

# FONCTIONNEMENTS DÉGRADÉS EN INCINÉRATION

G. Antonini\*

Professeur, Université de Technologie de Compiègne

On identifie les principales « pathologies » rencontrées en destruction thermique des déchets, et pouvant conduire à l'apparition de composés gazeux indésirables dans les rejets à l'atmosphère.

On met en évidence l'importance de paramètres intrinsèques du constituant principal à détruire ainsi que le rôle joué par les conditions opératoires du processus de traitement thermique (conditionnement du déchet, conditions réactionnelles).

The main « pathologies » met during the thermal destruction of wastes and leading to the formation of noxious gaseous compounds unwelcomed in atmospheric emissions are identified. The importance of intrinsic parameters of the major product to be destroyed is pointed out as well as the operating conditions of thermal process (reactional conditions, waste conditioning).

## INTRODUCTION

Tous les composés organiques peuvent être détruits thermodynamiquement parlant, pour peu que l'on respecte les simples règles de l'art concernant la durée, le niveau de température du traitement ainsi que le taux d'oxygène de l'air en mélange turbulent avec le déchet dans l'incinérateur (règle des 3 T). La plupart des incinérateurs actuels, conduits idéalement, permettent d'obtenir des rendements élevés en destruction thermique, conduisant à des efficacités de destruction allant de DRE = 99,99 à 99,999 % (Destruction/Removal Efficiency) et ce, même pour les composés les plus récalcitrants (chlorés, par exemple).

Cependant, ces incinérateurs présentent un certain nombre de modes de fonctionnement dégradés, ou pathologiques, conduisant au moins une faible fraction du produit à subir une « histoire » moyenne spatiale ou temporelle différant des conditions optimales de destruction thermique et induisant l'apparition d'émissions toxiques.

Les fonctionnements dégradés sont liés à la non-prise en compte des paramètres intrinsèques au déchet et extrinsèques (conditions réactionnelles du processus de destruction thermique).

## LES FONCTIONNEMENTS DÉGRADÉS

### Défaut d'identification des espèces à détruire (critères intrinsèques)

La non-connaissance de l'ensemble des espèces dans un mélange ne permet pas de fixer le temps de séjour ( $t_s$ ) nécessaire à leur destruction complète puisque celui-ci dépend des paramètres cinétiques propres à chaque espèce (énergie d'activation  $E$  et facteur d'activation  $A$ ). Pour une cinétique du premier ordre, le temps de séjour nécessaire est :

$$t_s = \frac{1}{A} \log \frac{1}{\left(1 - \frac{\text{DRE}}{100}\right)} e^{\frac{E}{RT}} \text{ avec DRE} = 100 \left(1 - \frac{C(t_s)}{C(o)}\right)$$

Par exemple, considérons un mélange de deux espèces voisines, de même facteur d'activation  $A$  égal à  $10^{14} \text{s}^{-1}$ , mais d'énergie d'activation différentes. Pour  $E = 60 \text{ kcal/mole}$  on a  $t_s = 0,007 \text{ s}$ , alors que si  $E = 80 \text{ kcal/mole}$  on a  $t_s = 27 \text{ s}$  pour les mêmes conditions d'incinération à  $T = 1200 \text{ K}$  et un DRE = 99,99 %, pour lequel la concentration de sortie de chacune des espèces n'est plus que le dix millième de sa concentration en entrée du foyer. On voit que le temps de séjour nécessaire à un DRE donné peut varier considérablement en fonction des espèces à détruire.

La simple prise en compte du composé majoritaire ne suffit pas à fixer les constantes de temps et températures nécessaires à une destruction complète du déchet. C'est sur le composé le plus récalcitrant que doit être bâtie la stratégie d'incinération. D'où l'intérêt des tentatives de hiérarchisation des composés dans une échelle allant des composés les moins aux plus récalcitrants, ou échelle d'incinérabilité. De nombreuses tentatives ont été effectuées dans les dernières années imposant des classifications des composés sur les critères d'enthalpie de formation ou sur leur pouvoir calorifique, leur température flash, d'auto-inflammation, délais d'inflammation, température  $T_{99,99}$  (2s) etc. Le paramètre intrinsèque au déchet le plus pertinent est sans doute la température nécessaire à la destruction du composé ou de sa vapeur à 99,99 % au bout de 2s, puisque reposant sur

un critère temps/température  $T_{99,99}$  (2s)<sup>[1]</sup>. On a pu montrer que le critère de température d'auto-inflammation est également un bon indicateur de l'aptitude à la destruction thermique, ce critère  $T_{ai}$  étant très bien corrélé ( $R = 0,94$ ) au  $T_{99,99}$  (2) pour au moins 15 composés<sup>[2]</sup>. Ce critère présente l'avantage d'être une donnée largement disponible dans la littérature, contrairement au critère  $T_{99,99}$  (2).

