(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 092 903***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **19 01714**

(51) Int Cl[8] : ***F 23 B 90/08*** *(2019.01), B 01 D 53/40, 53/75*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 20.02.19.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 21.08.20 Bulletin 20/34.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *SARP INDUSTRIES Société anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** CHAUCHERIE Xavier et GILARDIN Bruno.

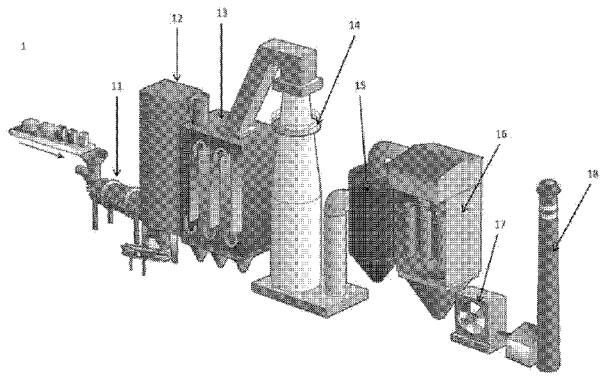
(73) **Titulaire(s) :** SARP INDUSTRIES Société anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** PLASSERAUD IP.

(54) Procédé de traitement de fumées d'unités de combustion.

(57) La présente invention concerne la réduction de la concentration en gaz acides dans les fumées d'unités de combustion produites dans les incinérateurs de déchets à l'aide d'une composition pulvérulente comprenant un sel de métal alcalino-terreux et un sel d'ammonium.

Figure de l'abrégé : Figure 1



FR 3 092 903 - A1

Description

Titre de l'invention : Procédé de traitement de fumées d'unités de combustion

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne la réduction de la concentration en gaz acides dans les fumées produites dans une unité de combustion, par exemple un incinérateur d'ordures ménagères ou de déchets dangereux industriels.

[0002] Actuellement en France, l'incinération est le deuxième mode d'élimination de déchets. Ces déchets proviennent aussi bien des ordures ménagères que des déchets dangereux industriels. La combustion de ces déchets entraîne l'émission de fumées contenant des gaz acides tels que des oxydes d'azote (NO_x), de l'acide chlorhydrique (HCl) et du dioxyde de soufre (SO_2). Les gaz acides sont des polluants nocifs pour l'être humain ainsi que pour l'environnement, leur concentration maximale dans les fumées est donc fixée par des normes réglementaires. Par exemple, selon la norme réglementaire en vigueur (Directive 2000/76/CE) à 11% O_2, les valeurs limites à l'émission, sont fixées à 200 mg/Nm^3 pour les NO_x (équivalent NO_2), à 10 mg/Nm^3 pour HCl et à 50 mg/Nm^3 pour SO_2.

Technique antérieure

[0003] La diminution de la concentration en gaz acides contenus dans les fumées de combustion est classiquement réalisée par réaction desdits gaz acides avec un ou plusieurs réactifs neutralisants. Ces réactifs neutralisants sont choisis en fonction des gaz acides à traiter. Par exemple la concentration en NOx peut être réduite par un procédé de réduction sélective catalytique (SCR selon la dénomination anglais *Selective Catalytic Reduction*) ou non catalytique (SNCR selon la dénomination anglais *Selective Non-Catalytic Reduction*) en présence de réactifs neutralisants tels que l'ammoniac (NH_3) ou l'urée ($CO(NH_2)_2$). La SNCR est réalisée à haute température (autour de 950 °C), tandis que la SCR est réalisée à basse température (autour de 300 °C). Les concentrations en HCl et en SO_2 sont classiquement réduites par un procédé de formation de chlorures et de sulfates avec des réactifs neutralisants pouvant être la chaux, le bicarbonate de sodium ou la soude.

[0004] Ces procédés sont efficaces en routine mais ne permettent pas de toujours maintenir les concentrations en NOx, SO_2 et HCl sous les valeurs limites, en particulier lorsque des pics de concentrations de gaz acides apparaissent dans les fumées. Pour répondre à cette problématique, les réactifs neutralisants sont injectés en sur-quantité, ce qui entraine une consommation importante desdits réactifs neutralisants. Cette consommation importante entraine un surcoût considérable de matière première et

nécessite de fréquents arrêts de maintenance.

[0005] Les réactifs neutralisants mis en jeu dans ces procédés sont également dangereux pour les opérateurs.

[0006] De plus, ces procédés peuvent générer de la corrosion et/ou provoquer l'encrassement des chaudières des unités de combustion de ce qui diminue la production d'énergie par lesdites chaudières.

[0007] Pour résoudre ce dernier problème, WO 2013/060991 décrit un réactif susceptible de neutraliser les gaz acides SO_2/HCl directement dans le four à combustion ou dans la chambre de post-combustion d'une unité de combustion. Ce réactif peut comprendre des produits à base de d'alcalins, d'alcalino-terreux, d'oxyde de calcium, de chaux hydratée, de calcaire, de sels carboxyliques de calcium, d'argiles et/ou des composés organiques réducteurs. Ce réactif ne comprend donc pas de sels d'ammonium. De plus, il n'est pas destiné à réduire la concentration de gaz acides autres que SO_2 et HCl, comme par exemple les NOx.

Problème technique

[0008] Il existe donc toujours un besoin d'une solution efficace, sûre et économique pour diminuer la concentration d'une large gamme de gaz acides contenus dans les fumées produites dans une unité de combustion, telles que les incinérateurs d'ordures ménagères ou de déchets dangereux industriels.

