

HELMo – GRAMME

Gestion des effluents solides et gazeux

Traitements des émissions de la
combustion

1

Traitements des émissions de la
combustion

Mécanisme de combustion

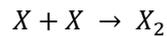
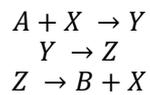
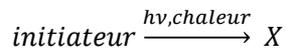
2

Mécanisme de combustion

- **Réaction en chaîne**

3 étapes : initiation, propagation, terminaison

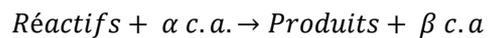
- Initiation = étape de production des centres actifs
- Propagation = déroulement de la réaction via la régénération de centres actifs
- Terminaison = réactions menant à la disparition des centres actifs



3

Mécanisme de combustion

- **Réaction en chaîne**



$\alpha = \beta$: propagation simple de la chaîne

$\alpha < \beta$: Ramification de la chaîne

$\alpha > \beta$: Décroissance de la chaîne

Initiation $\alpha = 0, \beta \neq 0$

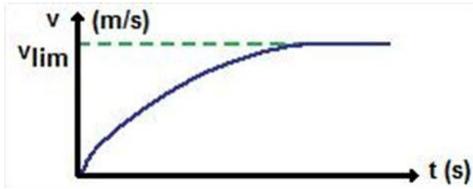
Terminaison $\alpha \neq 0, \beta = 0$

4

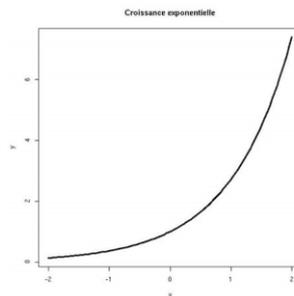
Mécanisme de combustion

• Réaction en chaîne

$\alpha = \beta$: propagation simple de la chaîne



$\alpha < \beta$: Ramification de la chaîne



5

Mécanisme de combustion

• Types de combustion

Combustion complète \rightarrow $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Combustion incomplète \rightarrow $\text{CO} + \text{HC}$

- Disponibilité insuffisante d'oxygène
 - Mauvais mélange
 - Déréglage
- Température insuffisante
 - Excès d'air
 - Défaut de carburant
- Production de CO favorisée si variations de régime

6

Mécanisme de combustion

• Types de combustion

Combustion complète → $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Combustion incomplète → $\text{CO} + \text{HC}$

En industrie, généralement un excès d'air

$$e(\%) = 100 \frac{(\text{comburant})_{\text{réel}} - (\text{comburant})_{\text{stoechiométrique}}}{(\text{comburant})_{\text{stoechiométrique}}}$$

e(%) est compris entre 5 et 50%.

7

Mécanisme de combustion

• Types de combustion

Utilisation d'un excès d'air de référence pour le calcul des émissions

- 6% en oxygène – combustibles solides
- 3% en oxygène – combustibles liquides

Calcul des émissions calculées dans les fumées sèches à un % donné d'oxygène

Pourquoi excès d'air de référence?

8

Mécanisme de combustion

- **Richesse d'un mélange**

Notion préférée pour les moteurs thermiques

$$\Phi = \frac{\left(\frac{\text{combustible}}{\text{comburant}}\right)_{\text{réel}}}{\left(\frac{\text{combustible}}{\text{comburant}}\right)_{\text{stoéchiométrique}}}$$
$$e(\%) = 100 \frac{1 - \Phi}{\Phi}$$

9

Mécanisme de combustion

- **Richesse d'un mélange**

$\Phi = 1$: mélange stœchiométrique

$0,4 < \Phi < 0,5$: mélange diesel – mélange pauvre

$0,2 < \Phi < 0,25$: turboréacteur – mélange très pauvre

$1,05 < \Phi < 1,15$: allumage commandé – mélange riche

- **Optimum d'excès d'air pour installations fixes**

Gaz naturel : de 5 à 20

Huile combustible : de 10 à 25

Charbon : de 25 à 50

10

Traitements des émissions de la combustion

Mesures primaires

11

Mesures primaires

- **Prévention pour éviter la pollution**

Réduction de la quantité de combustibles fossiles brûlés

Combustion plus propre des combustibles fossiles

- Epuration des combustibles avant combustion
- Réduction de l'émission de polluants pendant la combustion
 - Conditions opératoires
 - Captage par réaction chimique

12

Mesures primaires

- Réduction de la quantité de combustibles fossiles brûlés

$$E_s = \sum_{pays} H.P$$

$$H = A.R$$

H = consommation individuelle annuelle d'énergie primaire (moyenne par pays)

A = intensité énergétique = consommation d'énergie par unité monétaire de revenu national brut

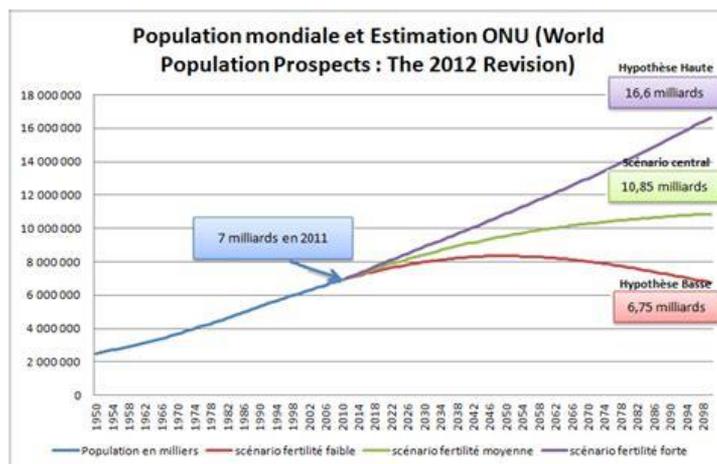
P = nombre d'habitants

R = revenu national brut

13

Mesures primaires

- Réduction de la quantité de combustibles fossiles brûlés



14

Mesures primaires

- Réduction de la quantité de combustibles fossiles brûlés

Population mondiale selon les différentes variantes de la projection, par grande région, 1950, 1975, 2005 et 2050