### Défauts de conditionnement/préparation du déchet entrant (paramètre extrinsèque)

Les conditions de combustion sont mieux maîtrisées lorsque la composition du produit d'entrée n'est pas sujette à de brusques variations. Des espèces chimiques variées présentant de fortes différences de combustibilité, de pouvoir calorifique, etc., peuvent conduire à des différences locales et instantanées très différentes en ce qui concerne leur demande en oxygène ou leur niveau de température de destruction. Si ces fractions massiques du flux rentrant ne sont pas adaptées aux conditions de marche en continu du dispositif, des « poches » à faible teneur relative en oxygène peuvent résulter. Par exemple, une volatilisation trop rapide d'une partie du déchet peut entraîner une diminution locale de la pression partielle en oxygène entraînant la formation d'imbrûlés et d'émissions gazeuses indésirables (PIC, products of incomplete combustion). Ces excursions de concentration dans les fumées, sous forme de « bouffées », sont d'ailleurs souvent associées à des excursions de la teneur en CO des fumées, au dessous des valeurs admises par la législation.

Ces excursions sont souvent rencontrées dans les dispositifs permettant l'enfournement de déchets solides de grandes tailles (fours tournants, fours à grille, lits fluidisés denses...) sous forme d'éléments massifs, insuffisamment homogénéisés (fûts, monstres...).

Cet effet est également observé dans l'incinération de déchets liquides ou pâteux lorsque la composition des mélanges est insuffisamment lissée.

La classification en taille et des opérations de pseudo-homogénéisation<sup>[3]</sup> sont susceptibles d'uniformiser les conditions de combustion, minimisant ainsi la formation de composés intempestifs par « bouffées ».

Cet effet peut être illustré par exemple à partir des résultats de Kilgroe et al.<sup>[4]</sup> qui a comparé les bouffées de CO émises dans une incinération en lit fluidisé circulant avec une préparation modérée du déchet (1 étage de concassage) et une préparation plus poussée (2 étages de broyage suivis d'une homogénéisation). Leurs résultats montrent directement que la préparation du déchet permet la suppression des bouffées, et le maintien des teneurs en CO voisines de zéro.

Une stratégie de préparation en amont du déchet a été également proposée par Law<sup>[5]</sup> basée sur le mélange de trois classes de déchets : les deux premières classes sont formées de déchets à bonne incinérabilité mais présentant des volatilités différentes (FlashPoint). Le dernier groupe est constitué de déchets à volatilité intermédiaire et présen-

tant les composés les plus récalcitrants à la destruction thermique. Ces coupes sont mélangées et homogénéisées avant leur introduction dans le foyer.

Le groupe le plus volatil permet l'inflammation rapide tandis que sa bonne combustibilité permet le maintien de la flamme. Le groupe de volatilité intermédiaire peut alors subir son inflammation, sa combustion étant assistée par la volatilisation du troisième, qui peut alors entamer sa phase de combustion. Les conditions thermiques de destruction sont alors fixées sur le composé le plus récalcitrant.

### Défauts de fragmentation/pulvérisation

D'une manière générale, la réduction de taille du déchet entrant sous forme de solide divisé ou de « spray » est susceptible de réduire les temps de destruction par limitation des processus diffusionnels (masse/chaleur). Par exemple, pour une combustion en gouttes, on sait que le temps de vaporisation/combustion suit une loi de type  $d^2 = d_0^2 - \lambda t$  où  $\lambda$  est une constante de vitesse ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) qui impose une durée de vie à la goutte égale à  $\tau = d_0^2/\lambda$ .