[0009] Il est ainsi du mérite des inventeurs d'avoir trouvé qu'il était possible de répondre à ce besoin à l'aide d'une composition réactive pulvérulente comprenant un sel alcalino-terreux et un sel d'ammonium.

Résumé de l'invention

[0010] Ainsi, un premier objet de l'invention est un procédé de traitement de fumées de combustion comprenant des gaz acides, ledit procédé comprenant une étape a) de mise en contact desdits gaz acides avec une composition pulvérulente comprenant un sel de métal alcalino-terreux et un sel d'ammonium sous atmosphère oxydante et à une température supérieure ou égale à 850°C.

[0011] De façon avantageuse, le procédé selon l'invention permet de réduire efficacement la concentration en gaz acides dans les fumées de combustion.

[0012] Le procédé selon l'invention permet ainsi avantageusement de maintenir la concentration en gaz acides dans les fumées de combustion en dessous des valeurs fixées par les normes réglementaires même lorsque des pics de concentration en gaz acides apparaissent dans les fumées de combustion.

[0013] Le procédé selon l'invention est également plus économe et plus sûr que les procédés classiques de réduction de la concentration en gaz acides dans les fumées de combustion car :

- le coût de la composition pulvérulente est plus faible que celui des réactifs neutralisants classiquement utilisés, et
- la réduction efficace de la concentration en gaz acides dans les fumées de combustion permet une diminution significative de la consommation des réactifs neutralisants classiquement utilisés et, par conséquent une diminution des coûts et des risques liés auxdits réactifs neutralisants et une diminution des coûteux arrêts de maintenance.

[0014] Un second objet de l'invention est une composition pulvérulente comprenant un sel de métal alcalino-terreux et un sel d'ammonium.

Brève description des dessins

Fig. 1

[0015] [fig.1] est un schéma illustrant une unité de combustion.

Description détaillée de l'invention

[0016] Selon un premier objet, l'invention concerne un procédé de traitement de fumées de combustion comprenant des gaz acides, ledit procédé comprenant une étape a) de mise en contact desdits des gaz acides avec une composition pulvérulente comprenant un sel de métal alcalino-terreux et un sel d'ammonium sous atmosphère oxydante et à une température supérieure ou égale à 850°C, en particulier à une température comprise de 900°C à 1000°C, tout particulièrement de 940°C à 960°C.

[0017] Au sens de la présente invention, on entend par "fumées de combustion" des fumées produites dans une unité de combustion. Une unité de combustion est classiquement une installation industrielle destinée à incinérer des déchets, tels que des déchets non-dangereux ou dangereux, des boues municipales ou industrielles mais aussi à la combustion de la biomasse ou de charbon ou à la co-combustion charbon-biomasse.

[0018] Au sens de la présente invention, on entend par "composition pulvérulente" une composition à l'état de poudre. En particulier le diamètre maximum de la distribution volumique de 90% des particules (d90) de la composition pulvérulente selon l'invention peut être inférieure ou égale à 50 µm, de préférence de 2 µm à 10 µm, plus préférentiellement de 4 µm à 6 µm. La valeur d90 est déterminée par granulométrie laser en voie liquide dans l'eau distillée avec un granulomètre laser Malvern-Mastersizer 2000 équipé d'une cellule "small volume" de 120 ml, le signal est traité avec le modèle mathématique de Mie.

[0019] De façon avantageuse, une granulométrie dans les plages ci-dessus permet d'augmenter la surface de contact de la composition pulvérulente avec les gaz acides des fumées de combustion et ainsi d'augmenter l'efficacité de la réduction de la concentration en gaz acides des fumées de combustion.

[0020] Au sens de la présente invention, on entend par "sel de métal alcalino-terreux" un composé chimique comprenant un anion et un cation de métal alcalino-terreux, tel

qu'un cation de béryllium (Be), de magnésium (Mg), de calcium (Ca), de strontium (Sr), de baryum (Ba), de radon (Ra) et leurs mélanges. De préférence, le sel de métal alcalino-terreux est choisi parmi un sel de magnésium, un sel de calcium et leurs mélanges. De préférence encore, il s'agit d'un sel de calcium

[0021] Au sens de la présente invention, on entend par "sel d'ammonium" un composé chimique comprenant un anion et un cation ammonium de formule brute NH_4^+.

[0022] Au sens de la présente invention, on entend par "atmosphère oxydante" une atmosphère comprenant du dioxygène (O_2) et du dioxyde de carbone (CO_2). Typiquement la pression partielle de O_2 (PO_2) dans l'atmosphère oxydante est inférieure à 0,5 bar, plus particulièrement de 0,01 bar à 0,25 bar, tout particulièrement de 0,05 bar à 0,1 bar. Typiquement la pression partielle de CO_2 (PCO_2) dans l'atmosphère oxydante est inférieure à 0,5 bar, plus particulièrement de 0,05 bar à 0,2 bar, tout particulièrement de 0,095 bar à 0,15 bar.

[0023] Sans vouloir être liés à aucune théorie, les inventeurs sont d'avis que, lors de l'étape a) de mise en contact, le métal alcalino-terreux et le sel d'ammonium forment, respectivement, un oxyde de métal alcalino-terreux et de l'ammoniac (NH_3) qui réagissent avec les gaz acides des fumées de combustion. Grâce à cet enchainement réactionnel, la réduction de la concentration en gaz acides des fumées de combustion par la composition pulvérulente est très efficace.

