

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes d'Ingénieur

Thème

**Réduction des émissions des NO_x de la centrale
électrique d'EL HAMMA**

Dirigé par :

Pr.R.DERRICHE

Présenté par :

Mr.Hamza AFROUNE
Mr. TERKIA Abderrahmane

Soutenu le 25 juin 2012 devant le jury composé de :

Pr SOUABI FPrésident
Pr BENYOUSSEF E-H.....Examineur
Mme.HADDOUM SExamineur
Pr DERRICHE R..... Rapporteur



Remerciements

Louanges à ALLAH, Le Tout Puissant, de nous avoir donné le courage et la patience pour mener à bien ce modeste travail.

Nous tenons à adresser nos plus vifs remerciements et à exprimer notre profonde gratitude à tous ceux qui ont participé à l'élaboration de ce travail et en particulier notre promotrice Pr DERRICHE Ratiba pour nous avoir confié ce sujet et pour l'intérêt particulier et ces conseils déterminants qu'elle a porté à notre projet

Nous tenons à remercier :

Le professeur F.SOUAHI pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury ;

Le professeur E-H. BENYOUSSEF, pour avoir accepté d'examiner notre travail ;

Mme.S. HADOUM pour avoir accepté d'être membre de notre jury ;

Les techniciens et les ingénieurs de la centrale électrique d'EL HAMMA pour leurs aides.

Comme nous exprimons notre entière reconnaissance à tous les enseignants du Génie Chimique, pour leur disponibilité, leur gentillesse, et la qualité de leur enseignement.

Dedicaces

Je dédie ce modeste travail

A ma formidable mère

A mon adorable père

A mes sœurs adorées: Yasmine et wassila.

A mes frères bien aimés Saadi et Tahar.

A mes nièces Marwa et Meriem.

A mon neveu Walid.

A mes chers amis Les 'Amine, Salah, Azou, Billel, Lmokh, Yacer, Imene et

Hadjer.

Et à tous mes amis de l'ENP.

Hamza.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A Mes Très Chers Parents

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.

C'est à travers vos encouragements que j'ai opté pour cette noble profession, et c'est à travers vos critiques que je me suis réalisée.

J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi.

Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour.

Vous résumez si bien le mot parents qu'il serait superflu d'y ajouter quelque chose. Que Dieu tout puissant vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie pour que vous demeuriez le flambeau illuminant le chemin de vos enfants.

A Ma Très Cher famille

Veillez accepter l'expression de ma profonde gratitude pour votre soutien, encouragements, et affection.

J'espère que vous retrouvez dans la dédicace de ce travail, le témoignage de mes sentiments sincères et de mes vœux de santé et de bonheur.

A Tous mes Amis

Merci pour votre gentillesse et votre générosité et pour les bons moments qu'on a passé ensemble.

A tous ceux ou celles qui me sont chers et que j'ai omis involontairement de citer.

Abderrahmane.

الموضوع: تخفيض نسبة أكاسيد النيتروجين المنبعثة من المحطة الكهربائية للحامة.

ملخص:

كميات كبيرة من أكاسيد النيتروجين تنبعث في الجو سنويا من قبل الصناعات المختلفة خاصة محطات توليد الطاقة الكهربائية معطلة نظام التوازن البيئي .

في أول المقام قمنا بتقدير معدل انبعاثات أكاسيد النيتروجين لمحطة توليد الطاقة الكهربائية الحامة عن طريق المعادلة التجريبية و المحاكاة (برنامج Hysis 3.2).

في ثاني المقام تطرقنا لدراسة امكانية تطبيق جميع طرق تخفيض انبعاثات اكاسيد النيتروجين و ذلك بانتقاء أبعاد مفاعل التخفيض الاختياري التحفيزي و على تحسين هندسة الحارق و التحكم في عوامل الاحتراق.

لكلمات المفتاحية: التخفيض, المحاكاة, أكاسيد النيتروجين.

Thème : Réduction des émissions des NO_x de la centrale électrique d'EL HAMMA.

Résumé :

Des quantités importantes des oxydes d'azote (NO_x) sont émises dans l'atmosphère chaque année par l'industrie et particulièrement celle des centrales électriques ce qui perturbe l'équilibre de notre écosystème.

Le présent travail porte en premier lieu à estimer le taux des émissions des NO_x de la centrale d'EL HAMMA par corrélation et par simulation (logiciel Hysis 3.2).

En deuxième lieu l'étude de la possibilité de l'application de toutes les méthodes de réduction sur la centrale d'EL HAMMA en dimensionnant un réacteur de réduction sélective catalytique et en optimisant la géométrie du brûleur et en contrôlant les paramètres de combustion.

Mots clés : NO_x, réduction, simulation.

Topic: Reducing NO_x emissions from the power plant of El Hamma

Summary:

Large quantities of nitrogen oxides (NO_x) are emitted into the atmosphere each year by the industry and particularly that of power plants which disrupts the balance of our ecosystem.

This work is primarily to estimate the rate of NO_x emissions from the plant of EL HAMMA by correlation and simulation (Hysis software 3.2).

Secondly the study of the possibility of applying all methods of reducing the central EL HAMMA by sizing a selective catalytic reduction reactor and optimizing the geometry of the burner and controlling combustion parameters.

Keywords: NO_x reduction, simulation.

Sommaire :

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1	Introduction.....	2
1.2	Généralités sur la combustion.....	3
	1.2.1 Définitions.....	3
	1.2.2 Description physico-chimique des oxydes d'azote.....	4
	1.2.3 Etats et formations des NO _x	4
1.3	Sources d'émissions des NO _x	9
1.4	Méthodes de mesures des émissions de NO _x :	11
	1.4.1 Spectrométrie infrarouge.....	12
	1.4.2 Colorimètre.....	13
	1.4.3 La chimiluminescence.....	13
1.5	Réglementation et normes.....	15
1.6	Impacts des NO _x sur la santé et l'environnement :	18
	1.6.1 Effets directs.....	18
	1.6.2 Effets indirects.....	19
1.7	Méthodes de réductions des NO _x	24
	1.7.1 Méthodes primaires.....	25
	1.7.2 Méthodes secondaires.....	26
	➤ Voie sèche :	26
	• réduction catalytique sélective.....	27
	• réduction non catalytique sélective.....	31
	• Adsorption.....	33
	➤ Voie humide.....	33

Chapitre2 : Emissions et estimations des NO_x

2.1	Description de la centrale.....	35
2.2	Emission de la centrale.....	39
	2.2.1 Chiffres donnés par la centrale.....	39
	2.2.2 Estimation des émissions de la centrale :	40
	a-Par corrélation.....	40
	b-Par simulation (Hysys).....	42
2.3	Conclusion.....	48

Chapitre3 : Application des méthodes de réduction

3.1	Méthodes primaires :	49
-----	----------------------------	----

3.1.1 Combustion étagée.....	49
3.1.2 La dilution de la flamme.....	53
3.1.3 La combustion à basse température.....	57
3.1.4 Phénomènes secondaires induits par les procédés primaires de réduction...	60
3.1.5 Conclusion et perspective des méthodes primaires.....	61
3.2 Application de la méthode secondaire :	62
3.2.1 Introduction.....	62
3.2.2 Principe du procédé.....	62
3.2.3 Application de la réduction sélective catalytique (SCR) sur la centrale d'EL HAMMA.....	64
3.2.4 Dimensionnement du réacteur SCR :	65
• Calcul de la surface du réacteur SCR.....	67
• Calcul du volume du réacteur SCR.....	67
3.2.5 Faisabilité d'application de la méthode SCR sur la centrale d'EL HAMMA.....	68
3.2.6 Les coûts d'investissement et de fonctionnement.....	68
Conclusion.....	69

Liste des tableaux :

Tableau1 : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'azote et du dioxyde d'azote.	4
Tableau2 : Propriétés physico-chimiques des différents oxydes d'azotes.	4
Tableau3 : Les chiffres des émissions selon le combustible utilisé.	10
Tableau4 : Tolérance a certaines valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques selon les catégories d'installations.	17
Tableau5 : Tolérance a certaines valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques selon les catégories d'installations.	17
Tableau6 : Principaux impacts des oxydes d'azote sur l'homme et l'environnement.	18
Tableau7 : Les valeurs guides données par l'Organisation Mondiale pour la santé (OMS) sur les niveaux d'exposition au NO ₂ .	19
Tableau8 : Donnés des émissions des NO _x .	39
Tableau9 : Composition de gaz naturel Algerien de Hassi-rmel.	42
Tableau10 : Condition d'admission de l'air et du combustible dans la chambre de combustion du groupe G1.	45
Tableau 11 : Résultats de la simulation de la combustion par hysys.	46
Tableau12 : Comparaison entre valeur simulée et norme.	47

Liste des figures :

Figure1 : Différents chemins de formation des NO _x pendant la combustion.	6
Figure2 : Chemins réactionnels de la formation et de la destruction de NO au cours de la combustion du charbon.	7
Figure3 : Importance relative des mécanismes de formation des NO _x (indice d'émission en fonction de la richesse).	8
Figure4 : Importance relative des mécanismes de formation des NO _x (quantité de NO _x en fonction de la richesse).	9
Figure5 : Les émissions de NO _x selon le type de combustible par an.	10
Figure6 : Dispositif technique du spectre infrarouge.	13
Figure7 : Analyseur de NO-NO ₂ -NO _x par chimiluminescence.	14
Figure8 : Evolution du pourcentage du territoire de l'union européenne où les dépôts de soufre et d'azote dépassent des niveaux jugés nocifs.	20
Figure9 : Smog de Los-Angeles.	21
Figure10 : Effet de serre.	22
Figure11 : Lac Valencia Venezuela.	23
Figure12 : Vue d'ensemble des techniques de réductions des émissions d'oxydes d'azote issues des unités de combustion.	24
Figure13 : Représentation schématique d'une unité de réduction catalytique sélective.	27
Figure14 : Divers emplacements possibles dans la filière d'épuration des fumées de combustion.	29
Figure15 : Schéma de principe de la technique SNCR pour l'abattement des NO _x en chaudière.	31
Figure16 : Comparaison des index de cout relatif en fonction des taux de réduction des NO _x .	32
Figure17 : Situation géographique de la centrale d'EL HAMMA.	35
Figure18 : Principe de fonctionnement d'une turbine à gaz.	37
Figure19 : Introduction des composés dans le hysys.	43
Figure20 : Association du modèle thermodynamique (fluid package).	43
Figure21 : Introduction des réactions mises en jeux.	44

Figure22 : Schéma PFD du convertisseur.	45
Figure23 : Evolution de la formation des NO _x avec R.	47
Figure24 : Brûleur à combustion étagée par le combustible (gaz).	50
Figure25 : Principe de procédé de combustion étagée du gaz naturel.	50
Figure26 : Différente zone de la combustion étagée.	51
Figure27 : Classification des brûleurs par type de mélange combustible/comburant.	52
Figure28 : Principe de recyclage des fumées.	53
Figure29 : Comparaison du brûleur à recyclage interne avec le brûleur conventionnel.	54
Figure30 : Lits fluidisés fixe et circulant.	56
Figure31 : Brûleur « hybride » pour turbine à gaz : coupe.	58
Figure32 : Evolution des émissions en fonctions du rapport air-combustible.	59
Figure33 : Effet de l'injection de vapeur sur les émissions de NO _x et de CO dans une turbine à gaz.	60
Figure34 : Schéma descriptive d'une unité SCR.	62
Figure35 : Mécanisme réactionnel du catalyseur.	63

Liste des composés :

NO_x Oxyde d'azote (NO , NO_2)

N_2O Protoxyde d'azote

N_2O_4 Peroxyde d'azote

SO_x Les oxydes de soufre

CO_2 Dioxyde de carbone

CO Monoxyde de carbone

O_2 Oxygène

O_3 Ozone

H_2 Hydrogène

N_2 Azote

NH_3 Ammoniac

H_2O Eau

H_2S Sulfure de d'hydrogène

CH_4 Méthane

C_2H_6 Ethane

C_3H_8 Propane

C_4H_{10} Butane

C_5H_{12} Pentane

TiO_2 Oxyde de titane

V_2O_5 Oxyde de vanadium

Liste des abréviations :

TWC : catalyseur trois voies.

SCR : réduction catalytique sélective.

IR : rayon infrarouge.

IRND : rayon infrarouge non dispersive.

OCDE : Organisation de coopération et de développement économique.

IEA : l'agence internationale de l'énergie.

OMS : l'Organisation Mondiale pour la santé.

COV : composés organiques volatils.

PAN : peroxy acétyl nitrate.

SNCR : Réductions Sélective Non Catalytique.

EBP : Electron Beam Process.

SPE : Pôle de production filiale du groupe SONELGAZ.

PPM : partie par millions.

PCI : pouvoir calorifique inférieur.

PCS : pouvoir calorifique supérieur.

USEPA: United States Environmental Protection Agency.

CEPA: Canadian environmental protection act.

KSA: Kingdom of Saudi Arabia

ECE: ECOLOGIE CLEAN ENVIRONNEMENT

LFC: Lit fluidisé circulant

IGCC: Integrated gasification combined cycle

UIOM : l'Association néerlandaise du traitement des déchets

G1 : Groupe de production de puissance 20 MW daté de 1972.

G2 : Groupe de production de puissance 20 MW daté de 1972.

G3 : Groupe de production de puissance 209 MW daté de 2002.

G4 : Groupe de production de puissance 209 MW daté de 2002.

O_m et O_r : % en volume d'oxygène mesuré en réalité et utilisé comme référence respectivement.

CFC : Les chlorofluorocarbures, gaz fluorés.

Liste des symboles :

A : Surface	[m ²]
A _{ch} : Surface de section transversale	[m ²]
C _i : Consommation annuelle du combustible i	[Nm ³ /an]
D _m : Débit massique	[kg / h]
D _v : débit volumique	[m ³ /s]
d _h : diamètre hydraulique	[m]
E _a : Energie d'activation de la réaction.	[kJ.mol ⁻¹]
F _{ei} : Facteur d'émission du polluant du combustible i	[g/GJ]
k : Constante de vitesse de la réaction	[dépend de l'ordre]
L : longueur	[m]
PCI _i : Pouvoir calorifique inférieur du combustible i	[GJ/t]
PCS _i : Pouvoir calorifique supérieur du combustible i	[GJ/t]
P : Pression	[Pa]
R : Constante des gaz parfait	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
r _i : La vitesse de réaction par rapport au constituant i	[mol.m ⁻³ .s ⁻²]
T : Température	[°C]
V _i : Vitesse du constituant i	[m/s]
V : volume	[m ³]
w : Largeur d'un seul canal	[m]
α : coefficient d'extinction moléculaire	[L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]

Introduction générale

L'industrialisation est considérée comme la cause de nombreux problèmes de pollution environnementale notamment par le biais des processus de combustion industriels, ainsi que du fort développement du secteur des transports. Les émissions d'oxydes d'azote (NO_x) sont une des sources de pollution les plus incriminées car liées à des phénomènes variés tels que la pollution photochimique, les pluies acides ou encore le réchauffement de la planète.