Les valeurs de cette constante, calculée en vaporisation à 1300 K dans l'air, variant entre 0,25 et 2,5  $\text{mm}^2/\text{s}$ , en fonction des composés<sup>[6]</sup>, indiquent des délais de vaporisation pouvant varier de  $10^{-3}$  s à 4 s. Alors que pour des temps de séjour typiques de 0,5 s dans le foyer, les particules inférieures à 100  $\mu\text{m}$  seront toutes vaporisées, les particules de diamètre supérieures ne le seront pas. Ce résultat indique que les délais d'évaporation des gouttes les plus grosses (pourcentage en nombre faible, fraction massique de la classe élevée) peuvent avoir un effet significatif sur les performances d'incinération.

On peut illustrer l'incidence de cette cinétique sur une répartition granulométrique hypothétique avec  $\lambda = 0,25 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  et  $T = 1300 \text{ K}$ .

Tableau I

| Diamètre initial $d_0$ ( $\mu\text{m}$ ) | Nature des gouttes $m_i$ | Pourcentage en nature de la classe % | Fraction massique initiale de la classe % | Diamètre final après un temps de séjour de $t = 0,5$ s | Nombre de gouttes restantes | Fraction massique finale |
|--|--------------------------|--------------------------------------|---|--|-----------------------------|--------------------------|
| 80                                       | 980                      | 98 %                                 | 0,19                                      | 0  | 0                           | 0                        |
| 300                                      | 16                       | 1,6 %                                | 0,165                                     | 0  | 0                           | 0                        |
| 750                                      | 4                        | 0,4 %                                | 0,645                                     | 661  | 4                           | 0,44                     |

On observe que, bien que les plus grosses particules (750  $\mu\text{m}$ ) ne correspondent qu'à 0,4 % de la répartition en nombre du spray, celles-ci représentent près de 65 % de sa répartition en masse. Elles entraînent une fraction massique non vaporisée de 44 % après un temps de séjour de 0,5 s.

A partir de cet exemple on voit clairement que des conditions dégradées (ici quelques grosses gouttes dans le spray) peuvent résulter d'effets jugés souvent du second ordre. La suppression de ce mode dégradé suppose alors une meilleure maîtrise de la préparation du déchet (resserrement de la répartition granulométrique des solides divisés, déviscosification des produits visqueux ou pâteux, choix d'injecteurs adaptés, débouchage des injecteurs, etc.).

### Défauts dans les conditions réactionnelles.

La disposition optimale d'un dispositif de destruction thermique suppose que celui-ci puisse être considéré comme une mise en série d'une zone assimilable à un réacteur parfaitement agité (RPA) de faible temps de séjour ( $t_s = 0,1$  à  $0,5$  s) suivi d'une zone assimilable à un réacteur piston (RP), à temps de séjour plus long ( $t_s = 1,5$  à  $2$  s).

Les modes de défaillance de la zone RPA concernent :

- Le défaut de mélange du déchet avec l'air. Ce défaut est difficilement quantifiable mais peut trouver une amélioration par utilisation d'une meilleure distribution de l'air et l'amélioration de sa turbulence (brûleur à « swirl », cyclone) ou par utilisation d'air enrichi.

- Défaut de niveau de température dans la zone RPA. Cet effet peut résulter de différentes causes, souvent imbriquées, par exemple :

- baisse de température par injection excessive d'air en excès,
- défaut de vaporisation par existence de gouttes ou de particules de grands diamètres entraînant leur combustion incomplète,
- défaut de turbulence conduisant à une mauvaise distribution du champ de température,
- temps de séjour  $t_s$  insuffisant pour l'espèce considérée,
- injection de déchets à pouvoir calorifique transitoirement trop faible,
- existence de points froids dans le foyer ou en vis-à-vis radiatif du foyer (tubes récupérateurs, par exemple).

- Défauts d'alimentation ou de distribution des espèces.

Ils concernent l'alimentation de la zone RPA en mélanges non préalablement préparés, non suffisamment atomisés ou en alimentation discontinue répétitive faisant fonction de système en génération de « bouffées » provoquant des excursions transitoires des performances de l'étage RPA. Cet effet a été discuté précédemment. On peut illustrer cet effet sur un court-circuit du RPA.