[0024] La composition chimique des gaz acides dépend de la composition des déchets à incinérer. Au sens de la présente invention, on entend par "gaz acide", un gaz qui au contact de l'eau produit solution aqueuse présentant un pH acide, *i.e.* un pH inférieure à 7.Typiquement, les gaz acides sont classés selon les cinq catégories suivantes :

- les gaz acides phosphorés comme l'acide phosphorique (H_3PO_4),
- les gaz acides carbonés comme le dioxyde de carbone (CO_2),
- les gaz acides nitrés tels que les oxydes d'azote (NO_x), le cyanure d'hydrogène (HCN) et leurs mélanges,
- les gaz acides soufrés tels que le dioxyde de soufre (SO_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S) et leurs mélanges, et
- les gaz acides halogénés tels que le fluorure d'hydrogène (HF), le difluor (F_2), le chlorure d'hydrogène (HCl), le dichlore (Cl_2), le bromure d'hydrogène (HBr), le dibrome (Br_2), le iodure d'hydrogène (HI), le diiode (I_2) et leurs mélanges en particulier le fluorure d'hydrogène (HF), le chlorure d'hydrogène (HCl), le bromure d'hydrogène (HBr) et leurs mélanges et tout particulièrement le chlorure d'hydrogène (HCl).

[0025] Selon un mode de réalisation, les gaz acides peuvent être choisis parmi H_3PO_4, CO_2, les NO_x, HCN, SO_2, H_2S, HF, F_2, HCl, Cl_2, HBr, Br_2, HI, I_2 et leurs mélanges, en particulier choisis parmi CO_2, les NO_x, HCN, SO_2, H_2S, HF, HCl, HBr et leurs mélanges.

[0026] Selon un mode de réalisation spécifique, les gaz acides peuvent être choisis parmi les

NO_x, SO_2, HCl et leurs mélanges.

[0027] Ce mode de réalisation spécifique est très avantageux car la composition pulvérulente réduit efficacement et en une seule fois la concentration en NOx, en SO_2, en HCl, ou en leurs mélanges dans lesdites fumées de combustion. En effet, lors de l'étape a) de mise en contact l'ammoniac réagit avec les NOx pour former de l'azote (N_2) et de l'eau (H_2O), et l'oxyde de métal alcalino-terreux réagit avec le SO_2 par réaction de sulfatation et avec le HCl par réaction de chlorination.

[0028] En particulier le procédé selon l'invention permet une réduction efficace de de la concentration en SO_2. En effet la réaction de sulfatation est thermodynamiquement favorisée en présence de HCl et dans les conditions opératoires de l'étape a) de mise en contact.

[0029] Avantageusement, le sel de métal alcalino-terreux peut comprendre un cation choisi parmi un cation de magnésium, un cation de calcium et leurs mélanges, de préférence peut être le cation de calcium. Typiquement l'anion du sel de métal alcalino-terreux peut être choisi parmi un acétate, un acrylate, un carbonate, un formate, un propionate et leurs mélanges, en particulier parmi un acétate, un acrylate, un carbonate et leurs mélanges, plus particulièrement l'anion est un carbonate.

[0030] Selon un mode de réalisation spécifique, le sel de métal alcalino-terreux est un sel de calcium, en particulier le carbonate de calcium.

[0031] De façon avantageuse, dans les conditions opératoires de l'étape a) de mise en contact, la cinétique d'oxydation des sels de calcium en oxyde de calcium (CaO) et la cinétique des réaction entre CaO et les gaz acides sont très rapides. La réduction de la concentration en gaz acides est alors très efficace. Ceci est d'autant plus vrai si le sel de calcium est le carbonate de calcium et les gaz acides comprennent du SO_2 et/ou du HCl.

[0032] Selon un mode de réalisation, le sel d'ammonium peut être choisi parmi le carbonate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le sulfure d'ammonium et leurs mélanges, en particulier le sel d'ammonium est le sulfate d'ammonium.

[0033] De façon avantageuse, dans les conditions opératoires du procédé selon l'invention, la cinétique de formation d'ammoniac à partir du sulfate d'ammonium est rapide. La réduction de la concentration en gaz acides est alors très efficace. Ceci est d'autant plus vrai si les gaz acides comprennent des NOx.

[0034] Le sulfate d'ammonium présente également une propriété d'anti-encrassement. L'encrassement des unités de combustion est causé par la formation et le dépôt de cendres lors de l'incinération de déchets comprenant des concentrations élevées en chlore et en substance alcaline. L'encrassement a un impact économique important car il altère le bon fonctionnement de la chaudière de l'unité de combustion ce qui limite la

production d'énergie par ladite chaudière. De plus si l'encrassement devient trop important, il impose l'arrêt complet de la chaudière et ainsi de l'unité de combustion pour maintenance. Grâce à sa propriété d'anti-encrassement, le sulfate d'ammonium maintient avantageusement le bon fonctionnement et les performances énergétiques de la chaudière. Le sulfate d'ammonium augmente également l'intervalle de temps entre deux arrêts complet pour maintenance de l'unité de combustion.

[0035] Selon un mode de réalisation, la composition pulvérulente peut comprendre, par rapport au poids total de la composition, au moins 50% de sel de métal alcalino-terreux, en particulier de 60% à 90% de sel de métal alcalino-terreux, tout particulièrement de 69% à 71% de sel de métal alcalino-terreux, et le ratio massique entre le sel d'ammonium et le sel de métal alcalino-terreux est de 0,05 à 0,3, en particulier de 0,15 à 0,25, tout particulièrement de 0,20 à 0,22.

