻³
NO ₂	0,7 à 4,1×10 ⁻²	1 800 à 2 500	1,0 à 6,8×10 ⁻²
SO ₂	1,1 à 1,5	2 800 à 3 200	1,9 à 2,9
NH ₃	10 à 78	1 500 à 4 400	13,6 à 190,6

SO₂ est une espèce hydrolysable qui se dissocie dans l'eau selon l'équation Eq. 4.05



$$\text{avec } K_1 = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{SO}_2]} = 10^{-1,8} \text{ mol.l}^{-1}$$

En considérant que le pH est très inférieur à 7 on peut négliger l'espèce SO₃²⁻.

Dans ce cas, la solubilité de SO₂ dans l'eau, s, est (Roustan, 2003) :

$$s = [\text{SO}_2]_{\text{aq}} + [\text{HSO}_3^-]_{\text{aq}}$$

$$\text{avec } [\text{SO}_2]_{\text{aq}} = p_{\text{SO}_2} \times k_H^{T^\circ\text{C}} \quad (\text{loi de Henry})$$

d'où

$$s = p_{\text{SO}_2} \times H_{\text{SO}_2} \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \right)$$

$$s = p_{\text{SO}_2} \times H_{\text{SO}_2} \left(1 + 10^{\text{pH}-1,8} \right)$$

L'absorption de SO₂ dans l'eau acidifie la solution. À titre d'exemple, si le pH de la solution vaut 2,0 (pH = 2) alors la solubilité de SO₂ est comprise, en fonction de la valeur de la constante de Henry, entre 9,82.10⁻⁴ et 1,50.10⁻³ mol/l, soit entre 94 et 144 mg/l. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs mesurées.

2.2.1.2 Tests réalisés avec NO ou NO₂ comme seul polluant

En utilisant la même procédure que pour SO_2 , des tests de piégeage de NO dans les condensats ont été réalisés à partir d'une matrice de gaz contenant 200 ppm de NO . La durée des tests a été fixée à 30 minutes. L'analyse des condensats n'a pas mis en évidence la présence de nitrites ou nitrates dans les condensats. Les tests n'ont donc mis en évidence aucun piégeage de NO par l'eau des condensats. Ce résultat est en accord avec le fait que la constante de Henry de NO est environ 1000 fois plus faible que celle de SO_2 (Tableau 4.8). Des essais similaires ont été réalisés avec NO_2 . Les résultats montrent au contraire un piégeage de NO_2 significatif dans le cas de fumées présentant une teneur en H_2O comprise entre 8,7 et 9,8 % (Tableau 4.9).

Tableau 4.9 Mise en évidence du piégeage de NO_2 par le conditionneur de gaz

Prélèvement	Unité	1	2	3
Durée du prélèvement	min	145	90	39
Concentration moyenne en NO_2^*	ppm	163	171,5	207,6
Eau condensée	g/h	15,48	15,22	21,88
NO_3^- mesuré dans les condensats	mg/l	227	54	239
NO_2 piégé	%	3,4	3,4	5,0

*mesurée en sortie de réacteur par l'Horiba et non corrigée des pertes dans le condensat

La constante de Henry à 8 °C de NO_2 est comprise entre $1,0 \cdot 10^{-2}$ et $6,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Donc pour une concentration de 200 ppm dans les fumées, au maximum $1,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ de NO_2 peuvent être dissouts, soit $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$ de NO_3^- . Les quantités de NO_2 retrouvées dans les condensats sont supérieures à celles prévues par la loi de Henry.

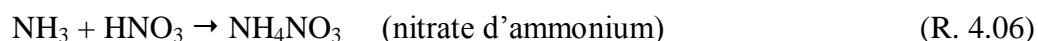
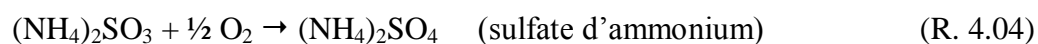
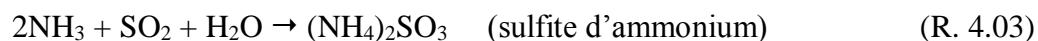
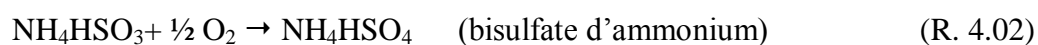
De plus, la comparaison avec l'absorption de SO_2 montre que les proportions de NO_2 piégé (jusqu'à 5,0 %) sont environ trois fois supérieures aux proportions de SO_2 piégé (jusqu'à 1,76 %). Pourtant, d'après les constantes de Henry, la solubilisation de SO_2 devrait être la plus importante (la constante de Henry de SO_2 à 8 °C étant de 30 à 300 fois supérieure à celle de NO_2). Ces résultats peuvent en partie s'expliquer par le fait que la température du condenseur (8 °C) est inférieure au point d'ébullition de NO_2 (21 °C) mais supérieure au point d'ébullition de SO_2 (-10 °C). Le condenseur serait donc le siège d'une liquéfaction du NO_2 plutôt que de son absorption dans l'eau, ce phénomène expliquant les quantités importantes trouvées.

Ces tests sur NO_2 ont également mis en évidence un problème de variabilité des quantités de NO_2 piégées, les résultats pouvant varier entre 1 et 5 % pour deux expériences similaires.

2.2.2 Erreur de mesures due au conditionneur de gaz pour des fumées humides contenant de l'ammoniac

La constante de Henry de NH_3 dans le système ($\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$) est 10 à 50 fois plus grande (en fonction des études) que celle de SO_2 (Tableau 4.8). L'ammoniac risque donc de se dissoudre dans les condensats en quantités encore plus importantes que SO_2 . De plus, lors du refroidissement des gaz dans le sécheur, et du fait de son caractère basique, une partie de l'ammoniac peut réagir avec les gaz acides SO_2 et NO_2 selon les réactions R. 01 à R. 06 pour former différents sels d'ammonium. Ces phénomènes sont susceptibles d'induire une

absorption plus importante de SO₂ et NO₂. De plus, ces sels peuvent également encrasser les tuyaux du conditionneur de gaz et donc perturber les mesures suivantes (Thomas, 2009).



Afin de ne pas encrasser le conditionneur de gaz, les tests ont été réalisés en substituant ce dernier par un tube en PTFE (PolyTétraFluoroEthylène) de dimensions similaires à celles du tube interne du conditionneur réglé en température, entre 25 et 100°C, à l'aide d'un ruban chauffant.

Tableau 4.10 Données physiques des sels d'ammonium pouvant se former lors du refroidissement des fumées en présence d'ammoniac

Composé	Masse molaire	Solubilité à 0 °C	Température de décomposition
	g/mol	g/l	°C
NH ₄ HSO ₃	99	2670 (10 °C)	150
NH ₄ HSO ₄	115	1000	147
(NH ₄) ₂ SO ₃	116	476	65
(NH ₄) ₂ SO ₄	132	706	235
NH ₄ NO ₃	80	1180	210

Ainsi, le mélange gazeux sortant d'une ligne en acier inoxydable chauffée à 150 °C, transite dans ce tube. En se refroidissant (à 100 ou 25 °C), le mélange gazeux forme des sels sur les parois internes du tube en PTFE, de la même façon qu'à l'intérieur des tubulures du conditionneur. Le tube est alors rincé avec un volume connu d'eau déminéralisée (20 ml) et cette eau de rinçage est ensuite analysée en chromatographie ionique. Les tests réalisés avec le tube en PTFE à 25 °C sont tous effectués avec un taux d'humidité des gaz correspondant à celui de l'air ambiant pour éviter une condensation trop importante de l'eau sur les parois du tube. Ces gaz seront qualifiés de secs. Pour les essais à 100 °C, les gaz peuvent être enrichis en humidité (par barbotage) jusqu'à environ 10 % en volume d'eau. Les concentrations initiales en NH₃, SO₂ et NO₂ dans les fumées pendant ces expériences sont toutes égales à 300 ppm. Les résultats obtenus pour les différentes conditions de températures et de mélanges sont présentés dans le Tableau 4.11. Le mélange NH₃ – NO n'a pas été considéré car seul NO₂ peut former des sels d'ammonium.

Tableau 4.11 Résultats de l'étude de la formation de sels d'ammonium

Expériences	Température (°C)	SO ₄ ²⁻ dans les lixiviats (µmol)	NH ₄ ⁺ dans les lixiviats (µmol)	Rapport NH ₄ ⁺ /SO ₄ ²⁻	Pourcentage de SO ₂ piégé (%)
NH ₃ - SO ₂ (sec)	90	0,020	0,036	1,8	-
NH ₃ - SO ₂ (sec)	25	3,442	9,516	2,8	0,1
NH ₃ - SO ₂ (humide)	100	0,043	0,096	2,3	-

Expériences	Température (°C)	NO ₃ ⁻ dans les lixiviats (µmol)	NH ₄ ⁺ dans les lixiviats (µmol)	Rapport NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻	Pourcentage de NO ₂ piégé (%)
NH ₃ - NO ₂ (sec)	100	9,58	10,16	1,1	0,5
NH ₃ - NO ₂ (sec)	25	12,01	15,72	1,3	0,6
NH ₃ - NO ₂ (humide)	100	38,17	39,68	1,0	2,3

On observe que NH₃ et SO₂ réagissent relativement peu à 100 °C, mais de manière quantifiable à 25 °C. Étant donnés les rapports NH₄⁺/SO₄²⁻ mesurés dans les lixiviats pour chacun de ces tests, les composés qui se forment sont plutôt le sulfite (NH₄)₂SO₃ ou le sulfate (NH₄)₂SO₄ d'ammonium que le bisulfite NH₄HSO₃ ou le bisulfate d'ammonium NH₄HSO₄. Dans le cas des mélanges secs NO₂-NH₃, des réactions ont lieu même à haute température. Mais comme l'eau est nécessaire à cette réaction (R. 4.05), c'est dans les gaz humides que les quantités formées sont les plus importantes. Les rapports molaires NH₄⁺/NO₃⁻ unitaires sont bien représentatifs de la formation de nitrate d'ammonium.

En fonctionnement normal, les gaz au niveau du condenseur sont humides et refroidis à 8 °C ; les quantités de gaz qui vont réagir seront donc plus importantes. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Gluck *et al.* (2003) sur l'évaluation de divers systèmes d'analyse de NOx à faibles concentrations (10 ppm), qui observent une légère perte de NO₂ lors de l'assèchement des fumées (inférieure à 2 %) et une perte plus importante lorsque ce gaz est analysé en présence de NH₃, jusqu'à 8,5 % (Gluck *et al.*, 2003). Ils retrouvent également cet ammoniac dans les condensats indiquant un phénomène d'absorption.

2.2.3 Conclusion sur les risques d'erreurs induits

2.2.3.1 Cas des mesures sur site industriel

Lors des mesures sur site, des analyses ont été faites en trois points distincts de l'installation et donc sur des fumées ayant des compositions gazeuses différentes.

Le premier point de prélèvement est placé en sortie de chaudière et se trouve avant l'injection d'urée. Les concentrations en SO₂ mesurées sont de l'ordre de 180 ppm (cf. chapitre 3, § 1.2.2), les pertes dans le conditionneur à ces concentrations sont inférieures à 1 %. À ces températures de fumées, les NOx sont très majoritairement sous forme de NO (cf. chapitre 1, § 1.3.2), qui se solubilise très peu dans les condensats. On peut donc considérer les éventuelles pertes de NOx dans les condensats comme négligeables.

Le deuxième point se trouve à la sortie du FCC. A cette position, l'ammoniac a été consommé par la SCR et les concentrations en SO₂ sont quasiment nulles du fait du traitement au

carbonate de sodium. Les concentrations en SO_2 étant inférieures aux limites de quantification, même un piégeage de 6 à 7 % dans le conditionneur n'aurait pas d'effet significatif sur nos conclusions. Les NO_x restant sont toujours majoritairement sous forme de NO , qui ne s'absorbe pas dans les condensats.

Le troisième point de mesure se trouve à la sortie du FC à 225 °C. Comme dans le cas du point de prélèvement précédent, à cette position dans l'installation la teneur en SO_2 dans les fumées est inférieure à la limite de quantification. Cependant, l'ammoniac présente des concentrations significatives de l'ordre de 94 ppm (à 11 % d' O_2) et les NO_x de l'ordre de 175 ppm (à 11 % d' O_2). Rappelons qu'un abattement de 22 % des NO_x a été observé dans ce filtre non catalytique (cf. chapitre 3), la teneur en NO_x dans les fumées en sortie de chaudière étant de 224 ppm (à 11 % d' O_2).

Une partie non négligeable de l'abattement observé pourrait être due à une perte des NO_x en présence d'ammoniac dans le conditionneur. En effet, du fait du refroidissement, une fraction du NO peut se trouver oxydée en NO_2 et, en présence d'ammoniac, présenter un risque important de formation de nitrate d'ammonium. Emettons l'hypothèse que ce processus soit à l'origine d'un abattement des NO_x de 40 ppm. Ainsi, pour un débit de prélèvement des gaz dans le conditionneur de 3,7 l/min, ce piégeage représente 0,4 mmol/h de NO_2 qui seraient piégés par le sécheur. Si on considère que le sel formé est NH_4NO_3 , la masse de sel ainsi formé serait de 32 mg/h, soit 0,77 g en 24 h. Étant donné que la solubilité de NH_4NO_3 dans l'eau est très importante, ce sel formé serait dissous et évacué par les condensats. Cette formation de NH_4NO_3 ne peut avoir lieu que lors du prélèvement car, à ce moment là, les gaz sont refroidis. Par contre, sur l'installation industrielle, la température des gaz est de 225 °C dans le FC, c'est-à-dire supérieure à la température de décomposition de NH_4NO_3 (210°C, Tableau 4.10).

L'abattement « apparent » des NO_x pourrait aussi être en partie dû à l'incertitude de mesure des NO_x en conditions industrielles (sans ammoniac dans les fumées) telle qu'observée dans l'étude de US EPA, estimée entre 5 et 19 % (Kovacs et Foley, 1999).

2.2.3.2 Mesures au laboratoire

Étant donné que nous avons observé la formation de sels d'ammonium en présence de SO_2 ou NO_2 et d'ammoniac, même avec des gaz secs, et les risques d'encrassement que cela représente pour le conditionneur et l'analyseur, aucune expérience n'a pu être menée au laboratoire avec un mélange de gaz contenant de l'ammoniac. En effet, les tuyaux dans lesquels circulent les gaz notamment dans l'analyseur sont de faible diamètre (< 1/8 pouce) et ils pourraient s'obstruer au moins partiellement en cas de dépôts solides sur leurs parois.

Pour les mesures sans ammoniac mais avec des gaz humides, les pertes en SO_2 et NO_2 dans le conditionneur par absorption dans les condensats, mesurées en analysant par chromatographie ionique les sulfates et les nitrates, sont des valeurs moyennes sur l'ensemble d'une expérience. Les concentrations en SO_2 et NO_2 sont mesurées en continu. L'absorption de ces gaz dans les condensats dépendant de leur concentration, il n'est donc pas possible de corriger chaque

valeur mesurée. Il a donc été choisi d'inclure une estimation de ces pertes dans le calcul de leur incertitude (chapitre 4, § 4.1).

3 Adsorption des gaz

3.1 Exemple de résultats d'un test d'adsorption de gaz

La Figure 4.8 présente les résultats normalisés obtenus lors de l'injection d'un créneau de 200 ppm de SO_2 dans des fumées synthétiques à 15 % d' O_2 , 5 % de CO_2 et 80 % de N_2 , dans le réacteur rempli uniquement de sable de Fontainebleau. La zone bleue correspond à la durée d'injection du mélange gazeux dans le réacteur (8 minutes), alors que la zone hachurée correspond à l'évolution temporelle du signal mesuré en sortie de réacteur par le système d'analyse (concentration en SO_2 éluée). La concentration en SO_2 mesurée en sortie de réacteur est nulle pendant les 30 premières secondes du test, délai attribuable essentiellement au temps de réponse du système d'analyse pour le SO_2 (le temps nécessaire pour traverser le réacteur étant négligeable devant ce temps de réponse). Ensuite elle croît jusqu'à égaler la concentration injectée (la concentration normalisée devient alors égale à 1). L'injection de SO_2 est alors arrêtée; le gaz qui transite alors dans le réacteur est de l'azote seul. Comme le sable n'est pas un milieu adsorbant, le SO_2 en phase gazeuse contenu dans le volume poreux du réacteur et dans le reste du montage est entièrement élué (d'après le tableau 4.3, le volume géométrique du réacteur ne représente que 49 % du volume total du montage, entre la vanne d'injection et le système d'analyse des gaz). En conséquence, la concentration en SO_2 diminue jusqu'à atteindre zéro.

L'aire du rectangle bleu est proportionnelle à la quantité de SO_2 injecté dans le montage. L'aire hachurée, sous la courbe d'évolution de la concentration en SO_2 mesurée en sortie, est proportionnelle à la quantité de SO_2 qui sort effectivement du réacteur. Ainsi, s'il n'y a pas d'interaction entre le SO_2 et le sable (pas d'adsorption), ou si une adsorption existe mais qu'elle est réversible, la quantité mesurée en sortie au cours d'un échelon doit être égale à la quantité injectée. Cela doit se traduire par une égalité des aires des deux zones. Dans le cas d'essais sur sable, ce dernier étant inerte, cette égalité est vérifiée quel que soit le gaz.

De plus, la courbe d'éluion de SO_2 permet d'estimer la dispersion axiale dans le milieu poreux. En effet, en absence de dispersion, la courbe d'éluion devrait présenter la même allure que le créneau d'injection, notamment une montée et une descente en concentration presque verticales. Or, comme le montre la Figure 4.9, on observe une légère pente par rapport à la verticale, qui témoigne de l'existence d'une dispersion limitée. Étant donnée cette faible dispersion, elle peut-être négligée et l'écoulement dans le réacteur sera donc considéré, dans la suite de ce travail, comme un écoulement de type piston.

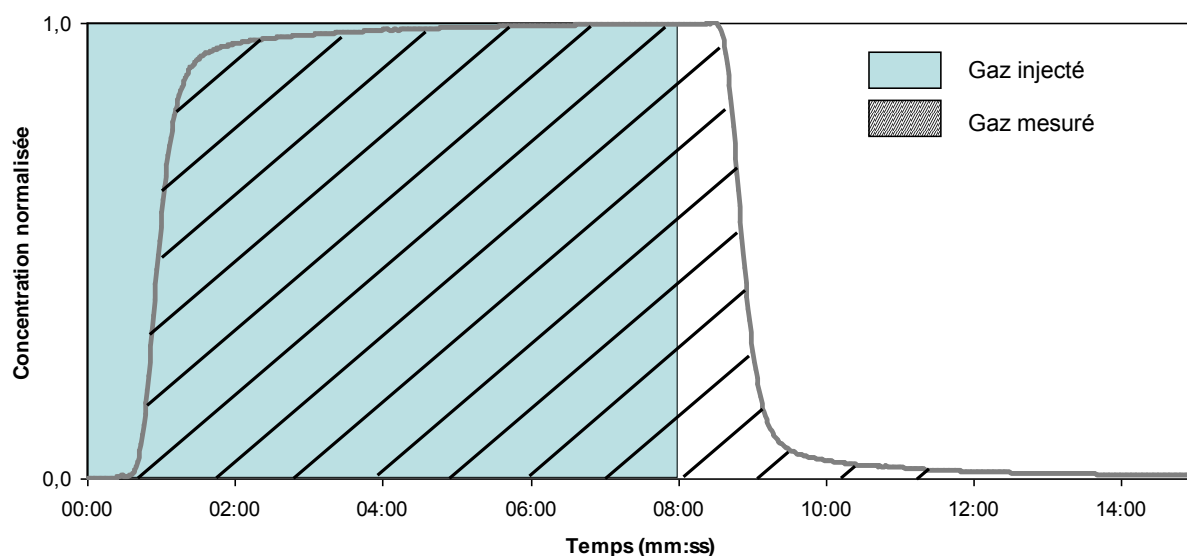


Figure 4.8 Évolution temporelle normalisée de la concentration de SO_2 en sortie de réacteur rempli de sable de Fontainebleau, et créneau temporel d'injection de SO_2

Au cours des différents tests réalisés, on a pu observer une évolution du temps de percée en fonction de la nature du garnissage du réacteur. Ainsi, à titre d'exemple, la Figure 4.9 présente les courbes de percée obtenues pour un mélange $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2$ et 200 ppm de SO_2 dans le réacteur garni soit de sable de Fontainebleau, soit d'un mélange de sable et de Na_2CO_3 . Le décalage observé entre les deux courbes met clairement en évidence la réactivité du SO_2 avec le carbonate de sodium. De plus, la surface colorée, déterminée en soustrayant l'aire sous la courbe obtenue avec le carbonate de l'aire sous la courbe avec le sable seul, est proportionnelle à la quantité de SO_2 ayant réagi avec le carbonate de sodium.

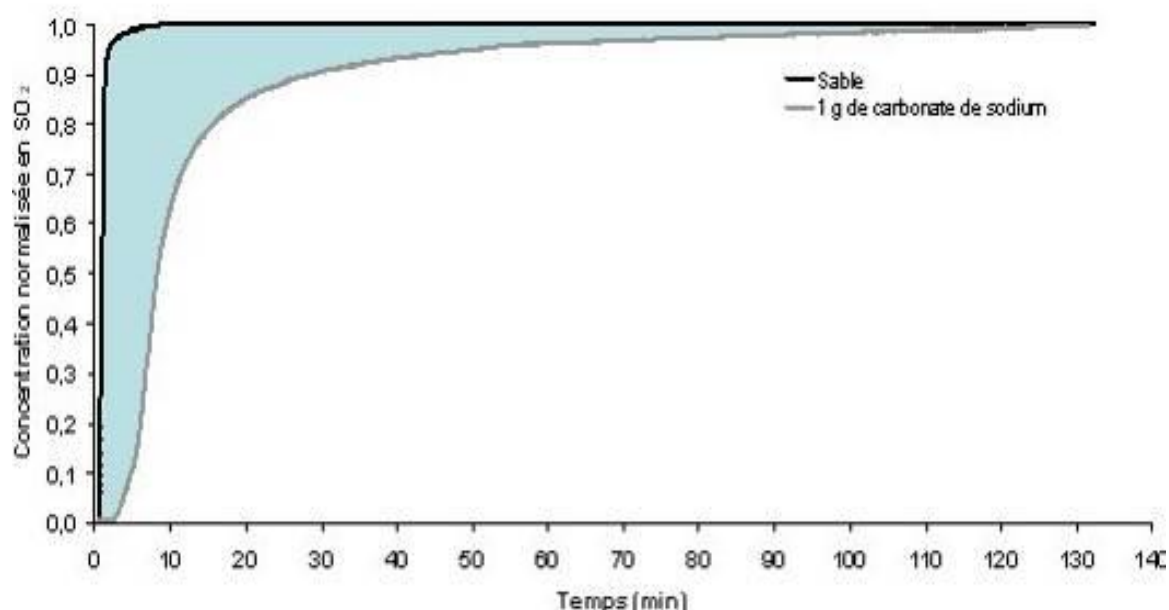


Figure 4.9 Comparaison de l'élution de SO_2 dans le réacteur garni soit de sable soit d'un mélange de sable et de 1 g de Na_2CO_3 matrice $\text{N}_2 / \text{O}_2 (15 \%) / \text{CO}_2 (5 \%) / \text{SO}_2 (200 \text{ ppm})$ à $300 \text{ }^\circ\text{C}$

Avec notre système d'analyse et d'acquisition, la courbe expérimentale d'éluion de SO₂ correspond à une série de mesures (discrétisées) séparées d'une seconde. On peut donc déterminer l'aire sous la courbe par intégrations successives selon l'équation Eq. 4.06.

$$S_X = \frac{C_{X,t_i} + C_{X,t_{i+1}}}{2} \times (t_{i+1} - t_i) \quad (\text{Eq. 4.06})$$

Avec :

- S_X : la surface sous la courbe du composé X (en seconde) au temps t_{i+1} ;
- C_{X,t_i} : la concentration normalisée en X au temps t_i (sans unité) ;
- t_i : le temps correspondant en seconde.

La quantité de gaz X adsorbée dans le réacteur (n_X) au temps t_{i+1} est calculée selon l'équation Eq. 4.07.

$$n_X = \frac{1}{22,4 \times 10^6} \cdot Q_t \cdot C_{X,\max} \cdot (S_{X,\text{sable}} - S_{X,\text{Na}_2\text{CO}_3}) \quad (\text{Eq. 4.07})$$

Avec :

- n_X : la quantité de gaz X ayant réagi dans le réacteur (en mol) au temps t_{i+1} ;
- 22,4 : le volume molaire des gaz parfaits dans les conditions normales (en l/mol) ;
- Q_t : le débit total des gaz dans le réacteur (en Nl/s) supposé constant ;
- C_{max} : la concentration maximum de l'espèce X, assimilable à la concentration injectée à l'entrée du réacteur (en ppm) supposée constante ;
- S_{X,sable} : l'aire sous la courbe lors de l'injection du gaz X sur un réacteur garni de sable (en seconde) au temps t_{i+1} ;
- S_{X,Na₂CO₃} : l'aire sous la courbe lors des tests avec du Na₂CO₃ (en seconde) au temps t_{i+1}.

Pour connaître la quantité totale de gaz adsorbé dans les conditions de l'expérience, il faut attendre que les concentrations éluees soient toutes deux égales à 1 (140 minutes sur la Figure 4.10). Dans ces conditions, l'adsorbant est « saturé » en SO₂, c'est-à-dire qu'il n'en adsorbe plus, dans les conditions dynamiques de l'expérience. On peut alors calculer la quantité totale adsorbée « à saturation », pour des conditions d'expérience (concentrations en gaz, masse de matériau adsorbant, température) données.

3.2 Extrapolation des courbes de percée

Lors des différents essais réalisés pour déterminer les courbes de percée de SO₂, le temps nécessaire pour atteindre en sortie de réacteur la concentration injectée s'est avéré parfois très long (plusieurs heures). Or, après quelques heures, des phénomènes de dérive des concentrations injectées, notamment dus aux RDM, ou de la mesure des gaz peuvent survenir et être à l'origine d'erreurs. Dans ce cas, les mesures doivent être arrêtées avant la fin idéale de l'expérience (concentration normalisée en sortie égale à 1). Pour pouvoir estimer la quantité de gaz adsorbé à saturation, la courbe d'éluion doit alors être extrapolée à l'aide

d'une fonction logarithme pour déterminer plus précisément le temps nécessaire à la saturation. À titre d'exemple, la Figure 4.10 présente l'extrapolation d'une courbe de percée de SO_2 sur un réacteur contenant un mélange de sable avec 1,75 g de Na_2CO_3 .

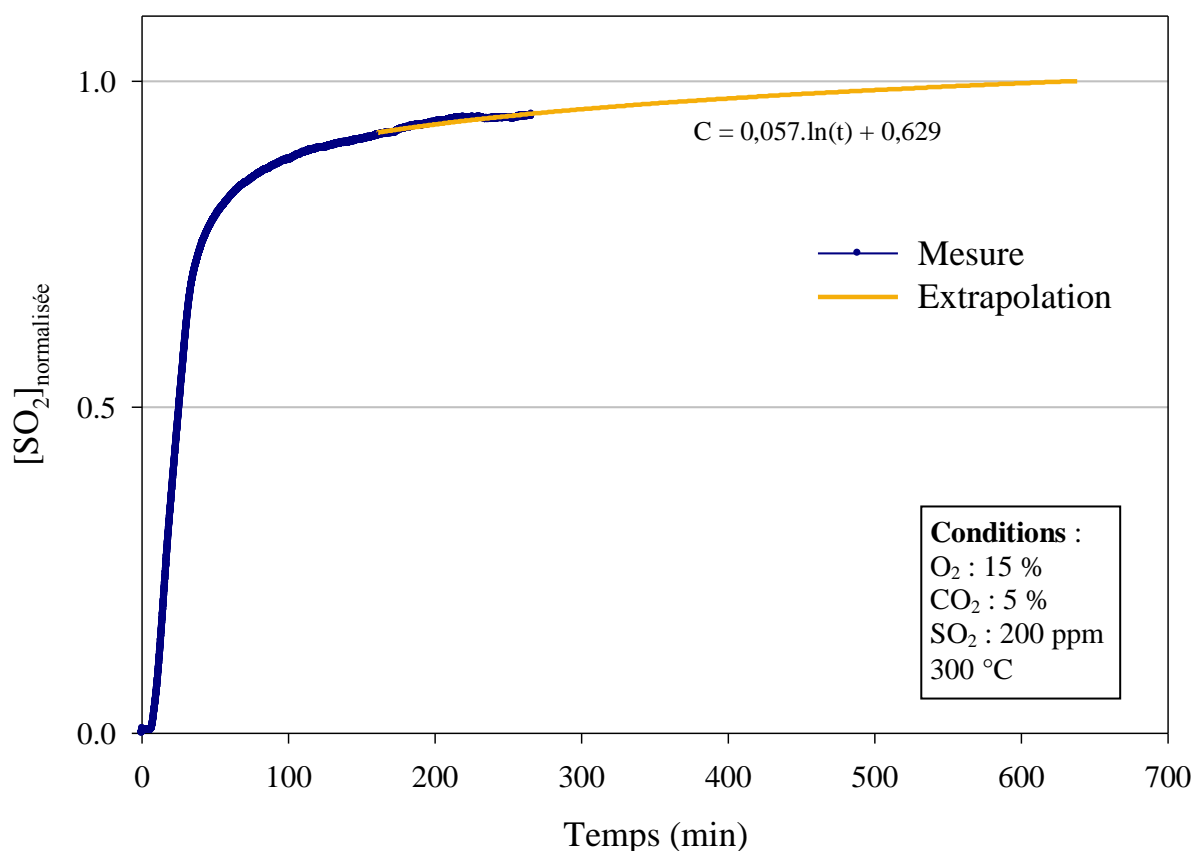


Figure 4.10 Courbe de percée de SO_2 sur un réacteur contenant un mélange de sable avec 1,75 g de Na_2CO_3 ; Matrice N_2 / O_2 (15 %) / CO_2 (5%) / SO_2 (200 ppm) à 300 °C

3.3 Effets de la quantité d'adsorbant et de la température sur l'adsorption de SO_2 par Na_2CO_3 pour des gaz secs

L'adsorption de SO_2 sur Na_2CO_3 est un phénomène relativement bien connu (Erdöl-Aydin et Nasün-Saygili, 2007 ; Wu *et al.*, 2004 ; Güldür *et al.*, 2001). Dans cette étude, nous avons souhaité nous assurer de la représentativité de notre réacteur en étudiant les courbes de percée de SO_2 au travers du réacteur en opérant avec différentes masses de Na_2CO_3 et à différentes températures représentatives du site industriel étudié. Pour l'ensemble de ces expériences la matrice de gaz est de 15 % O_2 et 5 % CO_2 dans N_2 .

3.3.1 Résultats des tests d'adsorption

Les expériences ont été réalisées à deux températures différentes (300 et 250 °C) et avec trois masses d'adsorbant (Na_2CO_3) en mélange avec du sable de Fontainebleau dans le réacteur : 1,0 g (9,4 mmol), 1,75 g (16,5 mmol) et 2,5 g (23,6 mmol). La Figure 4.11 présente les courbes de percée de SO_2 à travers le réacteur thermostaté à 300 °C et rempli de sable seul ou avec les différentes quantités de Na_2CO_3 mentionnées plus haut. Le réacteur garni de sable

seul permet de faire un « blanc » et ainsi de prendre en compte le temps de réponse de l'analyseur. La comparaison des différentes courbes de percées présentées sur la Figure 4.11, met clairement en évidence un décalage dans le temps avec l'augmentation de la quantité de Na_2CO_3 . Ce phénomène traduit logiquement une adsorption de SO_2 d'autant plus importante que la quantité de Na_2CO_3 est élevée.