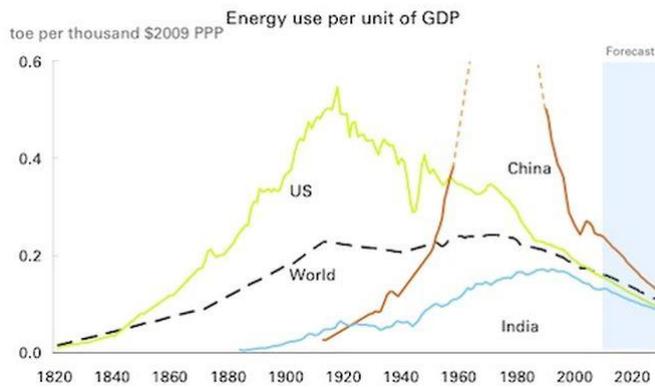
Grande région	Population (millions)			Population en 2050 (millions)			
	1950	1975	2005	Variante faible	Variante moyenne	Variante élevée	Variante constante
Ensemble du monde	2 519	4 074	6 465	7 680	9 076	10 646	11 658
Régions développées	813	1 047	1 211	1 057	1 236	1 440	1 195
Régions moins développées	1 707	3 027	5 253	6 622	7 840	9 206	10 463
Pays les moins avancés	201	356	759	1 497	1 735	1 994	2 744
Autres pays moins développés	1 506	2 671	4 494	5 126	6 104	7 213	7 719
Afrique	224	416	906	1 666	1 937	2 228	3 100
Asie	1 396	2 395	3 905	4 388	5 217	6 161	6 487
Europe	547	676	728	557	653	764	606
Amérique latine et Caraïbes	167	322	561	653	783	930	957
Amérique du Nord	172	243	331	375	438	509	454
Océanie	13	21	33	41	48	55	55

Source : Division de la population du Département des affaires économiques et sociales du Secrétariat de l'ONU (2005). *World Population Prospects: The 2004 Revision Highlights*. New York: Nations Unies.

15

Mesures primaires

- Réduction de la quantité de combustibles fossiles brûlés

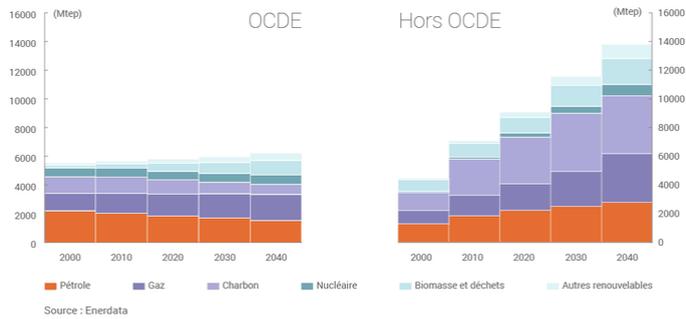


16

Mesures primaires

- Réduction de la quantité de combustibles fossiles brûlés

Évolution de la consommation d'énergie primaire



17

Mesures primaires

- Réduction de la quantité de combustibles fossiles brûlés

Diminuer la quantité de combustibles fossiles dans la part d'énergie primaire

- Recours énergie nucléaire
- Augmentation ressources renouvelables
- Utilisation de l'H₂

Tous les combustibles fossiles ne polluent pas de la même façon

Gaz naturel < Liquides pétroliers < Charbon

18

Mesures primaires

- **Épuration des combustibles fossiles avant combustion**

But = enlever le soufre et pas l'azote

Pourquoi?

19

Mesures primaires

- **Épuration du charbon avant combustion**

Désulfuration physique

- Lavage
- Broyage
- Triage par densité
- ➔ Élimination des matières minérales externes (de 30 à 90% du soufre inorganique = FeS_2)

Basé sur la différence de densité

- Charbon : $d = 1,2$
- Schiste : $d = 2,4$
- Pyrite : $d = 5$
- Utilisation d'un liquide de densité $1,4 - 1,5$

20

Mesures primaires

- **Épuration du charbon avant combustion**

 - *Désulfuration physique*

 - Différences de propriétés de surface entre le charbon et impuretés minérales

- Affinité pour l'eau
 - Charbon hydrophobe
 - Impuretés minérales hydrophiles
- Propriétés électrostatiques
- Propriétés magnétiques

21

Mesures primaires

- **Épuration du charbon avant combustion**

 - *Désulfuration chimique*

 - Composés organiques soufrés difficilement accessibles

- Pas particulièrement réactifs
 - Broyage très fin
 - Attaques chimiques énergétiques
 - P et T élevées avec risque de pyrolyse partielle

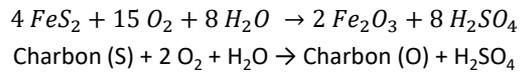
22

Mesures primaires

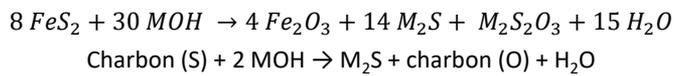
• Epuration du charbon avant combustion

Désulfuration chimique

Oxydésulfuration



Déplacement



M = Na ou K

33

Mesures primaires

• Epuration du charbon avant combustion

Désulfuration biochimique

Quid?

Avantages ?

Actuellement 90% du S inorganique mais pas organique

Problèmes

- Grande surface de contact requise → broyage très fort
- Vitesse de réaction faible → temps de contact important → grands volumes
- Sensibilité aux conditions T et pH + éléments en trace dans le charbon
- Nombre limité d'espèces actives
- Coût du séchage

24

Mesures primaires

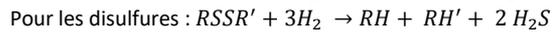
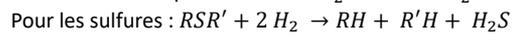
• Epuration des liquides pétroliers avant combustion

Désulfuration plus ou moins poussée après distillation

- Normes de plus en plus sévères sur la teneur en soufre
 - Essence et diesel < 10 ppm
 - Fuel domestique < 10 ppm
 - Fuel lourd < 0,1%
 - Fuel lourd < 300 ppm

• Hydrodésulfuration

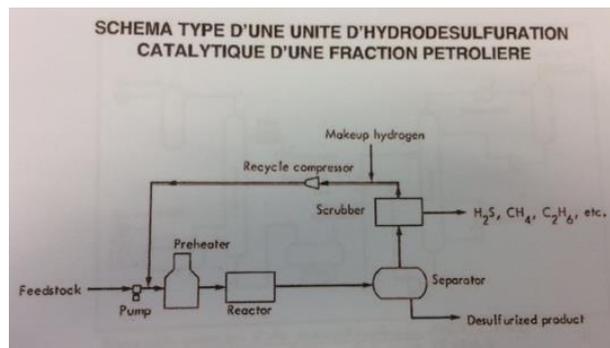
Réaction catalytique des molécules soufrées avec de l'hydrogène