[0036] De façon avantageuse, la composition pulvérulente de ce mode de réalisation permet une réduction efficace de la concentration en gaz acides contenus dans les fumées de combustion sans altérer le fonctionnement de l'unité de combustion.

[0037] En effet lorsque le pourcentage massique en sel alcalino-terreux dans la composition pulvérulente et le ratio massique entre le sel d'ammonium et le sel de métal alcalino-terreux sont inférieures aux valeurs indiquées ci-dessus alors l'ammoniac et l'oxyde de métal alcalino-terreux peuvent être en défaut par rapport aux gaz acides de sorte que la réduction de la concentration en gaz acides dans les fumées est moins efficace.

[0038] De même, lorsque le ratio massique entre le sel d'ammonium et le sel de métal alcalino-terreux est supérieur à aux valeurs indiquées ci-dessus alors l'ammoniac, qui est un composé corrosif et toxique, peut être en excès par rapport aux gaz acides. Cet excès d'ammoniac peut, par exemple, détériorer l'unité de combustion et nécessite une unité de traitement spécifique.

[0039] Selon un mode de réalisation, la composition pulvérulente peut comprendre du carbonate de calcium et du sulfate d'ammonium.

[0040] Selon une variante de ce mode de réalisation, la composition pulvérulente peut comprendre, par rapport au poids total de la composition, au moins 50% de carbonate de calcium, en particulier de 60% à 90% de carbonate de calcium et le ratio massique entre le sulfate d'ammonium et le carbonate de calcium est de 0,05 à 0,3, en particulier de 0,15 à 0,25.

[0041] Plus particulièrement, la composition pulvérulente peut comprendre, par rapport au poids total de la composition, de 69% à 71% de carbonate de calcium, et le ratio massique entre le sulfate d'ammonium et le carbonate de calcium est de 0,20 à 0,22.

[0042] Selon un mode de réalisation la composition pulvérulente selon l'invention peut comprendre en outre un additif. Cet additif peut être choisi parmi une argile, un sel de brome et leurs mélanges, en particulier l'additif est une argile.

[0043] Au sens de la présente invention, on entend par "argile" un composé chimique à base de silicates ou aluminosilicates hydratés de structure lamellaire. Typiquement l'argile peut être choisie parmi l'amésite, l'antigorite, la beïdellite, la berthiérine, la céladonite, la chrysolite, la cronstedtite, la damouzite, la dickite, la glauconite, la halloysite, l'illite, la kaolinite, la lizardite, la montmorillonite, la muscovite, la nacrite, la nontronite, la paragonite, la pyrophyllite, la séricite, la vermiculite et leurs mélanges, en particulier parmi l'antigorite, la chrysolite, la damouzite, la halloysite, la kaolinite, la montmorillonite, la nacrite, la pyrophyllite, la vermiculite et leurs mélanges, tout particulièrement la kaolinite.

[0044] L'argile, en particulier la kaolinite, présente avantageusement une propriété d'anti-corrosion. La corrosion d'un élément de l'unité de combustion, en particulier la chaudière est causée par des dépôts de composés inorganiques présents dans certains déchets. La corrosion diminue la sécurité de l'unité de combustion et a impact économique important car nécessité le remplacement de l'élément corrodé de l'unité de combustion. Grâce à sa propriété d'anti-corrosion, l'argile, en particulier le kaolin permet de maintenir la sécurité de l'unité de combustion et limite le remplacement des éléments de l'unité de combustion.

[0045] Au sens de la présente invention, on entend par "sel de brome" un composé chimique comprenant un anion et un cation bromure. Typiquement le sel de brome peut être choisi parmi le bromure de sodium, le bromure de potassium, le bromure de calcium et leurs mélanges, en particulier le bromure de sodium.

[0046] Certains déchets industriels peuvent comprendre du mercure qui se retrouve dans les fumées de combustion produites lors de l'incinération de ces déchets. A cause de la toxicité aigüe du mercure, la valeur maximale de mercure autorisée dans les fumées d'unités de combustion est très faible (0,05 mg/Nm^3). Dans les conditions opératoires de l'étape a) de mise en contact, le sel de brome oxyde le mercure présent dans les fumées de combustion pour former du mercure oxydé qui peut ensuite être facilement capté par du charbon actif ou des laveurs acides. De façon avantageuse, le sel de brome facilite la diminution de la concentration en mercure dans les fumées de combustion.

[0047] Lorsque la composition pulvérulente selon l'invention comprend en outre un additif tel que défini ci-dessus, elle comprend avantageusement, par rapport au poids total de la composition, au moins 50% de sel de métal alcalino-terreux, en particulier de 60% à 90% de sel de métal alcalino-terreux, tout particulièrement de 69% à 71% de sel de métal alcalino-terreux, le ratio massique entre le sel d'ammonium et le sel de métal alcalino-terreux est de 0,05 à 0,3, en particulier de 0,15 à 0,25, tout particulièrement de 0,20 à 0,22, et le ratio massique entre l'additif et le sel de métal alcalino-terreux est de 0,05 à 0,3, en particulier de 0,15 à 0,25, tout particulièrement de 0,20 à 0,22.

[0048] Selon une variante de ce mode de réalisation particulier, l'additif est une argile et la

composition pulvérulente comprend, par rapport au poids total de la composition, au moins 50% de sel de métal alcalino-terreux, en particulier de 60% à 90% de sel de métal alcalino-terreux, tout particulièrement de 69% à 71% de sel de métal alcalino-terreux, le ratio massique entre le sel d'ammonium et le sel de métal alcalino-terreux est de 0,05 à 0,3, en particulier de 0,15 à 0,25, tout particulièrement de 0,20 à 0,22, et le ratio massique entre l'argile et le sel de métal alcalino-terreux est de 0,05 à 0,3, en particulier de 0,15 à 0,25, tout particulièrement de 0,20 à 0,22. De préférence le sel de métal alcalino-terreux est du carbonate de calcium et le sel d'ammonium est du sulfate d'ammonium.