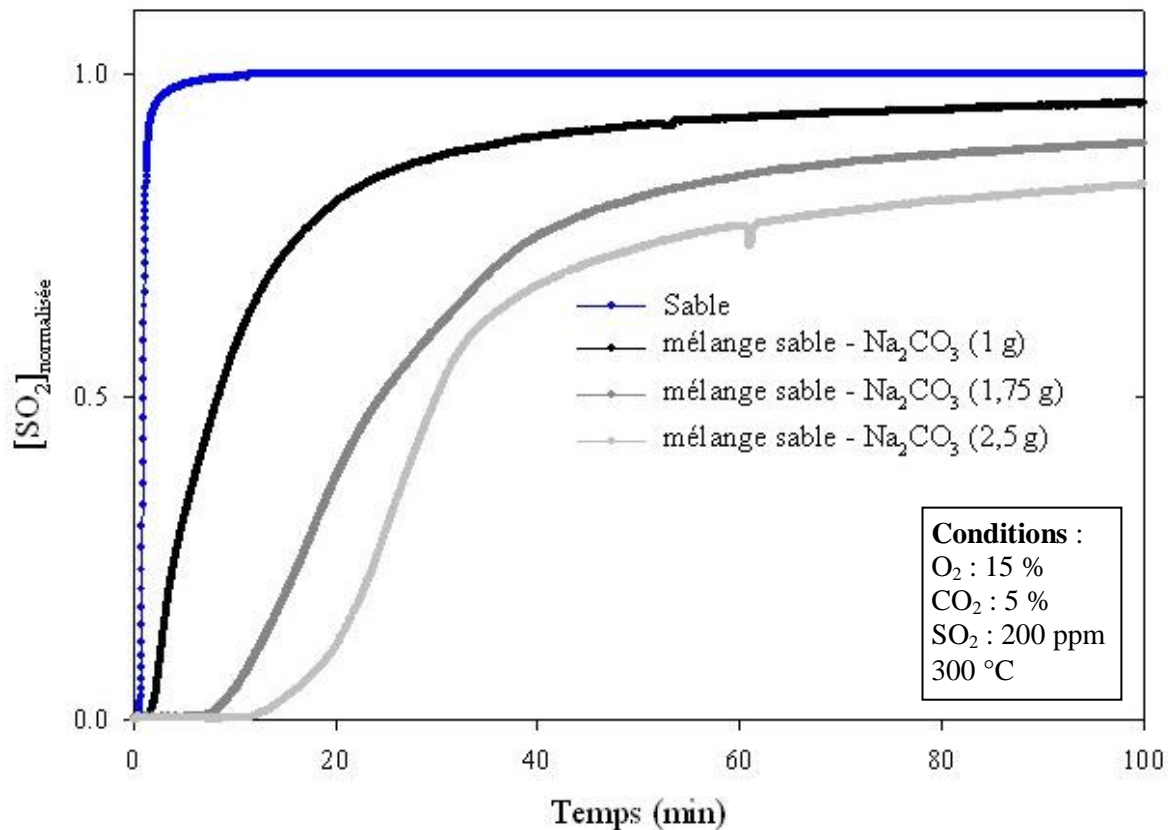


Figure 4.11 Courbe de percée de SO_2 sur un réacteur contenant différents type de garnissage ; Matrice N_2 / O_2 (15 %) / CO_2 (5%) / SO_2 (200 ppm) à 300 °C

Pour chacune de ces expériences, les quantités de SO_2 adsorbées par le réactif sont déterminées à l'aide de la méthode décrite au §2.3. Les résultats de ces analyses sont synthétisés sur la Figure 4.12. Le calcul des incertitudes est détaillé au § 3.2.3.

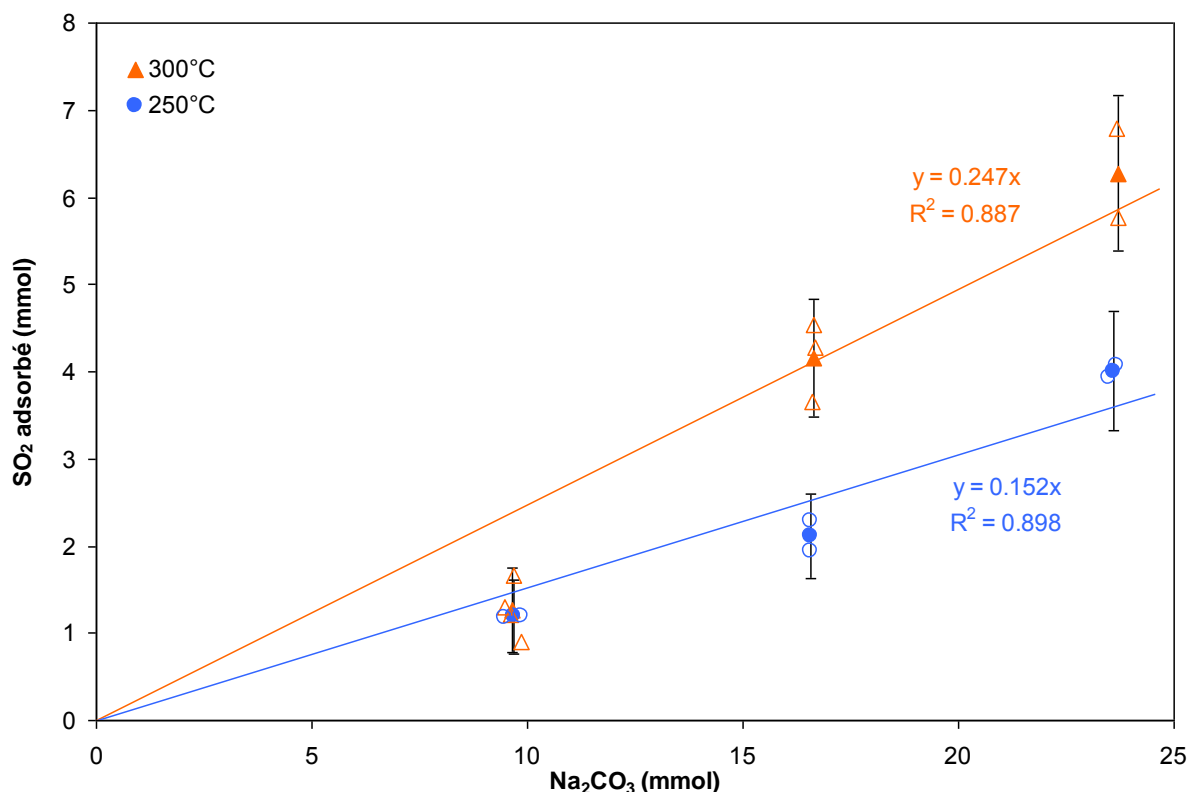


Figure 4.12 Quantité maximale de SO₂ adsorbé à 300 °C et 250 °C pour trois masses d'adsorbant (1,0/1,75 et 2,5 g). Les symboles vides correspondent aux mesures, les pleins aux valeurs. Chaque valeur est accompagnée de sa barre d'incertitudes. Matrice N₂ / O₂ (15 %) / CO₂ (5%) / SO₂ (200 ppm)

Comme attendu la quantité de SO₂ adsorbée peut être considérée comme étant proportionnelle à la masse de Na₂CO₃ présente dans le réacteur et ceci pour les deux températures testées.

Les pentes des droites traduisant cette proportionnalité, correspondent à la quantité de SO₂ adsorbée rapportée à la quantité initiale de Na₂CO₃ dans le réacteur. Comme l'adsorption de SO₂ est irréversible, on peut supposer que le SO₂ a réagi chimiquement avec le Na₂CO₃ pour former Na₂SO₃ ou Na₂SO₄. Dans ce cas, la pente est égale au taux de conversion de Na₂CO₃ à la température considérée, indépendamment de la masse de l'adsorbant. On observe une augmentation de la réactivité de Na₂CO₃ avec la température, le taux de conversion variant de 15 % à 25 % quand la température passe de 250 à 300 °C, soit une augmentation du taux de conversion de 10 % pour une élévation de température de 50 °C. Autrement dit, la réactivité est favorisée par une température élevée dans ce domaine de températures (250 °C - 300 °C), puisque la conversion est 1,67 fois plus élevée à 300 °C qu'à 250 °C.

Néanmoins, alors que les quantités de SO₂ injectées dans le réacteur dépassent très largement les quantités stœchiométriques requises pour convertir tout le Na₂CO₃ présent dans le réacteur, cette conversion reste limitée en conditions de gaz secs.

3.3.2 Discussion de l'effet de la température sur l'adsorption de SO₂ par Na₂CO₃ en condition de gaz secs

On observe qu'à 300 °C et pour une masse de 1 g la quantité de SO₂ adsorbée semble être inférieure à ce qu'elle devrait être selon la régression linéaire. Cet écart pourrait être dû à un

mauvais calfeutrage du four lors des premières expériences avec 1 g de Na_2CO_3 , entraînant une température dans le réacteur plus proche de 250 que de 300 °C. Pour les autres teneurs en Na_2CO_3 , la quantité de SO_2 capté est directement proportionnelle à la quantité de Na_2CO_3 dans le réacteur.

La réactivité est 1,6 fois plus importante à 300 °C qu'à 250 °C, environ 25 % et 15 % de Na_2CO_3 réagissent respectivement à 300 et 250 °C. Ceci est en accord avec les travaux de Stejskalova *et al.*, (1996) qui trouvent également une augmentation de la réactivité de Na_2CO_3 avec la température dans cette gamme de température.

3.3.3 Calcul d'incertitude sur les quantités de SO_2 adsorbée

Étant donnée la difficulté d'évaluer une incertitude sur le calcul de la surface selon l'équation Eq. 02, l'incertitude totale sur la quantité de SO_2 ayant réagi est calculée à partir de :

- l'incertitude systématique sur la mesure par le système d'analyse ;
- l'incertitude aléatoire sur l'ensemble des expériences réalisées dans les mêmes conditions.

L'incertitude systématique est calculée à partir des incertitudes sur l'analyseur, des pertes dans le conditionneur et de la dérive des concentrations en SO_2 dans les fumées synthétiques (Eq. 4.08 et Eq. 4.09). Les résultats des calculs de l'incertitude systématique sont présentés dans le Tableau 4.12.

$$U_{\text{Systématique}} = \sqrt{U_{\text{Mesure}}^2 + (t_{\text{exp}} \times U_{\text{Dérive}})^2} \quad (\text{Eq. 4.08})$$

$$U_{\text{Mesure}} = \sqrt{U_{\text{Analyseur}}^2 + U_{\text{Conditionneur}}^2} \quad (\text{Eq. 4.09})$$

avec

- t_{exp} : durée de l'expérience ;
- $U_{\text{Analyseur}}$: incertitude sur la mesure due à l'analyseur ;
- $U_{\text{Conditionneur}}$: incertitude due aux pertes dans le conditionneur ;
- $U_{\text{Dérive}}$: incertitude sur la dérive des concentrations en SO_2 dans les gaz injectés ;
- U_{Mesure} : incertitude sur le système d'analyse (conditionneur + analyseur) ;
- $U_{\text{Systématique}}$: incertitude systématique sur une expérience.

La dérive de SO_2 dans les gaz injectés a été calculée à partir de 10 expériences en conditions de gaz secs et 5 en conditions de gaz humides. Le pourcentage de dérive par heure a été calculé pour chacune de ces expériences. Les valeurs obtenues présentent des dérives, pouvant être positives et négatives, et du même ordre de grandeur. $U_{\text{Dérive}}$ a donc été calculé comme étant égale à trois fois l'écart type de l'ensemble de ces mesures.

Tableau 4.12 Calcul de l'incertitude systématique

$U_{\text{Systématique}}$	$U_{\text{Analyseur}}$	$U_{\text{Conditionneur}}$	$U_{\text{Dérive}}$
9,2 %	6,3 %	1 %	0,82 %/h

Le calcul de l'incertitude aléatoire est basé sur l'hypothèse que pour une température et une composition gazeuse donnée la quantité de SO₂ adsorbée est proportionnelle à la quantité de Na₂CO₃ dans le réacteur. Cette hypothèse est confirmée par les résultats (Figure 4.12).

Cette incertitude est calculée à partir des intervalles de confiance calculés pour les paramètres de la régression linéaire de la représentation du nombre de moles de SO₂ captées par rapport au nombre de moles de Na₂CO₃ (Eq. 4.10).

$$U_{\text{Aléatoire}} = \sqrt{\left(\frac{u_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{u_b}{\overline{n_{\text{ads}}}}\right)^2} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

avec

- a : valeur de la pente de l'évolution linéaire du nombre de moles de SO₂ captées en fonction du nombre de moles de Na₂CO₃ ;
- u_a : intervalle de confiance sur la grandeur a ;
- u_b : intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine de l'évolution linéaire ;
- $\overline{n_{\text{ads}}}$: moyenne du nombre de moles adsorbées pour les tests réalisées avec un nombre de moles donné d'adsorbant (mmol).

L'incertitude totale sur la mesure de la quantité de SO₂ adsorbée dans le réacteur est calculée à partir de la somme quadratique de ces deux incertitudes. Les incertitudes totales sont reportées sur l'ensemble des figures présentant le SO₂ adsorbé en fonction de Na₂CO₃ dans le réacteur.

$$u_{n_{\text{SO}_2}} = \sqrt{u_{\text{Aléatoire}}^2 + u_{\text{Systématique}}^2} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

Avec $u_{n_{\text{SO}_2}}$: l'incertitude totale sur la mesure de SO₂ adsorbée.

L'incertitude sur la masse de Na₂CO₃ introduite dans le réacteur est considérée comme négligeable, en effet elle est pesée avec une balance précise au mg près.

3.4 Adsorption des NO_x sur Na₂CO₃ à 300 °C en conditions de gaz secs

Comme nous l'avons vu au chapitre 1 (§2.1.4), quelques auteurs ont établi thermodynamiquement que les NO_x peuvent également réagir avec Na₂CO₃ (Erdös et Mocek, 1994 ; Verdone et De Filippis, 2006). Par contre, peu d'essais expérimentaux ont été publiés (Lippert *et al.*, 1996 ; Stejskalova *et al.*, 1996). Nous avons donc cherché à observer une adsorption de NO_x seul ou en présence de SO₂.

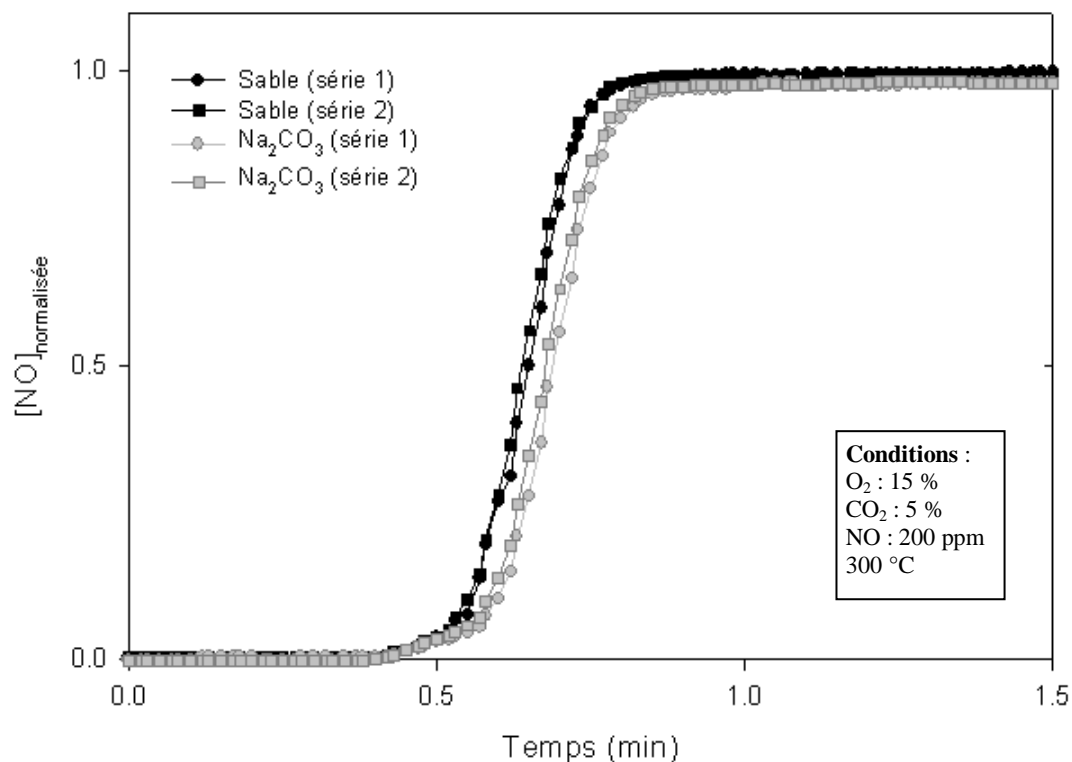


Figure 4.13 Courbe de percée de NO à travers un réacteur de sable et un réacteur contenant 2,5 g de Na_2CO_3 . Matrice N_2 / O_2 (15 %) / CO_2 (5%) / NO (200 ppm)

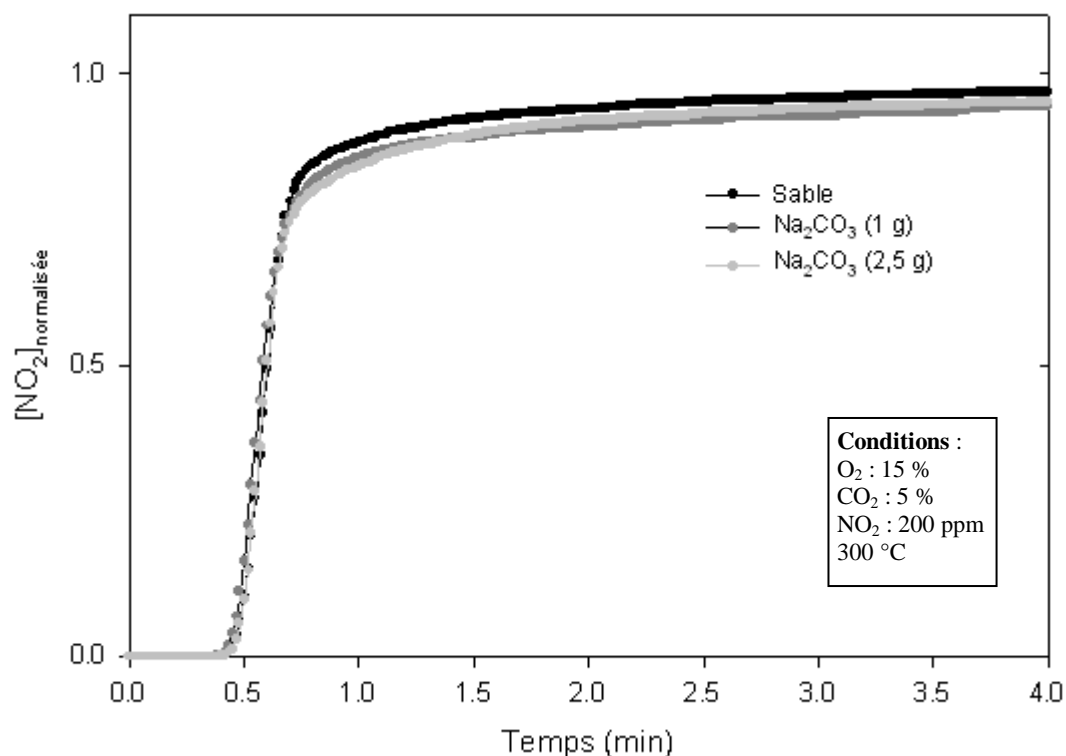


Figure 4.14 Courbe de percée de NO_2 à travers un réacteur de sable et des réacteurs contenant 1,0 et 2,5 g de Na_2CO_3 . Matrice N_2 / O_2 (15 %) / CO_2 (5%) / NO_2 (200 ppm)

Dans un premier temps des tests ont été réalisés avec NO seul. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.13. On observe que l'écart entre la courbe de percée obtenue avec un garnissage constitué uniquement de sable de Fontainebleau, et celle correspondant au

garnissage contenant 2,5 g de Na_2CO_3 est extrêmement faible. Cet écart équivaut à l'adsorption de 5 à $6 \cdot 10^{-6}$ mol de NO , c'est-à-dire environ 1000 fois moins que le SO_2 dans les mêmes conditions.

Les mêmes tests ont été effectués avec NO_2 seul. Comme le montrent les résultats présentés sur la Figure 4.14 aucun décalage des courbes de percée n'est observé. Il semble cependant qu'il y ait une traîne plus longue sur la fin de l'expérience en présence de Na_2CO_3 . Par contre aucune différence significative n'est observée entre les différentes masses de Na_2CO_3 . Si on les calcule, les quantités de NO_2 adsorbées sont comprises entre 0,02 et 0,10 mmol, c'est-à-dire du niveau de l'incertitude de mesure.

3.5 Effet de l'humidité sur l'adsorption de NO_2 , SO_2 et NO_2/SO_2 sur Na_2CO_3 à 300 °C

La majorité des auteurs ayant étudié l'adsorption de SO_2 par Na_2CO_3 l'ont fait en travaillant avec des gaz secs. Or, dans les fumées industrielles, les concentrations en vapeur d'eau sont importantes ($> 10\%$). Stejskalova *et al.* (1996) ont investigué l'effet de l'humidité sur ces phénomènes d'adsorption et observent une augmentation importante de l'adsorption de SO_2 sur Na_2CO_3 quand l'humidité dans les gaz augmente. Pour mieux comprendre les phénomènes impliqués, nous avons donc étudié dans notre réacteur l'effet de l'humidité sur la réactivité de l'adsorbant vis-à-vis de SO_2 et de NO_2 , qui semble être le seul NO_x susceptible de réagir avec Na_2CO_3 .

La réactivité de Na_2CO_3 étant beaucoup plus importante lors des tests en présence d'humidité, les expériences ont été réalisées avec des masses de Na_2CO_3 plus faibles, de 0,5 g (4,7 mmol), 1 g (9,4 mmol) et 1,5 g (14,2 mmol). Lors de ces tests, les concentrations en SO_2 et en NO_2 ont également été fixées à 200 ppm.

3.5.1 Résultats des tests d'adsorption en conditions de gaz humides

Le NO_2 est un gaz qui a une forte tendance à s'adsorber sur les parois de l'ensemble du montage et du système de mesure. De plus, comme nous l'avons montré au § 3.2.1 le NO_2 est en partie piégé par le conditionneur de gaz. La mesure de NO_2 en conditions humides est donc relativement longue à se stabiliser, ce qui rend ces mesures difficilement exploitables. Les tests d'adsorption de NO_2 seul et en présence d'humidité n'ont pas donné de résultat exploitable.

Le SO_2 étant moins capté par le conditionneur, nous avons pu étudier l'effet de l'humidité sur la réaction avec Na_2CO_3 , ainsi que l'effet de la présence de NO_2 . La Figure 4.15 compare les courbes de percée obtenues avec SO_2 seul. On peut observer une différence très significative de l'allure des courbes de percée selon que l'on soit en conditions de gaz secs ou de gaz humides. On note également que la quantité de SO_2 adsorbée pour une même masse de carbonate (1 g) est beaucoup plus importante en présence d'eau.

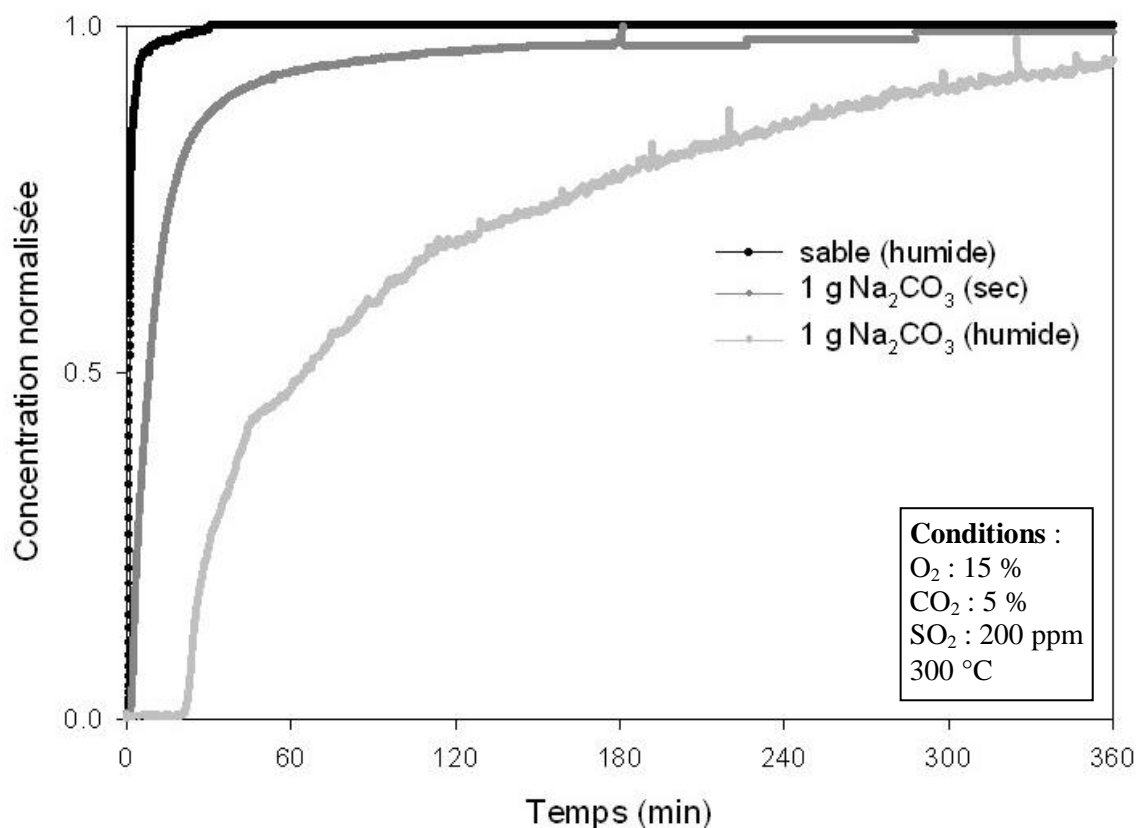


Figure 4.15 Exemple de courbe de percée de SO_2 obtenues dans un réacteur garni de sable et d'un mélange constitué de sable et de 1 g de Na_2CO_3 en présence ou non d'humidité.
Matrice N_2 / O_2 (15 %) / CO_2 (5%) / SO_2 (200 ppm)

Les résultats d'adsorption de SO_2 obtenus en conditions humides et en conditions sèches pour différentes quantités de Na_2CO_3 sont comparés sur la Figure 4.16. Ces résultats montrent une bonne proportionnalité entre la quantité de SO_2 adsorbée et la quantité de carbonate de sodium introduit dans le réacteur. En présence d'humidité, jusqu'à 84 % de Na_2CO_3 réagissent contre 25 % avec des gaz sec. L'eau joue donc un rôle majeur dans l'adsorption-réaction des gaz acides.

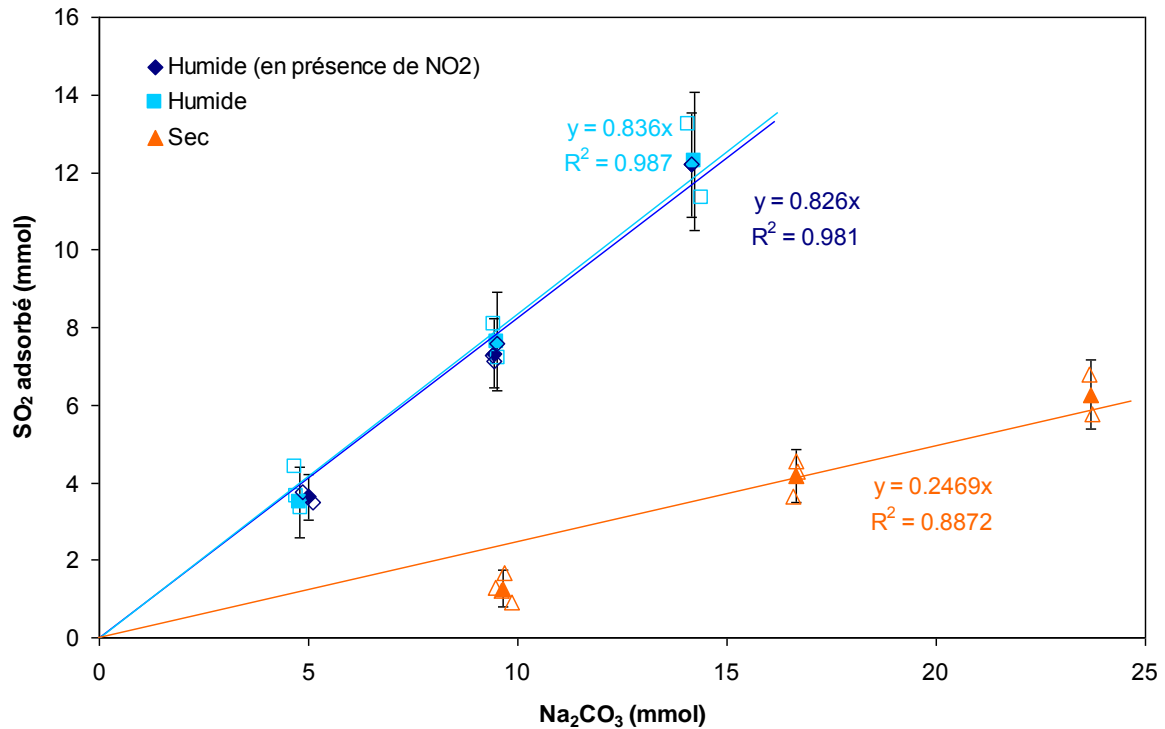


Figure 4.16 Évolution de la quantité de SO₂ adsorbé à 300 °C en fonction de la quantité de carbonate de sodium, et effet de l'humidité et de NO₂ sur le processus. Les puces vides correspondent aux mesures, et les puces pleines aux valeurs moyennes. Matrice N₂ / O₂ (15 %) / CO₂ (5%) / SO₂ (200 ppm)

On observe également que la présence de NO₂ (en concentration égale à celle de SO₂) n'a aucune influence sur la quantité de SO₂ adsorbé. Cette constatation signifie que s'il y a une compétition entre ces deux gaz pour réagir avec le carbonate de sodium, elle est nettement plus favorable au SO₂.

3.5.2 Discussion sur l'effet de l'humidité sur le piégeage de SO₂ par Na₂CO₃

Les études les plus courantes portant sur l'effet de l'humidité des fumées sur le traitement de SO₂ par voie sèche concernent l'utilisation de Ca(OH)₂ comme réactif solide, à basse température (< 100°C). Toutes concordent sur une augmentation de la captation de SO₂ avec l'humidité. Ainsi, Izquierdo *et al.* (2000) proposent une expression de la vitesse de réaction de SO₂ sur Ca(OH)₂ solide pour former Ca(SO₃).½H₂O, indépendante de la concentration en SO₂ mais augmentant avec l'humidité relative des fumées, de la forme :

$$r = k_{\text{ads}} \times (\% \text{H}_2\text{O})^{1/2} . \quad (\text{Eq. 4.12})$$

Avec :

- r : vitesse de la réaction d'adsorption de SO₂ sur Ca(OH)₂ ;
- k_{ads} : constante de vitesse de la réaction d'adsorption de SO₂ sur Ca(OH)₂ ;
- %H₂O : le pourcentage d'eau dans les fumées en % volumique.

D'autres auteurs (Ruiz-Alsop, 1986 ; Izquierdo *et al.*, 2000) ont également testé l'effet de l'ajout de sels déliquescents (tels que CaCl_2 ou NaCl) sur cette même réaction et trouvé une augmentation de la réaction lorsqu'un sel déliquescent était ajouté en faible proportion avec l'adsorbant solide $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ils supposent que ces sels, ayant une forte capacité à absorber de l'eau, favoriseraient la formation d'une couche d'eau adsorbée à la surface du réactif solide qui faciliterait l'adsorption du SO_2 gazeux par cette même surface. Izquierdo *et al.* (2000) ont proposé une nouvelle expression de la vitesse de captation de SO_2 sur $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solide qui tient compte de la présence éventuelle de sels déliquescents, de la forme :

$$r = k_{\text{ads}} \times (\% \text{H}_2\text{O})^{1/2} \times w_{\text{sel}}^m \quad (\text{Eq. 4.13})$$

Avec :

- r : vitesse de la réaction d'adsorption de SO_2 sur $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- k_{ads} : constante de vitesse de la réaction d'adsorption de SO_2 sur $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- $\% \text{H}_2\text{O}$: le pourcentage d'eau dans les fumées en %volumique ;
- w_{sel} : fraction massique de sel déliquescent ajouté à $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- m : un exposant, dépendant du sel considéré, qui est positif dans le cas d'une action augmentant la vitesse.

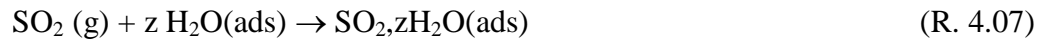
Par analogie, on peut remarquer que dans le cas de l'adsorption de SO_2 par Na_2CO_3 en présence de vapeur d'eau à 300 °C, le réactif solide initial (Na_2CO_3) ainsi que les produits issus de la réaction avec SO_2 (Na_2SO_3 , Na_2SO_4) sont tous hygroscopiques puisqu'ils peuvent prendre des formes hydratées telles que $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. De plus, un autre sel hygroscopique est NaCl , produit de la réaction de Na_2CO_3 solide avec HCl . Ainsi, des produits issus du traitement des gaz acides par Na_2CO_3 pourraient favoriser l'adsorption de l'eau à la surface du solide qui augmenterait au fur et à mesure de la conversion. Étant donnée la solubilité très importante de SO_2 dans l'eau, on pourrait alors s'attendre à une augmentation significative du transfert de SO_2 gazeux vers la surface, au fur et à mesure de la conversion, mais aussi à une augmentation de la diffusion de SO_2 adsorbé dans la couche poreuse de produits formés, phénomène favorisé par la présence d'eau dans les pores.