25

Mesures primaires

• Epuration des liquides pétroliers avant combustion



26

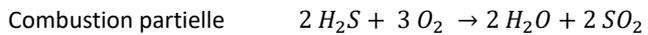
Mesures primaires

- **Epuration des liquides pétroliers avant combustion**

Séparation du H₂S formé du gaz brut par

- Absorption sélective (physique, chimique, tamis moléculaire)

Transformation du H₂S en soufre élémentaire = procédé Claus



27

Mesures primaires

- **Epuration du gaz naturel avant combustion**

Composant gênant = H₂S

- Proportion variable selon le gisement
- Teneur généralement faible

Désulfuration sur le site de production

- Procédé Claus

Gaz naturel commercial = 5 ppmv H₂S

28

Mesures primaires

- **Réduction de l'émission de polluants pendant la combustion**

- Installations mobiles (véhicules essence/diesel)

- Conditions opératoires
 - Compromis entre performances et émissions globales
 - À performance égale, compromis entre les taux d'émission de chaque polluant

- Installations fixes

- Conditions opératoires
 - NO thermique

$$\frac{d(NO_{thermique})}{dt} \propto e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{[O_2] \cdot [N_2] \cdot [H_2]}{[H_2O]}$$

29

Mesures primaires

- **Combustion avec un faible excès d'air**

- Réduction de la concentration en O₂
- Augmentation de la température

→ Globalement diminution des NO_x

Attention : mélange parfait sinon combustion incomplète

Réduction de 15%

30

Mesures primaires

- **Recirculation partielle des fumées**

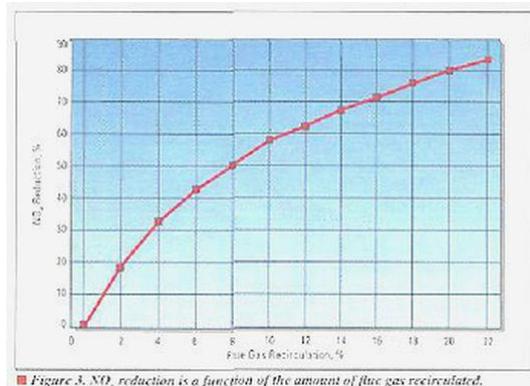
Prélever fumées au pied (15-25%)

Recirculation avec air de combustion

- Dilution

Réduction de 80 % pour 20 % de recirculation

Très fiable pour gaz naturel



Mesures primaires

- **Injection d'eau**

Dilution de l'air par ajout d'un inerte

Réduction de 60 à 70%

- **Réduction de la température de préchauffage de l'air comburant**

Diminution de température de flamme

Réduction de 60 à 70%

Mesures primaires

• Combustion étagée

Agir sur les profils des températures et concentrations en oxygène dans la flamme et/ou chambre de combustion

Etagement de l'air de combustion

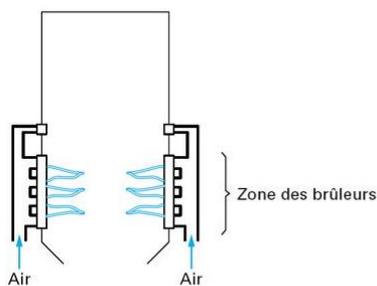
- Zone primaire : majorité combustible brûlé en défaut d'air → limité en $[O_2]$
- Zone secondaire : milieu oxydant mais défaut de combustible et gros excès d'air → T diminuée

33

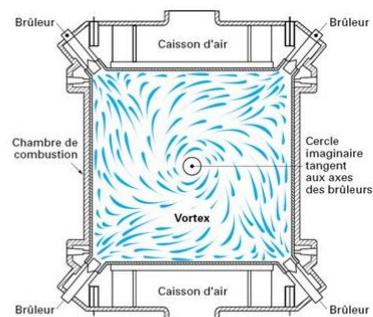
Mesures primaires

• Combustion étagée

Etagement externe de l'air de combustion



Brûleur à combustion étagée par l'air charbon.
Procédé OFA (Over Fire Air) (Alsthom)



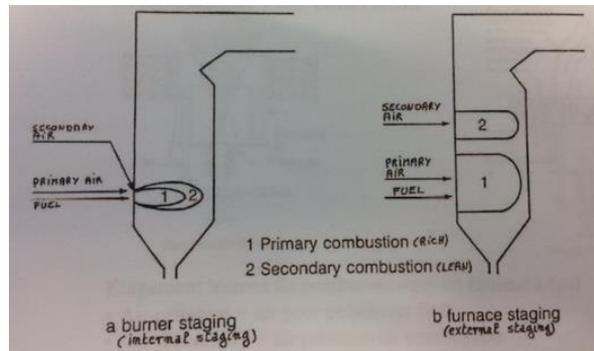
Chauffe tangentielle dans un foyer de charbon pulvérisé (coupe horizontale) (Alsthom)

34

Mesures primaires

- Combustion étagée

Etagement interne - externe de l'air de combustion



35

Mesures primaires

- Combustion étagée

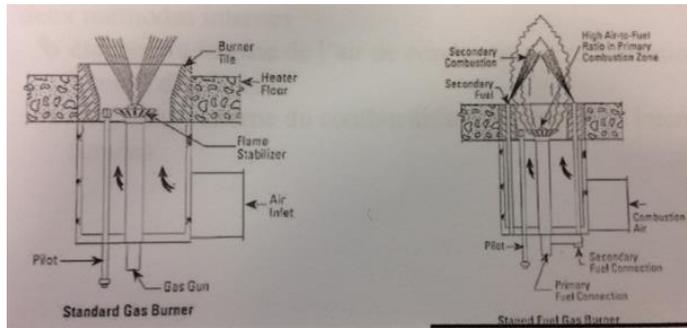
Etagement du combustible

- Zone primaire avec combustion en atmosphère oxydante
- Zone secondaire riche en combustible → radicaux hydrocarbonés
 - $\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2$
 - Air additionnel en sortie de zone secondaire pour combustion complète