[0049] Dans cette variante, l'argile est de préférence la kaolinite. Ainsi la composition pulvérulente peut comprendre de la kaolinite et, par rapport au poids total de la composition, au moins 50% de carbonate de calcium, en particulier de 60% à 90% de carbonate de calcium, le ratio massique entre le sulfate d'ammonium et le carbonate de calcium est de 0,05 à 0,3, en particulier de 0,15 à 0,25 et le ratio massique entre la kaolinite et le carbonate de calcium est de 0,05 à 0,3, en particulier de 0,15 à 0,25.

[0050] Selon une variante particulière, la composition pulvérulente peut comprendre de la kaolinite et, par rapport au poids total de la composition, de 69% à 71% de carbonate de calcium, le ratio massique entre le sulfate d'ammonium et le carbonate de calcium est de 0,20 à 0,22 et le ratio massique entre la kaolinite et le carbonate de calcium est de 0,20 à 0,22.

[0051] A l'issue de l'étape a) de mise en contact des gaz acides contenus dans les fumées de combustion avec la composition pulvérulente, les fumées peuvent comprendre une concentration résiduelle en gaz acides. Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention peut comprendre, après l'étape a) de mise en contact, une étape b) de neutralisation des gaz acides résiduels dans les fumées issues de l'étape a).

[0052] L'étape b) de neutralisation des gaz acides résiduels est typiquement réalisée à une température inférieure ou égale à 250°C par la mise en contact des fumées issues de l'étape a) avec de la chaux, du bicarbonate de sodium, de la soude, un agent réducteur de type ammoniac ou urée, et leurs mélanges.

[0053] La mise en contact des fumées issues de l'étape a) avec de la chaux, du bicarbonate de sodium, de la soude et leurs mélanges, est particulièrement efficace pour réduire la concentration résiduelle en HCl et/ou SO_2.

[0054] La mise en contact des fumées issues de l'étape a) avec un agent réducteur de type ammoniac ou urée, et leurs mélanges est particulièrement efficace pour réduire la concentration résiduelle en NOx. Cette mise en contact peut être suivie d'un passage sur une unité de réduction sélective catalytique.

[0055] Le procédé selon l'invention permet de réduire la concentration en gaz acides dans les fumées de combustion, *i.e.* des fumées produites par une unité de combustion **1**

comme représentée de façon schématique à la figure 1. Une unité de combustion **1** comprend typiquement, dans le sens du flux, un four à combustion **11**, par exemple rotatif, une chambre de post-combustion des fumées **12**, une unité de refroidissement des fumées comprenant une chaudière **13** puis une tour de refroidissement **14**, une unité de neutralisation des fumées refroidies **15**, une unité de filtration des fumées **16**, une unité de ventilation et soutirage de fumée **17** et une cheminée **18**.

[0056] Typiquement l'incinération des déchets est réalisée dans le four à combustion **11** lors d'une étape d'incinération. L'étape d'incinération est classiquement réalisée à une température allant de 850°C à 1000°C et produit les fumées de combustion qui contiennent les gaz acides. Ces fumées sont ensuite envoyées dans la chambre de post-combustion **12** pour y être brulées lors d'une étape de post-combustion. L'étape de post-combustion est classiquement réalisée à une température proche de la température de l'étape d'incinération. Typiquement la température dans le four à combustion **11** est de 850°C à 1200°C et la température dans la chambre de post-combustion **12** est de 900°C à 1150°C.

[0057] Selon un mode de réalisation particulier, l'étape a) de mise en contact du procédé selon l'invention est réalisée dans le four à combustion **11** et/ou dans la chambre de post-combustion **12** de l'unité de combustion **1**.

[0058] En effet, la température lors de l'étape d'incinération dans le four à combustion **11** et/ou lors de l'étape de post-combustion dans la chambre de post-combustion **12** est telle que l'étape a) de mise en contact du procédé selon l'invention peut y être avantageusement réalisée.

[0059] Dans ce mode de réalisation particulier, il n'est donc pas nécessaire d'ajouter à l'unité de combustion **1** une unité spécifiquement dédiée la réduction de la concentration en gaz acides dans les fumées de combustion. De plus, dans ce mode de réalisation particulier, il n'est pas nécessaire de réchauffer ultérieurement les fumées de combustion pour les traiter. Ainsi, selon ce mode de réalisation particulier, le rendement énergétique du procédé selon l'invention est augmenté.

[0060] Typiquement la composition pulvérulente peut être injectée dans le four à combustion **11**, à l'interface entre le four de combustion **11** et la chambre de post-combustion **12** et/ou dans la chambre de post-combustion **12**.

[0061] La poudre pulvérulente peut être injectée à l'aide d'un dispositif d'injection tel qu'une vis doseuse volumétrique, une vis doseuse pondérale ou une vis doseuse microdoseuse.

[0062] Grâce à sa granulométrie, la composition pulvérulente présente des propriétés de coulabilité permettant sa bonne injection.

[0063] Dans un mode de réalisation particulier, l'étape b) de neutralisation des gaz acides résiduels dans les fumées issues de l'étape a) de mise en contact peut être réalisée dans l'unité de neutralisation des fumées refroidies **15**.