La réduction des émissions des NO_x fait l'objet d'une attention particulière de la part des législations environnementales nationales et internationales.

Afin de respecter les législations de plus en plus sévères, différentes stratégies sont mises en œuvre par les industriels pour réduire leurs émissions d'oxydes d'azote.

Deux catégories de méthodes de réduction des émissions de NO_x peuvent être mises en place. La première regroupe les méthodes primaires qui consiste à optimiser la géométrie des brûleurs, le contrôle des paramètres de combustion ou à imposer une recirculation des fumées ainsi qu'un étagement d'air et/ou de combustible. La seconde catégorie correspond aux méthodes secondaires visant à mettre en place un traitement chimique des fumées telles que la réduction sélective non-catalytique, la réduction sélective catalytique et l'adsorption. Parmi ces procédés de traitement de fumées, les technologies de réduction sélective catalytique (RSC) utilisent des composés promoteurs de radicaux azotés comme agent réducteur (l'ammoniac, l'urée, ou l'acide cyanurique), présentant des avantages attractifs.

L'objectif de ce travail consiste à minimiser les émissions de NO_x d'une installation (centrale électrique de EL'HAMMA) en fournissant une solution qui soit performante, relativement simple à mettre en œuvre et nécessitant un faible coût d'investissement.

Pour cela le travail réalisé au cours de ce projet comporte trois chapitres :

Le premier chapitre permet d'introduire le sujet d'étude en présentant les principales sources d'émissions des NO_x , ses impacts sur l'environnement ainsi que les grands axes des législations en vigueur. Ce chapitre est également l'occasion de présenter les principaux mécanismes de formation des oxydes d'azote qui sont proposés dans la littérature, ainsi que le principe des techniques de réduction des NO_x mis en œuvre dans l'industrie.

Le deuxième chapitre divisé en trois parties, une première partie consacrée à la présentation de l'unité (centrale électrique d'EL HAMMA), une seconde partie présente un bilan des émissions de la centrale durant l'année 2010, enfin dans la troisième partie on propose d'évaluer les émissions de NO_x en utilisant deux méthodes, par corrélation puis par simulation.

Le dernier chapitre traite de la faisabilité et de la possibilité de l'application des différentes méthodes de réduction des NO_x à la centrale électrique d'EL HAMMA, en premier les méthodes primaires puis les secondaires.

Nous concluons notre travail par une conclusion générale portant sur les perspectives du futur.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1 Introduction:

L'utilisation des combustibles fossiles comme source d'énergie conduit à une formation importante de gaz nuisibles à l'environnement tels que les oxydes d'azote (NO_x), les oxydes de soufre (SO_2 et SO_3) et le dioxyde de carbone (CO_2). Les NO_x sont à l'origine de phénomènes environnementaux inquiétants tels que les pluies acides, la formation de brouillard oxydant, la diminution de la couche supérieure d'ozone et sa concentration trop importante dans les couches basses de notre atmosphère ...

Au cours des trente dernières années de gros efforts ont été entrepris pour résoudre le problème posé par les NO_x et de nombreuses techniques pour limiter leur formation ont été développées. Cela n'est cependant pas suffisant et un contrôle de plus en plus sévère de l'émission des NO_x sera nécessaire dans le futur [1].

Actuellement, l'élimination des NO_x des gaz émis par les sources fixes telle que les centrales électriques, les raffineries ou bien les cimenteries est faite par deux types de procédés :

- Les méthodes primaires qui visent la réduction des NO_x lors de la combustion.
- Les méthodes secondaires qui consistent à minimiser les émissions de NO_x en aval de la combustion.

Les possibilités de réduction des émissions de NO_x par les mesures primaires comportent des limites liées aux conditions de combustion et au procédé utilisé. Le progrès de la réduction sélective des NO_x par l'ammoniac à haute température et sans catalyseur (SNCR) ou à température plus basse avec catalyseur (SCR) ont permis d'abaisser encore les niveaux d'émission de NO_x . La SNCR, utilise davantage d'ammoniac du fait de la stœchiométrie pour réduire les émissions de NO_x que la SCR et les niveaux de réduction obtenus par cette méthode sont généralement inférieurs à ceux obtenus par la SCR pour que les pertes en ammoniac restent faibles [2].

Comme il sera discuté plus loin, et en dépit d'intenses recherches, il n'y a actuellement pas de solution globale. Les solutions existantes s'appliquent chacune avec de très larges restrictions.

Dans un premier lieu il faut tout d'abord étudier les NO_x leurs descriptions physico-chimique ainsi leurs formation, leurs sources et niveaux d'émissions de même que leur influence sur l'environnement et la santé. Leur contrôle et les différentes solutions pour leur élimination y compris les dernières solutions catalytiques seront analysés. Cette approche a constitué la base pour la sélection des systèmes catalytiques à étudier dans notre travail pour la diminution des NO_x .

1.2 Généralités sur la combustion :

1.2.1 Définitions :

Les NO_x sont principalement formés au cours de la combustion du charbon, du pétrole ou des hydrocarbures gazeux dans les moteurs des sources fixes (turbines, incinérateurs ...) ou des sources mobiles (voitures, camions, avions). Dans les deux cas, la combustion est tellement rapide que l'équilibre thermodynamique vers CO_2 et H_2O n'est pas atteint et que CO est produite.

La quantité d'oxydant (oxygène) juste suffisante pour brûler le carbone, l'hydrogène, le soufre des hydrocarbures et les transformer respectivement en dioxyde de carbone, eau et dioxyde de soufre et lorsque les carburants contiennent des dérivés azotés, leur combustion conduit à la formation des NO_x .

Les NO_x formés sont donc obtenus par deux sources distinctes : l'oxydation des composés azotés organiques et l'oxydation de N_2 .

La famille des oxydes d'azote, regroupés sous l'appellation NO_x , comprend principalement le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO_2) et le protoxyde d'azote (N_2O).

Le monoxyde d'azote est un gaz incolore et inodore. Il est très toxique et insoluble dans l'eau. Le dioxyde d'azote présente une coloration brunâtre et une odeur douceâtre : c'est une des odeurs que l'on perçoit notamment dans les rues polluées par la circulation automobile. Il s'associe parfois à une autre molécule de dioxyde d'azote pour former du peroxyde d'azote (N_2O_4). Le protoxyde d'azote (N_2O) est classé comme polluant par le protocole de Kyoto. C'est le quatrième plus important gaz à effet de serre à contribuer au réchauffement de la planète après la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2) et le méthane (CH_4). Son pouvoir réchauffant correspond à 310 fois celui du CO_2 .

Les oxydes d'azote jouent un rôle très important dans la majorité des problèmes liés à l'environnement comme le phénomène des pluies acides, la formation d'ozone troposphérique ; l'eutrophisation, ou encore le réchauffement climatique.

Les oxydes d'azote (NO_x) sont des polluants atmosphériques émis surtout lors de la combustion de carburants et combustibles fossiles et de déchets.

La tendance est généralement à « binariser » le système gazeux NO_x en ne considérant que les espèces NO et NO_2 . Néanmoins, il faut être conscient de la présence des autres espèces entre lesquelles existent diverses relations, rendant la chimie des NO_x relativement complexe. Entre les composés NO_2 , N_2O_4 et N_2O_3 , s'établissent ainsi divers équilibres. En présence d'oxygène (ce qui est souvent le cas dans un effluent industriel), le composé NO est de plus oxydé en NO_2 [3].

1.2.2 Description physico-chimique des oxydes d'azote :

Les principales sources d'oxydes d'azote sont les véhicules à moteur (environ 50%), les usines de production électrique (30%), les différents procédés industriels (15%) et de façon naturelle, les bactéries dénitrifiantes du sol qui en produisent une grande quantité. La famille des oxydes d'azote ou NO_x est constituée de deux composés chimiques qui ont des impacts au niveau de l'environnement et de la santé : le NO, monoxyde d'azote, et le NO_2 , dioxyde d'azote. Chacun de ces composés possède des propriétés physico-chimiques qui lui sont particulières comme le montre le tableau 1.

Tableau1 : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'azote et du dioxyde d'azote [4].

	Etats	Couleurs	Poids moléculaire (gramme)	T° de fusion (C°)	T° Ebullition (C°)	Masse volumique (g/cm ³)	Soluble dans l'eau à 0°C (ml/L)
NO	Gaz	Incolore	30	-164	-152	1.34	non
NO ₂	Gaz	Brun rouge	46	-11	21	1.45	73.4

1.2.2 Etats et formations des NO_x :

Plusieurs types d'oxydes d'azote, de propriétés physiques et chimiques différentes existent :

Tableau2 : Propriétés physico-chimiques des différents oxydes d'azotes [4].

<i>Oxydes d'azote</i>			
Nombre d'oxydation	Formule	Nom	Remarques
+1	N ₂ O	Oxyde nitreux	Gaz sans couleur, peu réactif
+2	NO	Oxyde nitrique	Gaz sans couleur, gaz réactif paramagnétique.
+3	N ₂ O ₃		Forme un solide bleu et se dissocie en NO et NO ₂ en phase gazeuse.
+4		Dioxyde d'azote	Brun, gaz réactif paramagnétique
+4	NO ₂		Liquide incolore en

+5	N_2O_4 N_2O_5		équilibre avec NO_2 en phase gazeuse. ionique coloré $[NO_2][NO_3]$; instable.
<i>Ions d'oxyde d'azote</i>			
+1	$N_2O_2^{-2}$	Hyponitrite	Réagit comme agent réducteur.
+3	NO_2^-	Nitrite	Base faible, réagit comme agent oxydant et réducteur.
+3	NO^+	Cation nitrosyl	Agent oxydant
+5	NO_3^-	Nitrate	Base très faible, agent oxydant.
+5	NO_2^+	Cation nitronium	Agent oxydant et nitrant. Acide de Lewis

Les oxydes d'azote peuvent être considérés comme donneurs de un, deux ou trois électrons et/ou comme accepteur d'électrons.

Formation des NO_x [1] :

La formation de NO_x se fait, au cours de la combustion, selon trois chemins réactionnels, chacun ayant ses propres caractéristiques (Figure 1) :

1. Formation thermique des NO_x par réaction de l'azote et de l'oxygène de l'atmosphère à haute température : " **NO_x thermique**".
2. Oxydation des dérivés azotés contenus dans les carburants : " **NO_x carburants**".
3. Réaction des intermédiaires hydrocarbures oxydés formés au cours de la combustion avec l'azote atmosphérique: " **NO_x rapides**".

Où C(N) correspond à l'azote contenu dans les résidus carbonés et I(N) à l'azote contenu dans des espèces intermédiaires telles que CN, HCN, NH ou NH₂. Dans les conditions d'atmosphère réductrice, les composés hydrocarbures azotés localisés autour des particules ou des gouttelettes enflammées sont transformés en composés azotés tels que HCN ou NH₃. Ces derniers sont alors rapidement oxydés en NO qui est ensuite réduit par les espèces hydrocarbonées ou les résidus provenant du charbon. La réaction avec les résidus carbonés est particulièrement complexe et mal comprise. Les principales réactions de transformation des dérivés azotés hydrocarbonés sont montrées sur la Figure 2.

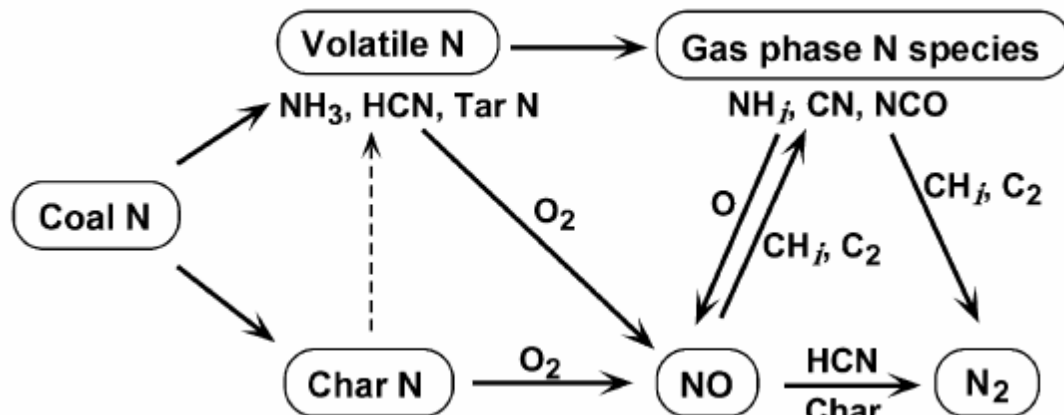


Figure 2 : Chemins réactionnels de la formation et de la destruction de NO au cours de la combustion du charbon [2].

3-NO_x rapides :

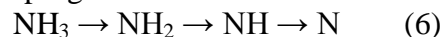
Les fragments hydrocarbonés tels que C, CH, CH₂ peuvent réagir avec l'azote de l'atmosphère dans des conditions réductrices (riches en hydrocarbures) pour former des espèces telles que NH, HCN, H₂CN, et CN. Celles-ci sont oxydées en NO dans la zone de flamme pauvre en hydrocarbures.

Cette étape est complexe et recouvre en réalité un grand nombre de réactions, mais elle est rapide et ne conditionne donc pas la cinétique du processus de formation de NO à partir de l'azote du combustible. Elle est donc représentée par des réactions globales :



Les réactions principales de formation de NO à partir de HCN sont les mêmes que celles mentionnées pour la voie de formation des NO_x carburants.

La transformation de NH₃ en NO repose sur des intermédiaires NH_i formés par une déshydrogénation progressive :

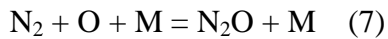


Ces radicaux NH_i produisent ensuite NO par réaction avec O₂, O et OH.

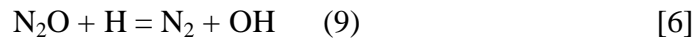
Ce mécanisme n'est responsable que de la formation d'une faible partie de l'ensemble des NO_x, mais le contrôle de cette réaction est important lorsqu'on cherche à atteindre les taux d'émissions de NO_x les plus bas possibles [5].