36

Mesures primaires

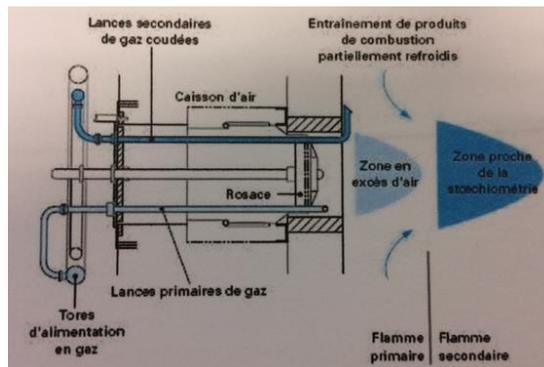
- Combustion étagée
Etagement interne du combustible



37

Mesures primaires

- Combustion étagée
Etagement interne du combustible

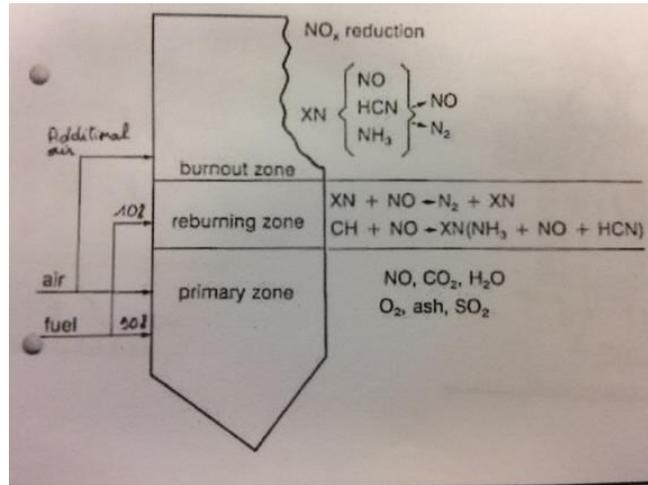


38

Mesures primaires

- **Combustion étagée**

Etagement externe du combustible

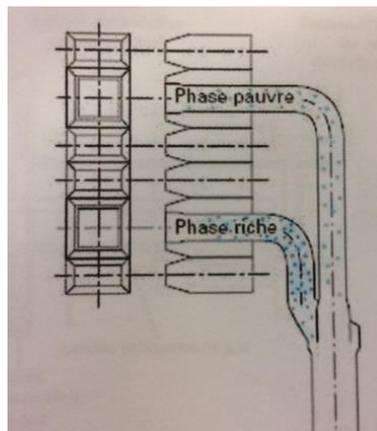


39

Mesures primaires

- **Combustion étagée**

Etagement externe du combustible



40

Mesures primaires

- Captage des polluants par réaction chimique

Pour les SO_x

- Mélange sorbant solide + charbon
- Sorbant = calcaire, chaux, chaux hydratée et dolomie
- Température de combustion = 850°C

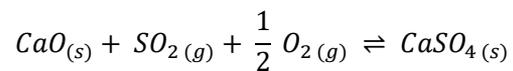
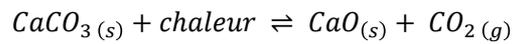
41

Mesures primaires

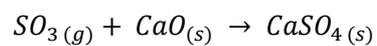
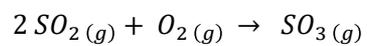
- Captage des polluants par réaction chimique

Pour les SO_x

- Deux étapes



OU



42

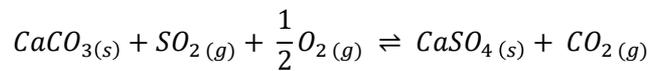


Mesures primaires

- Captage des polluants par réaction chimique

Pour les SO_x

- Formation de couche imperméable sur CaO par CaSO₄
- Quantités nettement supérieures à la quantité stœchiométrique



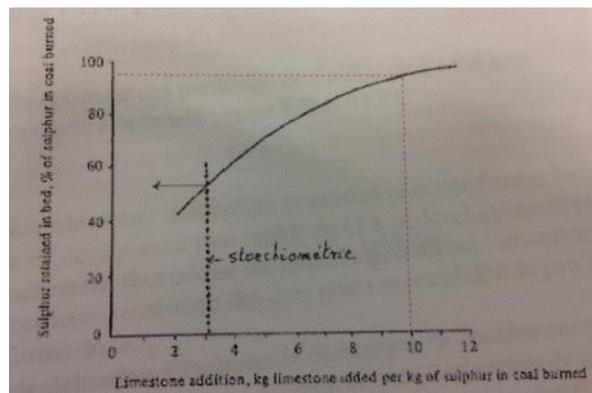
Que vaut la quantité calcaire à ajouter de manière stœchiométrique par kg de S?

Que vaut la quantité de SO₂ abattue et la quantité de gypse formée avec 1 kg de calcaire?

43

Mesures primaires

- Captage des polluants par réaction chimique



44

Mesures primaires

- **Captage des polluants par réaction chimique**

Quelle masse de carbonate de calcium est nécessaire pour réagir avec le dioxyde de soufre produit par combustion d'une tonne de charbon contenant 5% en soufre?

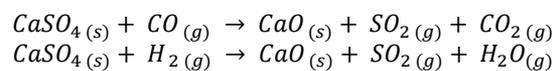
45

Mesures primaires

- **Captage des polluants par réaction chimique**

Pour les SO_x

- Grandes quantités de réactifs mais aussi de déchets
- Augmenter efficacité d'utilisation du calcaire
 - Taille optimale
 - Température optimale
 - Traitement du calcaire par précalcination, traitement thermique du calcaire calciné, traitement chimique (ajout NaCl)
- Régénérer le sorbant



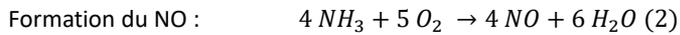
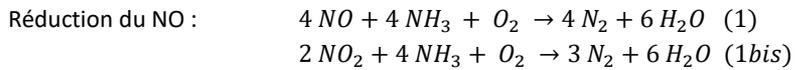
46

Mesures primaires

• Captage des polluants par réaction chimique

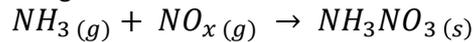
Pour les NO_x

- Réaction thermique non catalytique
- Ajout ammoniac ou urée (CO(NH₂)₂)



- Température entre 900 et 1100°C
- Procédés SNCR

NH₃ n'ayant pas réagi :