[0064] Dans ce mode de réalisation particulier, il n'est donc pas nécessaire d'ajouter à l'unité de combustion **1** une unité spécifiquement dédiée à la neutralisation des gaz acides résiduels dans les fumées issues de l'étape a) de mise en contact. Ainsi, selon ce mode de réalisation particulier, le rendement énergétique du procédé selon l'invention est augmenté.

[0065] Un second objet de l'invention est une composition pulvérulente comprenant un sel de métal alcalino-terreux et un sel d'ammonium

[0066] La composition pulvérulente selon le second objet de l'invention est tel que décrit ci-dessus en lien avec le procédé de traitement de fumées de combustion comprenant des gaz acides, qui est le premier objet de l'invention.

[0067] Sauf indication contraire ou incompatibilité apparente, les modes de réalisation de l'invention décrits ci-dessus peuvent être combinés les uns avec les autres.

[0068] L'invention est décrite plus en détail ci-après, à l'aide des exemples suivants qui ne sont nullement limitatifs mais sont donnés à titre d'exemple uniquement.

Exemples

[0069] Cet exemple décrit un test industriel de la composition pulvérulente selon l'invention mené sur une unité de combustion **1** qui est une ligne existante d'incinération de déchets dangereux.

[0070] L'unité de combustion **1** utilisée est représentée sur le schéma de la Figure 1 et est composée des éléments suivants :

- un four à combustion rotatif **11**,
- une chambre de post-combustion **12**,
- une chaudière **13** avec injection d'urée solide dans le premier parcours,
- une tour de refroidissement des fumées **14**,
- une unité de neutralisation des fumées refroidies **15**,
- une unité de filtration des fumées **16** comprenant deux filtres à manche,
- une unité de ventilation et soutirage de fumée **17**, et
- une cheminée **18**.

[0071] De la chaux est injectée dans l'unité de neutralisation des fumées refroidies **15**.

[0072] Pour la réalisation des essais, la composition pulvérulente testée comprend :

- 70% de carbonate de calcium,
- 15% de sulfate d'ammonium, et
- 15% kaolin

et présente une valeur d90 de 47,6 µm.

[0073] La valeur d90 de la composition pulvérulente est déterminée selon le protocole suivant :

Un échantillon de la composition pulvérulente est mélangé avec de l'eau distillée

dans un bac externe à ultrason et mis en stabilisation pendant 10 minutes. L'échantillon stabilisé est introduit dans une cellule de mesure dite "*small volume*" (120 ml) d'un granulomètre laser Malvern-Mastersizer 2000. La vitesse de circulation est de 3000 rpm. La quantité d'échantillon stabilisé introduit et analysé correspond à l'obtention du taux d'obscuration du laser dans le rouge compris entre 15 et 17 %. L'obscuration du laser dans le rouge est stabilisée pendant 20 minutes avant la mesure. Malgré cette stabilisation de 20 minutes, une forte agglomération est présente mais n'empêche pas la mesure d'être effectuée.

[0074] La composition pulvérulente testée est stockée dans d'un silo 20 tonnes de capacité. L'injection en bas de la chambre de post-combustion **12** (1er tiers) s'est faite en deux points diamétralement opposés de manière à optimiser le contact intime entre la composition pulvérulente et les gaz acides à neutraliser, à savoir le SO_2, HCl et les NOx. Cette injection s'est faite via l'utilisation d'une vis doseuse, elle-même située en aval d'un peson placé sous le silo permettant de contrôler et réguler les débits massiques d'injection. Pour ce faire, une régulation avec des valeurs seuils fixées à 150 mg/Nm^3 pour le SO_2 et HCl (mesures réalisées en sortie de la chaudière **13**) a été mise en place avec des débits massiques correspondants variant de 20 kg/h à 200 kg/h selon les valeurs mesurées au-dessus de 150 mg/Nm^3. Afin de connaître les efficacités de réduction de concentration en SO_2, HCl et NOx, des mesures en amont, *i.e.* avant injection de la composition pulvérulente testée, dans la chambre de post-combustion **12** et des mesures en aval en sortie chaudière **13** ont été réalisées.

[0075] Durant les essais la température dans la chambre de combustion est de 950°C.

[0076] Le [Tableau 1] présente l'ensemble des résultats obtenus sur treize essais avec injection de la composition pulvérulente testée.

[0077]

[Tableaux1]

Essai n°	$[SO_2]$ en amont (mg/Nm^3)	$[SO_2]$ en aval (mg/Nm^3)	Efficacité (%)	[HCl] en amont (mg/Nm^3)	[HCl] en aval (mg/Nm^3)	Efficacité (%)	[NOx] en amont (mg/Nm^3)	[NOx] en aval (mg/Nm^3)	Efficacité (%)
1	937,5	247,2	73,6	961,2	523,1	45,6	923,6	61,7	93,3
2	837,6	229,3	72,6	720,2	460,9	36,0	476	82,2	82,7
3	1138	125,5	89,0	376,7	230,7	38,8	806	55	93,2
4	468,8	92,1	80,4	739,7	499,9	32,4	487,3	63,3	87,0
5	663,7	97,5	85,3	629,9	470,1	25,4	350,5	39,9	88,6
6	608,8	37,4	93,9	782	570,2	27,1	337,3	32,1	90,5
7	266,9	49,8	81,3	597,2	429,9	28,0	268,3	26,1	90,3
8	325,5	79,9	75,5	309,2	230,3	25,5	247,4	31	87,5
9	755,3	145,1	80,8	448	311,1	30,6	298,2	39,1	86,9
10	396,6	105,1	73,5	807,1	529,9	34,3	336,4	32,5	90,3
11	1259	168,3	86,6	1273	870,2	31,6	299,2	23,1	92,3
12	1350	375,2	72,2	1537	920,1	40,1	503,1	62,1	87,7
13	817,9	199	75,7	1649	998,2	39,5	334,1	40,9	87,8
			80,0			33,5			89,1

[0078] Il apparaît que :

- l'efficacité moyenne de de réduction de concentration SO_2 est de 80%,
- l'efficacité moyenne de de réduction de concentration HCl est de 33%, et
- l'efficacité moyenne de de réduction de concentration des NOx est de 89%.