Autre voie de formation :

Miller et Bowman (1989) indiquent une voie supplémentaire de formation de NO, à partir de l'azote de l'air, avec le protoxyde d'azote comme intermédiaire :



Ce mécanisme peut jouer un rôle en mélange pauvre et à température modérée. En milieu riche, le protoxyde d'azote est converti en azote par réaction avec les atomes H :



Il est intéressant d'étudier l'importance relative des voies : NO thermique, NO carburants. N₂O dépend également des conditions paramétriques. La figure 3 représente les résultats de mesures effectuées dans des flammes de pré mélange CH₄-air stabilisées à pression atmosphérique. [7]

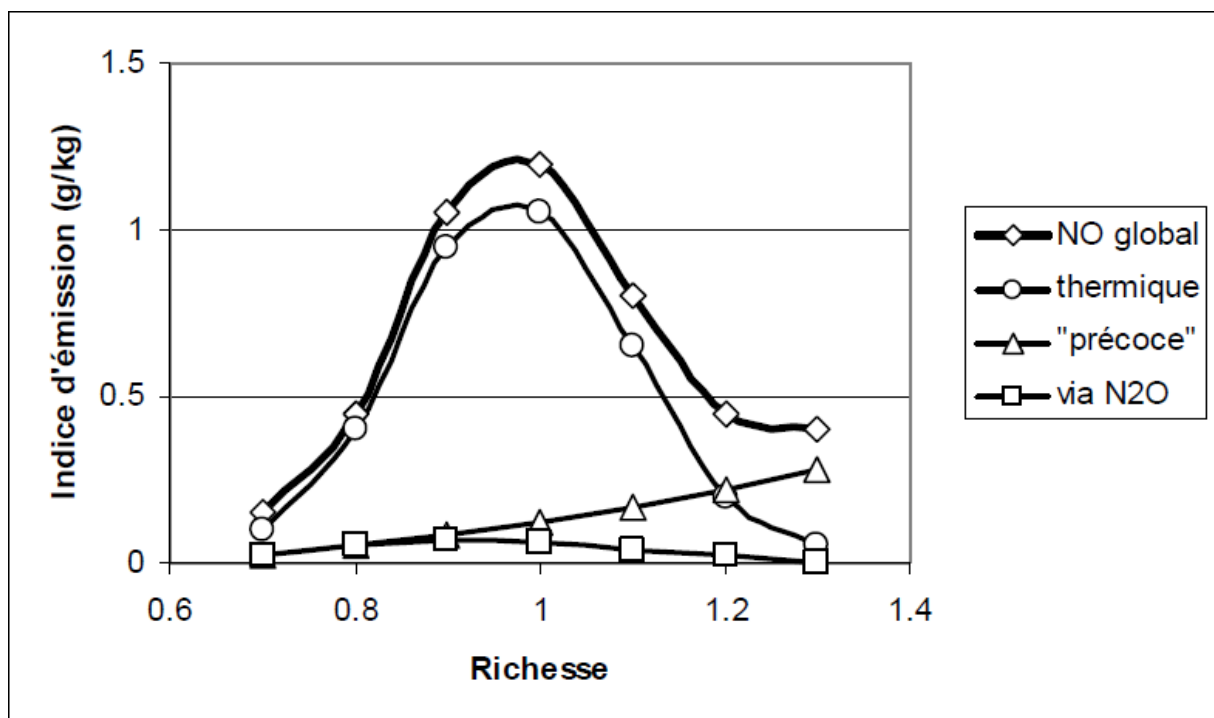


Figure3 : Importance relative des mécanismes de formation des NO_x (indice d'émission en fonction de la richesse) [7].

L'indice d'émission représente la masse de NO produit par kg CH₄ consommé.

Le mécanisme thermique prédomine dans la majeure partie du domaine de richesse. Cependant, en milieu riche, la diminution de la température et la formation importante des radicaux CH favorisent le mécanisme du NO carburants. En milieu très pauvre, l'importance relative du mécanisme via N₂O augmente.

Ce dernier point est précisé par la figure 4 qui représente l'évolution des concentrations de NO lors de la combustion de mélanges CH₄-air, à pression atmosphérique, dans un réacteur auto agité par jets gazeux [8].

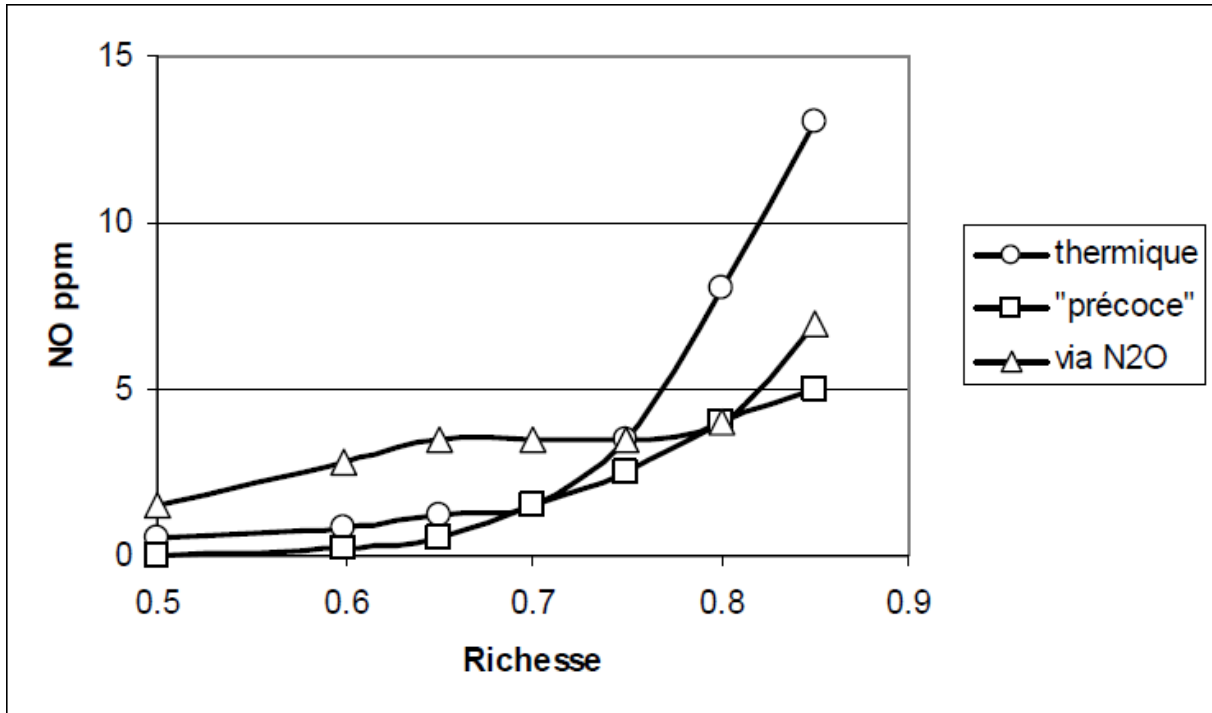


Figure4 : Importance relative des mécanismes de formation des NO_x (quantité de NO_x en fonction de la richesse) [7].

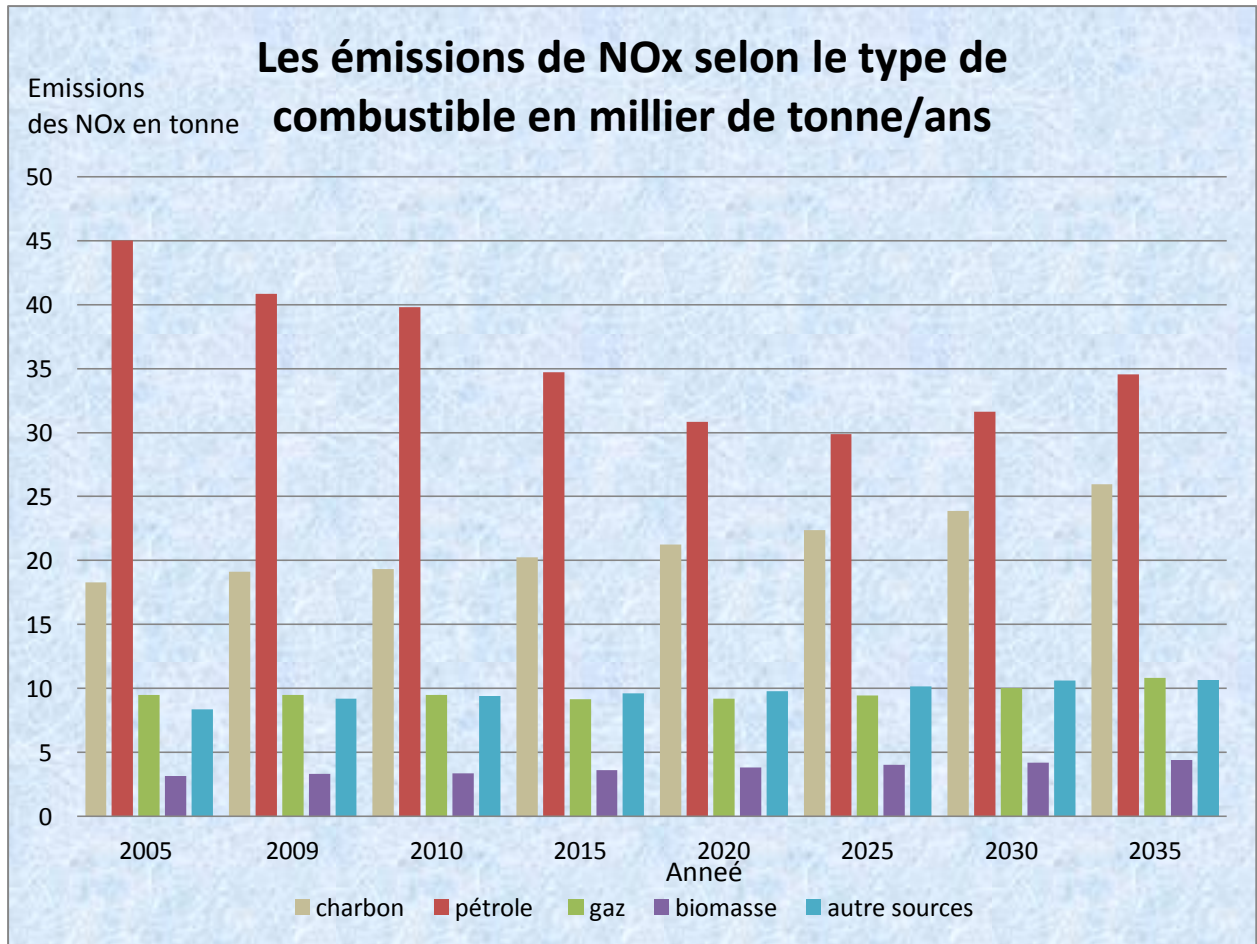
1.3 Sources d'émissions des NO_x :

Toute combustion à l'air génère des NO_x par réaction entre l'azote (de l'air ou du combustible) et l'oxygène de l'air. Les deux grandes sources de NO_x sont donc la combustion dans les moteurs de véhicules automobiles (sources mobiles) et les sources fixes (stationnaires) que constituent les installations de combustion.

Les émissions mondiales correspondantes de NO_x sont 82 millions de tonnes en 2009 (dont 38 pour cent provenaient des pays de l'OCDE) selon l'IEA l'agence internationale de l'énergie ce chiffre va connaître une augmentation significatif si les politiques énergétiques des pays industrialisés restent inchangées.

Les coûts de la lutte contre la pollution de l'air en 2009 sont estimés à plus de 200 milliards d'€ / a1. Jusqu'à 2035, ces coûts augmentent allant jusqu' à doubler suivant les politiques actuelles dues à des niveaux d'activité plus élevés et à la rigueur croissante des contrôles sources d'émission des NO_x par secteur.

L'IEA se base sur les différentes politiques énergétiques et donne l'évolution de l'émission selon le secteur d'activité dans le monde, les chiffres sont exprimés en millier de tonne /an :

Figure5 : Les émissions de NO_x selon le type de combustible par an [9]

On donne aussi les chiffres des émissions selon le combustible utilisé :

Tableau3 : Les chiffres des émissions selon le combustible utilisé [9].

carburant (tonne)	2005	2009	2010	2015	2020	2025	2030	2035
Charbon (tonne)	18,288	19,123	19,332	20,255	21,246	22,363	23,886	25,967
Pétrole (tonne)	45,019	40,832	39,786	34,715	30,851	29,870	31,614	34,556
Gaz (tonne)	9,473	9,497	9,503	9,172	9,203	9,449	10,050	10,822
Biomasse (tonne)	3,147	3,317	3,359	3,604	3,822	4,016	4,205	4,407
Autres sources (tonne)	8,374	9,205	9,412	9,610	9,790	10,172	10,635	10,655
Total (tonne)	84,301	81,974	81,392	77,357	74,912	75,870	80,390	86,408

Les chiffres démontrent clairement le rôle prépondérant des pays OCDE dans les émissions mondiales de polluants atmosphériques. Contributions de la Chine et l'Inde sont particulièrement élevés. Les chiffres montrent également que des réductions importantes, en particulier dans le monde en développement, peuvent être atteints grâce à des mesures du système énergétique.

Les chiffres montrent aussi que les émissions de NO_x (82 millions de tonnes en 2009) baissent jusqu'en 2020 d'environ neuf pour cent, puis commencent à augmenter, de sorte qu'en 2035, ils sont cinq pour cent de plus qu'en 2009.

En 2006, tous les secteurs contribuent aux émissions dans des proportions supérieures à 5 %, mais le secteur du transport routier en est la première source (53 % des émissions totales).

Depuis le début des années 1990, une baisse globale durable a été enclenchée (réduction de 29 % entre 1991 et 2006) et observée principalement dans l'industrie manufacturière et la transformation de l'énergie.

Depuis 1993, dans le secteur du transport routier, la diminution des émissions de NO_x est imputable à l'équipement progressif des véhicules en pots catalytiques, ainsi qu'à une stabilité du parc roulant sur la période 2002-2006.

Dans les secteurs de l'industrie manufacturière et de la transformation d'énergie, la réduction des émissions depuis 1980 s'explique essentiellement par de meilleures performances des installations industrielles.

Si on veut agir efficacement contre les émissions de NO_x au niveau industriel, il est avant tout nécessaire d'identifier et de comprendre les différentes sources anthropogéniques d'émissions de NO_x [9].