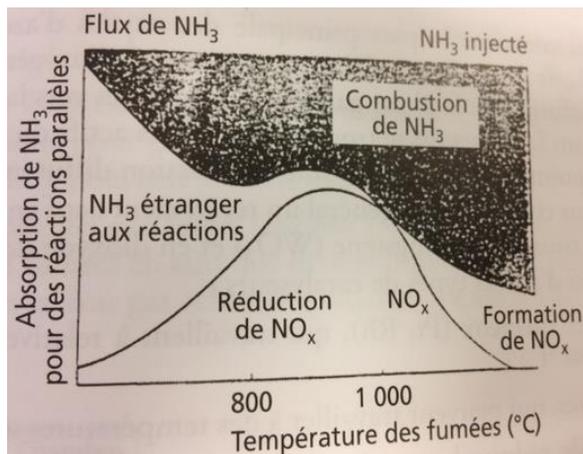


47

Mesures primaires

• Captage des polluants par réaction chimique

Pour les NO_x



48

Traitements des émissions de la combustion

Exercice

49

Traitements des émissions de la combustion

Mesures secondaires

50

Mesures secondaires

- **Epuration des fumées**

Si mesures primaires insuffisantes ou inapplicables

Technologies en fonction des installations fixes ou mobiles

- Installations fixes
 - Désulfuration des fumées (FGD)
 - Dénitrification des fumées (DENOX)
 - Procédé mixte de désulfuration/dénitrification
 - Séparation des cendres volantes
- Installations mobiles
 - Catalyse trois voies
 - Filtre à particules

51

Mesures secondaires – installations fixes

- **Désulfuration (FGD)**

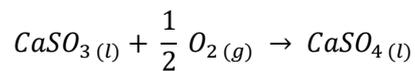
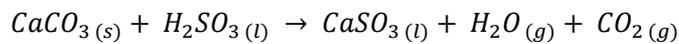
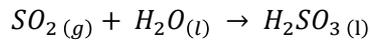
- Utilisation sorbant = calcaire, chaux, chaux hydratée et dolomie
- Réaction avec SO_x
- Produit liquide ou solide
- 4 types possibles
 - Voie sèche sans régénération
 - Voie sèche avec régénération
 - Voie humide sans régénération
 - Voie humide avec régénération

52

Mesures secondaires – installations fixes

• Désulfuration (FGD) – voie humide sans régénération

- Slurry alcalin (chaux – calcaire)
- Contre-courant avec les fumées

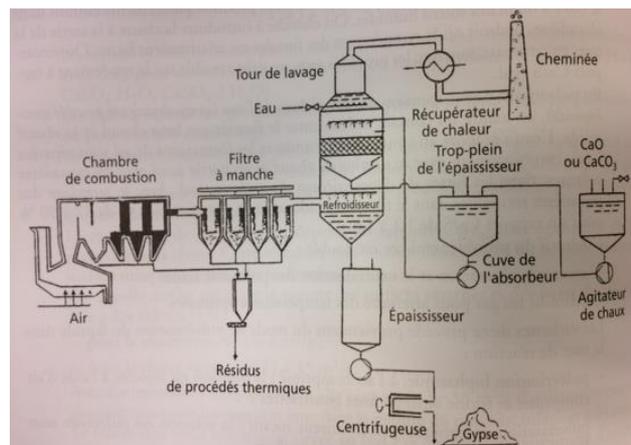


- Réduction 90 à 98% SO_x
- Consommation 1-2% production de la centrale

53

Mesures secondaires – installations fixes

• Désulfuration (FGD) – voie humide sans régénération



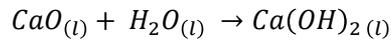
54

Mesures secondaires – installations fixes

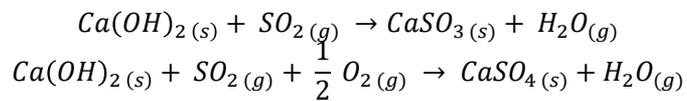
• Désulfuration (FGD) – voie sèche sans régénération

Atomisation en milieu sec

- Slurry avec chaux



- Injection en spray atomisé

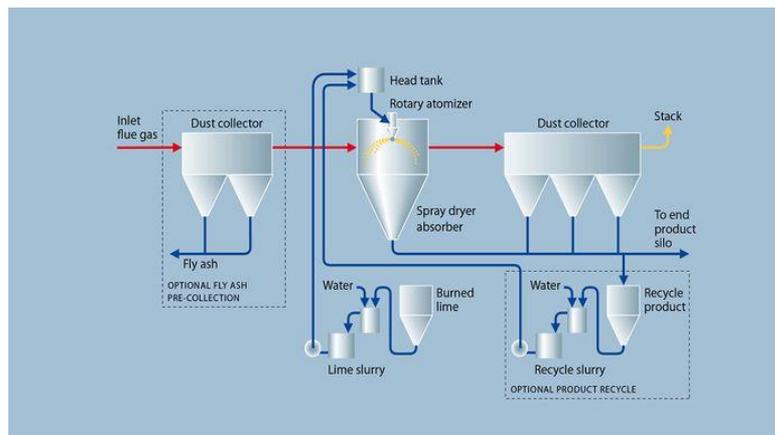


- Mélange $CaSO_3/CaSO_4$ /cendres volantes peu utile
- 85-95% de réduction
- Simple et faible investissement

55

Mesures secondaires – installations fixes

• Désulfuration (FGD) – voie sèche sans régénération



56

Mesures secondaires – installations fixes

• Désulfuration (FGD) – voie sèche sans régénération

Injection de sorbant sec à l'aval de la chambre de combustion

- CaSO_4 non stable à des températures $>1200^\circ\text{C}$
- Injection de CaO ou $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ dans canalisations des fumées, entre préchauffeur d'air et séparateur de particules
- Injection d'eau pour activé le sorbant
- Très simple et faible coût
- Réduction entre 50 et 70%

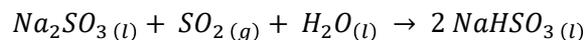
57

Mesures secondaires – installations fixes

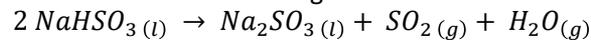
• Désulfuration (FGD) – voie humide avec régénération

Procédé Wellman – Lord

- Utilisation sulfite/bisulfite de sodium
- Procédé le plus utilisé
- Lavage des fumées à contre-courant par Na_2SO_3