[0079] La composition pulvérulente testée permet donc une réduction efficace du HCl et une réduction très efficace du SO_2 et des NOx.

[0080] De plus, la quantité de chaux injectée dans l'unité de neutralisation des fumées refroidies **15** lors des treize essais est environ quatre fois inférieure à la quantité de chaux qu'il aurait fallu injecter dans cette unité de neutralisation **15** si la composition pulvérulente testée n'avait pas été injecté dans la chambre de post-combustion **12**.

[0081] La composition pulvérulente testée permet donc une diminution important de la consommation de chaux. Elle permet donc une diminution importante des coûts et des risques liés à cette matière première et une diminution des coûteux arrêts de maintenance.

Revendications

[Revendication 1] Procédé de traitement de fumées de combustion comprenant des gaz acides, ledit procédé comprenant une étape a) de mise en contact desdits des gaz acides avec une composition pulvérulente comprenant un sel de métal alcalino-terreux et un sel d'ammonium sous atmosphère oxydante et à une température supérieure ou égale à 850°C.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 dans lequel les gaz acides sont choisis parmi H_3PO_4, CO_2, les NO_x, HCN, SO_2, H_2S, HF, F_2, HCl, Cl_2, HBr, Br_2, HI, I_2 et leurs mélanges.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2 dans lequel le sel de métal alcalino-terreux comprend un cation choisi parmi un cation de magnésium, un cation de calcium et leurs mélanges.

[Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le sel d'ammonium est choisi parmi le carbonate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le sulfure d'ammonium et leurs mélanges.

[Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition pulvérulente comprend du carbonate de calcium et du sulfate d'ammonium.

[Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition pulvérulente comprend, par rapport au poids total de la composition, au moins 50% de sel de métal alcalino-terreux et le ratio massique entre le sel d'ammonium et le sel de métal alcalino-terreux est de 0,05 à 0,3.

[Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition pulvérulente comprend en outre un additif, en particulier un additif choisi parmi une argile, un sel de brome et leurs mélanges.

[Revendication 8] Procédé selon la revendication 7 dans lequel la composition pulvérulente comprend une argile et, par rapport au poids total de la composition, au moins 50% de sel de métal alcalino-terreux, le ratio massique entre le sel d'ammonium et le sel de métal alcalino-terreux est de 0,05 à 0,3, et le ratio massique entre l'argile et le sel de métal alcalino-terreux est de 0,05 à 0,3.

[Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape a) de mise en contact est réalisée dans un four à combustion (11) et/ou dans une chambre de post-combustion (12) d'une unité de combustion (1).

[Revendication 10] Composition pulvérulente comprenant un sel de métal alcalino-terreux et un sel d'ammonium.

[Revendication 11] Composition pulvérulente selon la revendication 10 dans laquelle le sel de métal alcalino-terreux comprend un cation choisi parmi un cation de magnésium, un cation de calcium et leurs mélanges.

[Revendication 12] Composition pulvérulente selon la revendication 10 ou la revendication 11 dans lequel le sel d'ammonium est choisi parmi le carbonate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le sulfure d'ammonium et leurs mélanges.