Considérons un incinérateur dont la zone RPA est typiquement à 1700 K avec un temps de séjour moyen de  $t_s = 0,1$  s suivie d'une zone piston typiquement à 1100 K avec un temps de séjour  $t_p = 2$  s, le temps de séjour global étant  $t_s = t_s + t_p$ .

Supposons que, du fait de défauts d'alimentation amont de cette zone (grosses particules, gouttes de fortes tailles...) une fraction très faible, fixée à 1 %, du déchet, court-circuite le RPA et passe directement dans la zone piston.

On peut calculer, dans cet exemple, la conséquence directe sur l'efficacité globale de destruction, par calcul des DRE de chaque zone dans les conditions indiquées plus haut, et ce pour différents composés jugés dangereux.



On constate une chute importante du rendement de destruction global en fonction des composés à détruire, alors que seulement 1 % de la matière a court-circuité la zone RPA dont l'efficacité de destruction est effectivement supérieure à 99,999 %, et que la zone piston est aux bonnes conditions (1100 K et  $t_s = 2$  s).

Tableau 2

| Composés            | A (s <sup>-1</sup> ) | E (kcal/mol) | DRE RPA                     | DRE Piston                | DRE globale |
|---------------------|----------------------|--------------|-----------------------------|---------------------------|-------------|
|                     |                      |              | T = 1700 K<br>$t_s = 0,1$ s | T = 1100 K<br>$t_p = 2$ s |             |
| Chloroforme         | $2,9 \times 10^{12}$ | 49           | 99,999                      | 99,999                    | 99,999      |
| Benzène             | $2,8 \times 10^8$    | 38           | 99,999                      | 99,999                    | 99,999      |
| Tétrachlorobenzène  | $2,9 \times 10^{12}$ | 30           | 99,999                      | 98,566                    | 99,986      |
| Tétrachloroéthylène | $2,6 \times 10^6$    | 33           | 99,999                      | 77,127                    | 99,771      |
| Acétonitrile        | $4,7 \times 10^7$    | 40           | 99,999                      | 66,357                    | 99,664      |

### Défauts dans la zone piston

Ces défauts sont essentiellement liés :

- temps de séjour  $t_p$  insuffisants pour le niveau de température moyenne permettant la destruction à 99,99 % des composés les plus récalcitrants (T99,99 ( $t_p$ )). Cet effet peut être dû à une surcharge transitoire du four, qui augmente le débit de gaz et diminue transitoirement le temps de séjour,
- défaut dans la distribution des temps de séjour  $E(\theta)$  par apparition de courts-circuits ou de zones mortes dans l'aérodynamique interne du foyer. Ces effets s'appliquent en particulier dans les cas de mauvaises conceptions ou dans les transitoires (surcharge ou sous-charge du foyer).
- défaut de la teneur en oxygène. La température nécessaire à un DRE donné (par exemple 99,99 %) dépend de la teneur en oxygène du mélange :

$$T = \frac{E}{R \left( \frac{O_2}{0,21} \right) \log \left( \frac{-t A}{1 - DRE} \right)}$$

Plus cette teneur diminue, plus la température nécessaire devient grande et/ou le temps de destruction long. Des agrégats gazeux à faible teneur en  $O_2$  (poche) peuvent donc se trouver partiellement convertis.

Si, par exemple, un agrégat gazeux contenant seulement 1 % des composés à détruire a un temps de séjour de 0,2 s et une teneur de 1 % en oxygène (court-circuit) au lieu des conditions globales typiques de 2 s et 8 % d'oxygène, l'efficacité de destruction globale tombe de 99,99 % à 96 % entraînant transitoirement des émissions gazeuses en sortie de deux ordres de grandeur plus élevés que si l'analyse des fumées était réalisée en continu.

- refroidissements intempestifs (quench) par existence de parois froides ou pénétration d'air parasite.

Cet effet, souvent associé à des défauts provoqués de la DTS de la zone, entraîne l'apparition de paquets gazeux non complètement convertis.

D'une manière générale, on a vu que, même de faibles proportions du volume total du déchet qui se trouveraient

dans ces conditions pathologiques, peuvent entraîner des déviations importantes dans l'objectif d'une destruction efficace du déchet.