Plus récemment, Bausach Mercader (2005), en étudiant par microscopie à force atomique* (AFM) la surface de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ après contact avec SO_2 et H_2O gazeux, a observé une répartition hétérogène du produit, $\text{Ca}(\text{SO}_3) \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, et du réactif n'ayant pas réagi, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, à la surface du solide. Cet auteur suggère que l'eau pourrait favoriser la diffusion du produit formé, qui aurait tendance à s'agréger pour former des cristallites en surface, libérant ainsi du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui n'aurait pas encore réagi (Figure 4.17).

Le mécanisme de réaction de SO_2 sur $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en présence d'eau adsorbée sur la surface pourrait comprendre les différentes étapes suivantes :

*Cette technique permet la mesure de la rugosité d'un matériau, ainsi qu'une étude topographique de sa surface

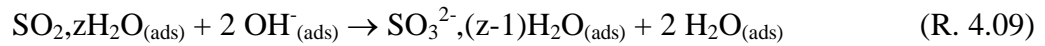
- L'adsorption de SO_2 dans l'eau adsorbée, supposée se comporter comme un liquide si au moins deux couches moléculaires d'eau existent (R. 4.07) :



- la solubilisation de l'hydroxyde de calcium dans l'eau adsorbée (R. 4.08) :



- la réaction de SO_2 et OH^- pour former des sulfites (R. 4.09) :



- la réaction des sulfites SO_3^{2-} et de Ca^{2+} adsorbés (R. 4.10) :

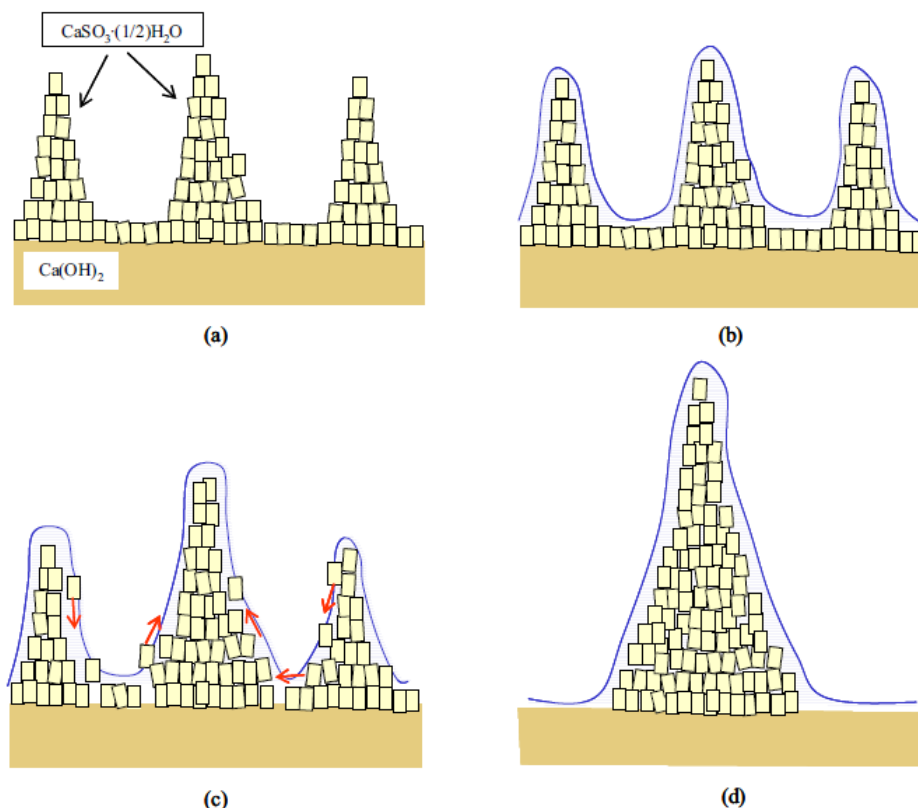
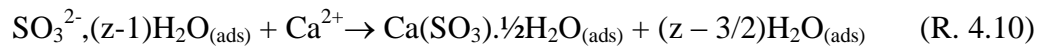


Figure 4.17 Réarrangement de $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ à la surface de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en présence d'eau adsorbée (Bausach Mercader, 2005)

Par analogie, si le même type de phénomène se produisait avec Na_2CO_3 en présence de vapeur d'eau à moyenne température (300°C), on pourrait imaginer le mécanisme de réaction suivant :

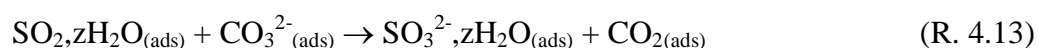
- L'adsorption de SO_2 dans l'eau adsorbée, supposée se comporter comme un liquide :



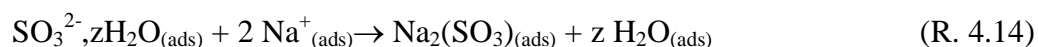
- la solubilisation du carbonate de sodium dans l'eau adsorbée :



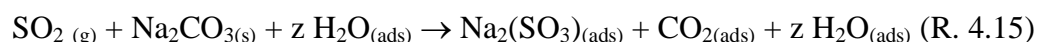
- la réaction de SO_2 , et CO_3^{2-} adsorbés pour former des sulfites :



- la réaction des sulfites SO_3^{2-} et de Na^+ adsorbés :



La réaction globale qui en résulterait serait donc :



L'eau jouerait donc le rôle d'un catalyseur, comme supputé par Stejsklova *et al.* (1996) (cf. chapitre 1, § 2.1.4.2).

3.6 Conclusion de l'étude sur l'adsorption des gaz

Le montage réalisé nous a permis d'étudier les effets de la température, de l'humidité et de certaines compositions gazeuses sur l'adsorption de SO_2 par Na_2CO_3 . Ainsi nous avons pu mettre en évidence une augmentation de la quantité totale de SO_2 adsorbée avec l'augmentation de température entre 250 °C et 300 °C qui est en accord avec la littérature, ainsi que le rôle majeur de l'humidité dans cette réaction. En effet, à 300 °C un taux d'humidité de 10 % dans les gaz augmente la quantité de Na_2CO_3 qui réagit d'un rapport 3,4 par rapport aux tests avec des gaz secs. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la formation d'une fine couche d'eau à la surface des particules qui augmenterait la quantité totale de Na_2CO_3 pouvant réagir en le solubilisant partiellement. De plus, SO_2 étant très soluble dans l'eau, cette couche d'eau favoriserait son adsorption, puis une fois adsorbé, sa réaction avec les ions Na^+ formés.

Concernant les NO_x , les expériences ne montrent aucune interaction avec le Na_2CO_3 . En effet, les courbes de percée sur sable et sur Na_2CO_3 ne sont pas significativement différentes. De plus, les tests d'adsorption de SO_2 réalisés avec des gaz humides contenant du NO_2 ne montrent pas non plus d'effet sur l'adsorption de SO_2 .

Les essais réalisés avec le réacteur rempli de cendres volantes ne mettent pas non plus en évidence de phénomènes de réaction ou d'adsorption, que ce soit pour SO_2 ou NO . Les résultats sont présentés en Annexe 7.

L'ensemble de ces expériences semble indiquer que l'abattement observé dans le FC (cf. chapitre 3) serait en fait dû à une erreur de mesure plutôt qu'à une quelconque adsorption de NO ou NO_2 sur Na_2CO_3 ou les cendres volantes.

Les essais de formation de sel d'ammonium au laboratoire ont montré que NO_2 et NH_3 ont une forte propension à réagir entre eux, et cela même pour des températures relativement élevées

(100 °C). Toutefois, l'analyse des REFIDIS n'a pas mis en évidence de nitrate d'ammonium solide. On peut donc penser que cette réaction n'a pas lieu dans les conditions industrielles du site étudié (température > 225 °C).

4 Modélisation de l'adsorption de SO_2 sur Na_2CO_3

Deux modèles ont été développés dans le cadre de ces travaux.

- Le premier, appelé chimie-transport, est un modèle « macroscopique » basé sur une réaction d'adsorption irréversible avec une diminution exponentielle du nombre des sites d'adsorption lors du recouvrement de la surface des particules.
- Le second, appelé modèle du grain à cœur rétrécissant, est un modèle « microscopique » décrivant l'évolution temporelle du taux de conversion de la surface, lors de la réaction de sulfatation de Na_2CO_3 , fondé sur l'hypothèse de particules solides sphériques à cœur rétrécissant.

4.1 Modèle de chimie-transport

Dans le cas de la modélisation de la réaction d'adsorption hétérogène gaz-solide en lit fixe, il faut considérer d'une part un modèle de transport tenant compte de la répartition physique des particules et d'autre part un modèle de réaction chimique à la surface du solide. Si le milieu poreux constitutif du lit fixe peut être considéré comme homogène, alors le système peut être décrit en une dimension.

4.1.1 Modèle de transfert

La Figure 4.18 présente schématiquement le réacteur modélisé par le modèle de chimie-transport.

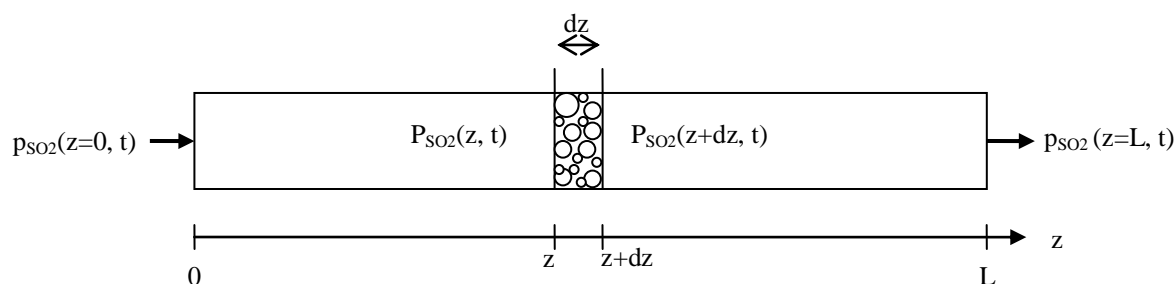


Figure 4.18 Schéma du réacteur modélisé par le modèle de chimie-transport ($p_{\text{SO}_2}(z,t)$: pression partielle en SO_2 à l'abscisse z et au temps t)

Hypothèses

L'utilisation de ce modèle de transport nécessite la prise en compte des hypothèses suivantes :

Hypothèse 1 : Le réacteur est constitué d'un milieu poreux homogène placé dans un cylindre de section constante S et de longueur L . Sous cette hypothèse, on a :

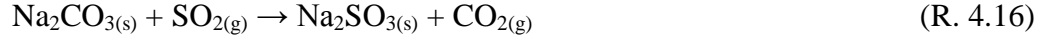
- un terme de porosité ε constant,
- un système qui peut être décrit en une seule dimension.

Hypothèse 2 : L'opération est isotherme (on néglige les variations d'enthalpie liées à la réaction).

Hypothèse 3 : La pression est constante (on néglige la perte de charge du gaz à la traversée du milieu poreux).

Hypothèse 4 : On considère le débit de gaz constant (on néglige la variation du nombre de moles de gaz due à la réaction sur le solide devant le nombre total de moles de gaz).

Hypothèse 5 : On considère que SO_2 réagit irréversiblement et uniquement avec Na_2CO_3 selon l'équation suivante :



Equations du modèle :

Un bilan sur le nombre de mole de SO_2 dans la tranche dz conduit à :

$$F_z = F_{z+dz} + \frac{\partial C}{\partial t} \varepsilon \cdot S \cdot dz + r \cdot N_s \cdot \frac{dz}{L} \quad (\text{Eq. 4.14})$$

Avec :

- F_z : débit molaire en SO_2 à l'abscisse z (mol/s) ;
- C : concentration molaire en SO_2 dans la phase gazeuse ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) ;
- ε : porosité du milieu poreux : rapport du volume de la phase gazeuse sur le volume total du milieu poreux ;
- S : section perpendiculaire à l'écoulement (m^2) ;
- r : vitesse de réaction de SO_2 avec Na_2CO_3 équivalent à la vitesse de formation de Na_2SO_3 (s^{-1}) ;
- N_s : nombre de moles de Na_2CO_3 initialement présent dans le réacteur de longueur L (mol) ;
- L : longueur du milieu poreux adsorbant (m).

$$F_z = q \cdot C - D_{\text{ext}} \cdot S \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{Eq. 4.15})$$

$$F_{z+dz} = F_z + \frac{\partial F}{\partial z} dz \quad (\text{Eq. 4.16})$$

$$\frac{\partial F}{\partial z} = q \frac{\partial C}{\partial z} - D_{\text{ext}} \cdot S \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{Eq. 4.17})$$

D'où

$$F_z - F_{z+dz} = F_z - F_z - \frac{\partial F}{\partial z} \cdot dz = -q \frac{\partial C}{\partial z} dz + D_{\text{ext}} \cdot S \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} dz \quad (\text{Eq. 4.18})$$

$$\Leftrightarrow -q \frac{\partial C}{\partial z} dz + D_{\text{ext}} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} dz - r \cdot N_s \frac{dz}{L} = \frac{\partial C}{\partial t} \varepsilon \cdot S \cdot dz \quad (\text{Eq. 4.19})$$

En remplaçant $r = \frac{d\theta}{dt}$ et en supprimant dz on obtient :

$$-q \frac{\partial C}{\partial z} + D_{\text{ext}} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{N_s}{L} \frac{d\theta}{dt} = \varepsilon S \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{Eq. 4.20})$$

Avec $C = \frac{P}{RT}$, on a :

$$-\frac{q}{RT} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{D_{\text{ext}} \cdot S}{RT} \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} - \frac{N_s}{L} \frac{d\theta}{dt} = \frac{S\varepsilon}{RT} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (\text{Eq. 4.21})$$

En multipliant par RT , on a :

$$-q \frac{\partial p}{\partial z} + D_{\text{ext}} \cdot S \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} - \frac{RT \cdot N_s}{L} \frac{d\theta}{dt} = S\varepsilon \frac{\partial p}{\partial t} \quad (\text{Eq. 4.22})$$

En divisant par $S\varepsilon$, on a :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{D_{\text{ext}}}{\varepsilon} \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} - \frac{RT \cdot N_s}{V} \frac{d\theta}{dt} \quad (\text{Eq. 4.23})$$

4.1.2 Cinétique de la réaction

Le modèle cinétique développé ici est du 1^{er} ordre par rapport à p_{SO_2} et du 1^{er} ordre par rapport au nombre de moles de Na_2CO_3 . Le calcul de la vitesse de réaction se base sur les travaux de Garea *et al.* (2005). Inspirés des études sur des catalyseurs, ils proposent une diminution exponentielle de la surface réactive en fonction de l'avancement θ .

$$r = \frac{d\theta}{dt} = k \cdot e^{(-m \cdot \theta)} \cdot p_{\text{SO}_2} \cdot (1 - \theta) \quad (\text{Eq. 4.24})$$

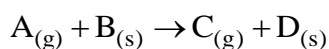
Avec :

- k : constante de la réaction en $\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- m : correspond au facteur de désactivation par analogie avec les modèles utilisés pour la catalyse : dans le cas présent d'une adsorption irréversible il correspond à un coefficient d'encombrement.

4.2 Modèle du grain à cœur rétrécissant

4.2.1 Modèle général

Soit une réaction gaz-solide telle que :



avec A un gaz et B un solide sous forme de grain.

La Figure 4.19 présente le modèle d'un grain à cœur rétrécissant. Le réactif A doit dans un premier temps diffuser à travers la couche de gaz autour du grain (diffusion externe au grain),

puis diffuser à travers la couche de grain ayant déjà réagi (diffusion interne au grain) et enfin réagir chimiquement à la surface du cœur n'ayant pas réagi. Au fur et à mesure que la réaction avance, la couche de grain ayant réagi augmente, rendant de plus en plus difficile la diffusion interne de A jusqu'à B et donc la réaction.

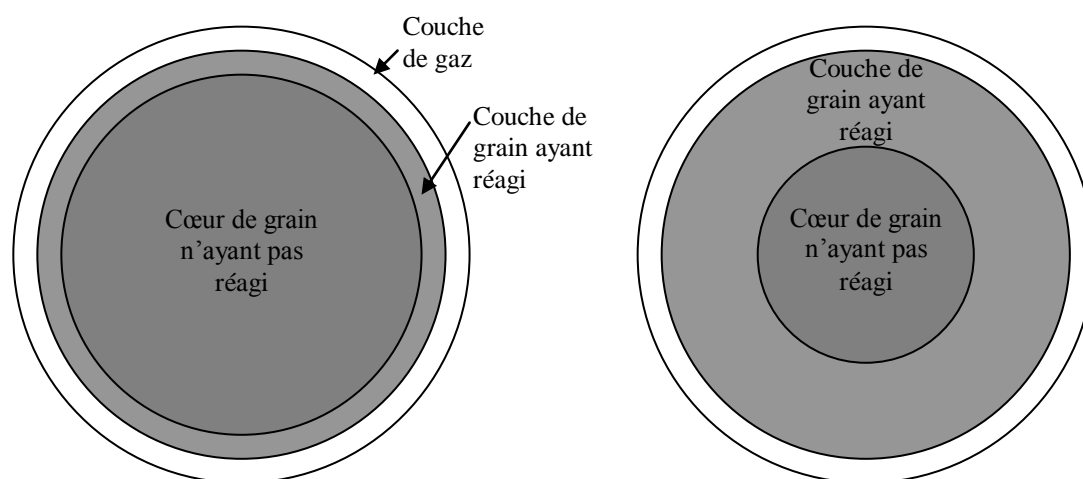


Figure 4.19 Représentation schématique d'un grain de réactif à cœur rétrécissant (à gauche à un temps t , à droite à un temps $t + \Delta t$)

Lors du développement de leur modèle de grain, Szekely *et al.* (1976) ont mis en évidence une loi permettant d'exprimer le temps de réaction en fonction des temps caractéristiques de chacune des étapes conduisant à cette réaction. Cette loi, appelée des temps caractéristiques additifs, s'écrit :

$$t_{\theta=1} = \tau_{\text{externe}} + \tau_{\text{diffusion}} + \tau_{\text{chimie}} \quad (\text{Eq. 4.25})$$

Avec :

- $t_{\theta=1}$: le temps nécessaire pour que la totalité du solide ait réagi, c'est-à-dire que l'avancement de la réaction soit $\theta = 1$;
- τ_{externe} : temps requis pour la diffusion des gaz à travers la couche de gaz entourant le grain à $\theta = 1$. Si $t_{\theta=1} = \tau_{\text{externe}}$ alors on parle de régime de transfert externe ;
- $\tau_{\text{diffusion}}$: temps requis pour la diffusion des gaz dans la porosité interne du grain à $\theta = 1$. Si $t_{\theta=1} = \tau_{\text{diffusion}}$ alors on parle de régime diffusionnel ;
- τ_{chimie} : temps requis pour la réaction des gaz à la surface de la porosité du grain à $\theta = 1$. Si $t_{\theta=1} = \tau_{\text{chimie}}$ alors on parle de régime chimique.

Une réaction gaz-solide sur des grains poreux est une combinaison de ces trois régimes. D'après Patisson (2008), pour une conversion quelconque θ , cette expression peut s'écrire :

$$t_{\theta} = \tau_{\text{chimique}} \left[1 - (1 - \theta)^{1/3} \right] + \tau_{\text{Diff}} \left[1 - 3(1 - \theta)^{2/3} + 2(1 - \theta) \right] + \tau_{\text{externe}} \cdot \theta \quad (\text{Eq. 4.26})$$

Avec θ l'avancement de la réaction ou la proportion de solide à avoir réagi.

Si l'un des régimes est prépondérant, les autres membres de l'équation Eq. 26 peuvent être négligés.

À partir des expériences d'adsorption de SO_2 sur Na_2CO_3 réalisées au laboratoire, chacun des membres de l'équation 26 a été calculé en fonction du temps afin d'évaluer une éventuelle prépondérance d'un régime par rapport aux autres. À titre d'exemple, les Figure 4.20, Figure 4.21 et Figure 4.22 présentent respectivement l'évolution des termes de transfert externe, de régime diffusionnel et de régime chimique, en fonction du temps, obtenue à partir des expériences réalisées à 250 °C et avec 1 g de Na_2CO_3 . Les autres conditions d'expériences montrent des résultats similaires. Seule la Figure 4.21 montre une évolution linéaire du terme calculé en fonction du temps, indiquant que la réaction dans notre réacteur serait donc en régime diffusionnel interne pur.

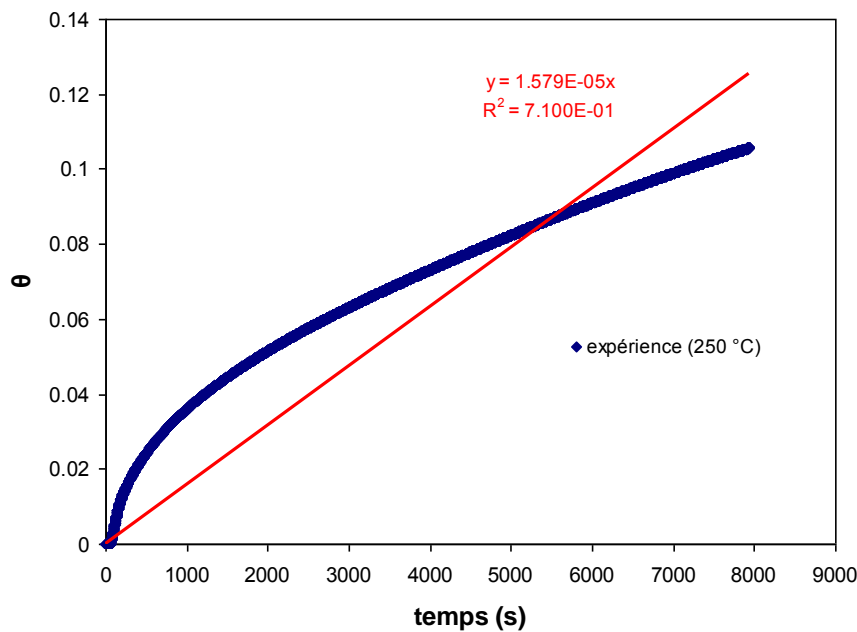


Figure 4.20 Modèle en régime externe, corrélation entre l'avancement θ et le temps t

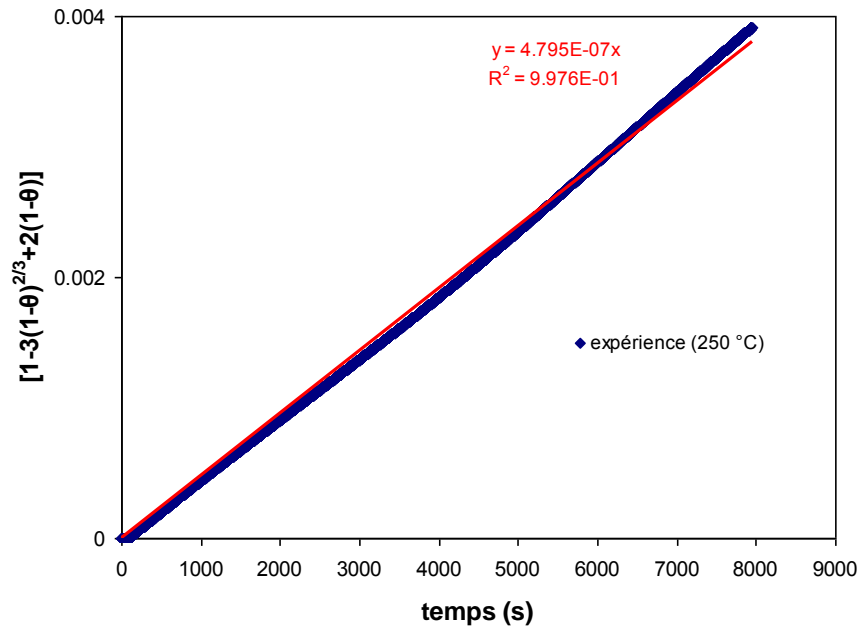


Figure 4.21 Modèle en régime diffusionnel, corrélation entre $[1-3(1-\theta)^{2/3}+2(1-\theta)]$ et le temps t

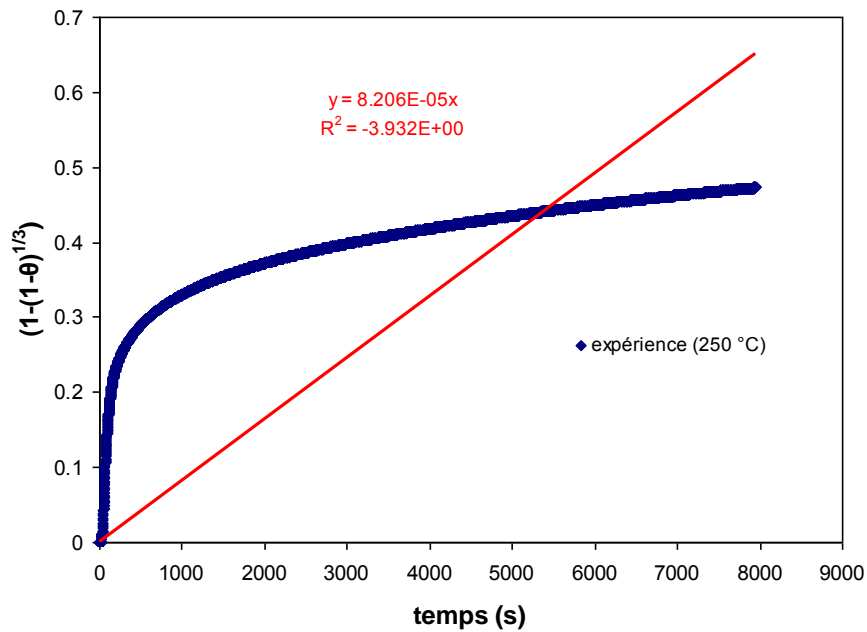


Figure 4.22 Modèle en régime chimique, corrélation entre $[1-(1-\theta)^{1/3}]$ et le temps t

4.2.2 Cas où l'étape limitante de la cinétique est la diffusion interne

Dans le cas d'une cinétique de réaction en régime diffusionnel interne pur, l'expression de t peut se simplifier en négligeant les termes dus à la réaction chimique et à la diffusion externe et donner l'équation (Eq. 4.27)

$$t = \tau_{\text{Diff}} \left[1 - 3(1-\theta)^{2/3} + 2(1-\theta) \right] \quad (\text{Eq. 4.27})$$

$$\text{Avec : } \tau_{\text{Diff}} = \frac{\rho R^2}{6 \cdot D_{\text{diff.SO}_2} \cdot C_{\text{SO}_2}}$$

La démonstration du calcul de τ_θ se trouve en Annexe 8.

Si τ_θ est constant, en traçant $\left[1 - 3(1-\theta)^{2/3} + 2(1-\theta)\right]$ en fonction de $t_{\theta,\text{diffusion}}$ on doit obtenir

une droite de pente $\frac{1}{\tau_{\text{Diff}}}$. On peut alors déduire le coefficient de diffusion $D_{\text{diff.SO}_2}$.

Ce coefficient de diffusion correspond au coefficient de diffusion effectif du gaz dans le grain poreux, c'est-à-dire qu'il dépend du coefficient de diffusion moléculaire en phase gazeuse, de la porosité du grain et de la tortuosité des pores. Il peut donc s'écrire :

$$D_e = D \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad (\text{Eq. 4.30})$$

Avec :

- D_e : coefficient de diffusion effectif,
- D : coefficient de diffusion moléculaire,
- ε_p : porosité de la particule,
- τ_p : tortuosité des pores.

4.3 Résultats du modèle de chimie transport

4.3.1 Paramètres du modèle

Le modèle de chimie transport est résolu sous Mathcad. L'ensemble des paramètres utilisés est présenté dans le Tableau 4.13. Les paramètres k (constante de vitesse de la réaction) et m (le paramètre d'encombrement de surface) ont été ajustés de manière à ce que les courbes de percée calculées par le modèle reproduisent au mieux les courbes de percée expérimentales.

Tableau 4.13 Paramètres utilisés pour le modèle de chimie transfert

Paramètres	Description	Valeurs
C_{SO_2}	Concentration en SO_2 dans le gaz	200 ppm
D_{SO_2}	Coefficient de diffusion de SO_2 dans l'air	$10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (Bausach Mercader, 2005)
L	Longueur de lit fixe contenant le réactif	12 mm
Q	Débit de gaz en fût vide	$7,2 \text{ l/min} = 2,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$
S	Section perpendiculaire à l'écoulement	$1,21 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$
ε	Porosité du mélange réactionnel	0,5 (Wu <i>et al.</i> , 2004)

4.3.2 Résultats du modèle pour des gaz secs

La Figure 4.23 présente les résultats des courbes de percée expérimentales et modélisées de SO_2 au travers du réacteur à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ pour des gaz secs et pour les trois masses de Na_2CO_3 testées (1 / 1,75 et 2,5 g). La constante de vitesse k a été estimée à $4 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et le coefficient m à 16.

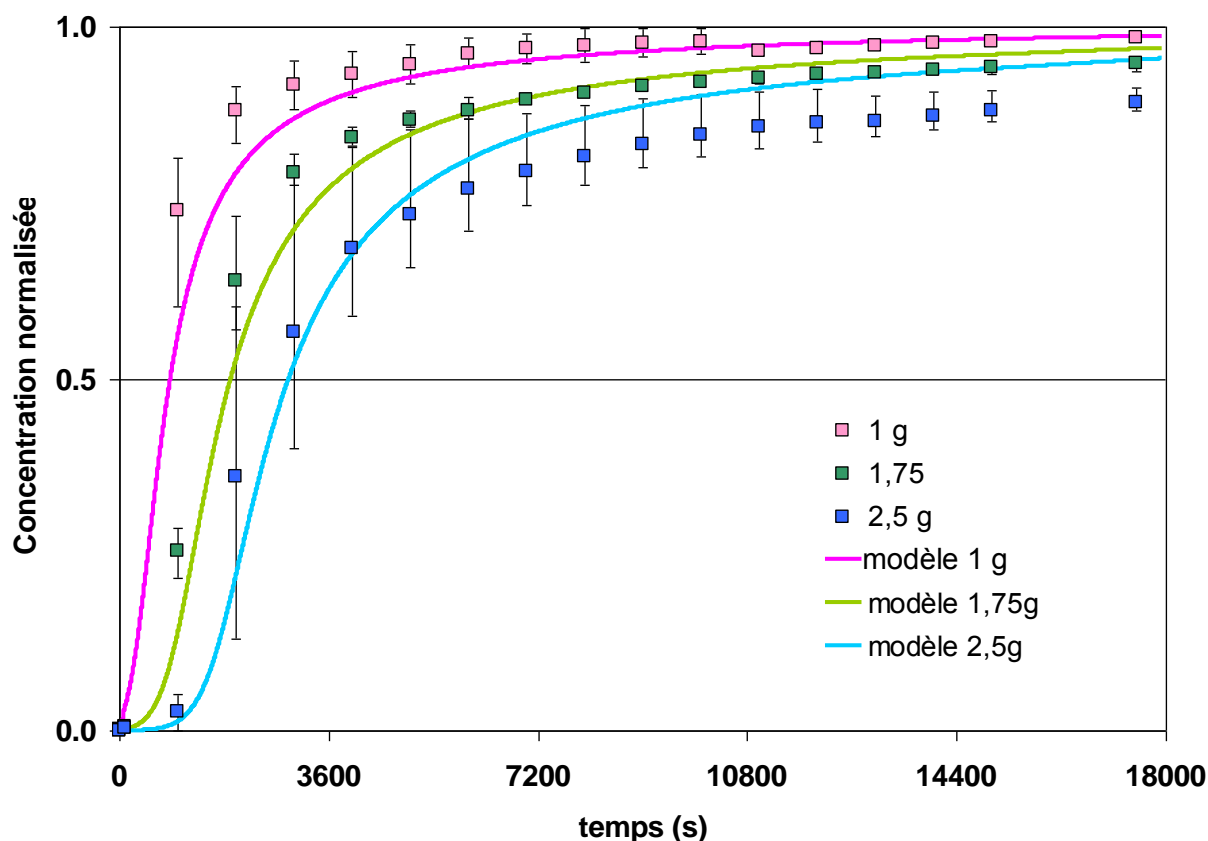


Figure 4.23 Courbes de percée de SO_2 au travers du réacteur à 300 °C avec des gaz secs pour trois masses de Na_2CO_3 . Les points représentent les moyennes des mesures avec leur extrema et les courbes le modèle.