- Collecte du bisulfite de sodium et régénération



- Gaz riche en $\text{SO}_2(g) \approx 95\%$
 - Conversion facile en S, H_2SO_4 ou $\text{SO}_2(l)$

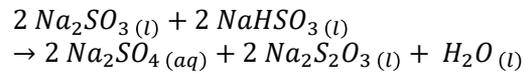
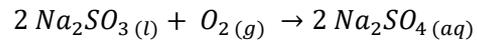
58

Mesures secondaires – installations fixes

• Désulfuration (FGD) – voie humide avec régénération

Procédé Wellman – Lord

• Réactions parasites

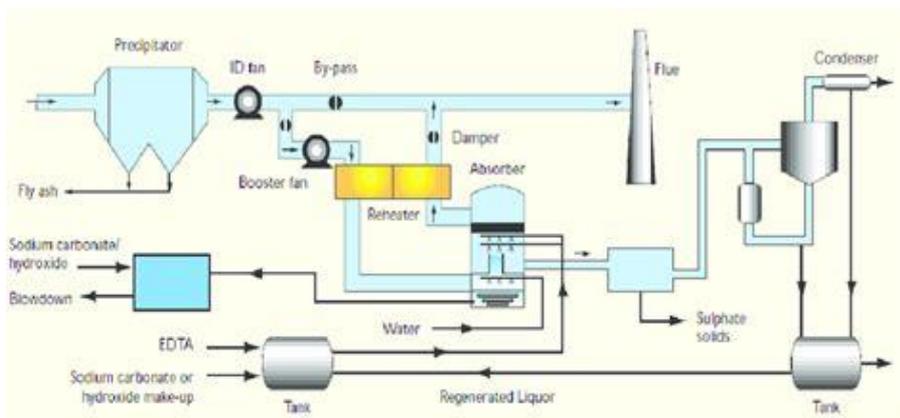


- Ajout NaOH pour compenser perte en sodium
- Ajout EDTA pour inhiber oxydation sulfite en sulfate
- Taux de 95 à 98%
- Investissement élevé

59

Mesures secondaires – installations fixes

• Désulfuration (FGD) – voie humide avec régénération



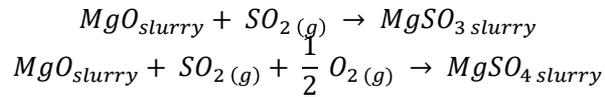
60

Mesures secondaires – installations fixes

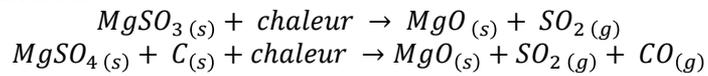
- **Désulfuration (FGD) – voie humide avec régénération**

Procédé à l'oxyde de magnésium

- Utilisation de l'oxyde de magnésium



- Régénération



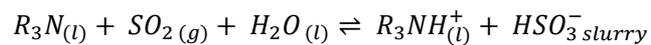
61

Mesures secondaires – installations fixes

- **Désulfuration (FGD) – voie humide avec régénération**

Procédé aux amines R_3N

- Equilibre absorption – désorption



- Taux de 90 à 99%
- Stabilité solvant

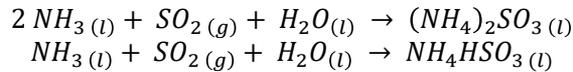
62

Mesures secondaires – installations fixes

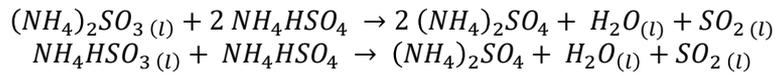
• Désulfuration (FGD) – voie humide avec régénération

Procédé à l'ammoniac

- Transformation en sulfite et bisulfite d'ammonium avec ammoniac



- Acidification par ajout de bisulfate d'ammonium



- Régénération du bisulfate d'ammonium en ammoniac
- Réduction 95%

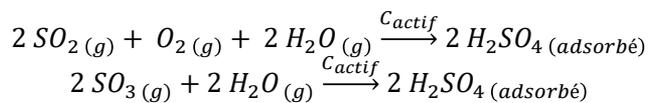
63

Mesures secondaires – installations fixes

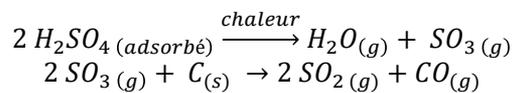
• Désulfuration (FGD) – voie sèche avec régénération

Procédé au charbon actif

- Fumées entre 120 et 160°C dans lit charbon actif
- SO₂ avec O₂ et H₂O pour former H₂SO₄



- Régénération du charbon actif à 400°C



64

Mesures secondaires – installations fixes

- **Dénitrification DENOX**

- 3 types possibles
 - Réduction catalytique sélective (SCR) – 95%
 - Réduction non catalytique sélective (SNCR) – 3%
 - Procédés mixtes

65

Mesures secondaires – installations fixes

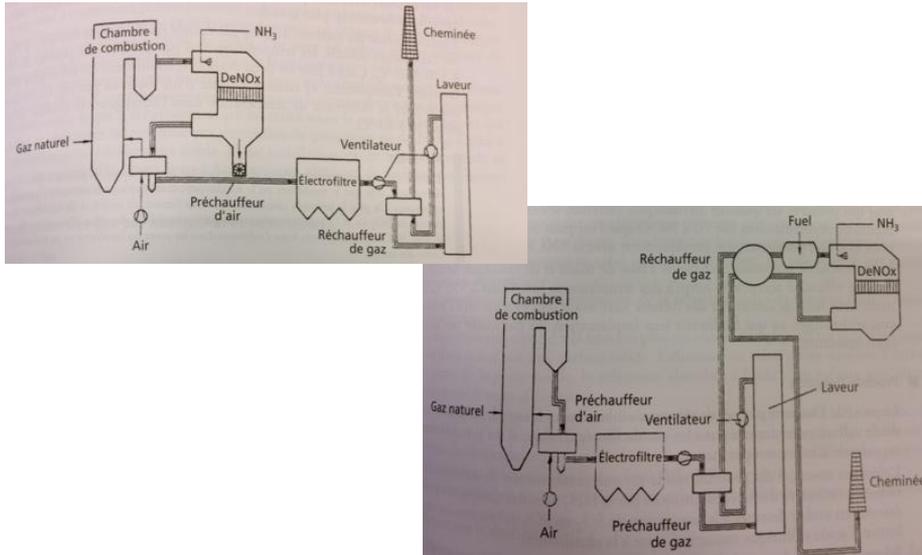
- **Dénitrification DENOX – Réduction catalytique sélective (SCR)**