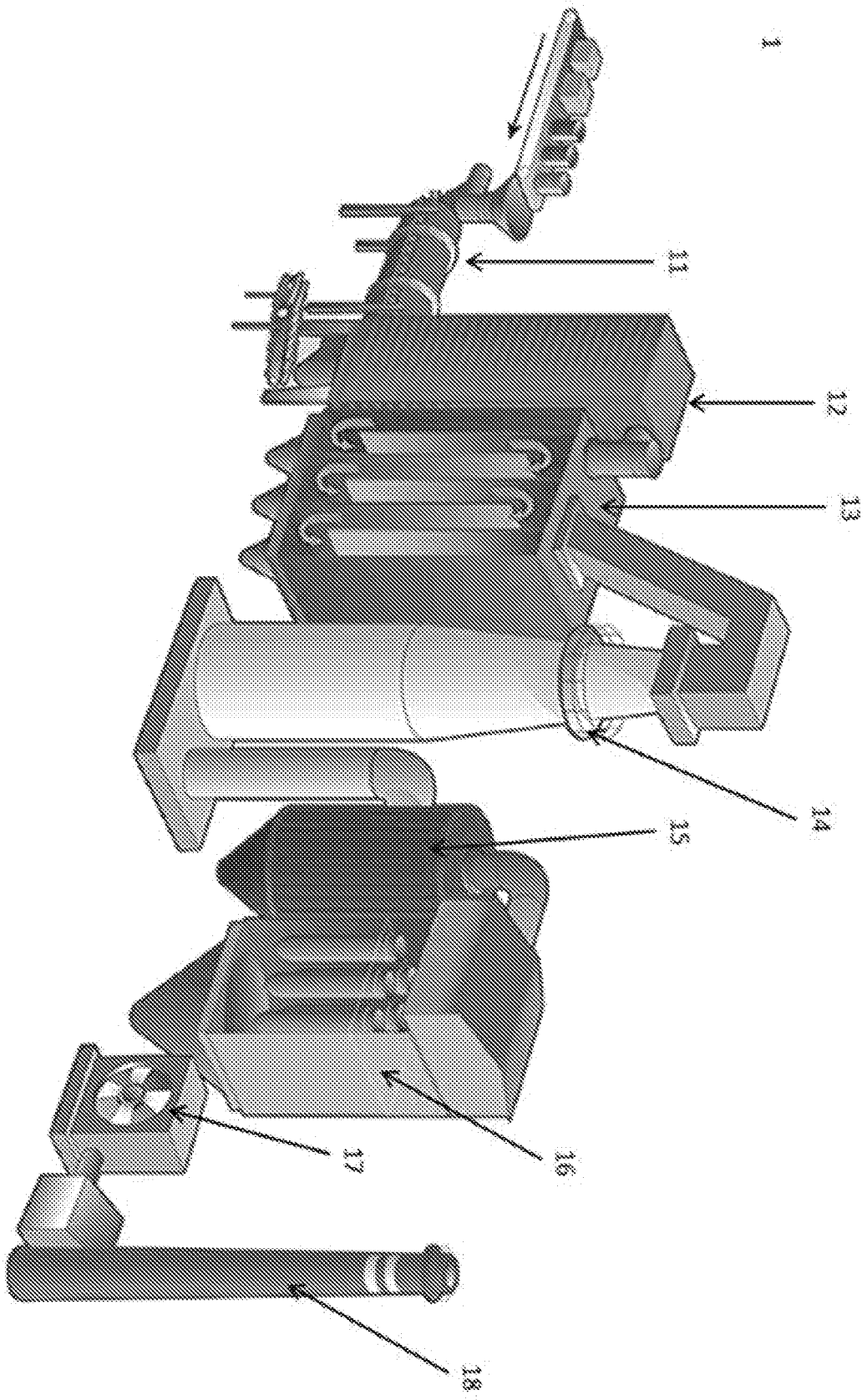
[Revendication 13] Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 comprenant du carbonate de calcium et du sulfate d'ammonium.

[Revendication 14] Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 10 à 13 comprenant, par rapport au poids total de la composition, au moins 50% de sel de métal alcalino-terreux et le ratio massique entre le sel d'ammonium et le sel de métal alcalino-terreux est de 0,1 à 0,3.

[Revendication 15] Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 10 à 14 comprenant en outre additif, en particulier un additif choisi parmi une argile, un sel de brome et leurs mélanges.

[Revendication 16] Composition pulvérulente selon la revendication 15 dans laquelle l'additif est une argile et, par rapport au poids total de la composition, au moins 50% de sel de métal alcalino-terreux, le ratio massique entre le sel d'ammonium et le sel de métal alcalino-terreux est de 0,1 à 0,3, et le ratio massique entre l'argile et le sel de métal alcalino-terreux est de 0,1 à 0,3.

[Fig. 1]



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 865389
FR 1901714

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	FR 2 981 732 A1 (VEOLIA PROPRETE [FR]) 26 avril 2013 (2013-04-26)	1-7, 10-15	F23B90/08 B01D53/40 B01D53/75
A	* page 8, alinéa 1 - page 11, alinéa 3; figures 1,2 * & WO 2013/060991 A1 (VEOLIA PROPRETE [FR]) 2 mai 2013 (2013-05-02)	8,16	

X	US 2011/250111 A1 (POLLACK NICHOLAS R [US] ET AL) 13 octobre 2011 (2011-10-13)	1-4,6,7, 9-12,14, 15	
A	* alinéa [0018] - alinéa [0028]; figure 1 * * alinéa [0037]; revendications 26,27 *	8,16	

A	US 2010/203461 A1 (MALY PETER MARTIN [US] ET AL) 12 août 2010 (2010-08-12) * le document en entier *	1,10	

A	US 2017/100618 A1 (RAYTHATHA RASIK H [US] ET AL) 13 avril 2017 (2017-04-13) * le document en entier *	1,10	
	-----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			F23J

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
29 novembre 2019	Theis, Gilbert

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1901714 FA 865389

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-11-2019
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2981732 A1	26-04-2013	FR 2981732 A1	26-04-2013
		WO 2013060991 A1	02-05-2013
US 2011250111 A1	13-10-2011	AU 2011237443 A1	08-11-2012
		CA 2795755 A1	13-10-2011
		CN 103068464 A	24-04-2013
		EP 2555851 A2	13-02-2013
		JP 5658351 B2	21-01-2015
		JP 2013527416 A	27-06-2013
		KR 20130096151 A	29-08-2013
		RU 2012147074 A	20-05-2014
		US 2011250111 A1	13-10-2011
		US 2013039826 A1	14-02-2013
		US 2014245936 A1	04-09-2014
		WO 2011127323 A2	13-10-2011
US 2010203461 A1	12-08-2010	CA 2691395 A1	06-08-2010
		EP 2216597 A2	11-08-2010
		US 2010203461 A1	12-08-2010
US 2017100618 A1	13-04-2017	CN 106413857 A	15-02-2017
		EP 3151929 A1	12-04-2017
		TW 201609222 A	16-03-2016
		US 2017100618 A1	13-04-2017
		WO 2015187778 A1	10-12-2015

EPO FORM P0465