La Figure 4.24 présente les résultats de la modélisation des courbes de percée de SO_2 au travers du réacteur à 250 °C pour des gaz sec et pour les trois masses de Na_2CO_3 testées (1 / 1,75 et 2,5 g). La constante de vitesse k a été estimée à $0,8 \cdot 10^{-5}\text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et le coefficient m à 16.

La modélisation des tests à 250 °C montre une moins bonne prévision du début de la courbe qu'à 300 °C .

À partir de l'estimation de la constante de réaction à deux températures, il est possible de calculer le facteur préexponentiel k_0 et l'énergie d'activation E_a . Ces calculs sont présentés en Annexe 9 mais nécessiteraient d'être complétés au moins par une troisième température.

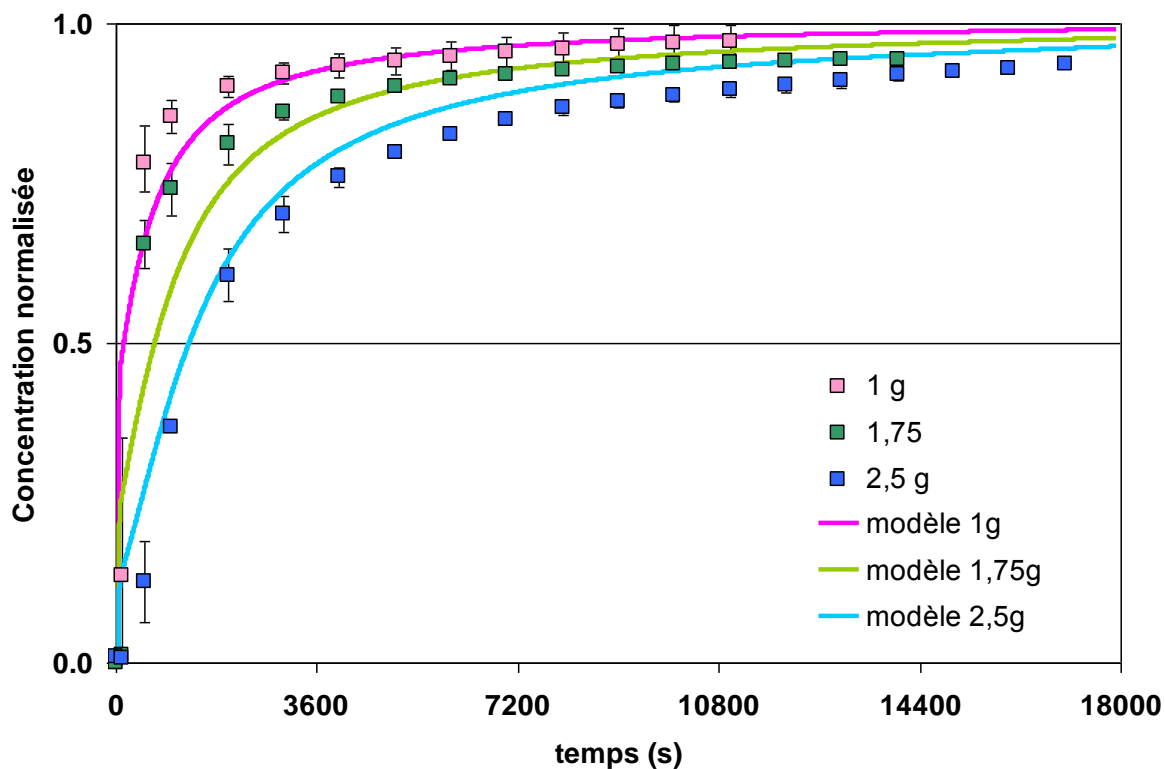


Figure 4.24 Courbes de percée de SO_2 au travers du réacteur à 250°C avec des gaz secs pour trois masses de Na_2CO_3 . Les points représentent les moyennes des mesures avec leur extrema et les courbes le modèle

4.3.3 Résultats du modèle pour des gaz humides

La Figure 4.25 présente les résultats de la modélisation des courbes de percée de SO_2 au travers du réacteur à 300°C pour des gaz humides et pour les trois masses testées (0,5 / 1 et 1,5 g). La constante de vitesse k a été estimée à $2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et le coefficient m à 3.

Les courbes expérimentales en présence de gaz humides montrent une plus grande variabilité que pour les gaz secs. Le modèle reproduit de manière assez satisfaisante les courbes de percée expérimentales.

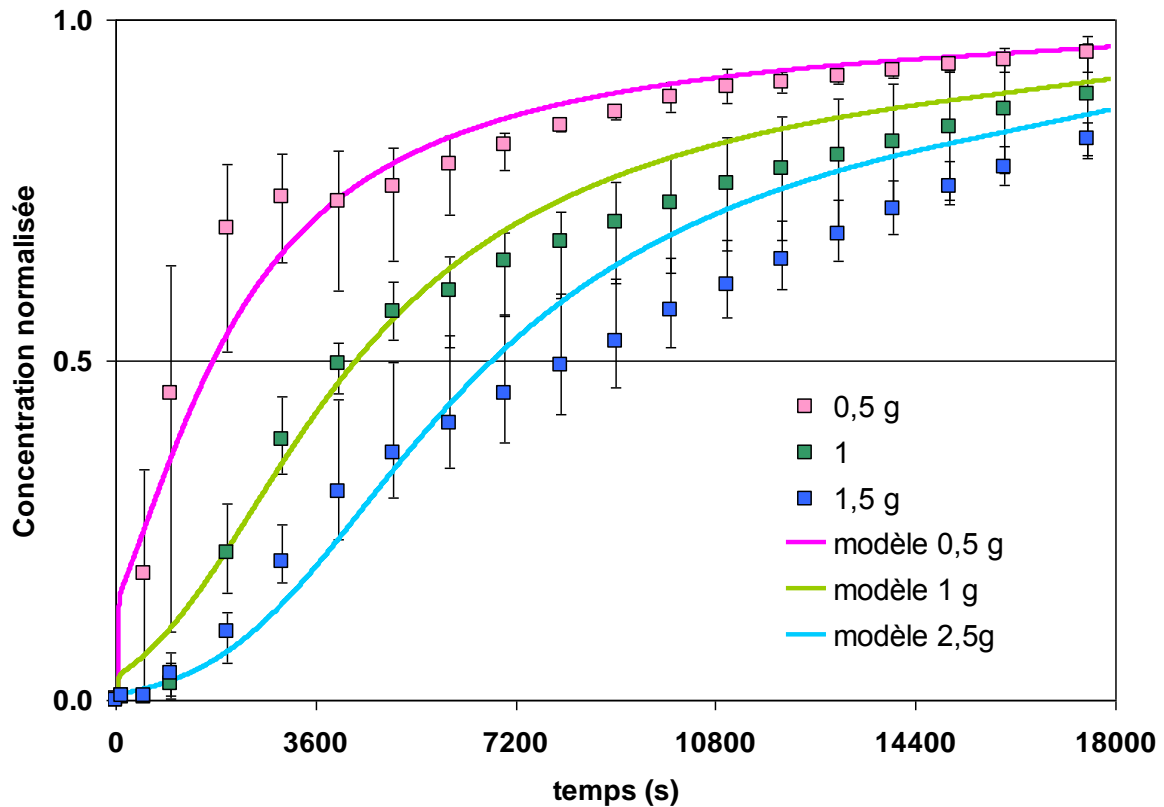


Figure 4.25 Courbes de percée de SO_2 au travers du réacteur à $300\text{ }^\circ\text{C}$ avec des gaz humides pour trois masses de Na_2CO_3 . Les points représentent les moyennes des mesures avec leur extrema et les courbes le modèle.

4.4 Résultats du modèle du grain à cœur rétrécissant

4.4.1 Résolution du modèle

Pour chacune des expériences réalisées avec des gaz secs à $250\text{ }^\circ\text{C}$ et $300\text{ }^\circ\text{C}$ et pour celles réalisées avec des gaz humides à $300\text{ }^\circ\text{C}$, les τ_{Diff} sont déterminés graphiquement comme sur la

Figure 4.21 en traçant $\left[1 - 3(1 - \theta)^{2/3} + 2(1 - \theta)\right] = f(t)$.

Les expériences n'ayant pas toutes été menées jusqu'à atteindre une concentration en sortie normalisée, C/C_0 , égale à 1, le temps maximal considéré (t_{max}) correspond pour toutes les expériences à $C/C_0 = 0,95$.

De plus, l'allure du début des courbes $\left[1 - 3(1 - \theta)^{2/3} + 2(1 - \theta)\right] = f(t)$ étant non linéaire, on en déduit que les premières minutes ne correspondent pas au régime diffusionnel pur. On a donc choisi d'exclure ces premières minutes et de choisir comme temps minimal (t_{min}) pour toutes les courbes le temps égal à $1/5^{\text{ème}}$ du temps maximal.

Ces courbes ont donc été tracées pour des temps compris entre $t_{\text{min}} = 1/5 (t_{(C/C_0=0,95)})$ et $t_{\text{max}} = t_{(C/C_0=0,95)}$. Pour chaque courbe, la régression linéaire a été calculée et τ_{Diff} a été déduit de la pente de la droite. L'ensemble des droites est présenté Annexe 10.

L'avancement est alors calculé en fonction du temps en posant l'équation suivante que l'on résout par dichotomie :

$$\left[1 - 3(1-\theta)^{2/3} + 2(1-\theta)\right] - \frac{t}{\tau_{\text{Diff}}} = 0 \quad (\text{Eq. 4.31})$$

En résolvant cette équation pour plusieurs temps différents, on peut ainsi obtenir une représentation de l'avancement de la réaction θ en fonction du temps t .

4.4.2 Résultats du modèle pour des gaz secs

On peut voir sur les Figure 4.26 et Figure 4.27 l'avancement de la réaction θ en fonction du temps pour les trois masses de sorbant testées. On observe une bonne corrélation entre le modèle et les courbes expérimentales qui semble confirmer que l'on est bien en régime diffusionnel. On observe que l'avancement est plus légèrement rapide pour les tests avec des masses de Na_2CO_3 plus importantes dans le réacteur. Ces différences sont dues à un effet de dilution du réactif dans le sable. On observe également des écarts plus importants au début des expériences, ceci peut s'expliquer par le fait qu'au début toute la surface des grains peut réagir et la réaction n'est donc pas limitée par la diffusion.

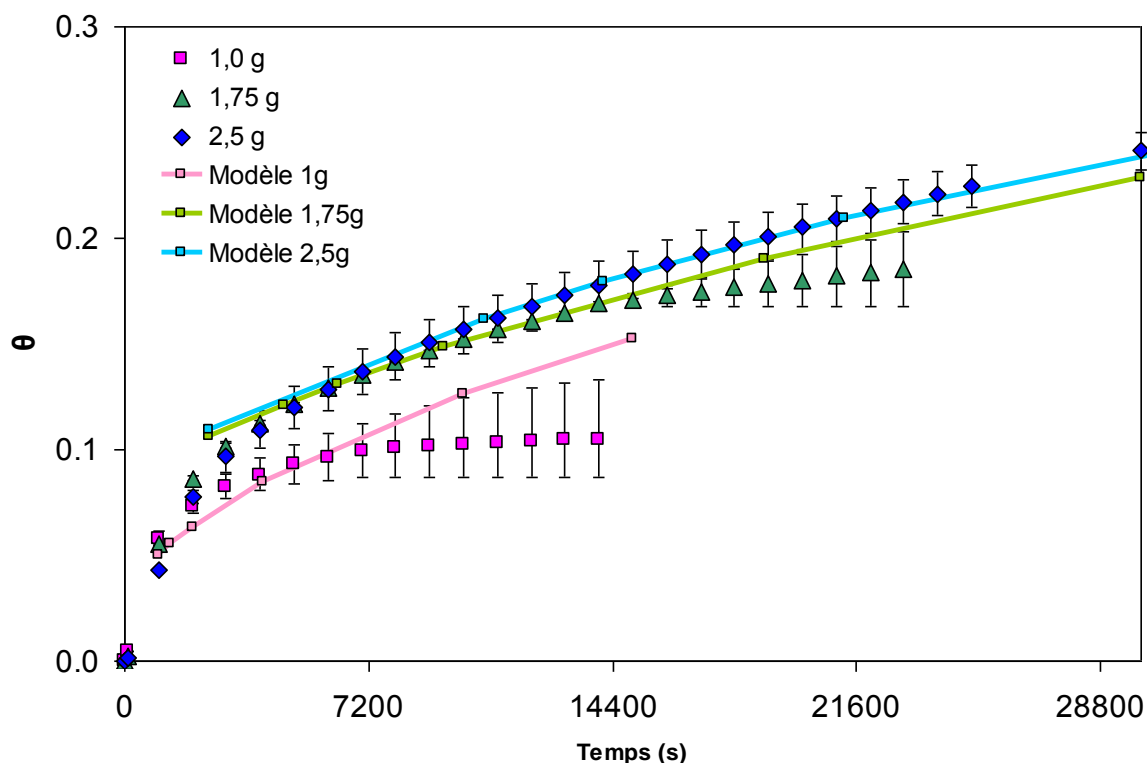


Figure 4.26 Avancement en fonction du temps pour les expériences à 300 °C avec des gaz secs, les points représentent les valeurs mesurées avec les extrema, et les courbes le modèle

On observe une moins bonne corrélation pour les expériences réalisées avec 1 g de Na_2CO_3 à 300 °C. Cet écart peut être mis en relation avec les observations faites au § 3.2.1 montrant également que les résultats avec 1 g à 300 °C atteignent des avancements θ plus faibles qu'attendu.

Cependant pour l'ensemble des conditions testées le modèle prédit un avancement de la réaction jusqu'à la consommation totale de Na_2CO_3 alors que les expériences, menées jusqu'à saturation, montrent au contraire qu'une partie des particules ne réagit pas.

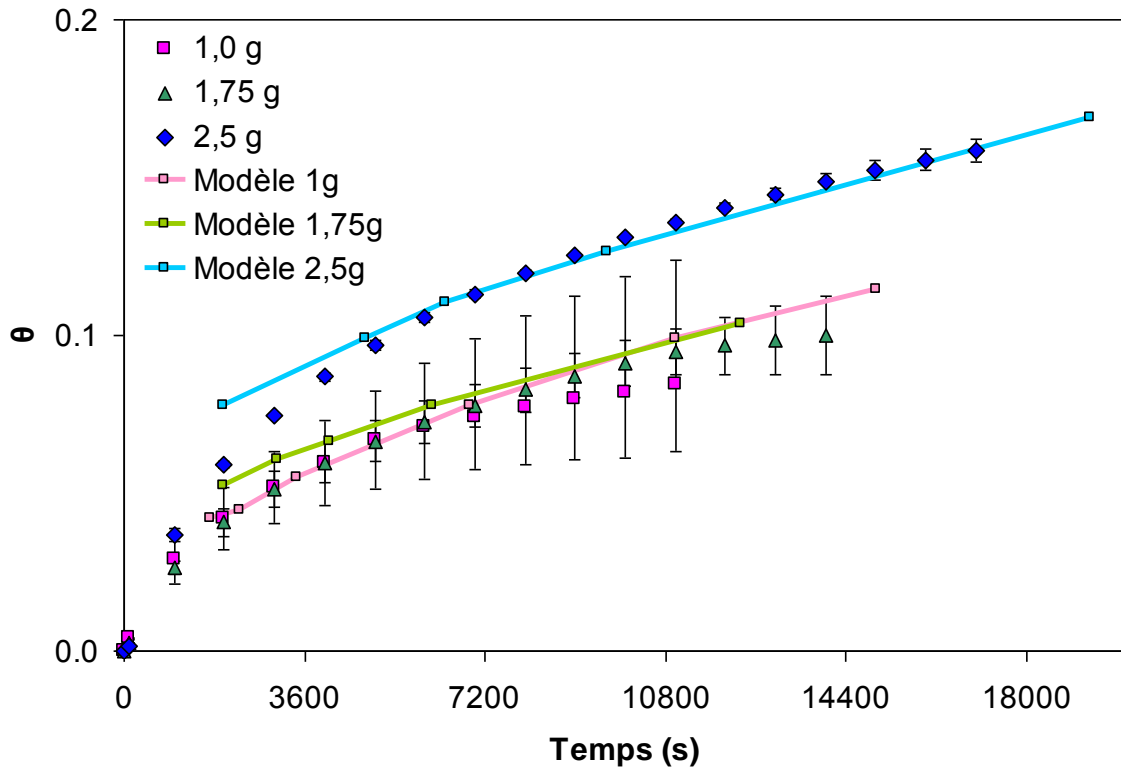


Figure 4.27 Avancement en fonction du temps pour les expériences à 250 °C avec des gaz secs, les points représentent les valeurs mesurées avec les extrema, et les courbes le modèle

Les coefficients de diffusion effectifs de SO_2 dans la couche poreuse de produits ont pu être calculés à partir de chacune des expériences (Annexe 10), à partir de l'équation suivante :

$$D_{\text{SO}_2} = \frac{\rho_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \cdot R^2}{6 \cdot \tau_{\text{Diff}} \cdot C_{\text{SO}_2}} \quad (\text{Eq. 4.32})$$

Avec :

- $\rho_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$: nombre de moles de Na_2CO_3 activé par volume : $0,130 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (Guldur *et al.*, 2001) ;
- R : rayon moyen des grains $150 \mu\text{m}$;
- C_{SO_2} : nombre de mol/m^3 de SO_2 pour une concentration de 200 ppm à 250 ou 300 °C.
- τ_{Diff} : temps nécessaires pour faire réagir tout le solide en régime diffusionnel (s) déterminé graphiquement (Annexe 10).

Tableau 4.14 Calcul des coefficients de diffusion de SO₂ dans Na₂CO₃ dans des gaz sec à 300 et 250 °C

Masse de Na ₂ CO ₃	Nombre de moles de Na ₂ CO ₃	Température	τ_{Diff}	C _{so₂}	D _{e,so₂}
g	mol	°C	s	mol/m ³	m ² /s
1	9,43.10 ⁻³	300	1,86.10 ⁻⁶	4,25.10 ⁻³	6,15.10 ⁻¹⁴
1,75	1,65.10 ⁻²	300	1,78.10 ⁻⁶	4,25.10 ⁻³	6,45.10 ⁻¹⁴
2,5	2,36.10 ⁻²	300	1,56.10 ⁻⁶	4,25.10 ⁻³	7,36.10 ⁻¹⁴
1	9,43.10 ⁻³	250	3,24.10 ⁻⁶	4,66.10 ⁻³	3,23.10 ⁻¹⁴
1,75	1,65.10 ⁻²	250	3,62.10 ⁻⁶	4,66.10 ⁻³	2,89.10 ⁻¹⁴
2,5	2,36.10 ⁻²	250	2,12.10 ⁻⁶	4,66.10 ⁻³	4,93.10 ⁻¹⁴

Le Tableau 4.14 présente les résultats des estimations de τ_{Diff} et des calculs des coefficients de diffusion pour chacun des tests sur gaz secs. Les coefficients moyens obtenus à 250 et 300 °C sont respectivement de $3,68.10^{-14}$ et $6,65.10^{-14}$ m²/s. On observe que le coefficient de diffusion est légèrement plus faible à 250 °C qu'à 300 °C.

Verdone et De Filippis (2006), dans le cadre d'une étude sur la réaction de HCl avec du Na₂CO₃, ont travaillé avec des particules de tailles comparables aux nôtres (120 et 209 µm). Ils ont établi une relation permettant de calculer le coefficient de diffusion de HCl dans leurs particules en fonction de la température pour des températures entre 200 et 400 °C (Eq. 4.33).

$$D_s = 6,88.10^8 \cdot \exp(-56530/RT) \quad (\text{Eq. 4.33})$$

Ce qui donne, pour des températures de 250 °C et 300 °C, des coefficients de diffusion respectifs de $1,56.10^{-13}$ et $4,84.10^{-13}$ m².s⁻¹, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que ceux que nous avons calculés pour SO₂.

4.4.3 Résultats du modèle pour des gaz humides

Sur la Figure 4.28 sont présentées les courbes de l'avancement en fonction du temps obtenues à partir des expériences réalisées avec des gaz humides. Contrairement aux tests sur gaz secs on n'observe pas de différences entre les tests réalisés avec des quantités de Na₂CO₃ différents.

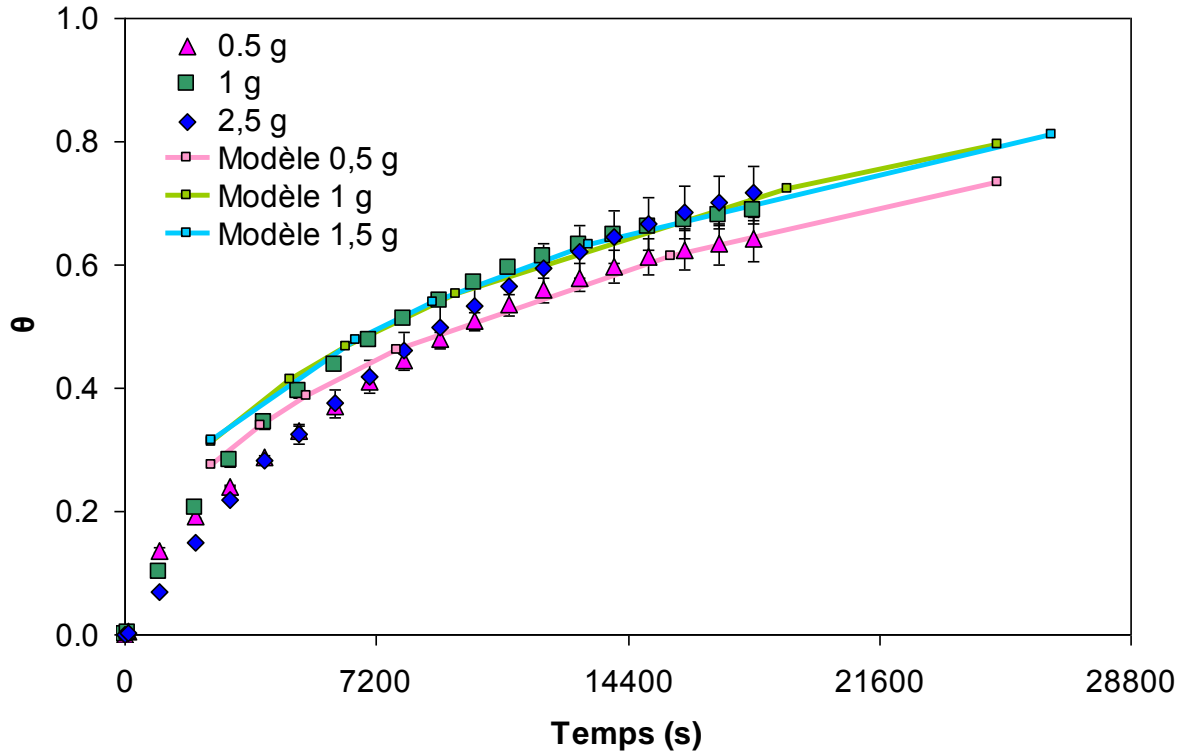


Figure 4.28 Avancement en fonction du temps pour les expériences à 300 °C avec des gaz humides, les points représentent les valeurs mesurées avec les extrema, et les courbes le modèle

Le Tableau 4.15 présente les résultats des estimations de τ_{Diff} et des calculs des coefficients de diffusion des tests sur gaz humides. On observe des coefficients de diffusion plus grands pour les tests avec des gaz humides ($D_{e,\text{SO}_2} = 1,56 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) qu'avec des gaz secs ($D_{e,\text{SO}_2} = 6,65 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$) à 300 °C.

Tableau 4.15 Calcul des coefficients de diffusion de SO_2 dans Na_2CO_3

Masse de Na_2CO_3	Nombre de moles de Na_2CO_3	Température	τ_{Diff}	C_{SO_2}	D_{e,SO_2}
g	mol	°C	s	mol/m ³	m ² /s
0,5	$4,72 \cdot 10^{-3}$	300	$8,59 \cdot 10^4$	$4,25 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-12}$
1	$9,43 \cdot 10^{-3}$	300	$6,84 \cdot 10^4$	$4,25 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-12}$
1,5	$1,42 \cdot 10^{-2}$	300	$6,88 \cdot 10^4$	$4,25 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-12}$

4.5 Comparaison des deux modèles

Les deux modèles testés, chimie-transport et grain à cœur rétrécissant, donnent des résultats assez satisfaisants sur la plus grande partie de la durée des expériences, à l'exclusion du tout début et de la traînée de fin.

Le Tableau 4.15 présente les constantes de vitesse k et les facteurs de décroissance m utilisés avec les modèles de chimie-transport. On observe que lors des tests réalisés avec des gaz secs, la constante de vitesse tend à diminuer avec la température, et ceci dans notre intervalle

compris entre 250 et 300 °C. Par contre, le facteur de décroissance m reste du même ordre de grandeur quelle que soit la température. Cela semble indiquer un phénomène d'occupation de la surface identique à 250 et 300 °C.

Les tests sous atmosphère humide montrent une valeur du facteur de décroissance m sensiblement plus faible, indiquant une saturation beaucoup plus lente de la surface. La constante de vitesse est plus lente qu'en présence de gaz secs, mais les courbes montrent une meilleure adsorption (Figure 4.15) indiquant que cette vitesse plus faible est compensée par une surface d'adsorption disponible plus grande. Cette diminution de la valeur de m en présence d'eau semble en accord avec l'hypothèse de la formation d'une couche d'eau adsorbée à sa surface modifiant l'accès du gaz au Na_2CO_3 .

Tableau 4.16 Constantes de vitesse estimées et facteurs de décroissance utilisés pour les modèles de chimie-transport

	250 °C sec	300 °C sec	300 °C humide
k ($\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
m	16	16	3

Si on s'intéresse à la comparaison expérience/modélisation des différentes grandeurs étudiées, on observe une prédiction du modèle moins performante au début des tests. Pour le modèle de grain à cœur rétrécissant, cet écart vient du fait qu'au début de l'expérience il n'existe pas (ou peu) de couche de produits formés et donc que la réaction n'est pas en régime diffusionnel interne pur. De plus, ce modèle ne considérant pas une désactivation de la surface, il prédit une réaction de l'ensemble du Na_2CO_3 présent. On observe donc une divergence entre les courbes simulées et les courbes expérimentales pour les temps longs. Ce modèle montre tout de même une bonne adéquation entre les estimations et les expériences sur une grande partie de la durée des tests. Ceci signifie que la vitesse de la réaction est limitée principalement par la diffusion de SO_2 vers le cœur du grain.

Les deux modèles cinétiques testés, le modèle de désactivation des sites et le modèle de régime diffusionnel limitant, encadrent donc les valeurs expérimentales.

Conclusion chapitre 4

Un montage de laboratoire a été conçu et mis en œuvre afin d'étudier les différentes incertitudes de mesure de SO_2 et des NO_x par le système d'analyse utilisé, comprenant un conditionneur de gaz M&C PSP 4000H et un multi-analyseur de gaz Horiba PG-250, en présence d'humidité et/ou d'ammoniac. Cela nous a permis de mettre en évidence une perte de ces gaz par absorption dans les condensats en présence de vapeur d'eau dans les gaz mesurés. Nous avons également pu observer une formation de sels d'ammonium (sulfite/sulfate d'ammonium et nitrate d'ammonium) lors de la mesure des gaz contenant simultanément de l'ammoniac et SO_2 ou NO_2 . Les pertes ayant lieu dans le condenseur (à 8 °C) lors des mesures réalisées sur le site industriel (cf. chapitre 3), peuvent en partie expliquer l'abattement "apparent" des NO_x observé dans le filtre FC.

Les expériences réalisées au laboratoire nous ont également permis d'étudier les effets de la température, de l'humidité et de la composition des fumées synthétiques sur l'adsorption de SO_2 par Na_2CO_3 . Ainsi, dans la gamme de températures comprise entre 250 et 300 °C, nous observons une augmentation de la réactivité de Na_2CO_3 avec la température, phénomène en accord avec la littérature (Stejskalova *et al.*, 1996). Nous avons également observé le rôle majeur joué par l'humidité sur le processus d'adsorption de SO_2 sur Na_2CO_3 . En effet, un taux d'humidité de 10 % dans les gaz augmente la quantité de Na_2CO_3 qui réagit d'un facteur 3,4 par rapport à des gaz secs. Cette augmentation de la réactivité de Na_2CO_3 peut venir du caractère hydrophile des deux réactifs (Na_2CO_3 et SO_2) et des produits (Na_2SO_3 et Na_2SO_4) : une fine couche d'eau adsorbée peut se former à la surface des particules entraînant la décomposition partielle de Na_2CO_3 en 2Na^+ et CO_3^{2-} dans cette couche d'eau. SO_2 étant également très soluble il peut s'adsorber dans cette couche d'eau et y réagir avec les ions sodium présents.

Concernant l'adsorption des NO_x par Na_2CO_3 observée par certains auteurs, les expériences réalisées dans nos conditions expérimentales ne permettent pas de la mettre en évidence. En effet, les courbes de percée sur sable et sur les mélanges sable/ Na_2CO_3 ne sont pas significativement différentes étant données les incertitudes sur la mesure de NO_2 . De plus, les tests d'adsorption de SO_2 réalisés avec des gaz humides contenant du NO_2 ne montrent pas non plus d'effet sur l'adsorption de SO_2 . Des tests supplémentaires dans des conditions plus favorables à l'adsorption, telles qu'une granulométrie de Na_2CO_3 plus fine ou des températures plus basses par exemple, donneraient peut-être des résultats plus significatifs.

La réaction de SO_2 avec Na_2CO_3 a ensuite été modélisée selon deux approches distinctes. Tout d'abord, un modèle « macroscopique » de chimie-transport dans un réacteur piston a été utilisé. Le modèle est basé sur une réaction d'adsorption irréversible associée à une diminution non linéaire du nombre des sites d'adsorption en fonction du recouvrement de la surface. Ce modèle nous a permis de modéliser les courbes de percée de SO_2 de manière satisfaisante. Les paramètres qui ont été ajustés pour optimiser l'accord expérience/modélisation sont la constante de vitesse de réaction (k) et le facteur d'encombrement de la surface (m). L'ajustement de ces deux grandeurs en fonction des conditions expérimentales semble montrer que seule la constante de vitesse varie avec la température. Le fait que le facteur d'encombrement reste le même semble indiquer que les phénomènes de saturation de surface sont identiques pour les deux températures testées. Par contre, les tests sous atmosphère humide mettent en évidence un facteur d'encombrement beaucoup plus petit et donc une saturation de la surface beaucoup plus lente, résultat qui est en accord avec l'hypothèse de la formation d'une couche d'eau adsorbée en surface des particules.

Le second modèle est « microscopique » et décrit l'évolution temporelle du taux de conversion de la surface, lors de la réaction de sulfatation de Na_2CO_3 . Il est fondé sur

l'hypothèse de particules solides sphériques à cœur rétrécissant. L'application de ce modèle nous a permis d'établir que très rapidement la réaction est quasiment en régime diffusionnel pur. C'est-à-dire que, dès que la surface externe des particules a réagi, la vitesse de réaction est limitée par la vitesse de diffusion interne de SO_2 dans le grain. Ceci signifie que, dans le cas d'une granulométrie plus fine, comme c'est le cas dans les conditions industrielles, les vitesses de réaction de Na_2CO_3 avec SO_2 seront grandement améliorées. Des coefficients de diffusion effective de SO_2 dans les grains de Na_2CO_3 de l'ordre de $0,2$ à $6,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ont pu être calculés et sont en accord avec la littérature.

Pour étudier la réaction dans des conditions plus proches de celles observées sur site industriel il serait donc intéressant de travailler avec du carbonate broyé à $20 \mu\text{m}$ qui limiterait ainsi le rôle de la diffusion. Mais pour cela il est nécessaire de modifier le montage afin de ne pas augmenter de manière trop importante les pertes de charges dans le réacteur, par exemple en diminuant le débit de gaz.