En particulier, les effets de surcharge ou de sous-charge de l'alimentation du dispositif de destruction thermique induisent des pathologies que l'on a identifiées précédemment et qui se combinent pour provoquer des écarts importants sur les teneurs des fumées en micro-polluants. On illustre cet effet sur les résultats obtenus par Finkelstein et al.<sup>[7]</sup> à partir d'un incinérateur à solides.

## CONCLUSION

L'incinérabilité de composés dangereux dépend non seulement de critères intrinsèques (T99,99 (2)) mais également de critères extrinsèques liés aux modes de défaillance en système réactionnel global. Différents critères globaux ont été

| Micro-polluants ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) | Sous-charge | Nominal | Surcharge |
|---|-------------|---------|-----------|
| Chlorobenzènes                                | 3,5         | 3,3     | 4,4       |
| Chlorophenols                                 | 9,5         | 5,1     | 8,0       |
| Composés polyaromatiques (PAH)                | 7,1         | 4,0     | 5,4       |
| Polychlorobiphényle (PCB)                     | 4,3         | 3,0     | 4,9       |
| Polychlorodibenzo - P dioxines (PCDD)         | 0,0526      | 0,0188  | 0,0554    |
| Polychlorodibenzofuran (PCDF)                 | 0,1145      | 0,0445  | 0,1007    |

proposés récemment, en particulier les critères  $\text{TS L}_o \text{O}_2$ <sup>[8]</sup>, qui consiste en une approche similaire au critère T99 (2) mais étendue au cas des faibles concentrations en oxygène lors de l'évaluation de la stabilité thermique des composés. Ce critère, confronté au T99 (2) sur dix dispositifs industriels de combustion ou d'incinération<sup>[9]</sup> a permis d'obtenir 70 % de succès en prédiction des efficacités globales de destruction, alors que le critère T99 (2) ou la température d'auto-inflammation  $T_{ai}$  du déchet ne conduisent qu'à des pourcentages voisins de 10 à 11 %.

Ainsi, il n'est pas douteux que l'on puisse, à terme, établir des critères globaux prenant en compte les modes de défaillance des conditions réactionnelles permettant une meilleure classification des composés à incinérer en conditions réelles. Ceux-ci devront, en tout état de cause, privilégier la prise en compte des modes de défaillance liés à l'apparition des conditions locales ou transitoires de défaut d'air (poches en conditions pyrolytiques) compte tenu du rôle dominant qu'elles semblent jouer sur l'efficacité globale de la destruction de composés récalcitrants.

De même, la prise en compte des distributions de temps de séjour réelles, propres à chaque incinérateur et de leurs pathologies est susceptible de conduire à de grands progrès dans la minimisation des rejets intempestifs.

### \* G. Antonini

Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne - BP 529 - 60205 COMPIEGNE cedex

## Bibliographie

- [1] Lee K.C, N. Morgan, Hansen, J.L. et Whipple, G.M. *Proceed of the 75th Annual Meeting of APCA*, New Orleans, June 20-25, p.5, 1982.
- [2] Cudahy, J.J et W.L. Troxler J. of *Hazard Mat*, 8, p. 59, 1983.
- [3] Antonini G., Brunello J.M., Mbama Gaporaud, B. Gazzini G.C., *Proceed of the 13 th Int FBC Conference*, May 7-10, Orlando, 1995.
- [4] Kilgraf J.D, Nelson L.P, Schinler P.J., et Lanier W.S. *Incineration of hazardous waste*, W.R. Secker and CP. Koshland edn, Gordon and Breach Publishers, Philadelphia 1992.
- [5] Law, CK, *Incineration of hazardous waste*, W.R. Secker and CP ; Koshland edn. Gordon and Breach Science Publisher, Philadelphia, 1992.
- [6] Kanyry A et Murty. *Introduction to combustion phenomena*. Gordon and Breach edn, New York, 5, 1975.
- [7] Finkelstein A., R. Klicius et D. Hay. *Emissions for combustion Process*. R. Clement and R. Kagel edn, Lewis Publisher, Boca Raton, 1990.
- [8] Taylor P.H., Dellinger B., et CC. Lee. *Environ. Sci. Tech*, 24, p. 316, 1990.
- [9] Dellinger B., Graham M.D et Tirey D.A., *Hazard wastes & Hazard Materials*, 3, n° 3, p. 293, 1986.