- Injection de l'ammoniac en présence d'un catalyseur
- Catalyseurs
 - Oxyde de titane/vanadium (le plus utilisé) : 270-400°C
 - Zéolite (silicate d'alumine) : 300-430°C
 - Oxyde de fer : 380-430°C
 - Charbon actif : 100-150°C

66

Mesures secondaires – installations fixes

- **Dénitrification DENOX – Réduction catalytique sélective (SCR)**



Mesures secondaires – installations fixes

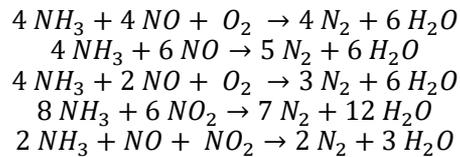
- **Dénitrification DENOX – Réduction catalytique sélective (SCR)**

- High dust : entre économiseur et préchauffeur d'air – 350°C
 - Passage des poussières et oxydes de soufre
- Low dust : entre dépoussiéreur et préchauffeur d'air
 - Gaz dépoussiérés mais non désulfurés
 - Risque de formation de sulfate d'ammonium
- Tail end : après l'unité de désulfuration – réchauffer les fumées à 350°C

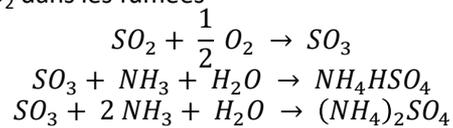
Mesures secondaires – installations fixes

- **Dénitrification DENOX – Réduction catalytique sélective (SCR)**

- Réactions de dénitrification catalytique



- Présence de SO_2 dans les fumées



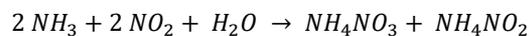
69

Mesures secondaires – installations fixes

- **Dénitrification DENOX – Réduction catalytique sélective (SCR)**

- Salissement des surfaces exposées
- Colmate les pores du catalyseur
- Teneur en soufre de moins de 1,5%

- NH_3 non réagi et se retrouve à la cheminée
 - Réaction à 100-200°C avant le rejet à la cheminée
 - Dépôt sur les parois
 - Risque d'explosion



- Taux de dénitrification 70 – 90% (souvent 80%)
- Investissement et frais opératoires élevés

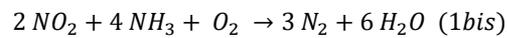
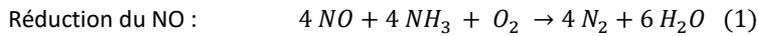
70

Mesures secondaires – installations fixes

• Captage des polluants par réaction chimique

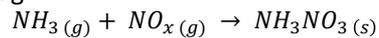
Pour les NO_x

- Réaction thermique non catalytique
- Ajout ammoniac ou urée (CO(NH₂)₂)



- Température entre 900 et 1100°C
- Procédés SNCR

NH₃ n'ayant pas réagi :



71

Mesures secondaires – installations fixes

• Procédés mixtes de désulfuration - dénitrification

- Développement désulfuration et dénitrification à coût moindre que procédé FGD et SCR
- Procédé régénératif au charbon actif
- Procédé catalytique
- Non vus en détail dans le cours

72

Mesures secondaires – installations fixes

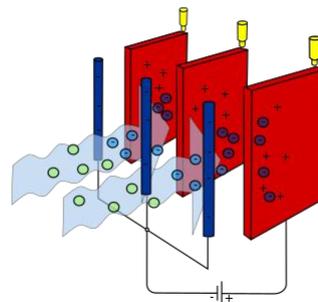
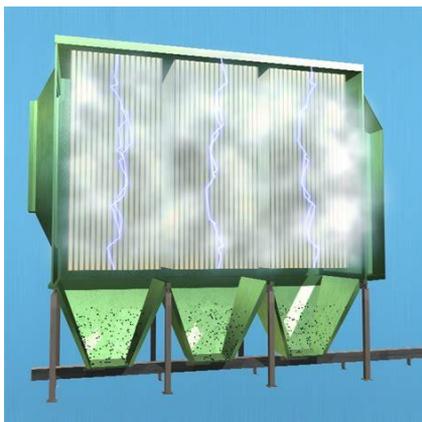
• Séparation des cendres volantes

- Matières minérales transformées en cendres
 - Cendres volantes dans les gaz de combustion
 - Cendres de cendrier
- Réduire les cendres
 - Pour intégrité des composants en aval
 - Raisons environnementales
- Techniques de séparation de poussières
 - Techniques électriques – électrofiltre
 - Techniques à couches poreuses – filtres à manches
 - Techniques hydrauliques – laveurs
 - Techniques mécaniques/inertiels – cyclones

73

Mesures secondaires – installations fixes

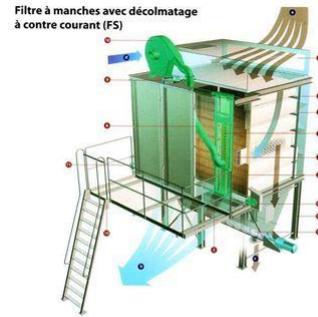
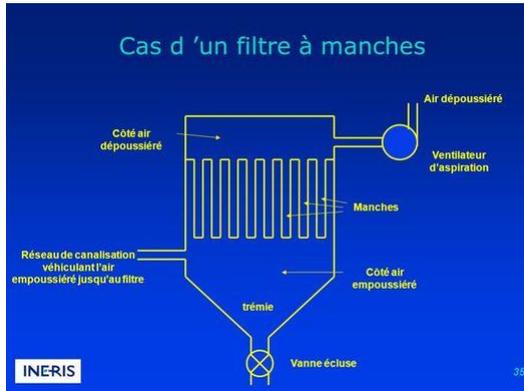
• Séparation des cendres volantes - électrofiltre



74

Mesures secondaires – installations fixes

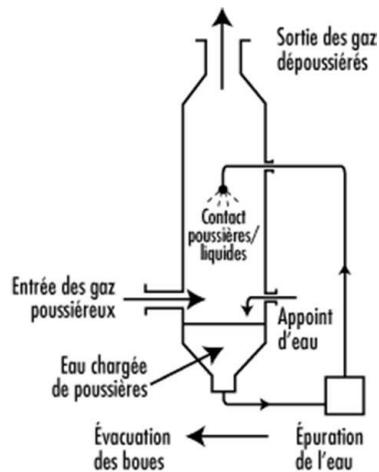
- Séparation des cendres volantes – filtre à manche