Références du chapitre 4

- Air Liquide**, 2012, Encyclopédie des gaz, Dioxyde de soufre, <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=27&LanguageID=2&CountryID=19>.
- Bausach Mercader M.**, 2005, Reactivity of acid gas pollutant with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at low temperature in the presence of water vapour, these à l'Université de Barcelone, http://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/1524/THESIS_MARTA_BAUSA_CH.pdf?sequence=1.
- Erdöl-Aydin N. et Nasün-Saygili G.**, 2007, Modelling of trona based spray dry scrubbing of SO_2 , *Chemical Engineering Journal*, volume 126, pages 45-50.
- Erdös E. et Mocek K.**, 1994, Equilibria of the reactions between nitrogen oxides and the sodium carbonate, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, volume 59, pages 517-527.
- Garea A., Herrera L.J., Marques J.A., Irbaien A.**, 2001, Kinetics of dry desulfurization at low temperatures using $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Competitive reactions of sulfation and carbonation, *Chemical Engineering Science*, volume 56, pages 1387-1393.
- Garea A., Marques J.A. et Irbaien A.**, 2005, Modelling of in-duct desulfurization reactors, *Chemical Engineering Journal*, volume 107 pages 119-125.
- Gluck S., Glenn C., Logan T., Vu B., Walsh M. et Williams P.**, 2003, Evaluation of NO_x flue gas analyzers for accuracy and their applicability for low-concentration measurements, *Journal of Air & Waste Management Association*, volume 53, pages 749-758.
- Güldür C., Doğu G. et Doğu T.**, 2001, Kinetics of trona sulfur dioxide reaction, *Chemical Engineering and Processing*, volume 40, pages 13-18.
- Izquierdo J.F., Fité C., Cunill F., Iborra M., Tejero J.**, 2000, Kinetic study of the reaction between sulphur dioxide and calcium hydroxide at low temperature in a fixed-bed reactor, *Journal of Hazardous Materials*, issue B76, pages 113-123.
- Kovacs G.J. et Foley G.J.**, 1999, US EPA et Battelle, The environmental technology verification program, portable emission analyzer, determining nitrogen oxides emissions, PG-250 portable gas analyser.
- Lippert E., Bach P., Stejskalova K., Erdös E., et Mocek K.**, 1996, Reactivity of nitrogen oxides towards sodium carbonate and hydrogenocarbonate based solid sorbent, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, volume 61, pages 1709-1714.
- Patisson F.**, 2008, contribution à la modélisation des réactions et des réacteurs gaz-solides, mémoire de HDR, INPL.
- Roustan M.**, 2003, Transfert gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux, *Editions Tec&Doc*.

Sander Rolf, 1999, Compilation of Henry's law constants for inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, *Max-Planck Institute of Chemistry - Mainz (Germany)*, <http://www.rolf-sander.net/henry/henry.pdf>.

Stejskaslova K., Bastl Z. et Mocek K., 1996, Kinetics of the reaction between solid active sodium carbonate of the second generation and the gaseous sulfur dioxide, *Collection of Czechoslovak chemical communications*, volume 61, pages 1141-1157.

Thomas D., 2009, NO_x (oxides d'azote), *Techniques de l'Ingénieur*, G1805.

Verdone N. et De Filippis P., 2006, Reaction kinetics of hydrogen chloride with sodium carbonate, *Chemical Engineering Science*, volume 61, pages 7487-7496, doi:10.1016/j.ces.2006.08.023.

Wu C., Khang S.-J., Keener T.C. et Lee S.-K., 2004, *Advances in Environmental Research*, volume 8, pages 655-666.

CONCLUSION

Ce travail a permis de proposer et de tester une méthode d'évaluation des **flux massiques d'une installation d'incinération industrielle**, à partir d'un nombre limité et partiel de mesures disponibles. Cette méthode fait appel à l'ajustement des bilans de matière d'un petit nombre d'éléments chimiques (traceurs), choisis en fonction de leur représentativité vis-à-vis des différents flux de matière du système et de leur quantification relativement précise.

Dans le cas de l'incinération de farines animales porcines, les différents éléments traceurs de flux considérés ont été :

- le carbone (C) pour le combustible ;
- l'hydrogène (H) pour l'humidité de l'air de combustion ;
- l'azote (N) pour le flux d'air de combustion ;
- le phosphore (P) pour le flux de mâchefers et de cendres sous chaudière (MCSC) ;
- le sodium (Na) pour le flux de résidus de filtration (REFIDIS).

La précision de la méthode a été évaluée à partir des erreurs résiduelles sur les bilans de matière calculés pour les 7 autres éléments n'ayant pas servi à l'estimation des débits de matière. Tous ces bilans de matière bouclent à moins de 15 % près.

La validité de la distribution des éléments chimiques entre les différents flux de l'incinérateur industriel, obtenue à partir d'une première campagne de mesures sur site, a été testée pour une deuxième série de mesures indépendante portant sur les flux solides. Les variations constatées se situent entre 25 % et 29 % en fonction de l'incertitude de mesure de l'élément chimique considéré.

La répartition des éléments dans les différents flux de sortie met en évidence trois classes distinctes :

- la classe des éléments constitutifs des espèces volatiles, essentiellement en phase gazeuse : C, H, O, N ;
- la classe des éléments essentiellement présents en phase condensée, surtout dans les MCSC : Ca, P, Fe, Si ;
- la classe des éléments répartis entre des constituants de la phase solide des MCSC, d'une part, et des constituants des fumées sortant du four, d'autre part ; ces éléments se retrouvent en grande partie dans les REFIDIS : Na, K, S, Cl.

Comparativement à d'autres combustibles à base de déchets tels que les ordures ménagères, l'incinération de farines animales n'émet quasiment pas de métaux lourds en raison des faibles teneurs du combustible.

Selon notre étude, les résidus ultimes d'incinération représentent environ 25 % de la masse des DIS incinérés et sont constitués de deux types de solides :

- les MCSC et les cendres volantes à base de phosphates de calcium (hydroxyapatite et whitlockite) provenant des os incinérés et représentant les 2/3 de la masse des résidus ;
- les REFIDIS composés de sels de sodium issus de l'adsorption des gaz acides par le carbonate de sodium, Na_2SO_4 , NaCl et Na_2CO_3 résiduel, représentant le tiers restant.

L'étude bibliographique montre que ces deux types de résidus présentent des potentialités de valorisation différentes :

- utilisation en tant que matériau pour le génie civil ou comme engrais pour les MCSC et les cendres volantes ;
- source de matière première alternative pour la production de bicarbonate de sodium pour les REFIDIS.

Dans le cas du système de traitement des fumées étudié, une possibilité de meilleure séparation des deux flux de solides valorisables pourrait être la mise en place d'un multicyclone, en amont de l'injection des réactifs. Ce dispositif permettrait de séparer la majorité des cendres volantes des produits sodiques de neutralisation des gaz acides.

La comparaison de l'efficacité des **deux voies de traitement des fumées**, la voie « classique » (bicarbonate + urée + filtration + SCR) et la voie « innovante » (bicarbonate + urée + filtration catalytique), montre que, un an après son installation, l'efficacité du filtre catalytique était conforme aux exigences d'abattement souhaitées vis-à-vis des polluants mesurés (SO_2 , HCl et NO_x).

Néanmoins, malgré le soin apporté aux mesures, les concentrations en NO_x mesurées in situ, en amont et en aval du système de traitement des fumées, conduisent à un abattement inattendu des NO_x lors de la filtration non catalytique, après injection des réactifs de traitement : bicarbonate de sodium solide et solution aqueuse d'urée.

Ce résultat n'étant pas expliqué dans la littérature, la simulation de ce phénomène a été étudiée au laboratoire. L'adsorption de NO et NO_2 , considérés individuellement, par Na_2CO_3 n'a pas été observée dans des conditions de température et de concentrations en gaz semblables à celles mesurées sur le site industriel. Par contre, le banc expérimental a permis de mettre en évidence et d'estimer l'effet de plusieurs artéfacts de mesure négatifs sur l'analyse des NO_x , notamment sur la détermination de la teneur en NO_2 :

- l'absorption de NO_2 dans l'eau de condensation issue de l'assèchement des gaz, au niveau du refroidisseur à effet Peltier, avant leur analyse spectrométrique ;
- l'interaction de NO_2 et de NH_3 au niveau des points froids du système de mesure, soit après absorption en phase aqueuse dans des condensats, soit par formation de sels de nitrate d'ammonium.

La contribution du premier artéfact (absorption par l'eau) a été estimée à 3 % environ. Celle du deuxième artéfact n'a pas pu être quantifiée directement pour ne pas endommager le système de mesure. Des essais ont cependant montré que ce phénomène pouvait se produire

facilement et dans des proportions aisément détectables. Il pourrait être à l'origine de l'abattement apparent des NOx observé sur site.

L'adsorption de SO₂ dans une matrice gazeuse de fumées reconstituées, sur un lit fixe de particules de Na₂CO₃ et de sable en mélange, a été étudiée au laboratoire pour 3 masses d'adsorbant solide, 2 températures (250 °C et 300 °C) et en présence ou non de vapeur d'eau et de NOx (NO ou NO₂). Les résultats montrent que, conformément à la littérature, cette adsorption est irréversible. La réaction de SO₂ sur Na₂CO₃ est favorisée par l'augmentation de température entre 250 °C et 300 °C et par la présence de vapeur d'eau dans les fumées. Ainsi les résultats expérimentaux en conditions de gaz secs montrent un taux d'adsorption de SO₂ équivalent à un taux de conversion du carbonate de sodium de 15 % à 250 °C et de 25 % à 300 °C. En présence d'une fraction molaire de 10 % de vapeur d'eau dans les gaz, le taux d'adsorption de SO₂ augmente d'un facteur supérieur à 3 par rapport aux conditions sèches, équivalant à un taux de conversion du carbonate de 85 % à 300°C. Ce résultat est en accord avec l'observation faite sur site industriel. Les oxydes d'azote n'affectent pas l'adsorption de SO₂. De plus, dans les conditions testées, aucun des deux gaz, NO et NO₂, n'est adsorbé par Na₂CO₃.

Deux modèles différents de la **réaction de SO₂ et Na₂CO₃** ont été proposés. **Le premier modèle, "macroscopique"**, considère que le nombre de sites d'adsorption diminue exponentiellement au fur et à mesure que le recouvrement de la surface par Na₂SO₃, ou par son produit d'oxydation à l'air Na₂SO₄, augmente. Ce phénomène pourrait provenir du volume plus important occupé par les composés soufrés comparativement aux carbonates. Les résultats de ce modèle tendent à montrer que les mécanismes de saturation de la surface sont les mêmes à 250 °C et à 300 °C et que les différences de réactivité sont liées à une augmentation de la constante de la vitesse globale de la réaction. Pour les tests avec des gaz humides, le facteur d'encombrement (proportionnel à la vitesse de saturation de la surface) est beaucoup plus faible que pour les gaz secs. Selon certains auteurs, ces résultats pourraient s'expliquer par la formation d'une couche d'eau en surface des particules qui faciliterait le transport de SO₂ jusqu'au Na₂CO₃ non converti.

Un second modèle, "microscopique", basé sur le modèle du grain à cœur rétrécissant, a permis de mettre en évidence que la réaction de SO₂ et Na₂CO₃ est limitée par la diffusion de SO₂ dans la couche de produits soufrés formée, pour l'ensemble des conditions testées qu'elles soient sèches ou humides. Ce modèle prédit que, dans le cas d'une granulométrie de Na₂CO₃ plus fine, comme c'est le cas dans les conditions industrielles, les vitesses de réaction de Na₂CO₃ avec SO₂ augmenteraient. Les coefficients de diffusion effective de SO₂ dans des gaz secs dans la couche poreuse de Na₂SO₃/ Na₂SO₄ formée sont respectivement de $3,68 \cdot 10^{-14}$ et $6,65 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 250 °C et 300 °C, et dans gaz humides ils sont de $1,56 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Les perspectives de poursuite de ces travaux sont doubles :

- Il serait souhaitable de pouvoir réaliser une nouvelle campagne d'analyse des gaz sur site industriel, en plusieurs points du système de traitement des fumées, avec des dispositifs de

mesure (à développer) permettant d'éviter ou de corriger les artéfacts de mesure constatés, notamment en présence d'ammoniac dans les fumées.

- Au laboratoire, il conviendrait d'étudier la réaction des gaz sur Na_2CO_3 dans des conditions encore plus proches de celles observées sur site industriel. Il serait donc intéressant de travailler avec du carbonate de sodium finement broyé à 20 μm , ce qui limiterait le rôle de la diffusion dans la cinétique de réaction. Pour cela il serait nécessaire de modifier le montage afin de ne pas augmenter de manière trop importante la perte de charge dans le réacteur, par exemple en diminuant le débit des gaz ou en modifiant la taille du réacteur. Une granulométrie plus fine permettrait également d'étudier plus précisément l'adsorption des NO_x sur ce réactif, qui pourrait alors devenir quantifiable.

Il serait également intéressant de réaliser des expériences à une troisième température, plus faible (200°C), permettant de mieux encadrer les conditions de température mesurées sur site de calculer énergie d'activation de la réaction de sulfatation de Na_2CO_3 dans la gamme de températures mise en œuvre sur le site industriel (200 °C - 300 °C) et d'étudier les éventuelles formations de sels d'ammonium favorisées à ces températures plus faibles.

Enfin, l'effet de la vapeur d'eau sur la réaction de surface pourrait être étudiée au niveau microscopique, pour vérifier si le même mécanisme, que celui décrit pour des adsorbants calciques, a lieu dans le cas d'adsorbants sodiques.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Principaux déchets industriels banals en France (INSEE, 2008)	9
Figure 1.2 Destination des déchets non dangereux en France (INSEE, 2008)	10
Figure 1.3 Origines des Déchets Industriels Spéciaux (DIS) en France (Ademe, 2004)	10
Figure 1.4 Destination des DIS en France (Ademe, 2004).....	11
Figure 1.5 Destinations des DIS en fonction de leur nature en France (Ademe, 2004).....	11
Figure 1.6 Schéma classique d'une station d'épuration biologique (ADEME).....	14
Figure 1.7 Schéma simplifié d'un incinérateur et de son système de traitement des fumées ...	14
Figure 1.8 Schéma d'un incinérateur à four tournant avec un système de traitement des gaz par voie sèche avec filtration sur média filtrant (Gambier, 2008)	15
Figure 1.9 Représentation de l'influence théorique de la température sur la formation de NOx pour une combustion de biomasse (Di Nola, 2007).....	18
Figure 1.10 Mécanisme du NO-combustible (Fenimore et Jones, 1961).....	18
Figure 1.11 Schéma réactionnel de la formation de NO combustible et précoce (Di Nola, 2007 et Lamoureux <i>et al.</i> , 2010).	19
Figure 1.12 Structure moléculaire des polychloro dibenzo-dioxines (a) et furanes (b). (Stanmore, 2004).....	21
Figure 1.13 Schéma de l'incinérateur d'ordures ménagères de Stasbourg et les résidus solides et liquide étudiés par Ménard (2003).....	24
Figure 1.14 Formation de particules de suies dans une flamme (Bockhorn, 1994).....	25
Figure 1.15 Répartition des particules émises lors de la combustion de FVO et de charbon en fonction de leur taille. (Gulyurtlu <i>et al.</i> , 2005).....	28
Figure 1.16 Corrélation entre le diamètre médian des particules émises et la somme des teneurs en potassium, sodium et chlore dans les combustibles (CCI : charbon colombien) (Lopes <i>et al.</i> , 2009).....	28
Figure 1. 17 Différents mécanismes de désactivation des catalyseurs	30
Figure 1.18 Les étapes du procédé Solvay (Breton, 2002)	35
Figure 1.19 Formation du « gâteau » par accumulation de particules solides	36
Figure 1.20 Schéma d'un système de filtration par média filtrant (bougies poreuses).....	36
Figure 1.21 Conduit du montage utilisé par Kim <i>et al.</i> (2004)	42
Figure 1.22 Taux de conversion de l'ammoniac en urée à 573 et 623 K. Simulation de Birkhold <i>et al.</i> (2007) comparée aux expériences de Kim <i>et al.</i> (2004). Tg : température de réacteur, Ug : vitesse des gaz dans le réacteur	42
Figure 1.23 Mécanisme réactionnel mis en œuvre lors de la réduction de NO par NH ₃ sur l'oxyde de vanadium (Ramis <i>et al.</i> , 1990).....	43
Figure 1.24 Mécanisme réactionnel mis en œuvre lors de la réduction du NO par NH ₃ sur l'oxyde de vanadium (Topsoe <i>et al.</i> , 1994)	43
Figure 1.25 Schéma d'une filtration catalytique (dépolluage et SCR combinés)	45

Figure 2.1 Système d'analyse in-situ des gaz majoritaires. (A) : filtre M&C PSP4000H; (B) : conditionneur M&C PSS-5 ; (C) : Analyseur PG-250.	62
Figure 2.2 Schéma du montage du système d'analyse des gaz en continu	62
Figure 2.3 Schéma de la sonde de prélèvement M&C PSP4000H (M&C-PSP4000, 2012)....	63
Figure 2.4 Schéma de l'assécheur à effet Peltier M&C ECP1000 (M&C-Jet Stream Exchanger)	63
Figure 2.5 Schéma de l'analyseur multi-gaz Horiba PG-250 (Horiba, 1997).....	64
Figure 2.6 Schéma de principe de l'analyseur de CO ₂ par spectroscopie infrarouge.....	65
Figure 2.7 Schéma de principe de l'analyseur de SO ₂ et CO par spectroscopie IR.	66
Figure 2.8 Schéma de principe du détecteur paramagnétique (Da Silva Moreira, 2007 et Horiba, 1997)	67
Figure 2.9 Influence de la vitesse de prélèvement sur la représentativité de l'échantillonnage (Arouca <i>et al.</i> , 2010). (A) : vitesse de prélèvement trop faible ; (B) : vitesse de prélèvement trop importante ; (C) : conditions isocinétiques.....	70
Figure 2.10 Schéma du préleveur isocinétique Clean Air Express	70
Figure 2.11 Système de prélèvement des gaz par barbotage	72
Figure 2.12 Diagramme d'état de l'eau pure	74
Figure 2.13 Schéma de principe de la fluorescence X	76
Figure 2.14 Schéma simplifié d'un Tube de Coolidge	76
Figure 2.15 Schéma de principe d'un détecteur à flux gazeux.....	77
Figure 2.16 Schéma de principe d'un supprimeur avec utilisation d'une solution de bicarbonate de sodium comme éluant	80
Figure 2.17 Schéma de principe d'un autosupprimeur avec l'utilisation d'une solution d'acide méthanesulfonique comme éluant	81
Figure 2.18 Exemple de chromatogramme d'une solution étalon à 1 mg/l	82
Figure 2.19 Schéma de principe de la diffraction X.....	83
Figure 2.20 Schéma d'un diffractomètre Bragg-Brentano (Broll, 1996).....	84
Figure 2.21 Interaction entre un faisceau d'électrons et la matière (Rimetz-Planchon, 2007) .	85
Figure 2.22 Échantillon de résidus d'épuration des fumées du filtre catalytique vu en imagerie par électrons secondaires aux grossissements A) x400, B) x1000, C) x4000	86
Figure 2.23 Interactions laser - particules.....	87
Figure 3. Tube de Pitot	221
Figure 4. Profil de vitesse dans un conduit	222
Figure A1. Préleveur isocinétique installé sur site	224
Figure 3.1 Présentation de l'étude de l'incinérateur.....	96
Figure 3.2 Représentation schématique de l'incinérateur et de son système de traitement de fumées.....	97
Figure 3.3 Vue des principales zones de l'installation.....	98
Figure 3.4 Schéma du système de traitement des fumées de l'incinérateur étudié	100
Figure 3.5 Schéma de l'incinérateur de DIS et de son système de traitement des fumées	102
Figure 3.6 Mélange des combustibles (règle graduée en cm).....	104

Figure 3.7 Variation temporelle de la concentration en O ₂ et CO ₂ (en %) à la sortie de la chaudière (Rapport d'essai Bureau Veritas, 2009)	106
Figure 3.8 Relation entre les teneurs en O ₂ et CO ₂ dans les fumées en sortie de chaudière ..	107
Figure 3.9 Variation temporelle des concentrations en gaz SO ₂ et NO _x (en mg/Nm ³ à 11 % d'O ₂) à la sortie de la chaudière (Rapport d'essai Bureau Veritas, 2009)	112
Figure 3.10 Evolution des fractions molaires en SO ₂ et NO _x (en %) en fonction de celle de O ₂ (en %) à la sortie de la chaudière (d'après Rapport d'essai Bureau Veritas, 2009)	113
Figure 3.11 Evolution des fractions molaires en SO ₂ et NO _x (en %) en fonction de CO ₂ (en %) à la sortie de la chaudière (d'après Rapport d'essai Bureau Veritas, 2009)	113
Figure 3.12 Photographie des cendres volantes prélevées sous la chaudière (règle en cm)...	125
Figure 3.13 Distribution granulométrique (granulométrie laser) des cendres volantes prélevées sous la chaudière	125
Figure 3.14 Analyse par DRX de cendres volantes et de REFIDIS	127
Figure 3.15 Analyses par MEB-EDS (tension d'accélération 20 kV) typiques des particules de cendres blanches, noires et de résidus de traitement des gaz acides.....	128
Figure 3.16 Image par MEB de carbonate de sodium. Avant réaction (A x1000 et B x10 000) et après réaction avec SO ₂ et HCl (C x1000 et D x10 000).....	129
Figure 3.17 Entrées et sorties du système considéré	131
Figure 3.18 Schéma général de la méthode « élémentaire »	134
Figure 3.19 Comparaison entre la somme des débits massiques d'entrée et de sortie pour chaque élément en kg/h (à l'exclusion de N et O) pour 1 tonne/h de combustible incinéré. ...	136
Figure 4.1 Présentation schématique de l'étude réalisée en laboratoire	150
Figure 4.2 Serpentin et réacteur sur le four tubulaire	152
Figure 4.3 Représentation schématique du réacteur de laboratoire dédié à l'étude des interactions fumées-carbonate de sodium.....	153
Figure 4.4 Barboteur d'humidification des gaz	154
Figure 4.5 Différents remplissages de réacteur.....	156
Figure 4.6 Granulométrie des particules de Na ₂ CO ₃ obtenues après décomposition thermique du NaHCO ₃ et du sable de Fontainebleau	158
Figure 4.7 Courbes de percée de SO ₂ , CO ₂ , O ₂ , NO et NO ₂ obtenues à 300 °C sur un réacteur rempli de sable. Composition du mélange gazeux O ₂ (15 %) / CO ₂ (5 %) / N ₂	160
Figure 4.8 Evolution temporelle normalisée de la concentration de SO ₂ en sortie de réacteur rempli de sable de Fontainebleau, et créneau temporel d'injection de SO ₂	170
Figure 4.9 Comparaison de l'élution de SO ₂ dans le réacteur garni soit de sable soit d'un mélange de sable et de 1 g de Na ₂ CO ₃ matrice N ₂ / O ₂ (15 %) / CO ₂ (5%) / SO ₂ (200 ppm) à 300 °C	170
Figure 4.10 Courbe de percée de SO ₂ sur un réacteur contenant un mélange de sable avec 1,75 g de Na ₂ CO ₃ ; Matrice N ₂ / O ₂ (15 %) / CO ₂ (5%) / SO ₂ (200 ppm) à 300 °C	172
Figure 4.11 Courbe de percée de SO ₂ sur un réacteur contenant différents type de garnissage ;	173

Figure 4.12 Quantité maximale de SO ₂ adsorbé à 300 °C et 250 °C pour trois masses d'adsorbant (1,0/1,75 et 2,5 g). Les symboles vides correspondent aux mesures, les pleines aux valeurs. Chaque valeurs est accompagnée de sa barre d'incertitudes. Matrice N ₂ / O ₂ (15 %) / CO ₂ (5%) / SO ₂ (200 ppm).....	174
Figure 4.13 Courbe de percée de NO à travers un réacteur de sable et un réacteur contenant 2,5 g de Na ₂ CO ₃ . Matrice N ₂ / O ₂ (15 %) / CO ₂ (5%) / NO (200 ppm).....	177
Figure 4.14 Courbe de percée de NO ₂ à travers un réacteur de sable et des réacteurs contenant 1,0 et 2,5 g de Na ₂ CO ₃ . Matrice N ₂ / O ₂ (15 %) / CO ₂ (5%) / NO ₂ (200 ppm)	177
Figure 4.15 Exemple de courbe de percée de SO ₂ obtenues dans un réacteur garni de sable et d'un mélange constitué de sable et de 1 g de Na ₂ CO ₃ en présence ou non d'humidité. Matrice N ₂ / O ₂ (15 %) / CO ₂ (5%) / SO ₂ (200 ppm).....	179
Figure 4.16 Evolution de la quantité de SO ₂ adsorbé à 300 °C en fonction de la quantité de carbonate de sodium, et effet de l'humidité et de NO ₂ sur le processus. Les puces vides correspondent aux mesures, et les puces pleines aux valeurs moyennes. . Matrice N ₂ / O ₂ (15 %) / CO ₂ (5%) / SO ₂ (200 ppm).....	180
Figure 4.17 Réarrangement de CaSO ₃ .1/2H ₂ O à la surface de Ca(OH) ₂ en présence d'eau adsorbée (Bausach Mercader, 2005).	182
Figure 4.18 Schéma du réacteur modélisé par le modèle de chimie-transport	184
Figure 4.19 Représentation schématique d'un grain de réactif à cœur rétrécissant	187
Figure 4.20 Modèle en régime externe, corrélation entre l'avancement θ et le temps t	188
Figure 4.21 Modèle en régime diffusionnel, corrélation entre $[1-3(1-\theta)^{2/3}+2(1-\theta)]$ et le temps t.....	189
Figure 4.22 Modèle en régime chimique, corrélation entre $[1-(1-\theta)^{1/3}]$ et le temps t	189
Figure 4.23 Courbes de percée de SO ₂ au travers du réacteur à 300 °C avec des gaz secs pour trois masses de Na ₂ CO ₃ . Les points représentent les moyennes des mesures avec leur extrema et les courbes le modèle.....	191
Figure 4.24 Courbes de percée de SO ₂ au travers du réacteur à 250 °C avec des gaz secs pour trois masses de Na ₂ CO ₃ . Les points représentent les moyennes des mesures avec leur extrema et les courbes le modèle.....	192
Figure 4.25 Courbes de percée de SO ₂ au travers du réacteur à 300 °C avec des gaz humides pour trois masses de Na ₂ CO ₃ . Les points représentent les moyennes des mesures avec leur extrema et les courbes le modèle.....	193
Figure 4.26 Avancement en fonction du temps pour les expériences à 300 °C avec des gaz secs, les points représentent les valeurs mesurées avec les extrema, et les courbe le modèle	194
Figure 4.27 Avancement en fonction du temps pour les expériences à 250 °C avec des gaz secs, les points représentent les valeurs mesurées avec les extrema, et les courbe le modèle	195
Figure 4.28 Avancement en fonction du temps pour les expériences à 300 °C avec des gaz humides, les points représentent les valeurs mesurées avec les extrema, et les courbes le modèle.....	197

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Taux de cendre de différents types de combustibles (% massique).....	15
Tableau 1.2 Facteur d'équivalent toxique (FET) pour des PCDD/F (Van den Berg, 2006).....	21
Tableau 1.3 Composition chimique de différentes cendres volantes	23
Tableau 1.4 Répartition (en % massique) des métaux lourds entre les rejets solides d'UIOM (Ménard, 2003).....	24
Tableau 1.5 Composition massique (en %) en C, H, O, N et S de FVO de différentes provenances.....	26
Tableau 1.6 Composition massique (en %) en Ca, P, Na, Cl, K, Mg, Fe, Al de FVO de différentes provenances	26
Tableau 1.7 Compositions massique sur matière sèche (en %) C, HO, N et S de boues de STEP (Murakami <i>et al.</i> , 2009 ; Leckner <i>et al.</i> , 2004; Fuentes <i>et al.</i> , 2004; Adegoroye <i>et</i> <i>al.</i> , 2004; Sängner <i>et al.</i> , 2001) et de boues de lisier (Scheiner, 2005).....	31
Tableau 1.8 Compositions massique sur matière sèche (en %) Ca, P, Na, Cl, K, Mg, Fe et Al de boues de STEP (Pettersson <i>et al.</i> , 2008 ; Fuentes <i>et al.</i> , 2004 ; Folgueras <i>et al.</i> , 2003), de boues de lisier (Scheiner, 2005) et de boues d'abattoir (Cintech, 2005)	31
Tableau 1.9 Valeur limites d'émission en mg/Nm ³ à 11 % d'O ₂ sur gaz sec selon l'arrêté préfectoral du 20/09/2002.....	33
Tableau 1.10 Les systèmes de traitement des fumées (Bicocchi <i>et al.</i> , 2009 et Le Cloirec, 2006).....	33
Tableau 1.11 Comparaison du traitement par la chaux au traitement par le bicarbonate de sodium (Bicocchi, 2009).....	40
Tableau 1.12 Réactions possibles de l'urée dans une SCR (Fang & DaCosta, 2003).....	44
Tableau 2.1 Concentrations et incertitudes des gaz étalons pour la calibration du PG-250.....	68
Tableau 2.2 Incertitudes de mesure caractéristiques de l'analyseur multigaz Horiba PG-250.	68
Tableau 2.3 Liste des échantillons solides prélevés sur site industriel lors des campagnes	69
Tableau 2.4 Méthode de prélèvement par barboteurs et de dosage de gaz acides en cheminée	73
Tableau 2.5 Méthodes utilisées pour déterminer les concentrations en C, H, N et Cl.....	75
Tableau 2.6 LD et LQ déterminées pour l'analyse par ICP-OES en ppm	79
Tableau 2.7 Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) déterminées pour l'analyse d'anions par chromatographie ionique en mg/l	82
Tableau 2.8 Techniques de mesure des composés gazeux	88
Tableau 2.9 Techniques d'analyses de solides utilisées.....	88
Tableau 3.1 Quantités totales (en tonnes par an) de déchets incinérés et de résidus d'incinération de l'installation étudiées (Fertival, 2009).....	99
Tableau 3.2 Moyenne trimestrielle de l'autosurveillance des compositions gazeuse en cheminée de l'incinérateur (Fertival, 2009)	99

Tableau 3.3 Bilan des analyses réalisées sur site industriel lors de la campagne d'avril 2009	103
Tableau 3.4 Compositions élémentaires (% massique sur matière sèche) et PCI des combustibles de l'installation étudiée	105
Tableau 3.5 Analyse immédiate (% massique) des boues	105
Tableau 3.6 Espèces gazeuses mesurées dans les fumées en sortie de chaudière.....	106
Tableau 3.7 Valeurs minimale et maximale des concentrations en O ₂ , CO ₂ , NO _x , SO ₂ , H ₂ O et HCl mesurées en sortie de chaudière	107
Tableau 3.8 Valeurs numériques servant au calcul de la composition chimique du combustible	109
Tableau 3.9 Estimation des débits molaires des principales espèces gazeuse dans l'air de combustion et dans les fumées en sortie de chaudière	111
Tableau 3.10 Bilan de l'analyse des gaz à la sortie du filtre en céramique (FC)	115
Tableau 3.11 Bilan de l'analyse des gaz à la sortie du filtre en céramique catalytique (FCC)	115
Tableau 3.12 Variation du débit molaire des fumées due au procédé de traitement des fumées.....	117
Tableau 3.13 Estimation de la teneur en CO ₂ à la sortie de chaque filtre.	118
Tableau 3.14 Concentrations mesurées en SO ₂ , HCl et NO _x (sur fumées sèches à 11 % d'O ₂) et efficacités des traitements.....	119
Tableau 3.15 Compositions élémentaires (% massique sur matière sèche) des MCSC et des REFIDIS mesurées dans le cadre de cette étude et par d'autres auteurs (Coutand <i>et al.</i> , 2008 ; Cyr <i>et al.</i> , 2005).....	124
Tableau 3.16 Méthodes de détermination des concentrations élémentaires dans chacun des flux du système	131
Tableau 3.17 Débits massiques initiaux, Indices de Confiance (IC) et moyen d'optimisation des flux.....	133
Tableau 3.18 Somme des débits massiques d'entrée et de sortie (kg/h) par tonne de combustibles et erreur relative maximum (en %) pour chaque élément, déterminés par la méthode « élémentaire » pour la 1 ^{ère} campagne de mesures.....	138
Tableau 4.1 Conditions opératoires caractéristiques du montage de laboratoire et de l'incinérateur industriel	154
Tableau 4.2 Mesures expérimentales des T50 et T90 en secondes pour CO ₂ , O ₂ , NO, NO ₂ et SO ₂	160
Tableau 4.3 Estimation des temps de séjour des éléments constitutifs du montage	160
Tableau 4.4 Incertitudes relatives pour la mesure de différents gaz avec l'Horiba PG-250. ...	161
Tableau 4.5 Interférences de mesure caractéristiques de l'analyseur Horiba	162
Tableau 4.6 Compositions des mélanges gazeux utilisés lors des tests d'analyse des condensats	162
Tableau 4.7 SO ₂ piégé par le conditionneur de gaz	163

Tableau 4.8 Constante de Henry des composé mesurés dans les mélanges gazeux à 25 et 8 °C (Sander, 1999)	164
Tableau 4.9 Mise en évidence du piégeage de NO ₂ par le conditionneur de gaz	165
Tableau 4.10 Données physiques des sels d'ammonium pouvant se former lors du.....	166
Tableau 4.11 Résultats de l'étude de la formation de sels d'ammonium	167
Tableau 4.12 Calcul de l'incertitude systématique	175
Tableau 4.13 Paramètres utilisés pour le modèle de chimie transfert	190
Tableau 4.14 Calcul des Coefficients de diffusion de SO ₂ dans Na ₂ CO ₃ dans des gaz sec à 300 et 250 °C.....	196
Tableau 4.15 Calcul des Coefficients de diffusion de SO ₂ dans Na ₂ CO ₃	197
Tableau 4.16 Constantes de vitesse estimées et facteurs de décroissance utilisés pour les modèles de chimie-transport	198

ANNEXES

Annexe 1 : Utilisation du préleveur isocinétique

Mesure de vitesse par tube de Pitot S

Méthode basée sur la méthode 5, Environmental Protection Agency (EPA).