1.4 Méthodes de mesures des émissions des NO_x:

Il existe de nombreuses méthodes de calcul des NO_x mais avant il faut tout d'abord obtenir un échantillon de mesure en tenant compte des différentes conditions du prélèvement qui sont :

- La condition première avant toute tentative de mesure est d'obtenir un échantillon représentatif, bien que le prélèvement ait lieu à un endroit précis et pendant une durée limitée. Il faut également assurer la stabilité de l'échantillon (pas de transformations ou de réactions parasites qui fausseraient la mesure future), et ne pas altérer les caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon (une interférence minimale, ou du moins connue et quantifiable).
- Les principaux éléments d'un système de prélèvement sont le système d'admission, un homogénéisateur, milieu de collection, et un appareil de mesure du flux de l'échantillon gazeux.

Le système d'admission amène l'air depuis l'atmosphère ambiante jusqu'au milieu collecteur ou l'appareil d'analyse sans le modifier. Ils sont en matériaux neutres, le plus souvent du verre, du Téflon ou de l'inox.

L'homogénéisateur assure en outre l'aspiration de l'air dans le collecteur et il s'agit en général de pompes. Le milieu de collecteur comprend un sorbant solide ou liquide pour dissoudre les gaz, un micro-filtre pour collecter les particules ou une chambre contenant des étalons d'air pour l'analyser.

- Enfin l'appareil de mesure du flux, qui donne une information essentielle à l'analyse : le volume de l'échantillon gazeux. En effet, si l'échantillon est recueilli par adsorption, il faut que le volume de gaz saturant les sites actifs ne soit pas dépassé. Sinon on continuera d'envoyer du gaz à analyser mais les polluants qu'il contient ne seront plus adsorbés, et les mesures des concentrations seront fausses. Il faut donc en plus avoir une estimation par excès de l'ordre de grandeur de concentration recherchée.

1.4.1 Spectrométrie infrarouge :

Principe théorique :

Cette méthode repose sur le principe d'absorption de rayonnements IR non dispersifs par les molécules hétéro atomiques à des longueurs d'ondes précises. La loi de Bér-Lambert donne l'intensité adsorbée en fonction du nombre de molécules sur le trajet du faisceau laser.

Loi de Bér-Lambert:

$$I=I_0 \exp(-\alpha l c) \quad (a)$$

α : coefficient d'extinction moléculaire

Ce qui donne:

$$\text{Abs} = a.p.l \quad (b)$$

l : longueur de la cellule

a : coefficient d'absorbance

Abs : absorbance

p : pression partielle du gaz

$$\text{Avec } a = a p / (c * 0.4343) \quad (c)$$

L'absorbance est proportionnelle au chemin optique et à la concentration en gaz.

Les longueurs d'onde d'absorption des NO_x sont: 5.26 μm pour NO et 8.06 μm pour NO₂.

Dispositif technique :

La méthode d'absorption infrarouge non dispersive à double faisceau (IRND) a été développée dès 1943 par Luft. Elle a depuis connu de nombreuses améliorations.

Un analyseur IR non dispersif est constitué de deux cuves parallèles, l'un étant la cellule de référence remplie d'un gaz neutre, en général N₂, l'autre la cellule d'analyse remplie de NO_x. Deux faisceaux IR traversent ces cellules où il n'est absorbé que dans la cellule d'analyse. Un récepteur constitué de deux compartiments, remplis du gaz à analyser, absorbe l'énergie résiduelle. Ceci provoque un échauffement du gaz de chaque compartiment ce qui se traduit par une pression différentielle mesurée par un amplificateur et traduite en concentration.

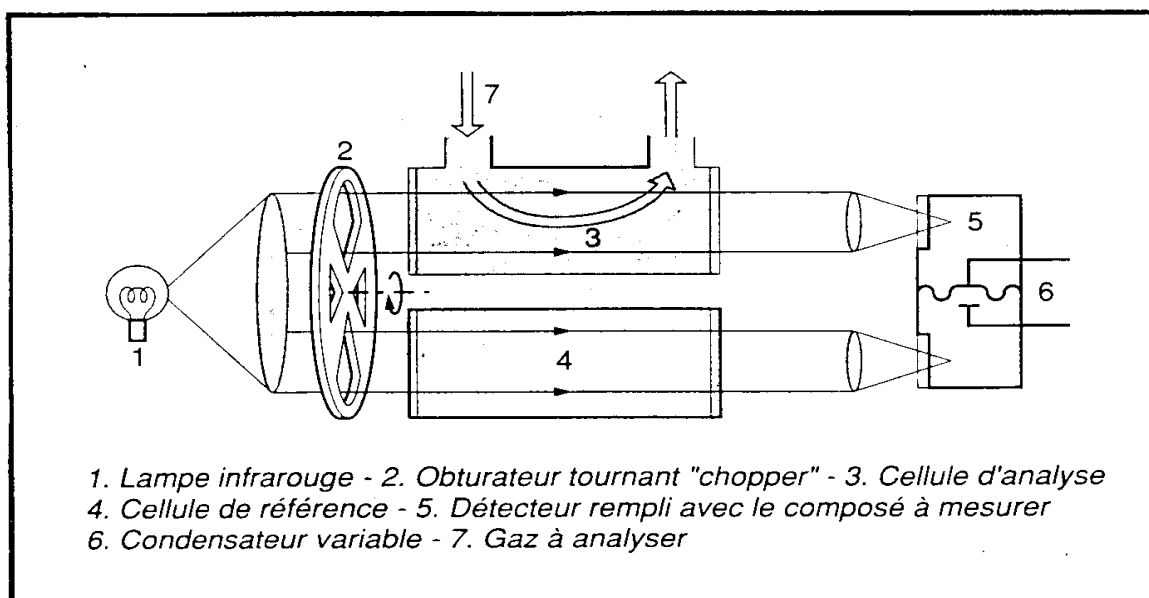


Figure 6 : Dispositif technique du spectre infrarouge [10].

A ce système s'ajoute un 'chopper' à l'entrée du dispositif, qui permet de créer un signal périodique en obturant les faisceaux. Le signal périodique est plus facile à traiter qu'un signal continu. Les cellules mesurent de quelques mm à 300 μ m. Il est possible d'obtenir des trajets de plusieurs mètres à l'aide de cuves à réflexion multiples.

Le seuil de détection pour NO est 0.4 ppb (10-12) et 0.1 ppb pour NO₂.

Cette méthode n'est pas totalement spécifique car il y a des risques d'interférences avec la vapeur d'eau pour les longueurs d'ondes 3600 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} , et CO₂ et CO pour 2300 cm^{-1} , dans le cas de NO et NO₂.

Pour améliorer la spécificité on peut interposer sur les faisceaux IR des filtres gazeux ou des filtres optiques interférentiels, qui absorbent les longueurs d'ondes où il y a un risque d'interférences [10].

1.4.2 Colorimètre :

Il s'agit d'une méthode simple. Elle repose sur le principe de coloration du milieu suite à une réaction entre une solution absorbante et le gaz à étudier. Plus la coloration est importante, plus la concentration du gaz à étudier est importante dans l'échantillon.

En pratique, cela nécessite un piégeage des oxydes d'azote par barbotage de l'air à analyser. Dans le cas des NO_x qui nous intéressent, on utilise la « méthode de Saltzman » :

On fait barboter l'air à analyser dans une solution dite de Saltzman. Il y a alors formation (lente) d'un colorant rose-violacé. Cette méthode en fait surtout une méthode comparative [11].

1.4.3 La chimiluminescence :

Nous savons que NO réagit avec l'ozone pour donner NO₂ en émettant des photons. En mettant l'échantillon (contenant NO et NO₂ notamment) à étudier en présence d'O₃ en excès, la quantité de lumière émise est proportionnelle à la concentration en NO seulement. Parallèlement, on mesure la concentration totale en NO_x par un procédé analogue.

On en déduit finalement NO et NO₂ par comparaison des deux mesures.

Dans la pratique, l'analyseur de chimiluminescence est équipé d'un générateur d'ozone.

En présence de l'échantillon gazeux, l'ozone provoque les réactions de formation de NO_2 à partir de NO . On sait que 20 % du NO_2 produit est à l'état excité. Cette fraction peut revenir à l'état stable par émission d'une radiation électromagnétique mesurable entre 600 et 3000 nm (avec un pic maximum à 1200 nm). Dans ce cas, en maintenant l'ozone en excès, la quantité de photons est directement proportionnelle à la concentration en NO . Elle peut également revenir à l'état stable en rencontrant par collision d'autres molécules, auquel cas elle ne produit pas d'énergie électromagnétique mesurable.

On améliore le rendement de la chimiluminescence en abaissant la pression, ce qui diminue fortement la probabilité de tels chocs. On peut alors considérer que tout le NO est décelé par la quantité de lumière émise et nous connaissons donc NO total contenu dans l'échantillon initial. Reste à mesurer la concentration de NO_2 . Pour ce faire, il faut préalablement convertir NO_2 en NO . On utilise pour cela un convertisseur métallique très spécifique du NO_2 . Ainsi, il suffit de séparer l'échantillon en deux parties égales. Dans la première, on ne change rien et la chimiluminescence nous permet de mesurer NO . Dans la seconde, on convertit tout le NO_2 en NO , et l'on mesure donc par chimiluminescence le NO correspondant aux NO_x totaux. La différence nous fournit donc NO_2 .

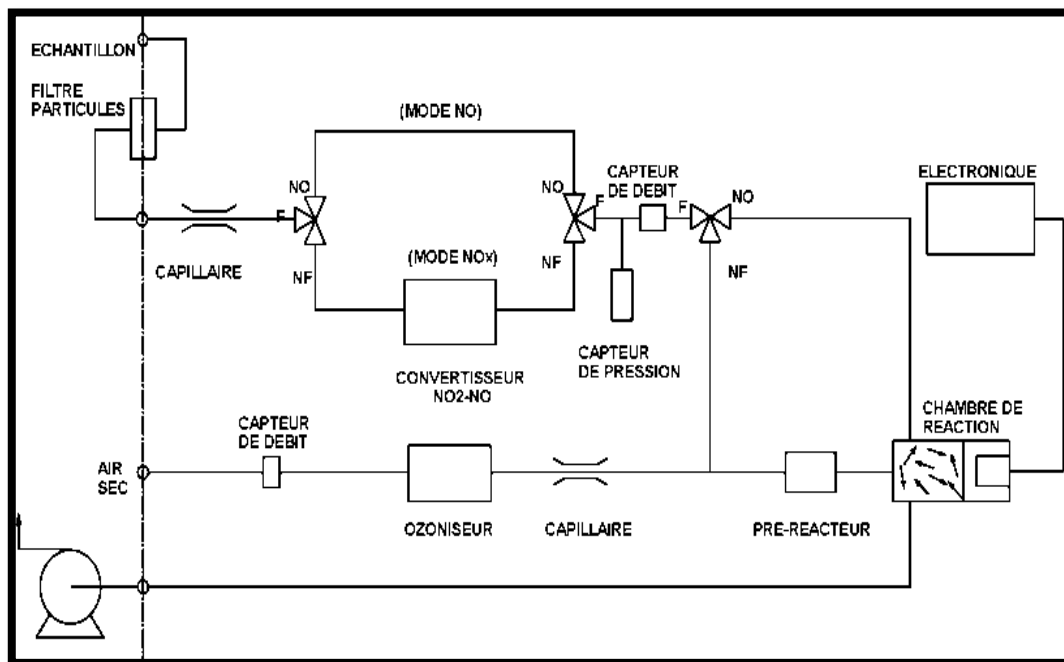


Figure 7 : Analyseur de NO - NO_2 - NO_x par chimiluminescence [7].

La sélectivité de la réaction de chimiluminescence vis-à-vis du NO rend ce principe de mesure fiable, précis et insensible à la présence d'autres gaz. L'analyse en continu du NO et des NO_x grâce au convertisseur est possible et permet de suivre en permanence les valeurs de chaque oxyde d'azote, et ceci à des valeurs de concentration même très faibles, inférieures à 100 ppb.

A ce titre cette méthode est utilisée dans le milieu médical (Les applications concernent : la thérapeutique, on mesure alors l'air expiré par le patient ; le diagnostic, par exemple pendant l'exploration des voies respiratoires).

Un autre avantage non négligeable est l'absence de limite supérieure : cette méthode est donc intéressante aussi bien pour la détection de pollution que les mesures de contrôle en sortie de cheminée d'usine, et est adaptée aux valeurs élevées des divers seuils d'alerte. Enfin, du fait

du principe basé sur l'émission de photons, la précision des mesures est indépendante des concentrations des gaz. Ces avantages font de la chimiluminescence la technique de référence pour le dosage des concentrations d'oxydes d'azote dans le monde industriel [7].

1.5 Réglementation et norme: [12]

Etant donné la nocivité que présentent des composés tels que les oxydes d'azote pour l'homme et l'environnement naturel, et les dégradations qu'ils peuvent occasionner au patrimoine, les autorités publiques ont été amenées progressivement à fixer des valeurs limites maximales de concentration de ces substances dans les gaz rejetés, de façon à préserver la qualité de l'air ambiant. Ces normes d'émission évoluent fortement au cours du temps dans les pays industrialisés et deviennent de plus en plus sévères au fur et à mesure de l'avancement des connaissances sur les effets des polluants et des progrès réalisés dans les techniques de traitement des effluents gazeux.

La réglementation consiste généralement à fixer non seulement des valeurs limites d'émission, mais aussi les méthodes de mesure qui permettent d'effectuer le contrôle. Ces valeurs limites servent à la fois de guide aux investisseurs pour l'installation des équipements d'épurations adéquats et aux administrations compétentes pour délivrer les autorisations d'exploiter.

Les unités utilisées pour exprimer les concentrations limites des polluants dans les rejets gazeux sont le plus souvent des mg/Nm^3 alors que les analyses sont souvent en ppm qui sont des parties par million en volume (ce qui équivaut, si on admet la loi des gaz parfaits, à des ppm en mole).

On peut passer facilement d'une unité à l'autre par la relation :

$$c(\text{mg} / \text{Nm}^3) = \gamma(\text{ppm}) \cdot M / 22,4 \quad (\text{d})$$

Dans laquelle M est la masse moléculaire du composé gazeux en g/mole et $22,4$ le volume molaire normal en L/mole ($10^{-3} \text{ m}^3/\text{mole}$). Dans le cas particulier des NO_x , les concentrations sont exprimées en $\text{mg NO}_2/\text{Nm}^3$.