75

Mesures secondaires – installations fixes

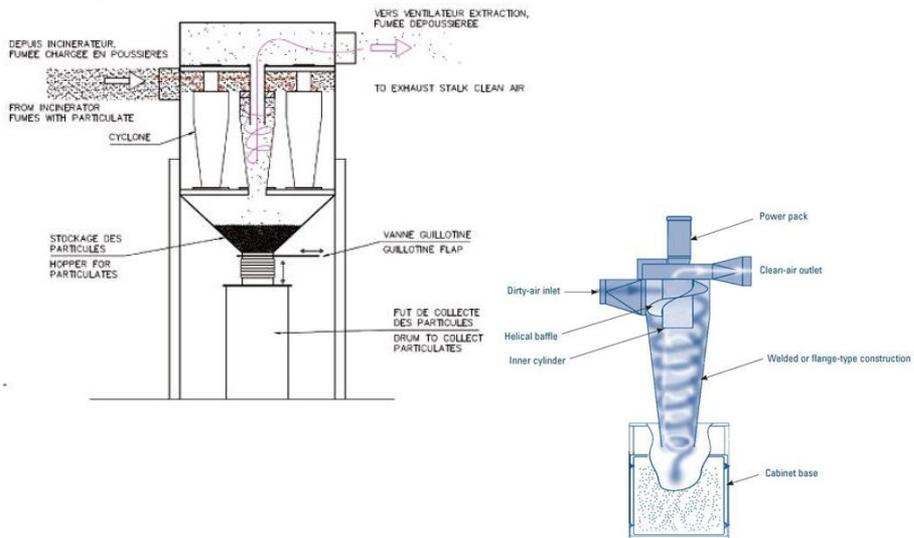
- Séparation des cendres volantes – laveurs



76

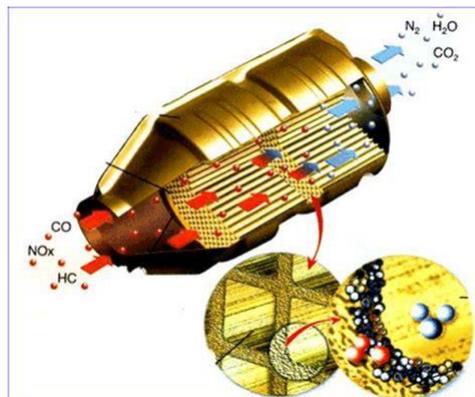
Mesures secondaires – installations fixes

• Séparation des cendres volantes – cyclones



Mesures secondaires – installations mobiles

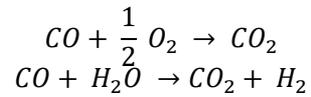
• Catalyse trois voies



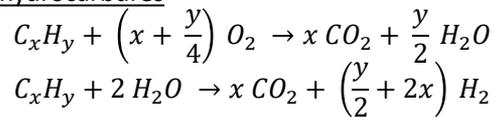
Mesures secondaires – installations mobiles

- Catalyse trois voies

Oxydation CO



Oxydation des hydrocarbures

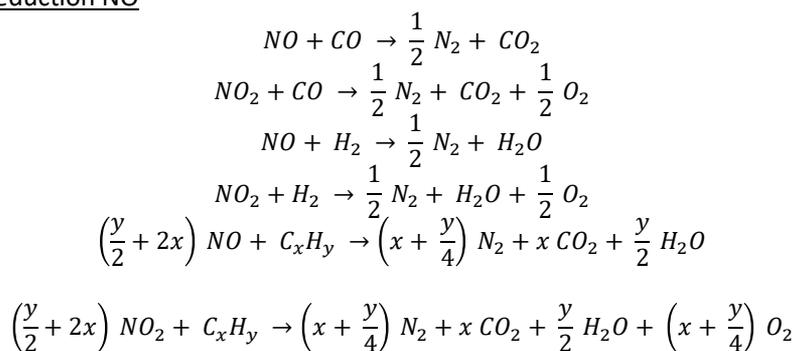


79

Mesures secondaires – installations mobiles

- Catalyse trois voies

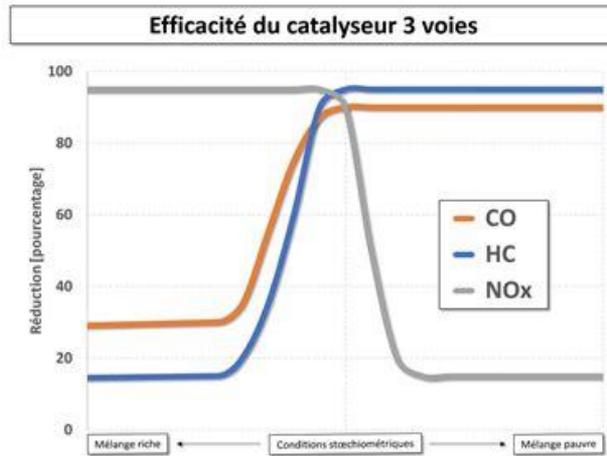
Réduction NO



80

Mesures secondaires – installations mobiles

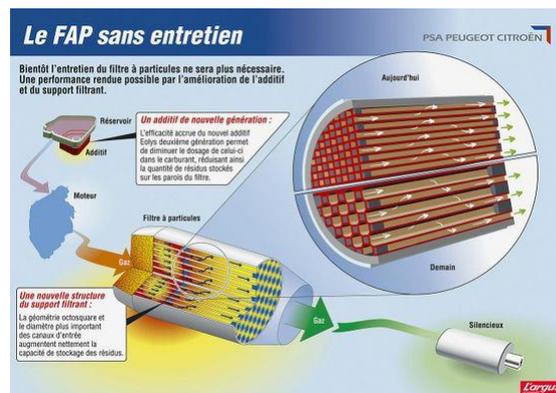
- Catalyse trois voies



81

Mesures secondaires – installations mobiles

- Filtre à particules
- Souci des moteurs diesel
 - 300°C : $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ avec \nearrow particules
 - Diesel désulfuré
- Normes EURO 5-6
 - Filtre à particules



82