La vitesse des gaz dans le conduit est mesurée à l'aide d'un tube de Pitot. Le tube de Pitot que l'on utilise est de type S (Figure A1.1).

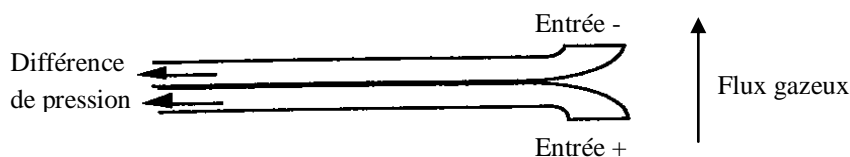


Figure A1.1. Tube de Pitot

La grandeur mesurée par le tube Pitot est une différence de pression entre ses deux entrées. Pour calculer la vitesse des gaz dans le conduit il est nécessaire de connaître la masse volumique du gaz, le diamètre du conduit et la pression statique à l'intérieur du conduit.

La masse volumique des gaz dans le conduit se calcule à partir de sa composition chimique. En considérant que les fumées sont très majoritairement composées de N_2 , O_2 , CO_2 et d'eau, connaissant la proportion d' O_2 et de CO_2 en pourcentage de volume sec, le pourcentage de N_2 sur volume sec :

$$\%_s N_2 = 100 - \%_s O_2 - \%_s CO_2$$

On peut donc calculer la masse volumique des fumées sèches :

$$M_s = M_{N_2} \times \%_s N_2 + M_{O_2} \times \%_s O_2 + M_{CO_2} \times \%_s CO_2$$

Avec M_s la masse volumique des gaz secs. M_{N_2} , M_{O_2} et M_{CO_2} les masses volumiques respectives de N_2 , O_2 et CO_2 . $\%_s N_2$, $\%_s O_2$ et $\%_s CO_2$ les pourcentages volumiques respectifs de N_2 , O_2 et CO_2 sur gaz secs.

Connaissant le pourcentage d'eau sur volume humide, on peut calculer la masse volumique des fumées humides :

$$M_h = \frac{1}{100} (M_s (100 - \%_h H) + M_{H_2O} \times \%_h H)$$

Avec M_h la masse volumique des gaz humides. $\%_h H$ le pourcentage volumique d' H_2O (sur gaz humide) et M_{H_2O} la masse volumique de H_2O .

La pression statique peut-être mesurée en plaçant le tube de Pitot perpendiculairement au flux. Afin que la vitesse mesurée soit représentative, elle doit se faire à un endroit où elle est relativement linéaire. Pour cela, la mesure ne doit pas se faire trop proche d'un coude dans le conduit ou une embouchure. La méthode 5 de l'EPA préconise de se situer à une distance de 5 fois le diamètre en aval et 2 fois le diamètre en amont de tout type d'obstacle.

La vitesse des gaz dans le conduit n'est pas homogène sur une section du fait des frottements sur les parois, on observe un gradient de vitesse des bords vers le centre du conduit (Figure A1.2). La mesure par tube de Pitot se fait donc en plusieurs points du diamètre, le nombre de points ainsi que leurs emplacements se déterminent en fonction du diamètre du conduit.

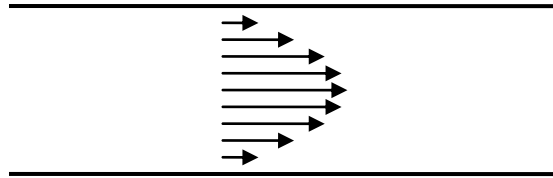


Figure A1.2. Profil de vitesse dans un conduit

Pour un diamètre supérieur à 61 cm (24 inches) le nombre de mesures doit être de 6 sur un diamètre et il est également conseillé d'en faire 6 sur un diamètre perpendiculaire. Pour un diamètre entre 61 et 30 cm (24 et 12 inches) le nombre de points est de 8.

Dans notre cas les conduits auront tous un diamètre supérieur à 60 cm mais ne sont accessible que sur un diamètre, nous ferons donc la mesure en 6 points sur le diamètre, répartis comme indiqué dans le Tableau A1.1. Cette répartition des points permet d'effectuer une moyenne de ces mesures en tenant compte du gradient de vitesse sur une section de conduit.

Tableau A1.1. Répartition des points sur le diamètre pour un conduit de 120 cm

Point de prélèvement	% Diamètre	Distance en cm
1	4,4	5,3
2	14,6	17,5
3	29,6	35,5
4	70,4	84,5
5	85,4	102,5
6	95,6	114,7

Une fois les mesures effectuées, on calcule la différence de pression moyenne selon l'équation suivante :

$$\sqrt{\Delta P_{\text{moy}}} = \frac{1}{n} \sum_i \sqrt{\Delta P_i}$$

Avec :

i : un point de mesure sur le diamètre ;

n : le nombre de points de mesure effectuées ;

ΔP_i : la mesure du différentiel de pression au point i .

La formule permettant de calculer la vitesse des gaz dans le conduit est basée sur l'équation de Bernoulli, la pression à l'entrée face au flux (marqué + sur la figure A1.1) du tube de Pitot est :

$$P_{\text{Totale}} = P_{\text{Statique}} + \frac{1}{2} \rho \cdot v^2$$

On obtient :

$$v = \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho}}$$

avec $\Delta P = P_{\text{Total}} - P_{\text{Statique}}$ est en mmH₂O, or $P(\text{mbar}) = \rho \cdot g \cdot z$

Avec :

v : vitesse des gaz dans le conduit ;

ρ : masse volumique de l'eau, égale à 1 ;

g : accélération de la pesanteur, égale à 9,81 m.s⁻² ;

z : la hauteur d'eau ;

Donc $\Delta P(\text{mbar}) = \rho \cdot g \cdot z_1 - \rho \cdot g \cdot z_2 = g \cdot \Delta P(\text{mmH}_2\text{O})$

$$\text{Et } \rho = \frac{P_{\text{Statique}} \cdot M_{\text{gaz}}}{RT}$$

Avec :

P_{Statique} : la pression statique à l'intérieur du conduit (en Pa) ;

M_{gaz} : la masse molaire du gaz (en kg/mol) ;

R : constante des gaz : 8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹ ;

T : la température des gaz dans le conduit (en K).

D'où la vitesse égale à :

$$v = \sqrt{2 \times g \times \Delta P(\text{mmH}_2\text{O})} \times \sqrt{\frac{R \times T}{P_{\text{Statique}} \times M_{\text{gaz}}}}$$

Une fois la vitesse des gaz dans le conduit mesurée, il faut choisir la taille de la buse de prélèvement. Connaissant le volume à prélever, la vitesse des gaz dans le conduit et le temps de prélèvement souhaité, on peut calculer le diamètre de buse nécessaire.

$$V_{\text{prélevé}} = S \times v \times t$$

Avec :

$V_{\text{prélevé}}$: le volume à prélever en m³ humide : $V_{\text{prélevé}} = V_{\text{Nm}^3} (1 + \%H)$;

S : la section de l'entrée de la buse ;

v : la vitesse des gaz dans le conduit, donc la vitesse de prélèvement ;

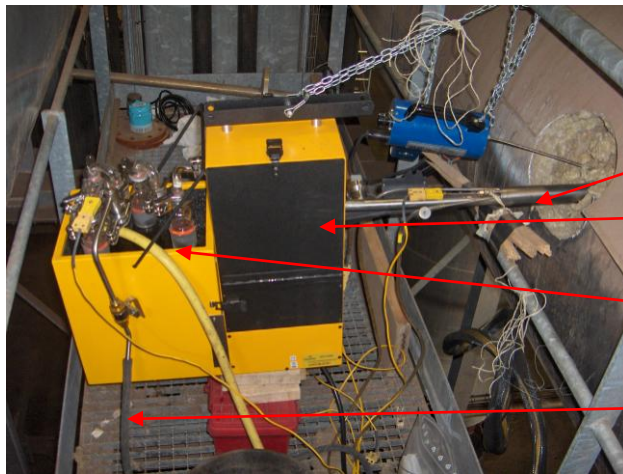
t : le temps de prélèvement souhaité, dépend de la quantité de poussières présentent dans les fumées.

Donc, si D est le diamètre de la section de la buse, on a :

$$D = \sqrt{\frac{V_{\text{Nm}^3} (1 + \%H)}{0,25\pi \times v \times t}}$$

La norme recommande de prendre la buse ayant une taille juste au-dessus afin d'être sûr de prélever suffisamment de fumées.

La Figure A1.3 montre l'ensemble de l'installation sur site.

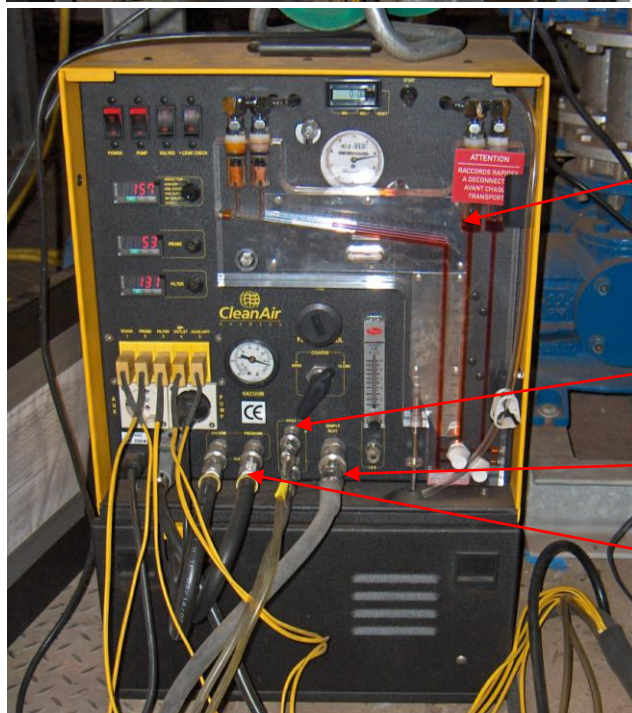


Sonde de prélèvement

Porte filtre chauffé

Barboteurs

Ligne de prélèvement
de gaz



Manomètres inclinés

Entrée + et - des tubes de
Pitot

Ligne principale

Entrée et sortie de
la pompe

Figure A1.3. Préleveur isocinétique installé sur site

Annexe 2 : Concentrations dans les matériaux de références utilisés

Les concentrations sont toutes données en mg/g

	NIST 2690		NIST 2689		NIST 1400		NIST 1486	
	Cendres volantes de charbons		Cendres volantes de charbons		Cendres d'os		Farines d'os	
Al	123,5	± 2,8	129,4	± 2,1	0,530		<0,001	
Ca	57,1	± 1,3	21,8	± 0,6	381,8	± 1,3	265,8	± 2,4
Cd	0,0007		0,003		0,00003		0,000003	
Co	0,019		0,048		nd		nd	
Cu	nd		nd		0,0023		0,0008	
Fe	35,7	± 0,6	93,2	± 0,6	0,660	± 0,027	0,099	± 0,008
K	10,4	± 0,4	22,0	± 0,3	0,186	± 0,008	0,412	± 0,004
Mg	15,3	± 0,5	6,1	± 0,5	6,84	± 0,13	4,66	± 1,7
Mn	0,30		0,30		0,017		0,001	
Na	2,4	± 0,2	2,5	± 0,3	6		5	
Ni	0,046		0,12		nd		nd	
P	5,2	± 0,1	1,0	± 0,1	179,1	± 1,9	123,0	± 1,9
Pb	nd		nd		0,00907	± 0,00012	0,00134	± 0,00001
S	1,5	± 0,1	nd					
Si	258,5	± 1,7	240,6	± 0,8	1,3		<0,2	
Ti	5,2	± 0,1	7,5	± 0,1	nd		nd	
Zn	0,12		0,24		0,181	± 0,003	0,147	± 0,016

Les valeurs en gras sont celles certifiées, elles sont données avec leur incertitude. Les autres valeurs ne sont pas certifiées.

nc : non communiquée

NIST : National Institute of Standards and Technology

Annexe 3 : Image MEB de cendres volantes

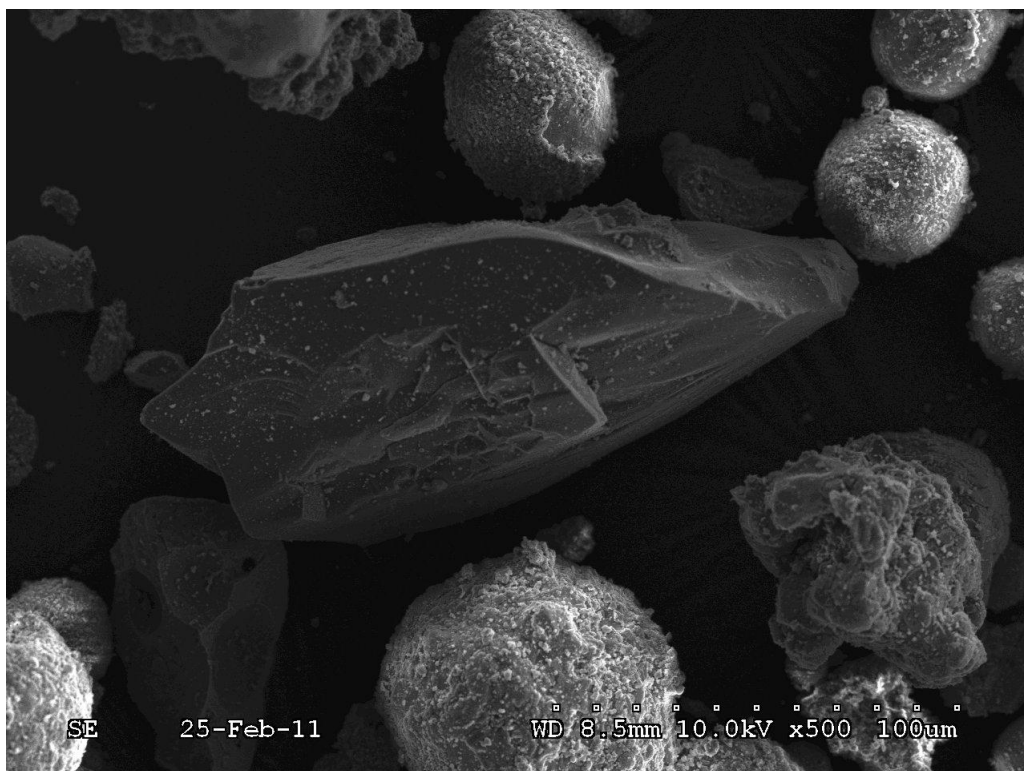
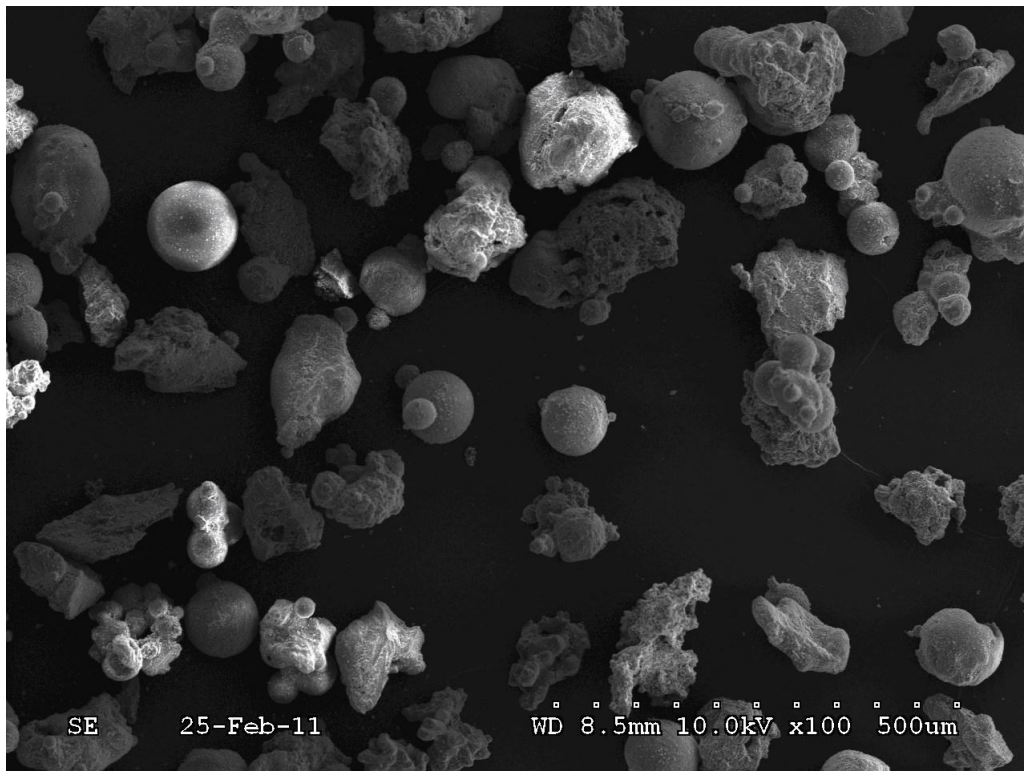


Figure A3.1 Image par microscopie électronique à balayage de cendres volantes prélevées sous la chaudière

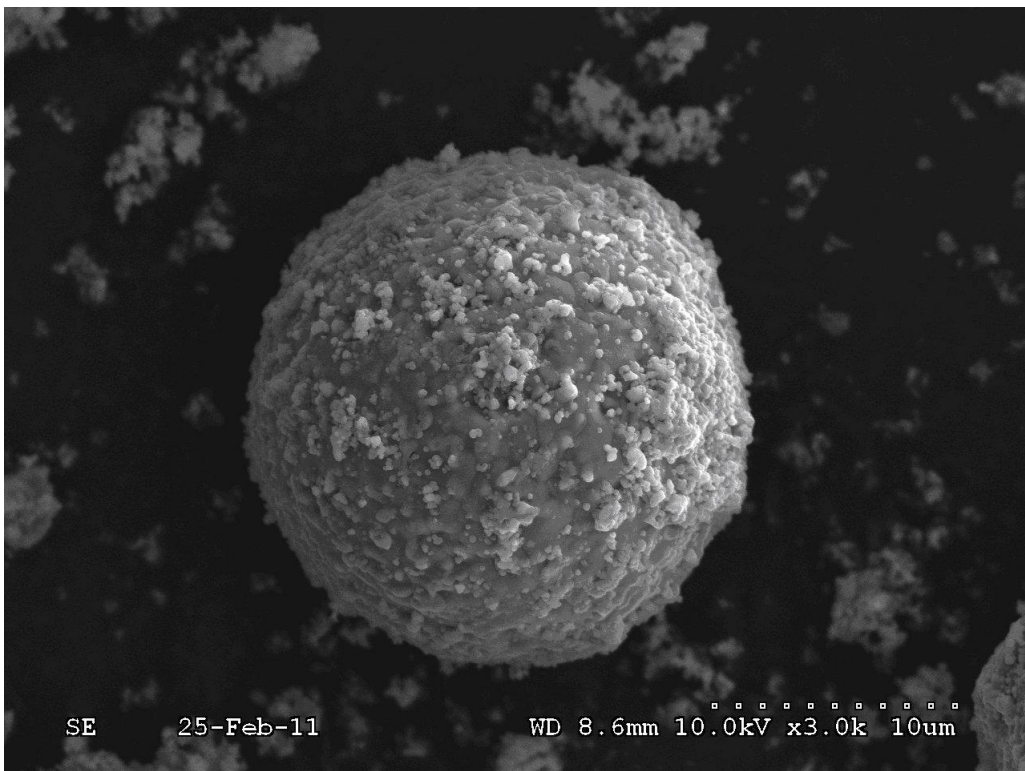
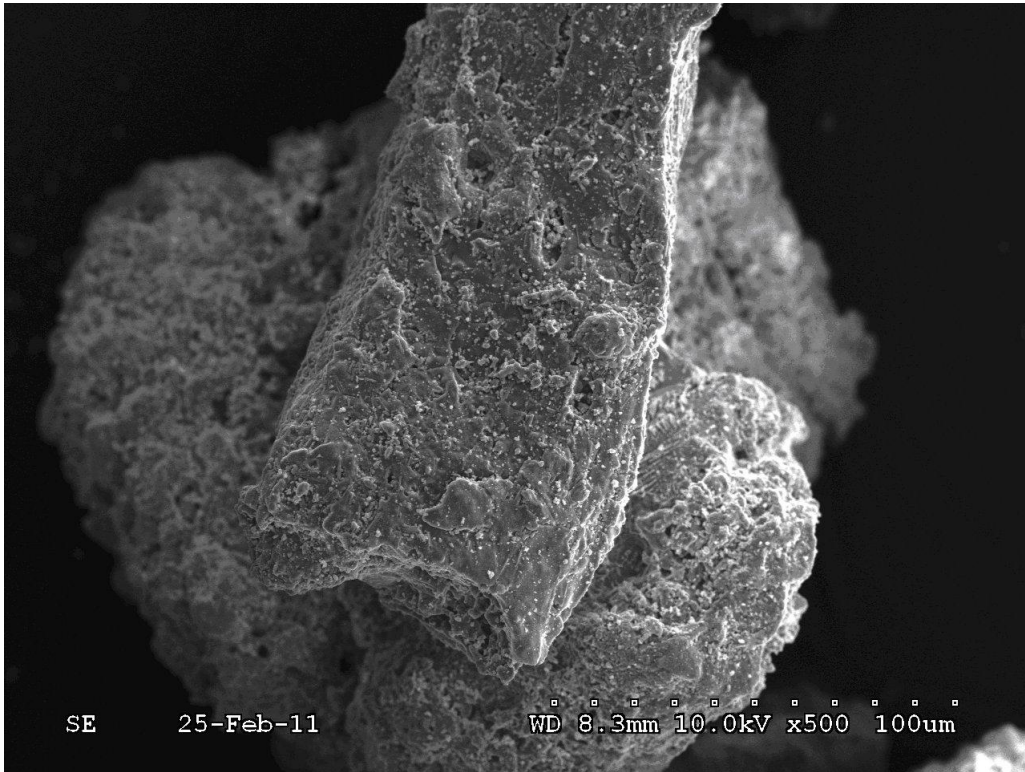
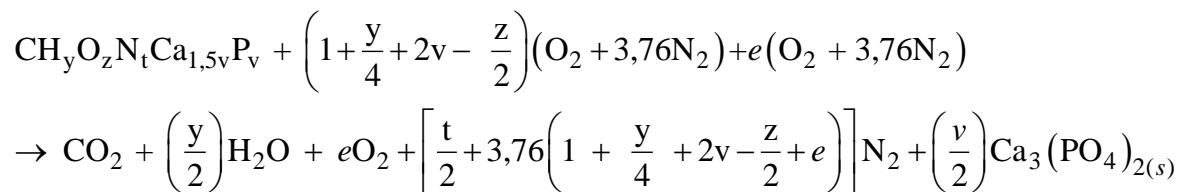


Figure A3.2 Image par microscopie électronique à balayage de cendres volantes prélevées sous la chaudière

Annexe 4 : Calcul de l'excès d'air et comparaison avec les estimations

À partir des valeurs présentées sur la Figure 3.20 (chap.3 § 2.3), on peut déduire une équation générale de combustion des déchets plus précise, et estimer l'excès d'air de combustion. Pour cela on considère tous les éléments du combustible dont la teneur est supérieure à 1 % en masse, c'est à dire C, H, O, N, Ca et P. La formule du combustible peut alors s'écrire : $\text{CH}_y\text{O}_z\text{N}_t\text{Ca}_u\text{P}_v$. D'après les valeurs de Ca et P dans le combustible, on remarque que le rapport molaire Ca/P est égal à 1,49. En faisant l'hypothèse que ce rapport peut-être approximé à 1,5, alors la formule du combustible se simplifie en $\text{CH}_y\text{O}_z\text{N}_t\text{Ca}_{1,5v}\text{P}_v$. Dans ce cas, en négligeant l'eau et le CO_2 apportés par l'air, l'équation de combustion s'écrit :



À partir des valeurs du bilan massique présentées Figure 3.20, on identifie :

$$y = 1,7590 \quad / \quad z = 0,4755 \quad / \quad t = 0,1929 \quad / \quad v = 0,0193$$

On peut alors re-calculer l'excès d'air (e) pour 1 mol/h de carbone brûlé. Ainsi, d'après l'équation de combustion, on a :

$$F(\text{mol/h})\text{O}_{2,\text{stoechiO}} = (1 + y/4 + 2v - z/2) = 1 + 1,7590/4 + 2 \times 0,0193 - 0,4755/2$$

$$\text{Donc, } F(\text{mol/h})\text{O}_{2,\text{stoechiO}} = 1,2406 \text{ kmol/h.}$$

D'après le bilan massique présenté sur la Figure 3.20 (chap.3 § 2.3), le débit molaire d'air apporté pour la combustion (E2) est égal à 4,4632 mol/h pour 1 mol/h de carbone brûlé.

D'où:

$$e = [F_{\text{O}_2,\text{air}} - F_{\text{O}_2,\text{stoechiO}}] / F_{\text{O}_2,\text{stoechiO}}$$

$$e = (4,4632 - 1,2406) / 1,2406$$

$$e = 2,60$$

Cet excès d'air est assez proche de celui (e = 2) calculé auparavant avec une équation de combustion simplifiée à trois éléments (C, H, O).

Annexe 5 : Estimation de la vitesse des gaz, de l'épaisseur de gâteau à la surface des bougies, du temps de séjour des gaz dans le gâteau pour les filtres industriels étudiés

Les bougies en fibres de céramique, catalytique ou non, utilisées sur le site ont les mêmes dimensions et proviennent du même fournisseur anglais (Clear Edge group). Elles sont vendues sous la marque « Cerafil », les bougies catalytiques étant dénommées Cerafil “Topkat”. Ces bougies sont commercialisées depuis 2005. Le catalyseur dont on imprègne les bougies Topkat est fabriqué par une compagnie danoise, Haldor Topsoe AS.

Estimation de la vitesse de filtration

Les bougies en fibres de céramique ont une longueur (L) de 3m pour un diamètre (D) de 0,15 m. La surface (s) d'une bougie, assimilée à un tube cylindrique, est donc de :

$$s = \pi \times D \times L$$

$$s = \pi \times 0,15 \times 3 = 1,4 \text{ m}^2 \text{ (on néglige la surface de la terminaison hémisphérique de la bougie).}$$

Sur l'installation se trouvent en parallèle deux filtres contenant 672 bougies chacun (Figure A5.1), disposées par rampes de 12 bougies, soit un total (N) de 1344 bougies. La surface de filtration totale (S = N x s) pour les deux filtres peut donc être estimée à 1882 m².

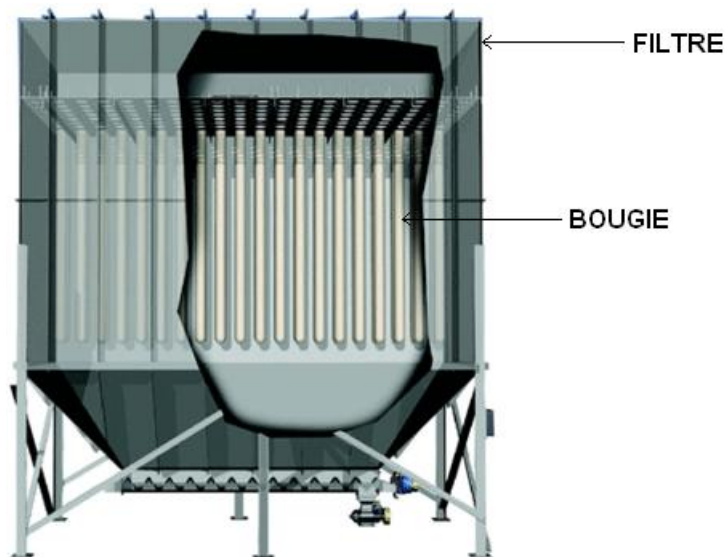


Figure A5.1 - Exemple de bougies installées dans un filtre
(d'après <http://www.tri-mer.com/hot-gas-filtration.html>)

Le débit de gaz humide (Q_N) est de 34 860 Nm³/h, soit un débit de gaz humide réel à 243 °C (Q) de 65 889 m³/h.

La vitesse frontale des gaz filtrés par une bougie (u en m/s) est donc : $u = Q / (S \times 3600)$

$$u = 65889 / (1882 \times 3600) = 0,0097 \text{ m/s} \quad \mathbf{u = 0,97 \text{ cm/s}}$$

Cette valeur, voisine de 1 cm/s, est du même ordre de grandeur que celles rapportées par d'autres auteurs (Tableau A5.1).

Tableau A5.1 Vitesses des gaz filtrés par des bougies, mesurées en conditions industrielles

Vitesse des gaz (face velocity) cm/s	Conditions industrielles	Référence
1,2	Fumées d'incinération à 220°C	Startin et Elliott, 2006
1,3	Fumées d'un incinérateur de déchets hospitaliers	Cerafil paper, 2005
1,6	Fumées d'un procédé verrier à 370°C	Startin et Elliott, 2006
1,7	Fumées de four de calcination d'un procédé de production de catalyseur à 320°C	Cerafil paper, 2005
1,8	Pilote industriel	Saracco <i>et al.</i> , 1996
2,5	Fumées de combustion de biomasse à 300°C	Heidenreich <i>et al.</i> , 2008

Estimation de l'épaisseur du gâteau de filtration

Sur chaque bougie, l'épaisseur de gâteau varie linéairement en fonction du temps jusqu'au moment où la bougie est décolmatée. Le décolmatage se produit automatiquement dès que la perte de charge du filtre dépasse 200 mm CE (20 mbar). Le décolmatage est provoqué par l'injection d'air comprimé à 6 bars, à contre-courant du sens des fumées, par impulsions de 200 ms, jusqu'à réduire la perte de charge à 140 mm CE (14 mbar). L'estimation de l'épaisseur du gâteau de filtration est basée sur l'hypothèse qu'une rampe de 12 bougies est décolmatée en moyenne une fois par heure (donnée MAGUIN). Cela implique que l'épaisseur maximale de gâteau sur une bougie correspond à (T) 1 heure de filtration. Or, le flux de REFIDIS est estimé à (Q_M) 160 kg/h (cf. chapitre 3, § 2.3). On peut donc estimer la quantité de solide s'étant accumulée pendant une heure sur une bougie (m) :

$$m = (Q_M \times T) / N$$

$$m = (160 \times 1) / 1344 = 0,119 \text{ kg de gâteau par bougie.}$$

La masse volumique apparente des REFIDIS (ρ) a été estimée au laboratoire à 400 kg.m⁻³.

Le volume de gâteau ($v_{\text{gâteau}}$) accumulé sur une bougie en 1 heure est donc :

$$v_{\text{gâteau}} = m / \rho$$

$$v_{\text{gâteau}} = 0,119 / 400$$

$$v_{\text{gâteau}} = 0,0002975 \text{ m}^3.$$

L'épaisseur maximale de gâteau (e_{max}) sur une bougie s'obtient en divisant le volume de gâteau accumulé en 1 heure sur une bougie par la surface externe de la bougie :

$$e_{\text{max}} = v_{\text{gâteau}} / S$$

$$e_{\text{max}} = 0,21 \text{ mm.}$$

Très peu d'études mentionnent ce paramètre en raison de la difficulté à le mesurer. Cependant, Kavouras et Krammer (2003) ont conduit des expériences sur un pilote industriel

de filtration de fumées dans lesquelles était injecté de l'hydroxyde de calcium solide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pour capter SO_2 et HCl .

Tableau A5.2 Vitesses des gaz filtrés par des bougies, mesurées en conditions industrielles.