Pour les fumées de chaudière ou d'incinérateur, les valeurs limites sont rapportées à des fumées considérées le plus souvent à l'état sec (c'est-à-dire sans vapeur d'eau) et avec une concentration en oxygène (ou en dioxyde de carbone) de référence, O_r (% O_2 en vol), fonction de la nature du combustible (3 % O_2 pour les chaudières alimentées en combustibles liquides ou gazeux, 6 % O_2 pour les chaudières alimentées en combustibles solides, 11 % O_2 pour les incinérateurs de déchets ménagers (ou 9 % CO_2)).

Cette façon de procéder, dont le but est d'empêcher toute diminution des concentrations des émissions gazeuses par des dilutions au moyen d'air atmosphérique, tient compte d'une valeur normale de l'excès d'air utilisé dans les chaudières pour les différents types de combustibles et donc de l'oxygène résiduel (ou du CO_2) présent normalement dans les gaz.

Les mesures réelles faites sur les gaz effluents des installations, en mg/m^3 réel humide contenant une valeur O_m du % vol O_2 sur base sèche, doivent être corrigées avant d'être comparées aux normes d'émission imposées.

Les diverses corrections s'intègrent dans la formule suivante :

$$c (\text{mg/Nm}^3 \text{ sec à } O_r \% O_2) = c (\text{mg/m}^3 \text{ réel hum}) \cdot \frac{273 + t}{273} \cdot$$

$$\frac{1013}{P} \cdot \frac{100}{100 - \% \text{vol H}_2\text{O}} \cdot \frac{21 - O_r}{21 - O_m}$$

(e) et (f)

Avec :

P (kPa) et t_0 ($^{\circ}\text{C}$) : conditions de pression absolue et de température réelles du gaz à l'endroit de la mesure,

% vol H_2O : la teneur en vapeur d'eau réelle de la fumée,

O_m et O_r : % en volume d'oxygène mesure en réalité et utilise comme référence respectivement.

Il faut noter que les nouvelles technologies qui apparaissent ne sont pas toujours applicables aux installations existantes et les normes d'émission sont très souvent moins strictes pour les anciennes installations (existantes) que pour les nouvelles installations (à construire). Compte tenu de la durée de vie des installations industrielles, ceci limite un peu la vitesse d'évolution possible de la réglementation.

En Algérie le décret exécutif n° 06-138 du 16 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 15 avril 2006 réglementant l'émission dans l'atmosphère de gaz, fumées, vapeurs, particules liquides ou solides, ainsi que les conditions dans lesquelles s'exerce leur contrôle.

Le décret fixe les valeurs limites des rejets atmosphériques. Toutefois, en attendant la mise à niveau des installations industrielles anciennes dans un délai de cinq (5) ans, les limites des rejets atmosphériques prennent en charge l'ancienneté des installations industrielles en déterminant une tolérance pour les rejets atmosphériques émanant de ces installations.

Pour les installations pétrolières, le délai est de sept (7) ans conformément aux dispositions législatives en vigueur et notamment celles de la loi n° 05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005, susvisée.

En outre et en raison des particularités propres aux technologies utilisées, des tolérances particulières aux valeurs limites sont également accordées selon les catégories industrielles concernées.

Tableau4 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques
selon les catégories d'installations [12].

N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE DES VALEURS LIMITES DES INDUSTRIES ANCIENNES
1	Oxydes d'azote (exprimés en dioxyde d'azote)	mg/Nm ³	300	500
2	Protoxyde d'azote	mg/Nm ³	300	500

Tableau5 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques
selon les catégories d'installations [12].

Domaine	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE POUR LES INSTALLATIONS ANCIENNES
Raffinage et transformation des produits dérivés du pétrole	Oxyde d'azote	mg/Nm ³	200	300
Cimenterie, plâtre et chaux	Oxyde d'azote	mg/Nm ³	1500	1800
Fabrication d'engrais azotés	Oxyde d'azote	mg/Nm ³	500	800
Production de verre	Oxyde d'azote	mg/Nm ³	500	700
Sidérurgie	Oxyde d'azote	mg/Nm ³	850	1200

1.6 Impacts des NO_x sur la santé et l'environnement :

Les risques sur la santé de l'homme et sur l'environnement qui découlent de la présence d'oxydes d'azote dans l'air proviennent soit d'effets directs, soit d'effets indirects liés notamment à des molécules issues de la chimie atmosphérique des oxydes d'azote. Cette chimie génère de l'ozone dans la troposphère (pollution photochimique) et concourt à la formation de polluants acides. Les retombées atmosphériques de composés azotés peuvent conduire également à l'eutrophisation des milieux aquatiques et des sols. C'est pour prévenir les risques liés à l'acidification, à la pollution photochimique, et l'eutrophisation, qu'a été signé à Göteborg en 1999 un protocole multi effets dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontalière et à longue distance.

Enfin l'oxyde nitreux contribue au réchauffement de l'atmosphère terrestre car c'est un gaz à effet de serre.

Tableau6 : Principaux impacts des oxydes d'azote sur l'homme et l'environnement [13].

Problèmes	risques	Echelle des problèmes
Pollutions de proximité (villes et zones industrielles)	Santé humaine	locale
pollutions acides et photochimiques eutrophisation	effets sur les sols, les végétaux, les ressources aquatiques, la santé humaine	régionale et transfrontalière (milieux périurbains et ruraux)
augmentation tendancielle des niveaux de fond en N ₂ O	effet de serre,	globale (planète)

1.6.1 Effets directs :

Parmi les NO_x présents dans l'air ambiant c'est le dioxyde d'azote (NO₂) qui présente le plus de risques pour la santé de l'homme.

Le dioxyde d'azote est un gaz relativement peu soluble dans l'eau et il est peu retenu par les voies aériennes supérieures de sorte que 80 à 90 % du volume inhalé peut atteindre l'appareil pulmonaire. Son mode d'action semble multiple (peroxydation des lipides, effets sur les protéines et le système de défense antioxydant,...) et diverses données toxicologiques et épidémiologiques menées en milieu ambiant ou professionnel montrent un lien entre l'exposition au NO₂ et la prévalence d'affections respiratoires et asthmatiques, notamment chez les populations sensibles. On peut citer quelques impacts sur la santé :

- Crises d'asthme.
- Capacités réduites à l'effort physique.
- Maux de tête.

- Résistance réduite aux infections.
- Symptômes de maladies chroniques.
- Endommagement des tissus pulmonaires.
- Action toxique au niveau des plaquettes.
- Formation d'hémoglobines.

De telles données ont conduit le bureau régional pour l'Europe de l'Organisation Mondiale pour la santé (OMS) à fixer des préconisations (valeurs guides) sur les niveaux d'exposition au NO₂ qu'il conviendrait de ne pas dépasser dans l'air ambiant afin de préserver la population générale d'effets indésirables. Ces recommandations font l'objet de révisions en fonction de l'évolution des connaissances.

Tableau7 : Les valeurs guides données par l'Organisation Mondiale pour la santé (OMS) sur les niveaux d'exposition au NO₂ [13].

Valeurs guides OMS (1997)	40 microgrammes/m ³ pour une exposition sur l'année 200 microgrammes/m ³ pour une exposition sur 1h
------------------------------	--

1.6.2 Effets indirects :

Outre leurs effets directs sur la santé humaine et la végétation, la présence d'oxydes d'azote dans l'air concourt à 3 phénomènes caractéristiques de la pollution de l'air à l'échelle régionale ou transfrontalière :

1. La pollution acide,
2. La pollution photochimique,
3. L'eutrophisation des sols.

Ces problèmes sont corrélés et résultent, outre les émissions d'oxydes d'azote, des émissions de dioxyde de soufre (SO₂), de composés organiques volatils (CO_v) et d'ammoniac (NH₃).

L'évolution du pourcentage des déchets de soufre et d'azote à l'échelle européen est donnée par le graphe suivant :

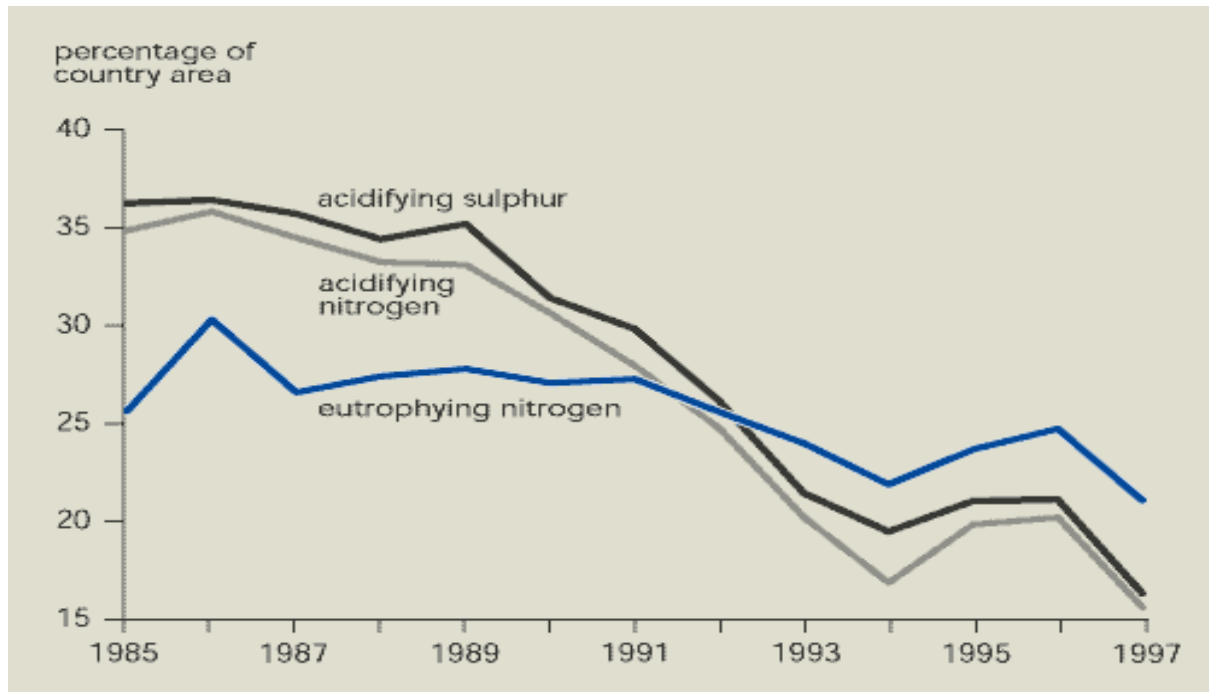


Figure8 : Evolution du pourcentage du territoire de l'union européenne où les dépôts de soufre et d'azote dépassent des niveaux jugés nocifs [13].

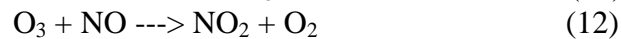
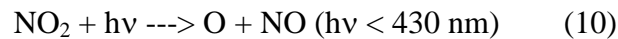
Le terme de **pluies acides** désigne les retombées au sol d'espèces acidifiantes vis à vis des écosystèmes : dépôts humides de polluants incorporés dans les précipitations (pluies neiges, brouillards,...), dépôts secs de gaz et particules. Les polluants à l'origine des pluies acides sont les composés du soufre et de l'azote (SO_2 , NO_x) qui évoluent chimiquement dans l'air pour former des acides, ou leurs sels, que l'on retrouve notamment dans les nuages et les précipitations. Ceci provoque leur acidification par rapport à celle liée au gaz carbonique de l'air (le pH «naturel » d'une pluie est de l'ordre de 5.6). Ces composés se déposent également au sol, après transformation chimique éventuelle, sous forme de dépôts secs de gaz ou de poussières. D'autres polluants tels que l'acide chlorhydrique (émis lors de l'incinération de certains déchets plastiques) ou l'ammoniac (émis par les activités agricoles) contribuent également aux pluies acides (l'assimilation des composés de l'ammoniac par les végétaux peut générer des protons dans les sols).

Les pluies acides perturbent les équilibres chimiques dans les sols et des ressources aquatiques. Ceci favorise la mise en solution de métaux toxiques pour la faune aquatique et la santé de l'homme (cas de l'aluminium) et peut entraîner l'appauvrissement des sols en éléments nécessaires à la nutrition des végétaux (Ca, Mg, K, ...). Au cours des années 1970 – 1980 les pluies acides ont contribué à des dommages forestiers et ont causé la mort biologique de nombreux lacs, notamment en Amérique du Nord et dans les pays scandinaves.

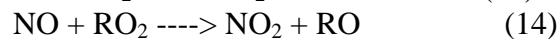
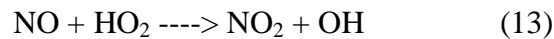
Les politiques mises en œuvre pour diminuer les émissions de dioxyde de soufre (principal polluant responsable des pluies acides à l'époque) ont permis d'améliorer la situation. En Europe par exemple, les programmes de surveillance menés dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution de l'air montrent une diminution des dépôts de soufre, et une restauration de la qualité de lacs touchés auparavant par des phénomènes d'acidification. Les précipitations acides ont donc perdu de leur importance, mais de vastes régions d'Europe, d'Amérique, ou d'Asie, subissent encore des dépôts soufrés ou azotés qui peuvent atteindre des niveaux supérieurs aux seuils jugés nocifs pour les écosystèmes (charges critiques). Actuellement, l'Agence Européenne de l'Environnement estime que 10% des zones

terrestres d'Europe (notamment en Europe centrale et septentrionale) subissent des dépôts acides supérieurs aux charges critiques. Ceci incite à la vigilance sur l'évolution future des rejets azotés liés aux combustibles fossiles ou à l'intensification de certaines pratiques agricoles (émission d'ammoniac).