	Kavouras et Krammer (2003)	Cette étude
Type de filtre	pilote	industriel
Nombre de filtres	1	2
Nombre de bougies par filtre	56	672
Surface totale d'un filtre (m^2)	92	941
ΔP maximum avant décolmatage (Pa)	1450	2000
ΔP après décolmatage (Pa)	800	1400
Durée d'un « pulse » (ms)	100	200
Pression d'air comprimé (bar)	4	6
Fréquence de décolmatage d'une rampe	1 fois toutes les 36 minutes	1 fois par heure
Débit volumique des fumées (m^3/s)	1,055	18,30
Débit massique de solides par filtre (kg/s)	0,05028	0,02223
Masse maximale de solides sur un filtre (kg)	108,5	80
Masse volumique du solide (kg/m^3)	2456 ^(a)	400 ^(b)
Épaisseur maximum du gâteau (mm)	0,48	0,21

(a) Kavouras et Krammer (2003) n'indiquant pas la porosité du gâteau, le calcul est effectué pour une porosité nulle, conduisant à une valeur de l'épaisseur du gâteau sous-estimée.

(b) Il s'agit de la masse volumique apparente, tenant compte de la porosité du gâteau.

Les fréquences de décolmatage de Kavouras et Kramer (2003) et de cette étude sont cohérentes avec le temps de séjour total d'un adsorbant, dans le traitement des gaz acides par voie sèche, mentionné par Wu et al. (2004), qui varie aussi entre 30 minutes et 1 heure.

Estimation du temps de séjour des gaz

La vitesse des gaz (u), en amont du gâteau filtration, et l'épaisseur maximale de gâteau (e_{\max}) déterminent le temps de séjour maximal des gaz dans gâteau (τ_{\max}) :

$$\tau_{\max} = e_{\max} / u$$

$$\tau_{\max} = 0,021 / 0,97$$

$$\tau_{\max} = \mathbf{0,022 \text{ s}}$$

Références

Cerafil paper, 2005, Industrial experiences with low density ceramic filter elements, *Cerafil paper*, Issue 2, Revision 0, September 2005 (Paper originally prepared in 2003).

Heidenreich S., Nacken M., Hackel M., Schaub G., 2008, Catalytic filter elements for combined particle separation and nitrogen oxides removal from gas streams, *Powder Technology*, 180, 86-90.

Kavouras A. et Krammer G., 2003, Distributions of age, thickness and gas velocity in the cake of jet pulsed filters-application and validation of a generations filter model, *Chemical Engineering Science*, volume 58, pages 223-238.

- Saracco G., Specchia S., Specchia V.**, 1996, Catalytically modified fly-ash filters for NO_x reduction with NH₃, *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, N° 4, pp. 5289-5297.
- Startin A., Elliott G.**, 2006, New Catalytic Ceramic Filter Element for Improved Gas Clearing, 5th European Meeting on CHEMICAL INDUSTRY AND ENVIRONMENT, Vienna, Austria, May 3 – 5, 2006.
- Wu C., Khang S.J., Keener T.C., Lee S.K.**, 2004, A model for dry sodium bicarbonate duct injection flue gas desulfurization, *Advances in Environmental Research*, 8, 655-666.

Annexe 6 : Estimation de l'épaisseur de mélange de réactif, de la vitesse de filtration et du temps de séjour

Épaisseur de mélange réactionnel

La masse volumique du mélange sable - carbonate a été mesurée expérimentalement. Une masse de sable de Fontainebleau puis une masse de carbonate de sodium activé sont pesées ; leur volume est mesuré à l'aide d'une burette graduée.

La masse volumique est calculée comme le rapport : $\rho = \frac{m}{V}$

L'incertitude sur la masse volumique peut donc être calculée : $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2 = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2$

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

	Masse pesée (g)	Incertitude sur la pesée (g)	Volume (cm ³)	Incertitude sur la mesure de volume	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Incertitude sur la masse volumique
Sable	6,1330	± 0,001	3,65	± 0,05	1,68	± 0,023
Na ₂ CO ₃	2,5134	± 0,001	3,20	± 0,05	0,785	± 0,020

Le volume (V) occupé par le mélange varie en fonction de la masse de carbonate. Il est donc entre 6,85 cm³ pour 2,5 g de carbonate à 4,29 cm³ pour 0,5 g.

L'épaisseur de gâteau est donc pour une surface de 3,66.10⁻⁴ m² de : $e = \frac{V}{S}$

L'épaisseur varie donc de 11,6 mm à 18,7 mm.

vitesse de filtration

La vitesse de filtration est calculée comme le rapport du débit de filtration par la surface. Le débit est fixé à 7,2 NL/min, or :

$$q_{(x^{\circ}\text{C})} = \frac{273+x}{273} q_{(0^{\circ}\text{C})}$$

à nos deux températures (250 et 300 °C), q varie donc entre 15,11 L/min, c'est-à-dire 252.10⁻⁶ m³/s et 13,79 l/min soit 230.10⁻⁶ m³/s.

La vitesse de filtration est donc de 0,688 m/s à 0,628 m/s.

Temps de séjour

Le temps de séjour est calculé comme le rapport du volume du mélange par le débit total des gaz. Ainsi les temps de séjour varient entre 0,017 s pour le test à 250 °C et 0,5 g de Na₂CO₃ et 0,030 s pour les tests à 300 °C avec 2,5 g de Na₂CO₃

Annexe 7 : Test d'adsorption de SO₂ et de NO dans un réacteur rempli de cendres volantes

Des tests ont été réalisés en injectant des gaz contenant 200 ppm de SO₂ dans une matrice 5 % O₂ / 15 % CO₂ et N₂ à 250 °C. Le réacteur était rempli de 53,7 g de cendres volantes complété par de la laine de quartz aux extrémités. La Figure A7.1 présente les courbes de percée obtenues.

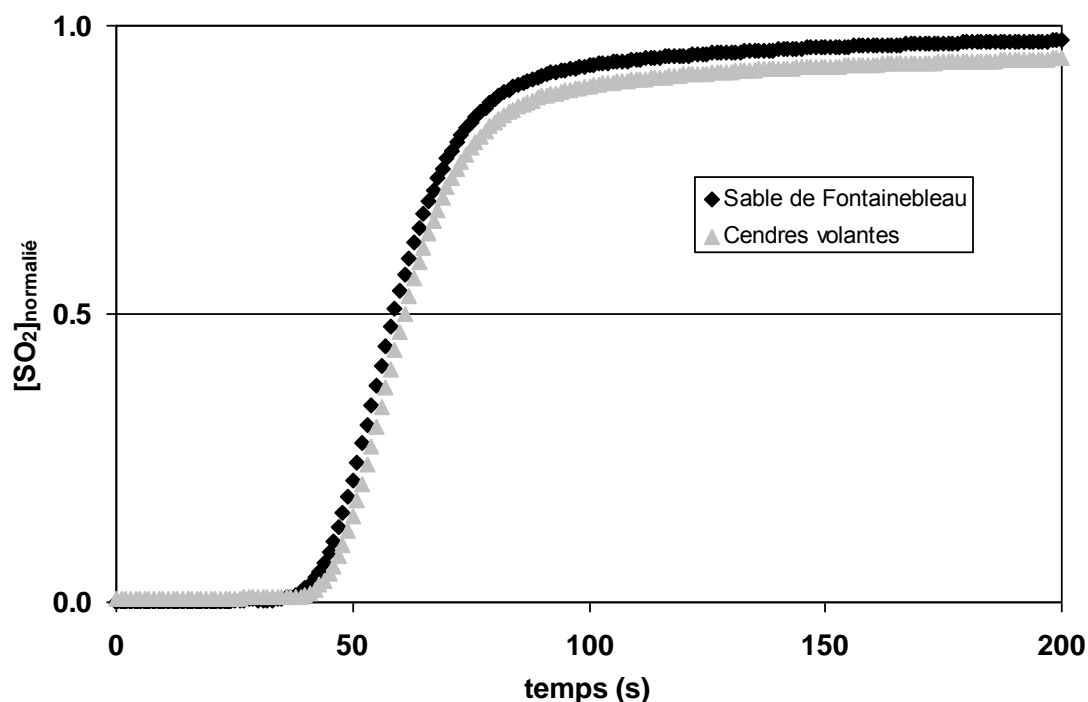


Figure A7.1 Courbes de percée de SO₂, obtenues à 250 °C sur un réacteur rempli de cendres volantes. Composition du mélange gazeux O₂ (15 %) / CO₂ (5 %) / N₂

Des tests ont été réalisés en injectant des gaz contenant 200 ppm de NO dans une matrice 5 % O₂ / 15 % CO₂ et N₂ à 250 °C. Le réacteur était rempli de 49,5 g de cendres volantes complété par de la laine de quartz aux extrémités. La Figure A7.2 présente les courbes de percée obtenues.

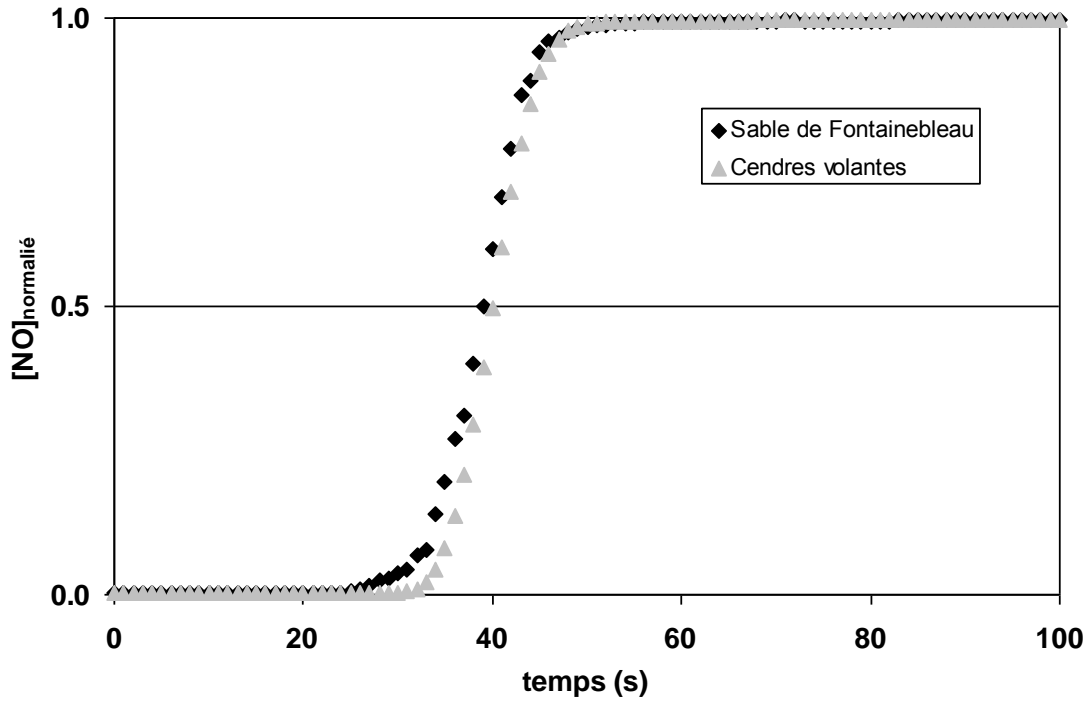


Figure A7.2 Courbes de percée de NO, obtenues à 250 °C sur un réacteur rempli de cendres volantes. Composition du mélange gazeux O₂ (15 %) / CO₂ (5 %) / N₂

Comme l'étude des cendres volantes réalisées au chapitre 3 (§ 1.5.1) le laissait penser, aucune adsorption significative n'a lieu sur les cendres volantes.

Annexe 4.4 : Démonstration du calcul de τ_{Diff}

Soit la réaction : $aA_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow \text{produits}$

Dans le cas de l'adsorption de SO_2 sur Na_2CO_3 , la réaction s'écrit :

$SO_{2(g)} + Na_2CO_{3(s)} \rightarrow \text{produits}$

C'est-à-dire : $a = b = 1$

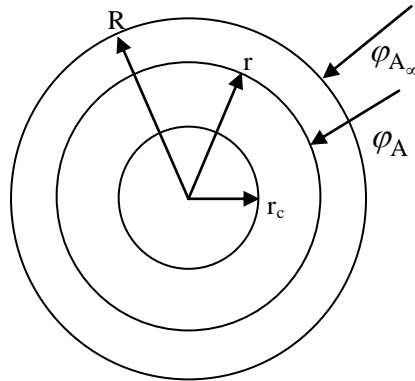


Figure A8.1 Schéma du grain à cœur rétrécissant

avec :

r : rayon quelconque à l'intérieur de la particule ;

φ_A : le débit de flux qui diffuse à travers la particule de rayon r ;

R : rayon extérieur de la particule ;

φ_{A_∞} : le débit de flux qui diffuse à travers la particule de rayon R ;

r_c : distance à partir du centre de la particule où la réaction chimique a lieu ;

φ_{A_c} : le débit de flux qui réagit à la surface du cœur de la particule.

La variation du nombre de moles de A, qui diffuse à travers la particule sphérique de rayon r , est due à la réaction avec la surface de B. Elle est donc égale à la variation du nombre de moles de B sous l'hypothèse d'un régime de transfert de matière pseudo-permanent :

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi.r^2.\varphi_A = 4\pi.R^2.\varphi_{A_\infty} = 4\pi.r_c^2.\varphi_{A_c} = \text{Cons tan te}$$

Pour un r quelconque, le débit de flux de A s'écrit (loi de Fick) : $\varphi_A = D \frac{\partial C_A}{\partial r}$

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi.r^2.\varphi_A = 4\pi.r^2.D \frac{\partial C_A}{\partial r} = \text{Cons tan te}$$

Les conditions aux limites sont :

pour $r = R$ $C_A = C_{A_\infty}$

pour $r = r_c$ $C_A = 0$

Donc :

$$-\left(\frac{dn_A}{dt}\right) \times \int_R^{r_c} \frac{dr}{4\pi.r^2} = D \int_{C_{A_\infty}}^0 dC_A$$

$$-\frac{1}{4\pi} \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \times \int_R^{r_c} d \left(-\frac{1}{r} \right) = D(0 - C_{A_\infty})$$

$$\frac{1}{4\pi} \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{r_c} \right] = D.C_{A_\infty}$$

Or, comme A réagit mole à mole avec B, on a donc : $\left(\frac{dn_A}{dt} \right) = \left(\frac{dn_B}{dt} \right)$

$$dn_B = \varphi_B \times dV = \varphi_B \cdot d \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) = \varphi_B \cdot \frac{4}{3} \pi r_c^2 \cdot dr_c$$

Si on remplace dn_A par l'expression de dn_B

$$\varphi_B \cdot \frac{1}{dt} (r_c^2 \cdot dr_c) \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{r_c} \right] = D.C_{A_\infty}$$

$$\varphi_B \cdot \int_R^{r_c} dr_c \left[\frac{r_c^2}{R} - r_c \right] = \int_0^t D.C_{A_\infty} \cdot dt$$

Les conditions aux limites sont :

pour $r_c = R$ $t = 0$

sinon r_c $\text{à } t$

Donc :

$$\varphi_B \cdot \left[\frac{r_c^3}{3R} - \frac{r_c^2}{2} \right]_R^{r_c} = D.C_{A_\infty} \cdot t$$

$$\varphi_B \cdot \left[\frac{r_c^3}{3R} - \frac{r_c^2}{2} - \frac{2R^2}{6} + \frac{3R^2}{6} \right] = D.C_{A_\infty} \cdot t$$

$$\varphi_B \cdot \left[\frac{r_c^3}{3R} - \frac{r_c^2}{2} - \frac{R^2}{6} \right] = D.C_{A_\infty} \cdot t$$

$$t = \frac{\varphi_B}{D.C_{A_\infty}} \left[\frac{r_c^3}{3R} - \frac{r_c^2}{2} - \frac{R^2}{6} \right]$$

Lorsque tout B est converti, alors $t = \tau_{\text{Diff}}$ et $r_c = 0$

d'où :

$$\tau_{\text{Diff}} = \frac{\varphi_B \cdot R^2}{6 \cdot D \cdot C_{A_\infty}}$$

et donc le coefficient de diffusion : $D = \frac{\varphi_B \cdot R^2}{6 \cdot C_{A_\infty}} \cdot \frac{1}{\tau_{\text{Diff}}}$

Annexe 9 Estimation des paramètres de la loi d'Arrhénius

D'après la loi d'Arrhenius on a :

$$k_1 = k_0 \cdot e^{-E_a/R \cdot T_1}$$

$$k_2 = k_0 \cdot e^{-E_a/R \cdot T_2}$$

On a donc :

$$k_0 = k_1 \cdot e^{E_a/R \cdot T_1}$$

$$k_2 = k_1 \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Application numérique :

$$k_1 = 8.10^{-6} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{pour } T_1 = 523 \text{ K}$$

$$k_2 = 4.10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{pour } T_1 = 573 \text{ K}$$

$$E_a = \frac{8,31 \cdot \ln \left(\frac{4}{0,8} \right)}{\frac{1}{523} - \frac{1}{573}} = 80\,199 \text{ J/mol}$$

On peut donc calculer k_0 :

$$k_0 = k_1 \cdot e^{E_a/R \cdot T_1} = 8.10^{-6} \times e^{\left(\frac{80199}{8,314 \times 523} \right)}$$

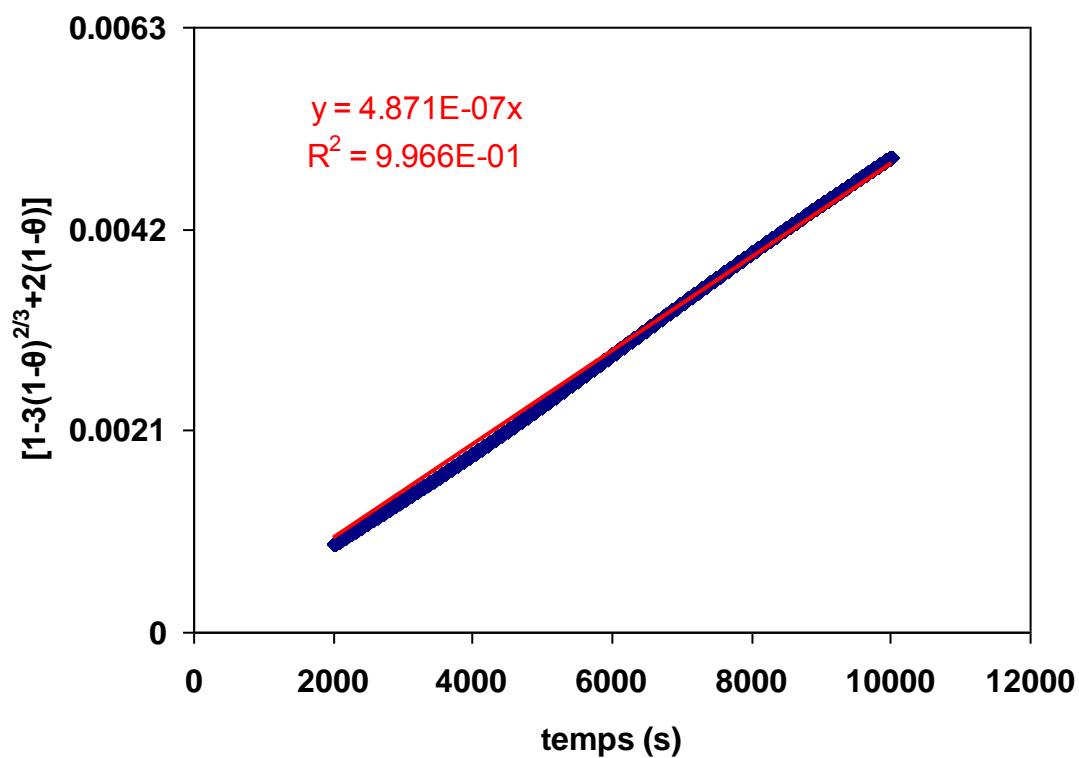
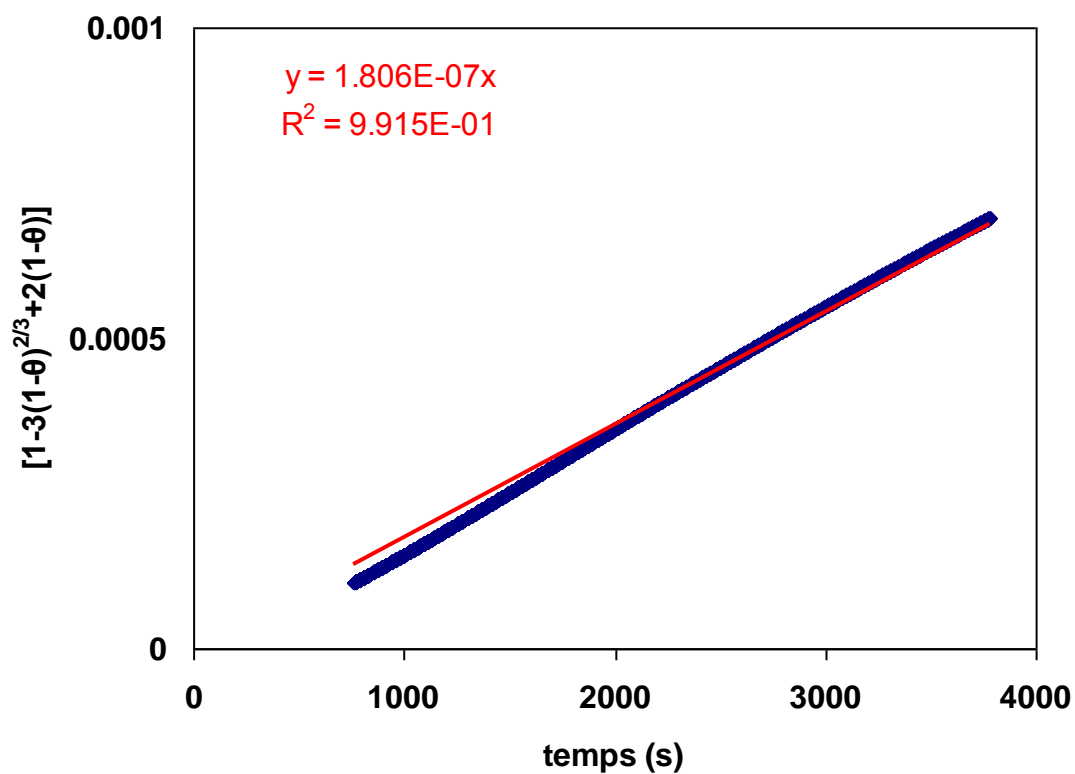
$$k_0 = 819 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On a donc un k_T ($\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) de la forme :

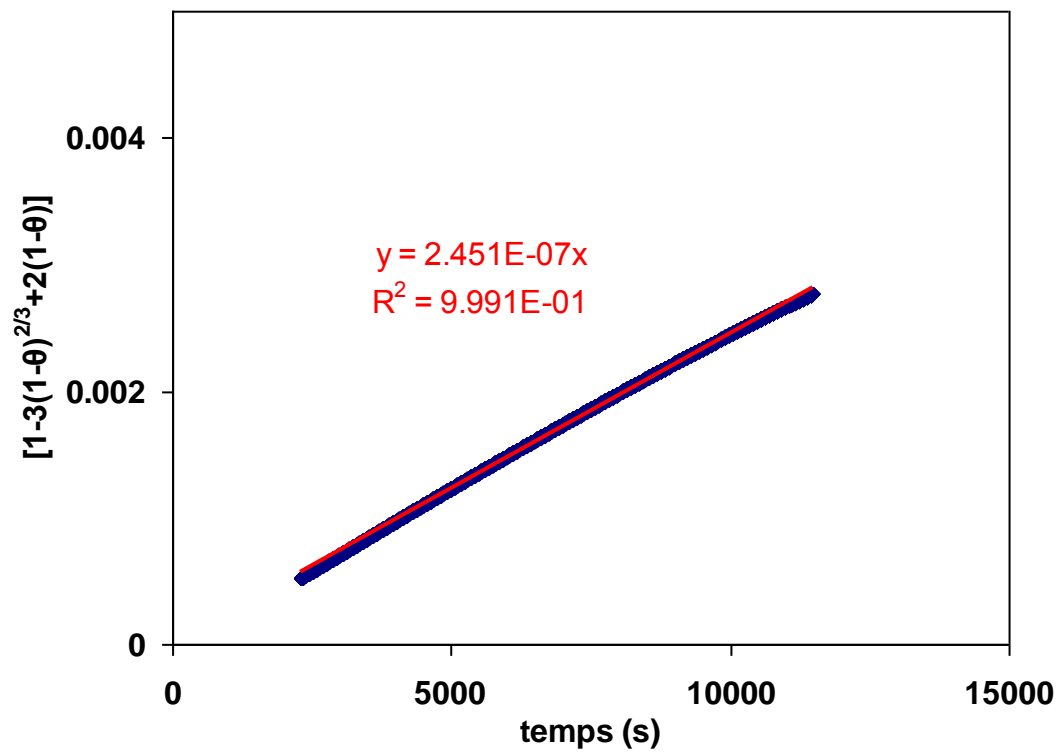
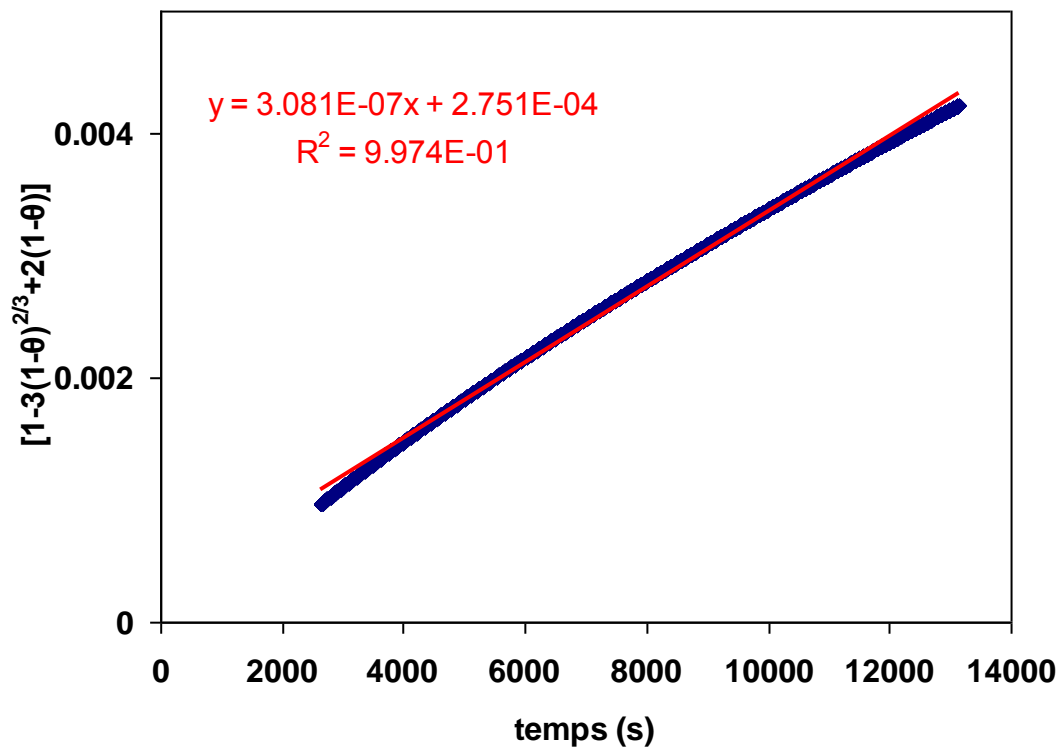
$$k_T = 819 \cdot e^{-80199/R \cdot T}$$

Annexe 10 : Estimation des taux de diffusion

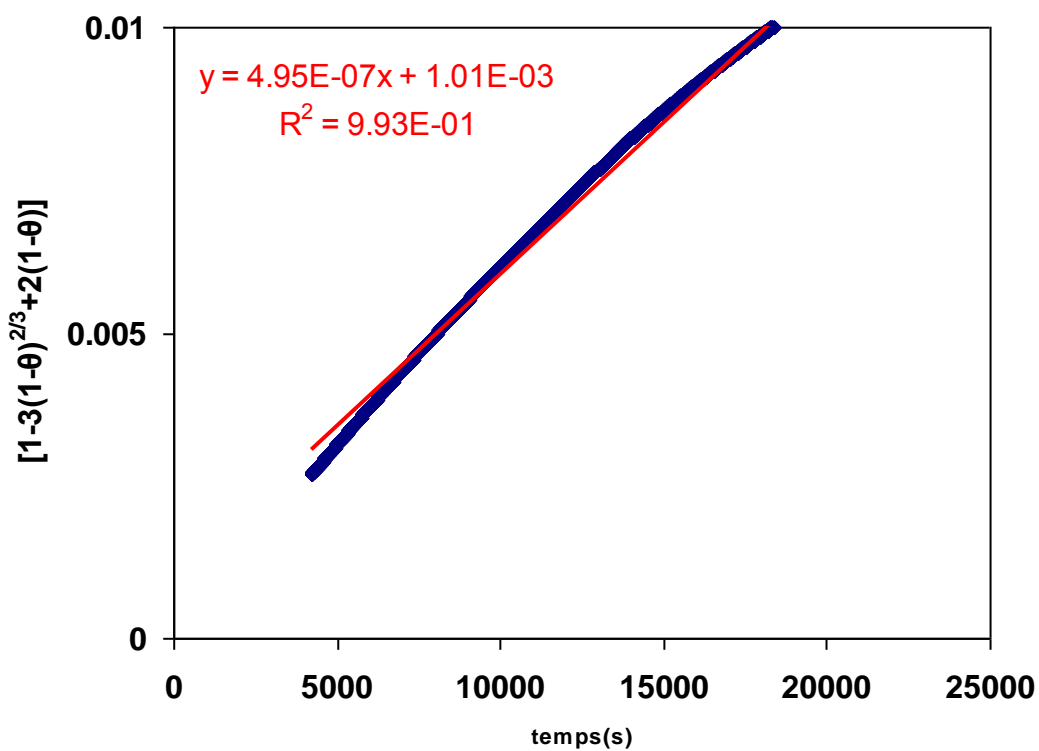
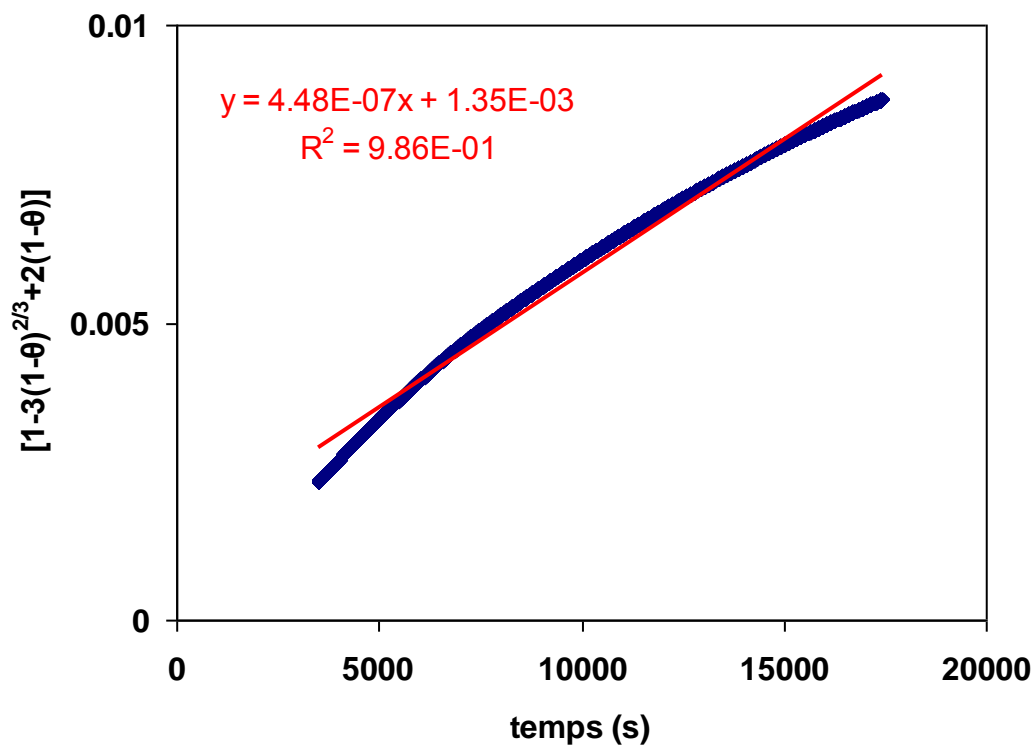
1 g à 250 °C avec des gaz secs



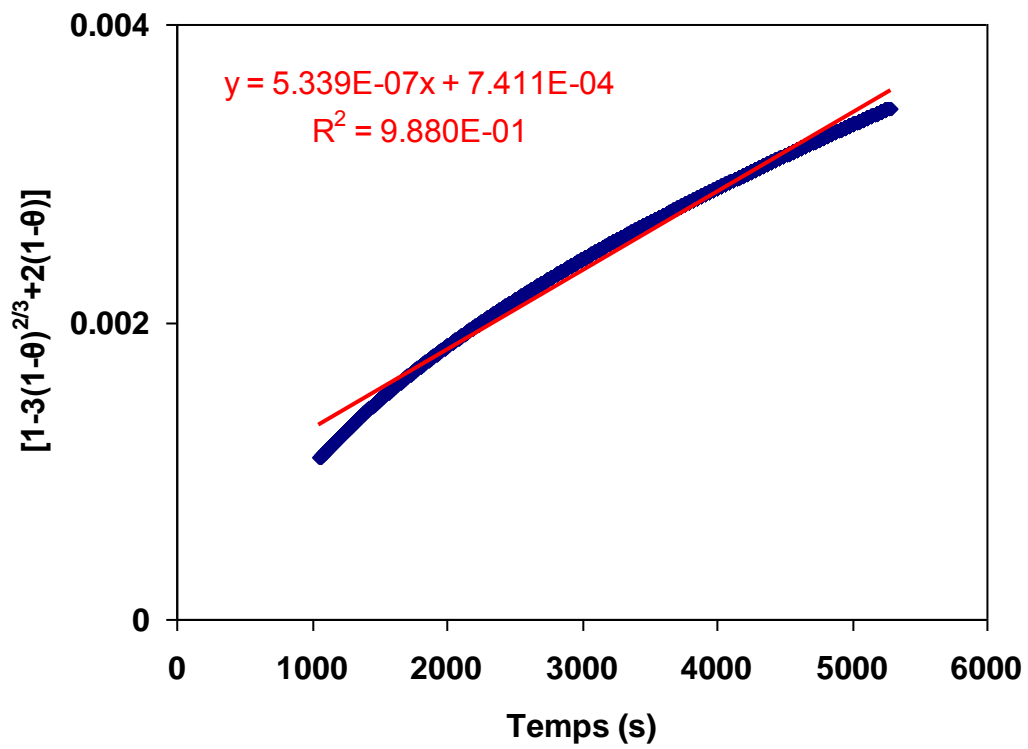
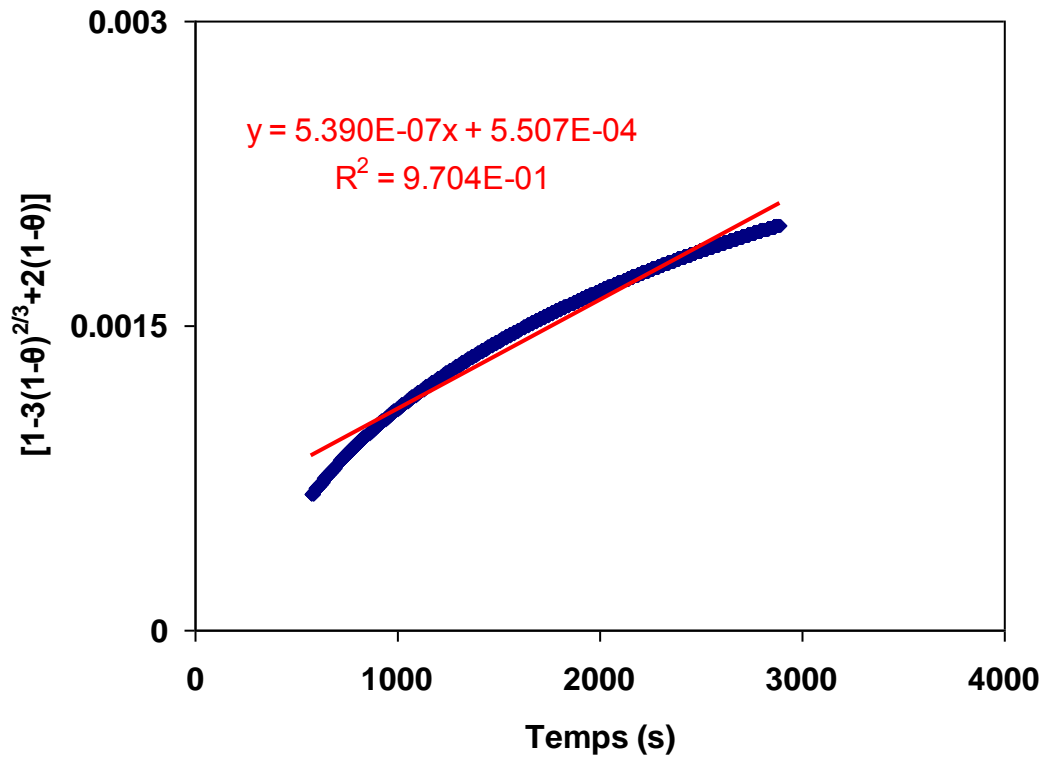
1,75 g à 250 °C avec des gaz secs



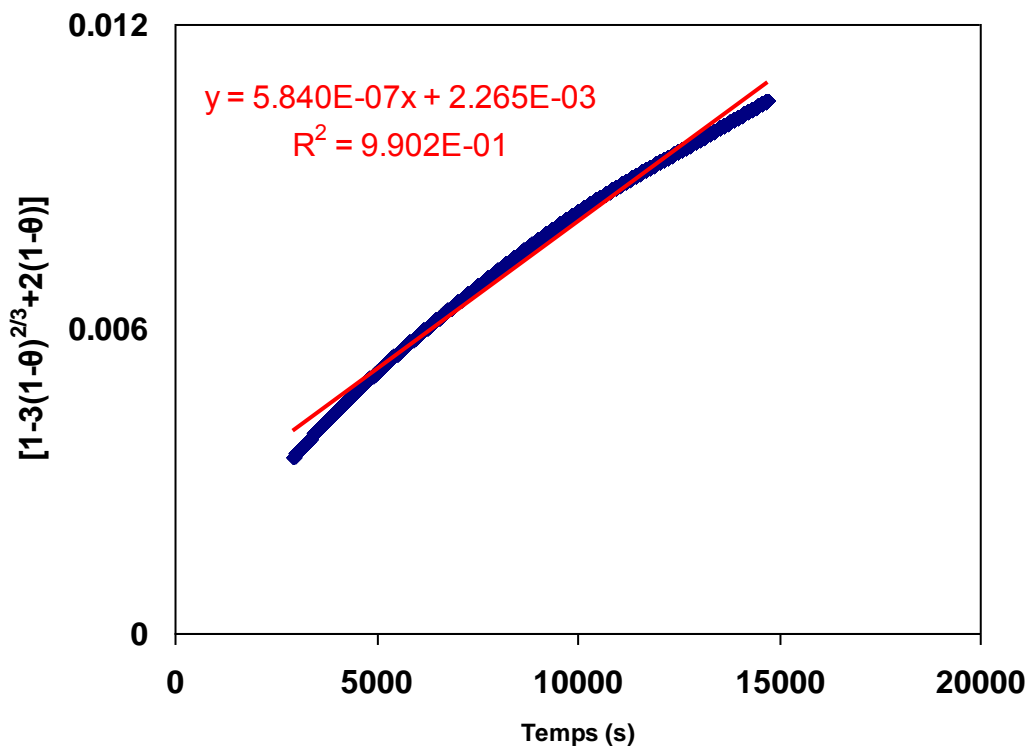
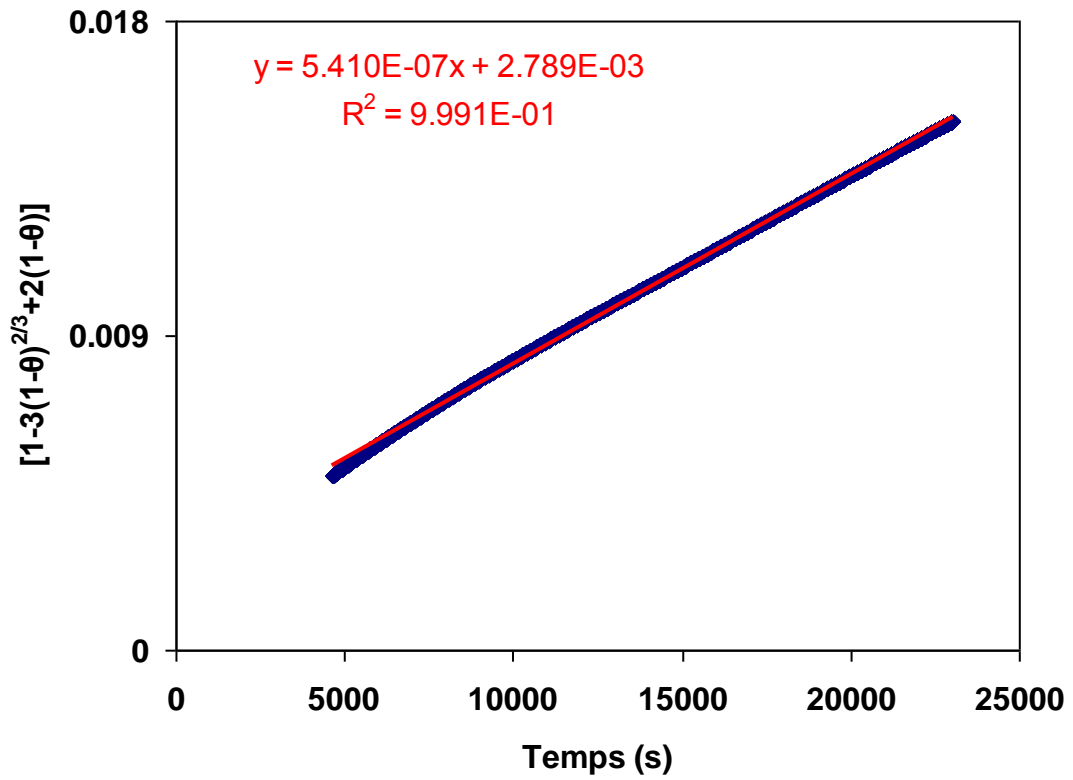
2,5 g à 250 °C avec des gaz secs



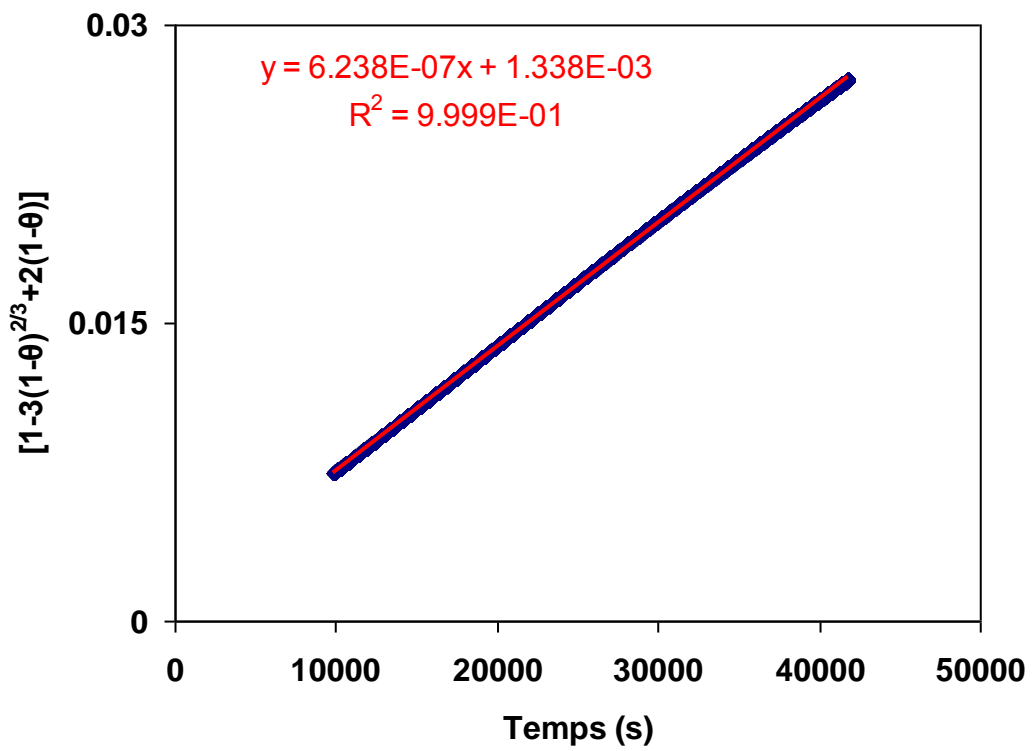
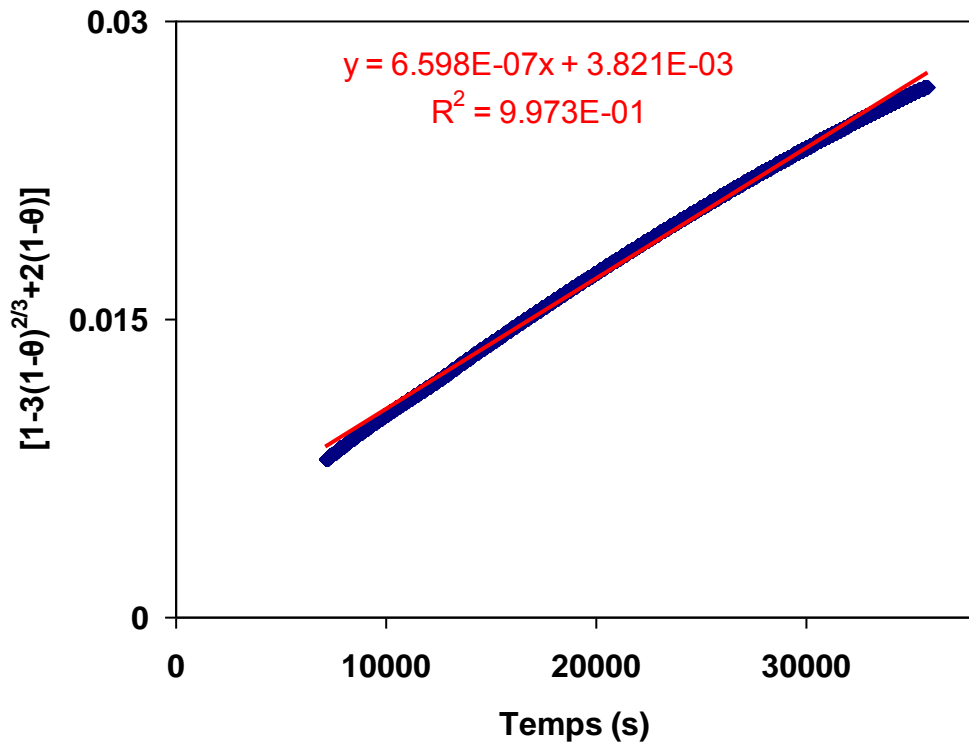
1 g à 300 °C avec des gaz secs



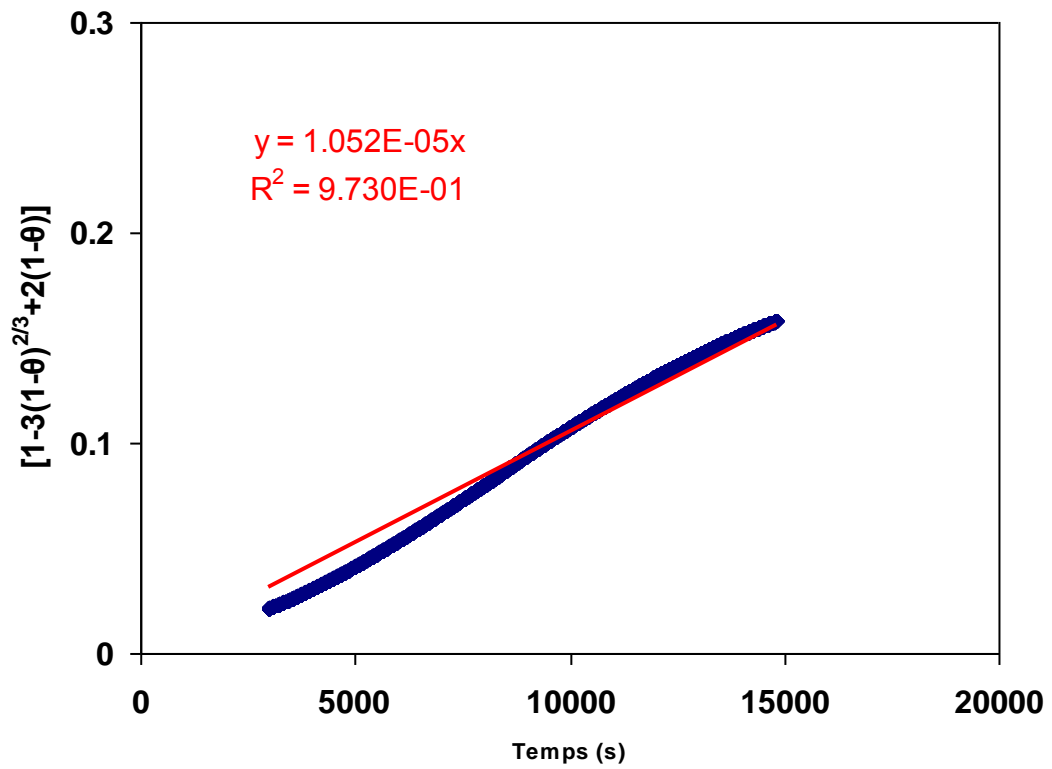
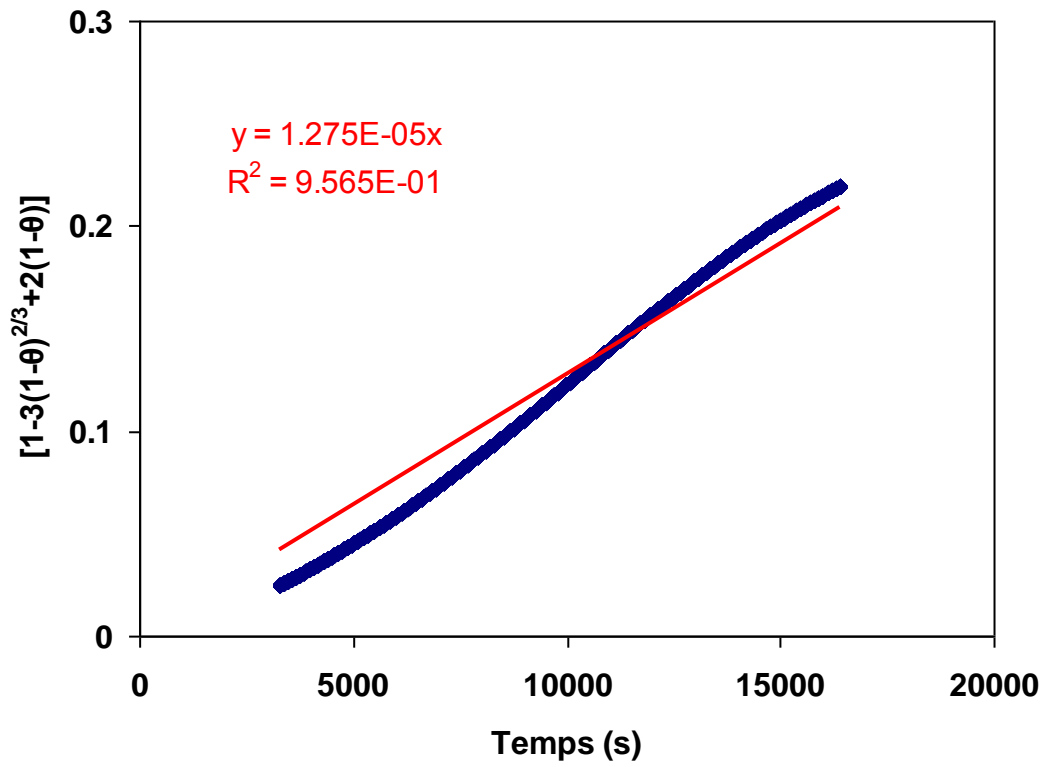
1,75 g à 300 °C



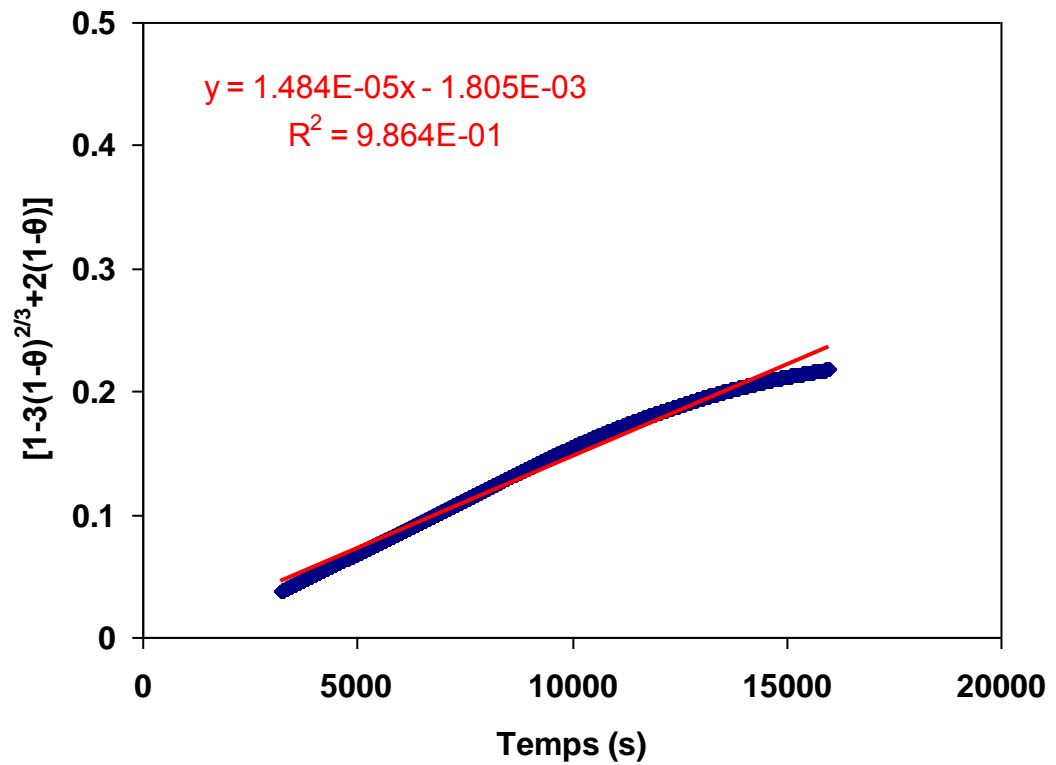
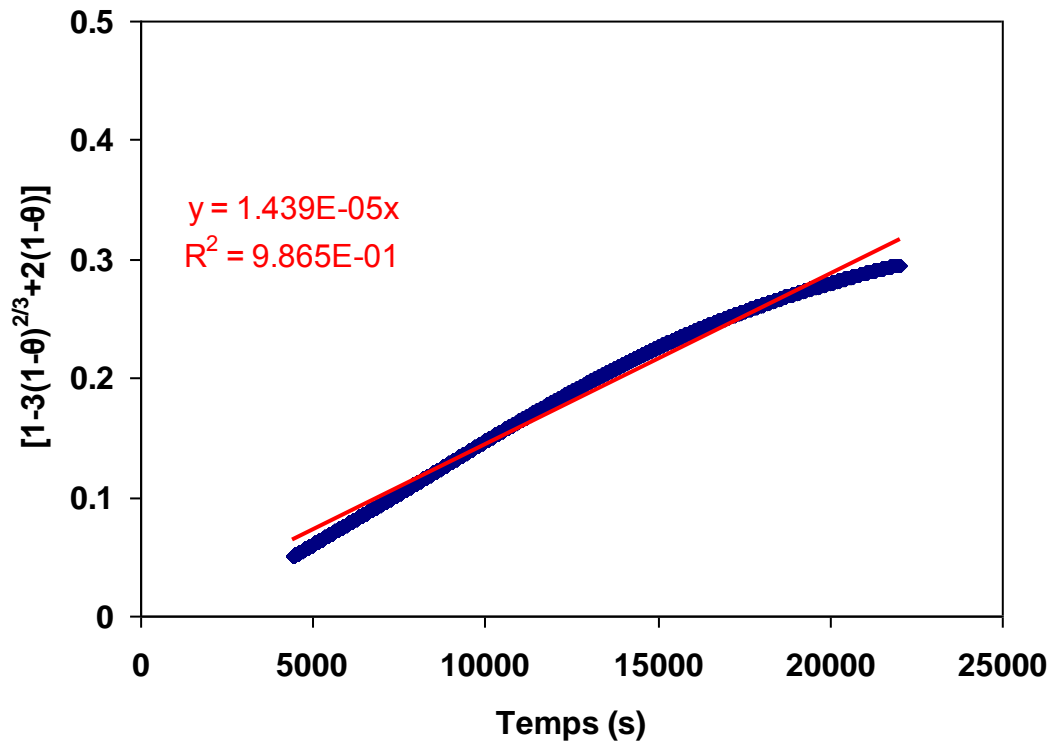
2,5 g à 300 °C avec des gaz secs



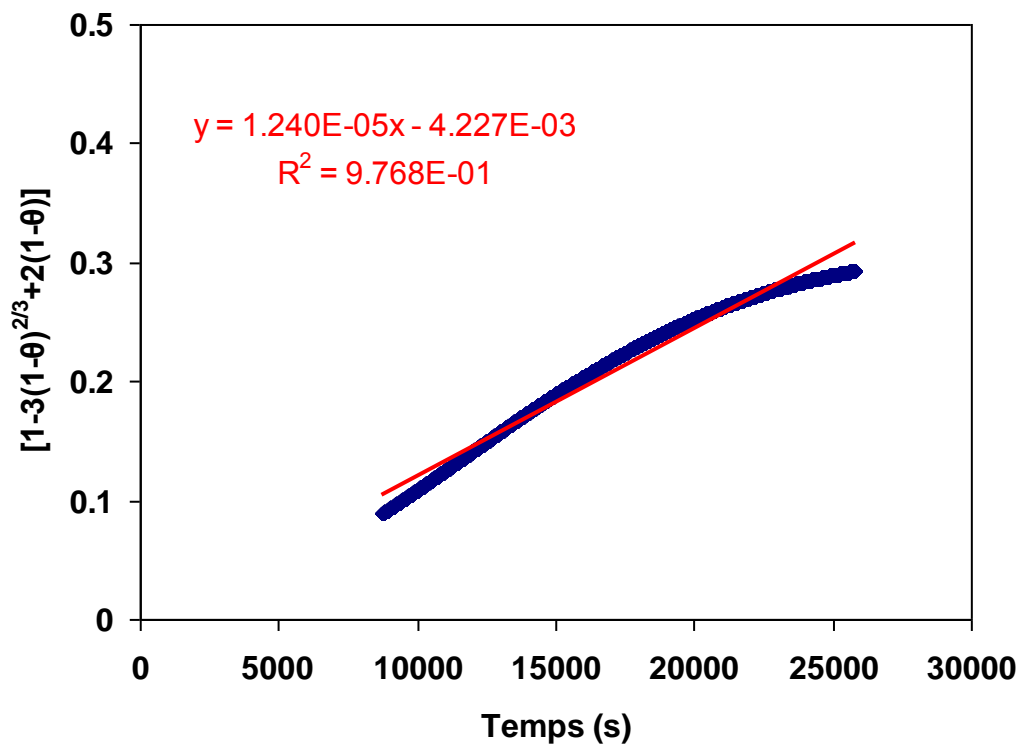
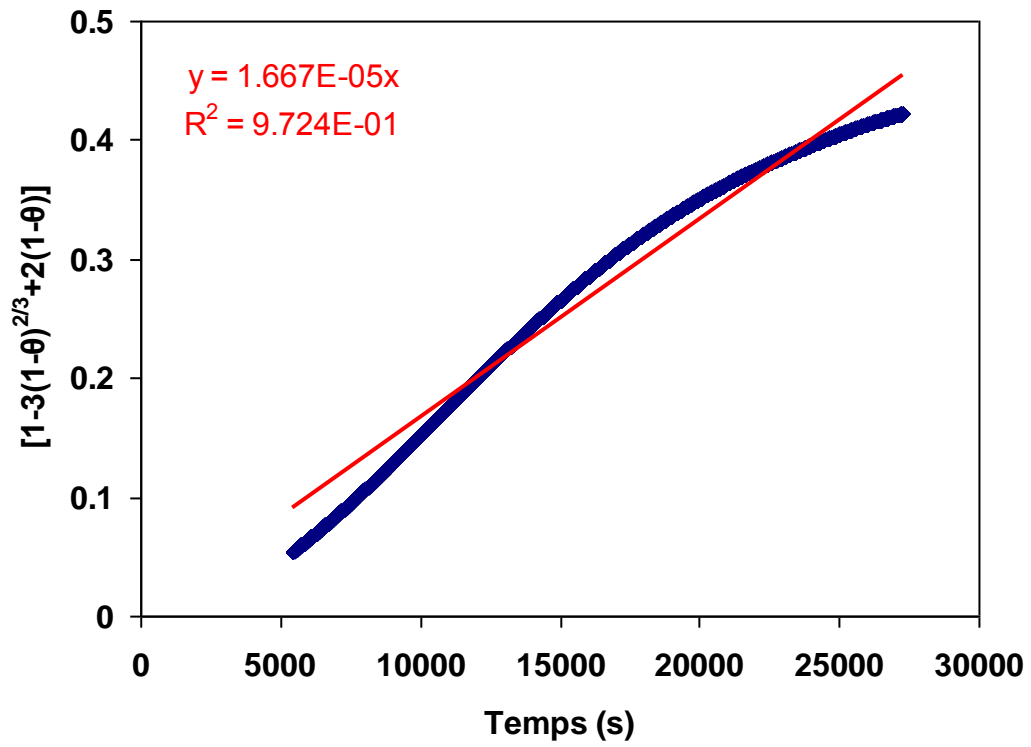
0,5 g à 300 °C avec des gaz humides



à 1 g à 300 °C avec des gaz humides



à 1,5 g à 300 °C avec des gaz humides



Étude d'un dispositif de traitement de fumées issues de l'incinération de déchets industriels spéciaux

Florent LE GLÉAU

La valorisation thermique des déchets industriels par incinération génère des fumées qui doivent être traitées pour respecter la réglementation sur les émissions atmosphériques. Ce travail de thèse traite de la co-incinération de farines animales et de boues de station d'épuration, menée dans une installation industrielle. Une campagne de mesures sur site a permis de déterminer la composition chimique des phases gazeuse (O_2 , CO_2 , H_2O , NO_x , SO_2 , HCl , NH_3) et solides (C, H, O, N, S, Cl, Na, K, Ca, P, Fe, Si) de toutes les entrées et sorties de l'installation étudiée. Une méthode d'évaluation des flux massiques est proposée et un bilan de matière établi. Les résidus ultimes d'incinération sont constitués de cendres et de résidus de traitement des fumées (REFIDIS) qui représentent environ 25 % de la masse des déchets incinérés. Les cendres sont composées essentiellement de phosphates de calcium, les REFIDIS de sels sodiques. L'efficacité du système de traitement des gaz acides et des NO_x a été estimée. Le traitement comprend une neutralisation des gaz acides au bicarbonate de sodium et une réduction catalytique des NO_x à l'urée, menés sur deux voies en parallèle équipées de bougies en céramique catalytique ou non. Afin de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu, des tests d'adsorption de SO_2 par Na_2CO_3 à 250 °C et 300 °C ont été effectués dans un réacteur de laboratoire, montrant l'influence de la température et surtout de l'humidité. Une modélisation de l'adsorption irréversible de SO_2 par Na_2CO_3 est proposée, basée sur une diminution non linéaire du nombre des sites d'adsorption en fonction du recouvrement de la surface.

Study of the flue gas cleaning system from a hazardous waste incineration plant

Florent LE GLÉAU

Thermal valorisation of meat and bone meal (MBM) by incineration generates combustion gases that are treated to respect atmospheric emission regulations. This thesis is about MBM and sewage sludge co-incineration in an industrial plant. Measurements have been made to determine the chemical composition of the gaseous (O_2 , CO_2 , H_2O , NO_x , SO_2 , HCl , NH_3) and solid phases (C, H, O, N, S, Cl, Na, K, Ca, P, Fe, Si) in all inlets and outlets. A mass flow evaluation method is proposed and a material balance is performed. The final wastes of incineration consist of ashes and air pollution control residues (APCR), representing about 25 % of the incinerated mass. The ashes are mainly composed of calcium phosphates and the APCR are mainly Na-based salts. The efficiency of the acid gases and NO_x treatment is estimated. The treatment includes sodium bicarbonate neutralisation and catalytic reduction by urea, carried out on two parallel pathways equipped with catalytic or non-catalytic ceramic filters. To complete the understanding of physico-chemical reactions in the filtering cake, tests of SO_2 adsorption by Na_2CO_3 at 250 °C and 300 °C were performed in a laboratory reactor, showing the influence of temperature and particularly humidity. A modelling of the irreversible SO_2 adsorption by Na_2CO_3 is proposed, based on a non linear decrease of adsorption sites with surface coverage.