La pollution photochimique désigne un mélange complexe de polluants formés chimiquement, sous l'effet du rayonnement solaire, à partir des NO_x , les composés organiques volatils (COV). Le principal polluant photochimique est l'ozone (O_3), gaz dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides ou oxydantes telles que des aldéhydes, des composés organiques nitrés comme le peroxy acétyl nitrate (PAN), de l'acide nitrique, de l'eau oxygénée. Cette chimie découle du cycle photolytique des oxydes d'azote, lequel est déclenché par la photolyse du NO_2 sous l'effet du rayonnement ultra-violet :



Ces réactions sont rapides et à l'équilibre la production d'ozone (O_3) dépend du rapport NO_2/NO et de l'ensoleillement. Cette production demeure faible habituellement, mais la présence dans l'air pollué d'espèces radicalaires telles que HO_2 et RO_2 transforme rapidement NO en NO_2 , sans passer par la réaction 12, et ceci favorise l'accumulation d'ozone dans la troposphère:



Les radicaux HO_2 et RO_2 proviennent pour leur part de processus complexes de dégradation des composés organiques volatils présents dans l'air (COV), sous l'action d'un autre radical (OH) lui-même formé à partir de l'ozone. Tous ces processus conduisent à des réactions en chaînes et génèrent de nombreux polluants à caractère acide ou oxydant (acide nitrique, nitrates, aldéhydes, nitrates organiques et Peroxy Acétyl Nitrate,...). Ce sont ces processus photochimiques, et les émissions anthropiques de NO_x et de COV, qui expliquent la hausse tendancielle des niveaux d'ozone dans la troposphère de l'hémisphère Nord depuis un siècle. Cette pollution (parfois désignée par d'autres noms : smog photochimique, smog de Los-Angeles, smog d'été, brouillard oxydant, ...) accroît les niveaux d'ozone dans la troposphère alors que ce gaz y est normalement peu abondant, et conduit en été à de sévères épisodes de pollution.



Figure9 : Smog de Los-Angeles [13].

Les risques liés à cette pollution sont divers: atteintes de l'appareil respiratoire et irritations oculaires, dommages sur les végétaux (cultures, forêts, ...), dégradation des matériaux (notamment les plastiques), modification du climat (l'ozone est un important gaz à effet de serre).

Effet de serre

L'effet de serre est un phénomène naturel lié à l'absorption des rayonnements Infra Rouge (IR) de grande longueur d'onde renvoyés, par la surface terrestre, par des composés présents dans l'atmosphère : CO_2 , CH_4 , H_2O , O_3 , N_2O , CFC. Une partie du rayonnement IR n'est pas renvoyé vers l'espace. Il y a donc absorption d'énergie. Cette énergie est transformée en chaleur. La plupart de ces composés sont présents à l'état naturel ce qui a permis le développement et le maintien de la vie sur Terre. La température moyenne sur terre est de 15°C , si l'effet de serre naturel n'existait pas, la température moyenne serait de -18°C .

Depuis l'ère industrielle, il y a un accroissement des concentrations des gaz à effet de serre :

- CO_2 lié principalement aux combustions industrielles, domestiques et aux transports.
- CH_4 lié principalement aux pratiques agricoles : riziculture par exemple, élevage.
- N_2O lié principalement aux pratiques agricoles.
- CFC (maintenant bannis), HFC, PFC, SF_6 .

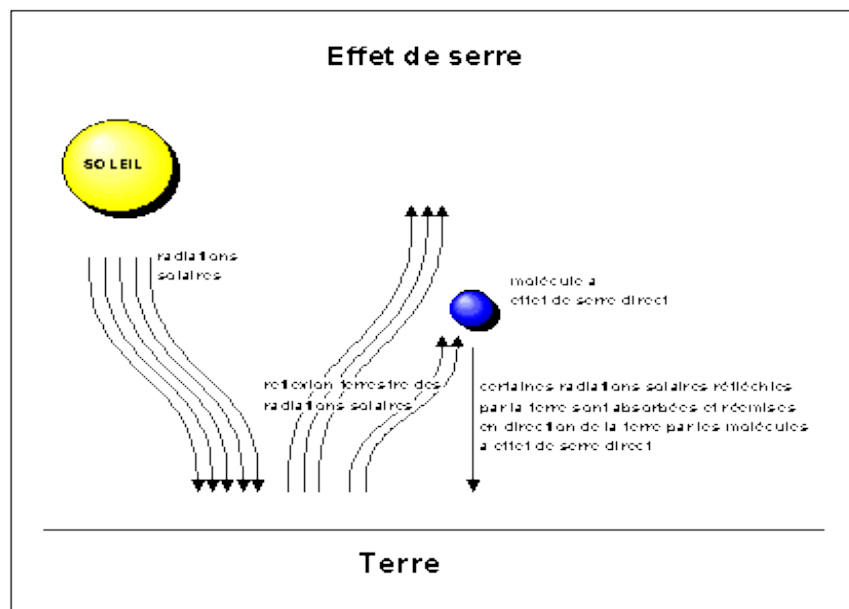


Figure10 : Effet de serre [13].

L'eutrophisation correspond à une perturbation de l'équilibre biologique des sols et des eaux due à un excès d'azote notamment d'origine atmosphérique (NO_x et NH_3) par rapport à la capacité d'absorption des écosystèmes [13].



Figure11 : Lac Valencia Venezuela [13].

1.7 Méthodes de réduction des NO_x :

Les quantités de NO_x rejetées à l'atmosphère doivent être limitées à tout prix, d'où l'intérêt des techniques de réductions des émissions.

Ces techniques peuvent se résumer sur la figure 12 :

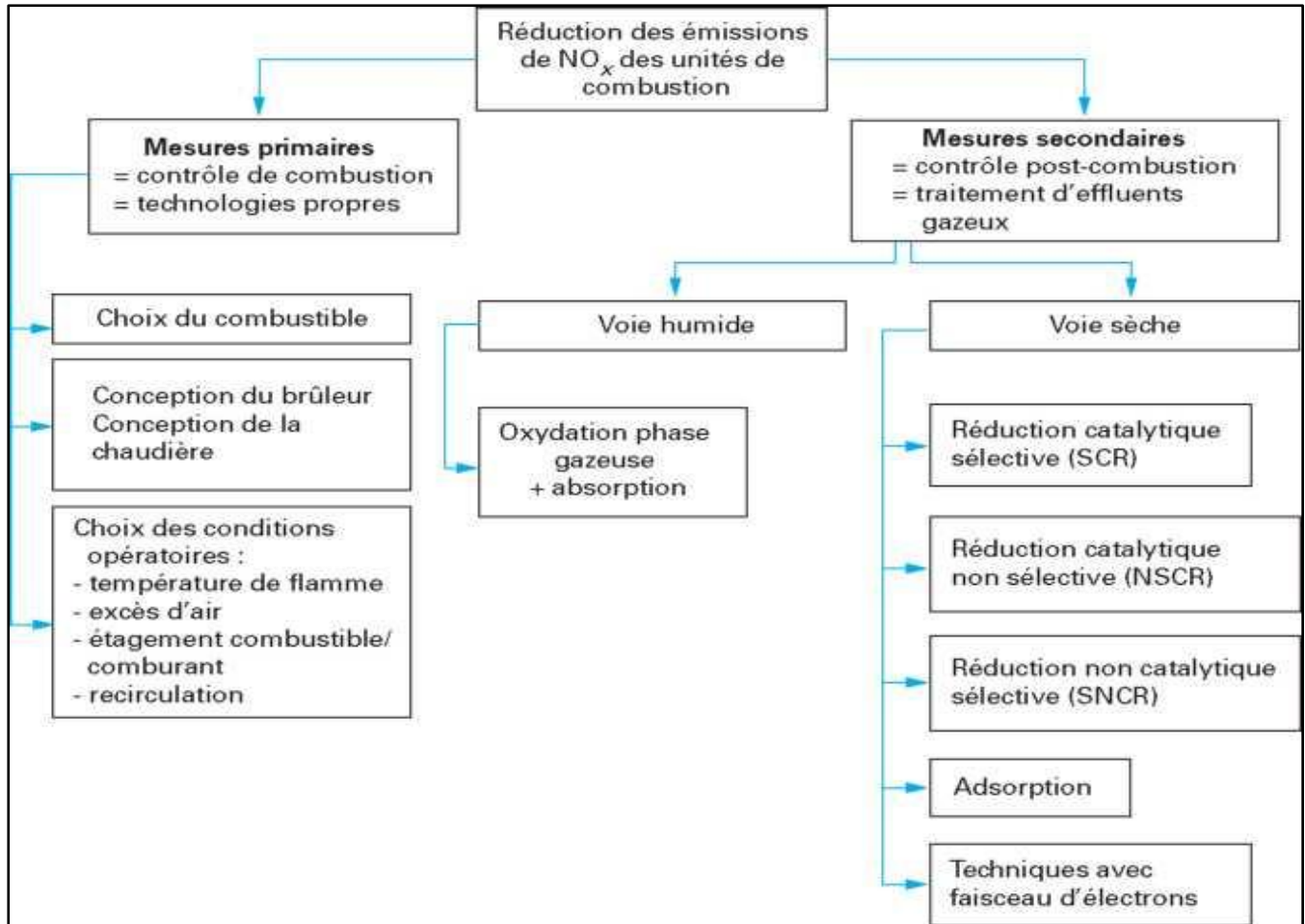


Figure12 : Vue d'ensemble des techniques de réductions des émissions d'oxydes d'azote issues des unités de combustion [14].

La réduction des émissions de NO_x procède de deux approches :

- par des mesures dites **primaires**, minimiser la formation de NO_x durant la combustion ;
- par des mesures **secondaires**, épurer les fumées de combustion.

1.7.1 Méthodes primaires :

Les techniques primaires de réduction à la source des NOx sont liées, dans leurs principes, aux processus de formation dans la flamme ; c'est-à-dire très dépendants du niveau de température du milieu de combustion et de la quantité d'oxygène présente avec le combustible. Ces moyens pour limiter les émissions de NOx, efficaces durant le processus de combustion, sont très divers :

- Choix du combustible (teneur basse en azote organique) et de sa préparation (finesse de broyage du charbon, par exemple) ;
- Conception et exploitation du brûleur : diminution de la température de flamme, diminution de l'excès d'air, étagement du combustible et/ou du comburant (dans le design du brûleur ou la conception de la chambre de combustion) ;
- Recyclage interne dans le brûleur (dillution de la flamme par des gaz brûlés), ou recyclage externe des fumées.

La technologie des brûleurs bas-NOx associant différents principes déjà évoqués, a permis de faire chuter assez nettement, pour un niveau de température donné, les teneurs de NOx dans les fumées de combustion, sans augmenter les imbrulés solides. Au nez du brûleur, on crée une zone de recirculation à la fois très chaude et riche en combustible (en diminuant la quantité d'air introduite dans la zone de combustion primaire), ce qui rend l'environnement réducteur et limite la formation de NOx. L'air restant requis pour la combustion complète du combustible est ajouté après cette zone primaire, où la température est suffisamment basse pour que la formation additionnelle de NOx soit minimisée.

La technique d'oxycombustion est assez efficace pour réduire les émissions d'oxydes d'azote, consistant à séparer l'oxygène de l'azote avant la combustion. Cette technologie coûteuse, est utilisée par exemple dans l'industrie du verre. Elle n'est ainsi réservée qu'à quelques applications spécifiques, car elle nécessite des développements importants pour des applications à plus grande échelle (notamment l'unité de séparation d'oxygène).

L'efficacité limitée des techniques primaires, qui s'échelonne entre 20 et 60 % (par combinaison de différentes techniques), nécessite néanmoins souvent la mise en œuvre de techniques additionnelles [14].

1.7.2 Méthodes secondaires :

Ces techniques de traitement, s'appliquant entre le foyer et la cheminée sur les effluents gazeux, sont de plus en plus nécessaires afin de respecter des normes d'émission de plus en plus sévères.

Nées au Japon dans les années 70, ces méthodes ont été adoptées en Allemagne dans les années 80, puis aux Etats-Unis, et complètent la panoplie des techniques relatives au dépoussiérage et à la désulfuration.

Deux catégories de technologies peuvent être distinguées selon la voie de traitement adoptée : **voie sèche** ou **voie humide**.

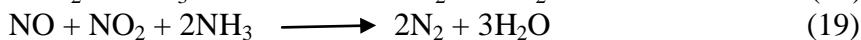
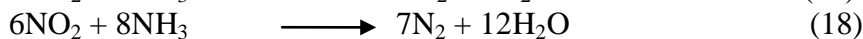
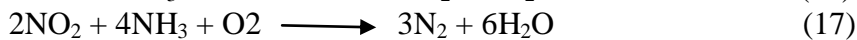
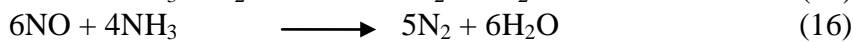
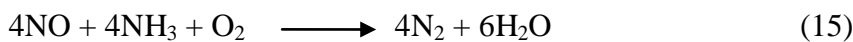
➤ Voie sèche :

Parmi les procédés secs, nous trouvons les techniques utilisant un catalyseur et notamment la **réduction catalytique sélective** (technique SCR pour Selective Catalytic Reduction) qui est la plus répandue dans le monde, grâce à son efficacité et sa sélectivité.

● Réduction catalytique sélective

Mécanisme réactionnel :

Lorsque le réactif mis en jeu est l'ammoniac (NH₃), on retrouve diverses stœchiométries pour les réactions principales :



Il s'agit d'un mécanisme catalytique impliquant des réactions hétérogènes : les réactifs gazeux ne peuvent en effet réagir qu'en la présence de la phase solide catalytique.

La présence d'oxygène accélère notablement la vitesse de réaction [15].

Composition d'une unité SCR :

Un système SCR est composé principalement d'une grille d'injection de NH₃, d'un réacteur et d'un conduit associé. Le réacteur est composé d'un ensemble de cellules de catalyse, fabriqué en acier inox, calorifugé avec de la laine minérale et revêtu de tôle d'aluminium.

On prévoit des trappes de service pour contrôler, nettoyer et remplacer le catalyseur. L'entrée du réacteur doit être soignée (grille, plateaux à chicanes, mélangeur statique...) afin d'assurer d'une part la distribution uniforme des vitesses et d'autre part l'efficacité du mélange NH₃ effluent gazeux à traiter (pour l'optimisation de l'efficacité d'élimination des NO_x sans accroissement du rejet de NH₃).

L'ammoniac est alimenté sous la forme d'un liquide anhydre ou d'ammoniaque aqueux, ce qui donne deux systèmes d'injection différents. L'injection d'ammoniac est régulée en fonction de la réduction visée et de la teneur en NO du gaz à traiter ; le ratio NH₃/NO_x doit

rester inférieur à l'unité par la nécessité d'éviter un rejet d'ammoniac en sortie du réacteur, susceptible de poser des problèmes de sécurité et de corrosion.

Utilisation des catalyseurs :

La réaction $\text{NO}_x\text{-NH}_3$ est catalysée entre 250 et 450° C par des phases actives aussi diverses que des oxydes métalliques (V_2O_5 , WO_3 , Fe_2O_3 , CuO , $\text{CeO}_2\dots$) supportées par de l'alumine Al_2O_3 ou de l'oxyde de titane TiO_2 , ainsi que par des zéolithes ou du charbon actif.

Le TiO_2 , sous une forme appelée « atanase », est utilisé (à raison de 80 % en poids) afin que le catalyseur présente une haute surface d'échange pour supporter les composants actifs. Le vanadium est responsable de l'activité du catalyseur dans la réduction des NO_x , mais aussi de l'indésirable oxydation de SO_2 : sa teneur est dès lors limitée (0,3 à 1,4 % en poids de V_2O_5). Le tungstène est employé en plus grandes quantités (environ 10 % en poids de WO_3) pour augmenter l'acidité du catalyseur et limiter l'oxydation de SO_2 ; il permet aussi de plus hautes propriétés mécaniques et une stabilité thermique supérieure au catalyseur. Le catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ est plus réactif que $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ et WO_3/TiO_2 puisque de plus grandes conversions de NO sont mesurées.

Les catalyseurs du type commercial sont utilisés sous la forme de monolithes en forme de nids d'abeille (structure alvéolée) ou de plateaux, qui offrent de faibles pertes de charge, une grande surface géométrique, une haute résistance à l'attrition.

Les monolithes type « nids d'abeille » sont obtenus par extrusion d'une masse d'un matériau du type céramique, alors que les plateaux de catalyseurs sont réalisés en déposant le matériau catalytique sur une espèce de « filet » métallique ou un plateau perforé métallique.

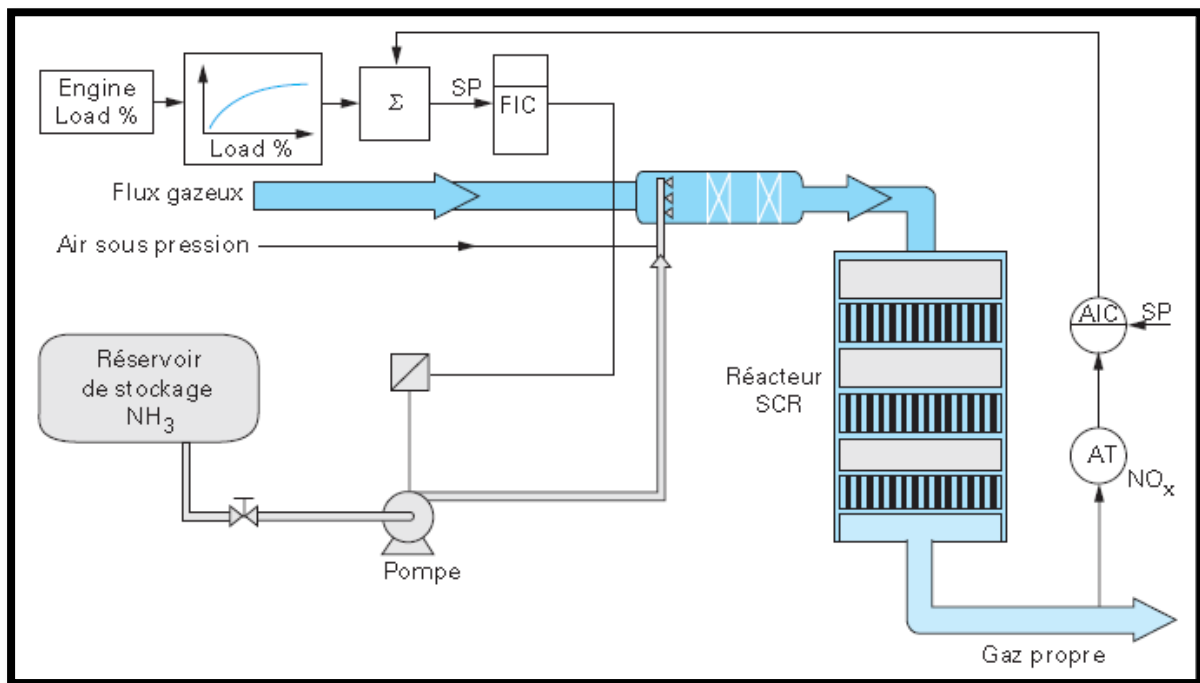
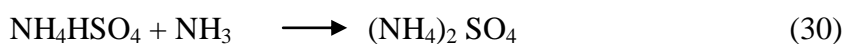
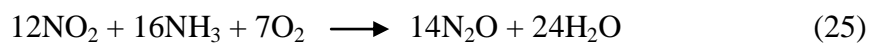
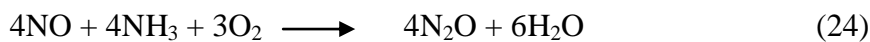
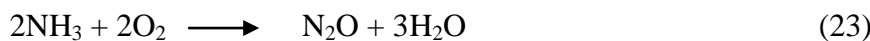
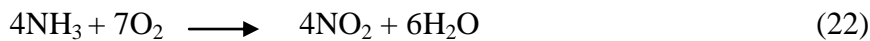
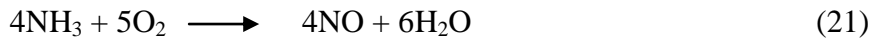
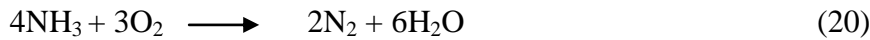


Figure13 : Représentation schématique d'une unité de réduction catalytique sélective [15].

Phénomène secondaire :

Des réactions secondaires conduisent à une reformation de NO_x , notamment de N_2O , mais également à la formation de sulfates et bisulfates d'ammonium, ainsi que d'acide sulfurique, selon :



En effet, dans le cas de combustibles contenant du soufre, le SO_2 produit pendant la combustion peut être oxydé catalytiquement, par l'action de V_2O_5 , en SO_3 (suivant la réaction : $\text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ (31)).

Cette réaction est tout à fait indésirable car les sels de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et NH_4HSO_4 peuvent se déposer et s'accumuler sur le catalyseur (si la température du catalyseur n'est pas assez haute) et sur les équipements froids situés après le réacteur catalytique. De plus, l'acide sulfurique éventuellement formé entraîne de sérieux problèmes de corrosion. Ce procédé présente également certaines difficultés liées à la présence de poussières (bouchage du lit catalytique) [16].

Emplacement de l'unité de dénitrification :

L'unité de dé NO_x peut être située :

1– soit après le foyer sur les gaz bruts : on parlera de « **High Dust SCR** » puisque les gaz n'ont subi aucun dépoussiérage (un treillis de protection en entrée pourra recueillir une partie des poussières, et la configuration du réacteur sera généralement verticale) ;

2– soit en aval de l'unité de dépeussierage : on parlera de « **Low Dust SCR** », en minimisant l'impact des poussières sur le réacteur catalytique, mais présentant toujours comme risque la formation de composés sulfurés ;

3– ou après le dépeussierage et la désulfuration par un arrangement **Tail End**.

Le fait de placer l'unité SCR juste avant le rejet des gaz à l'atmosphère présente l'avantage de traiter des gaz déjà plus propres, mais nécessite de les réchauffer afin de les ramener à une température optimale pour la réduction des oxydes d'azote.

C'est pourquoi le système **High Dust** est le plus appliqué (dans 60 % des cas), car la température de l'effluent gazeux entre l'économiseur et le préchauffeur d'air est optimale au point de vue activité du catalyseur.

Actuellement, un effort important est consenti dans le développement de catalyseurs multifonctions (par exemple vis-à-vis des dioxines/furanes), alliant bonnes performances et durées de vie plus longues.

L'arrangement **Tail End** minimise les risques d'empoisonnement du catalyseur. Cependant, le cout associé au réchauffement de l'effluent gazeux et à l'utilisation d'un échangeur gaz-gaz peut peser plus que les économies apportées par la simplification du système SCR.

Mentionnons aussi l'intégration, fréquente dans une unité SCR traitant les effluents gazeux issus de l'incinération des déchets ménagers, de la fonction destruction des dioxines et furanes par oxydation [17].

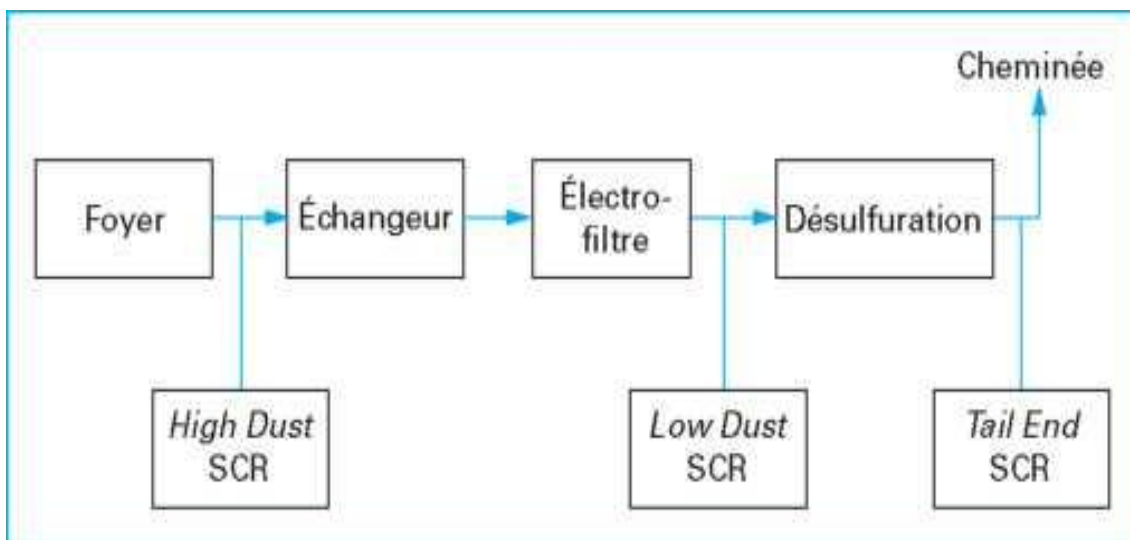


Figure14 : Divers emplacements possibles dans la filière d'épuration des fumées de combustion [17].

Désactivation du catalyseur :

L'activité du matériau catalytique diminue avec le temps, dépendant des flux gazeux et des conditions auxquelles il est exposé.

Parmi les causes, citons le **frittage du TiO₂**, l'empoisonnement des sites catalytiques par des bases métalliques, le dépôt de cendres volantes (incrustation de la surface), le dépôt de sels de sulfates ammoniacaux, la détérioration des propriétés mécaniques dues à l'érosion...

En dépit de ces mécanismes possibles de désactivation, une activité stable de longue durée du catalyseur peut être attendue : de 16 000 (en High Dust) à 24 000 heures d'opération (en Tail End), soit 2 à 3 ans, sont typiquement garanties par les fournisseurs de catalyseur.

Au point de vue stratégies d'addition et de remplacement du catalyseur, des échantillons sont prélevés périodiquement pour vérifier si l'activité du catalyseur dans des conditions standard est bien supérieure à la limite inférieure acceptable de dénitrification.

Notons que la désactivation est non uniforme dans la colonne : elle sera plus importante dans la partie d'entrée du lit [16].

Procédé SCR fonctionnant avec l'urée CO(NH₂)₂ comme réactif :

Il existe aussi un procédé SCR différent où de l'urée diluée dans l'eau est injectée en lieu et place de l'ammoniac ; l'urée agit comme agent réducteur en présence d'un catalyseur.

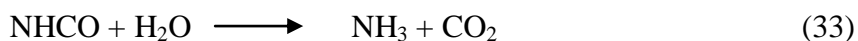
Le réacteur SCR est précédé d'une conduite des fumées dument définie. Elle est munie d'une buse d'atomisation du liquide, d'un trajet de thermolyse d'urée et de mélangeurs des gaz.

La buse primaire atomise la solution urée/eau en un aérosol superfin. L'urée et l'eau s'évaporent rapidement grâce à la température élevée des fumées car elle dépasse largement les points d'ébullition.

La vapeur d'urée subit une thermolyse, c'est-à-dire se décompose en NH₃ et en acide isocyanique :



En présence d'eau, l'acide isocyanique s'hydrolyse aussi en NH₃ et CO₂ :

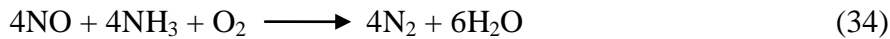


Il convient de noter que le stockage de granulés d'urée ou de solutions aqueuses d'urée est moins problématique que celui de l'ammoniac.

- **Réduction sélective non catalytique SNCR :**

La technique de réduction sélective non catalytique (technique SNCR pour Sélective Non Catalytique Réductions) est réalisée par injection d’ammoniac dans le foyer, dans une fourchette étroite de températures : 900 à 1100 °C.

Les réactions qui se passent à ce niveau sont :



L’ammoniac est lui-même oxydé en eau et en oxyde d’azote (NO), ce qui entraîne une consommation élevée en ammoniac : la fraction NH_3/NO_x est supérieure à 1, afin d’obtenir un niveau suffisant de réduction des émissions de NO_x .

L’injection d’ammoniac est très sensible à la température et au-delà d’un certain seuil de température, la seconde réaction devient prédominante par rapport à la première.

Il convient de noter que l’injection doit donc être réalisée dans une zone où la température est aux environs de 970 °C (à plus ou moins 50 °C). Dans ce cas aussi, l’urée peut remplacer l’ammoniac.

L’efficacité du procédé SNCR dépend de beaucoup de paramètres :

La fenêtre de température (dont la localisation physique évolue avec les variables opératoires de la chaudière), le temps de séjour du réducteur, la teneur en NO_x , le composé réducteur choisi, le type d’injecteur.

La réussite de ce genre de technologie requiert une bonne ingénierie, prévoyant des asservissements, supposant une modélisation préalable correcte, ainsi qu’une excellente réalisation des injections du réactif.

Le réactif peut aussi être mélangé avec les effluents gazeux recirculés, avec le fuel gazeux de reburning [18].

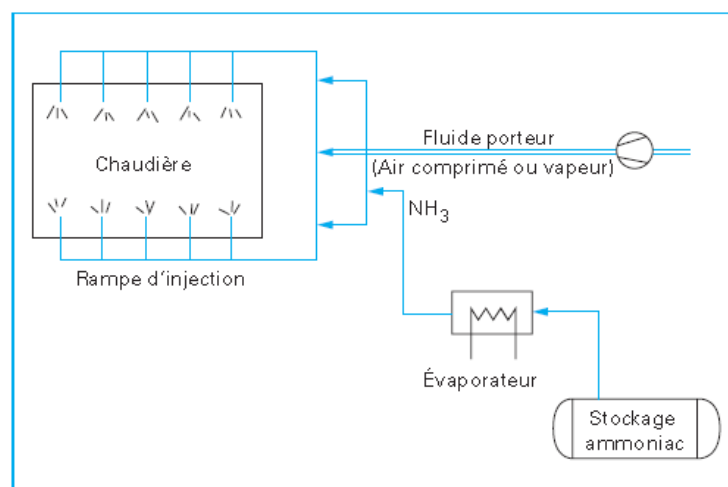


Figure15 : Schéma de principe de la technique SNCR pour l’abattement des NO_x en chaudière [18].

Comparaison des techniques SCR et SNCR :

Ce sont donc essentiellement ces deux techniques SCR et SNCR qui se sont imposées sur le marché.

La comparaison des deux méthodes porte sur :

- les investissements assez importants (coût du réacteur) pour le SCR mais peu élevés pour la SNCR (buses d'injection à placer le long du foyer)

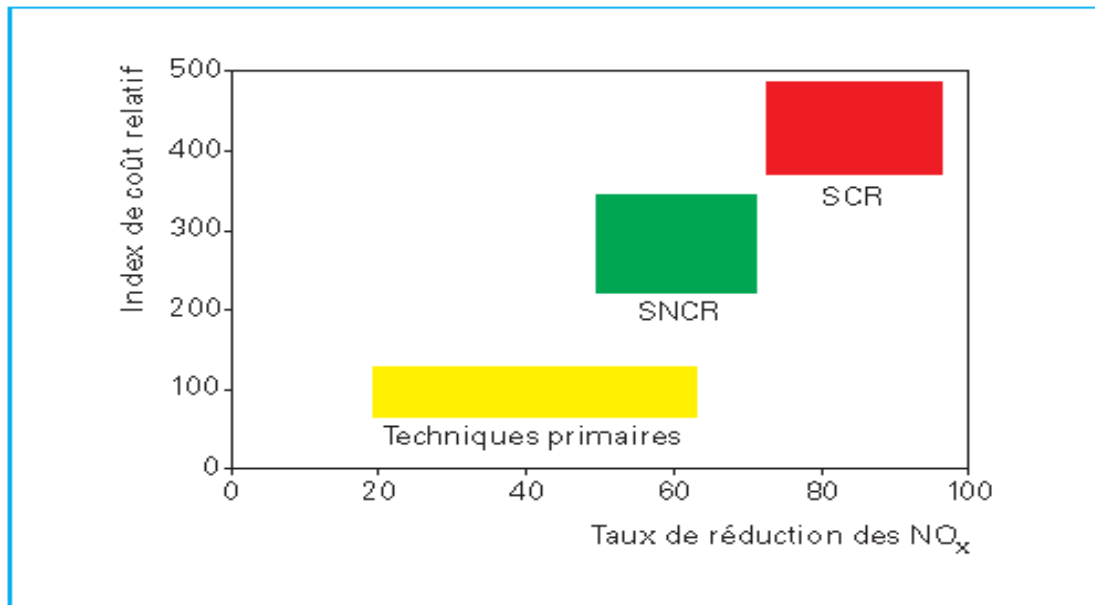


Figure16 : Comparaison des index de cout relatif en fonction des taux de réduction des NOx [18].

- les couts d'exploitation : en vertu des consommations très différentes de NH₃ de chacune des techniques, la balance penche sur ce point en faveur de la SCR, nécessitant néanmoins le remplacement régulier du matériau catalytique ;

- l'efficacité: les meilleures performances de la SCR permettent de respecter des normes d'émissions de NOx beaucoup plus exigeantes.

On peut avancer les performances moyennes suivantes :

-SCR : efficacité de l'ordre de 90 % pour un rapport NH₃/NOx légèrement inférieur à 1.

-SNCR : efficacité de 50-70 % pour un rapport NH₃/NOx aux alentours de 2,5.

Notons que la conjonction SNCR-SCR peut être intéressante en ce sens que la limitation par la SNCR des émissions de NOx en sortie de chaudière diminuerait la taille requise pour l'unité SCR qui suivrait dans le procédé global de traitement.

Nous pouvons citer également la version non sélective de la réduction catalytique (technique NSCR pour Non Sélective Catalytique Réduction) qui utilise d'autres agents de réduction (par exemple le gaz naturel) agissant non sélectivement sur les NOx, mais aussi sur l'oxygène

libre présent dans les rejets gazeux ; cette technique est de ce fait applicable, mais de façon peu économique.

- **Adsorption**

Adsorption sur charbon actif :

La dénitrification des effluents gazeux peut également être réalisée grâce à une adsorption sur charbon actif, technique mise au point au départ pour la désulfuration. Le charbon actif y joue le rôle de catalyseur grâce auquel les oxydes d'azote sont réduits en présence d'ammoniac à une température optimale (120-140°C).

Une filtration assure tout d'abord l'élimination des particules solides du gaz qui pourraient causer une augmentation des pertes de charge dans le lit et la désactivation du charbon par obstruction des pores. Les gaz traversent ensuite l'adsorbent à deux étages.

Dans le premier étage, SO₂ et SO₃ (éventuellement) sont adsorbés et réagissent avec l'oxygène et l'eau pour former de l'acide sulfurique.

L'ammoniac injecté entre le premier et le second étage, réagit avec les NO_x pour former de l'azote et de l'eau. Le charbon actif est introduit au sommet du second étage et s'écoule de haut en bas de chaque étage. Une fois chargé, il est régénéré et recyclé dans l'adsorbent, les pertes étant compensées par un apport de charbon neuf.

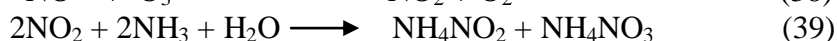
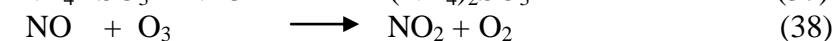
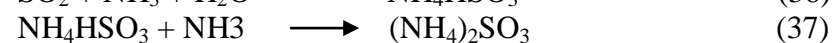
Il s'agit donc d'un « filtre » à lit mobile de charbon actif [18].

➤ Voie humide :

Le traitement d'un flux gazeux, même très dilué en NO_x, requiert une unité SCR de grandes dimensions, avec un catalyseur dont l'inconvénient est de se désactiver petit à petit. Les procédés humides consistent à laver les fumées avec des solutions aqueuses contenant un agent absorbant spécifique.

Le NO étant très peu soluble dans l'eau mais souvent majoritairement présent dans les effluents gazeux, il faut utiliser un réactif :

- en phase gazeuse (tel l'ozone) qui convertit le NO en NO₂ plus soluble ;
 - en phase liquide (tel l'hypochlorite de sodium) qui libère des composés gazeux oxydant le NO;
 - en phase liquide qui, par réaction avec le NO solubilisé va accélérer le transfert gaz-liquide.
- Présentons en exemple un procédé d'oxydo-absorption utilisant l'ozone et l'ammoniac, réalisant désulfuration et dénitrification combinées selon l'ensemble de réactions suivant :



Les sous-produits sont ensuite oxydés en sulfates et nitrates d'ammonium qui peuvent être valorisés sous forme d'engrais.

Un tel traitement des effluents par voie humide requiert des installations de grande taille et une grande consommation de réactifs [16].

Chapitre3 :
**Application des méthodes de
réductions des émissions de
NO_x**

2.1 Description de la centrale électrique d'EL HAMMA [12] :

La centrale est une unité de production relevant du pôle de production centre de **SPE**. Cette dernière est une filiale du groupe SONELGAZ.

Nomination : Centrale du Hamma

Classe : établissement classé de catégorie 1

Raison sociale : SONELGAZ Production d'Electricité SPE Spa

Adresse : 195 Rue Hassiba Ben Bouali **Alger, commune Hamma El Annasser,**

La centrale d-EL Hamma est localisée au centre d'Alger dans le quartier du Hamma El Annasser, commune dont elle dépend au plan administratif. Elle est limitée par :

- La rue Hassiba Ben Bouali au Sud (portail d'accès à la centrale),
- L'avenue de l'ALN au Nord et la voie ferrée,
- L'usine de limonade à l'est,
- Le poste GRTE à l'Ouest.

La superficie totale est de 18 755 m².

La superficie bâtie est de 2 800 m².



Figure17 : Situation géographique de la centrale d'EL HAMMA [12].

➤ Description de la centrale :

La centrale du Hamma est composée de deux entités de production d'électricité :

- **deux groupes John Brown de 20 MW** chacun qui datent de 1972,
- **deux groupes Ansaldo de 209 MW** chacun mis en service en 2002.

Elle se compose principalement :

- d'un bloc administratif R+3, regroupant la majorité du personnel,
- d'un bloc technique (salle de contrôle, batteries, groupe de secours),
- d'un bloc de garde et contrôle d'accès,
- d'une salle des machines,
- de deux cheminées de 26 mètres de hauteur pour les groupes Ansaldo,
- d'un bloc ateliers et magasins,
- d'un avant poste avec deux transformateurs.

➤ Principe de fonctionnement de la turbine à gaz :

Le compresseur et la turbine, représentent les composants principaux d'une turbine à gaz à un seul arbre et à enveloppe simple. L'arbre est couplé au rotor de l'alternateur.

La turbine à gaz est essentiellement formée de trois parties principales :

- Élément compresseur
- Chambre de combustion avec injecteurs relatifs
- Élément turbine

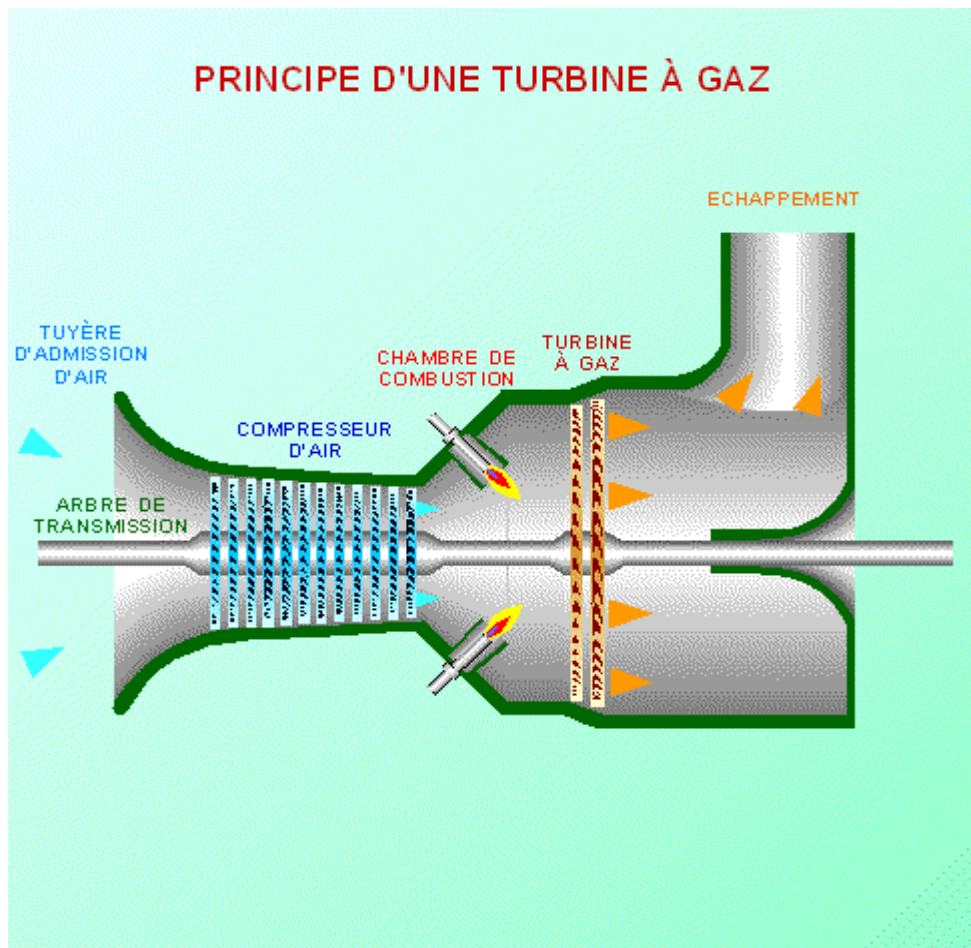


Figure18 : Principe de fonctionnement d'une turbine à gaz [12].

La turbine à gaz du type V94.3A est une turbine de type industriel à un seul arbre et un seul corps d'une puissance nominale d'environ 209 MW.

Les avantages majeurs et les principales caractéristiques de cette turbine à gaz sont les suivants :

-la combustion a lieu dans une chambre de combustion annulaire dotée de brûleurs hybrides pouvant brûler des combustibles liquides et gazeux.

-Les brûleurs hybrides réduisent les émissions de NO, en chauffe au gaz ou au fuel dans la plage de charge supérieure en utilisant un procédé sec. En fonction des exigences requises en matière d'émissions, un procédé 'à Injection d'eau peut être utilisé (si nécessaire et prévu) ; la conception de l'ensemble du système de combustion est particulièrement simple et conservatrice, ce qui se traduit par une grande fiabilité ;vingt-quatre brûleurs assurent une répartition uniforme de la température des gaz chauds en amont de l'aubage de la turbine ;le système de refroidissement par film des deux premiers étages de la turbine est d'une grande efficacité.

Emissions et estimations des NOx

-Le rotor qui est extrêmement rigide et léger, il n'est supporté que par deux paliers implantés en dehors de la zone sous pression, à l'admission du compresseur et à l'échappement de la turbine.

- La construction du rotor assure une marche tranquille dans des conditions de : fonctionnements instables ; celui-ci est en effet composé de disques ailetés dont les faces comportent des accouplements à dentures auto-centreuses. Les disques sont maintenus ensemble par un seul tirant central ; la faible inertie thermique du rotor, constitué de disques, offre des possibilités de démarrage et de prise de charge rapides.

L'alternateur peut être entraîné par le convertisseur de fréquence, qui assure un démarrage de la turbine rapide et sans trop de contraintes. Il n'est pas nécessaire de pousser la combustion comme c'est le cas avec un convertisseur de couple et un moteur de démarrage de puissances relativement faibles. Les avantages dus à la conception sont maintenus lorsque le groupe est en service car la zone arrière du compresseur et les sections de l'enveloppe interne de la turbine sont suspendues dans une enveloppe externe rigide commune séparée de façon à pouvoir se dilater librement.

2.2 Emission de la centrale :

2.2.1 Chiffres donnés par la centrale :

Condition opératoire (moyenne) :

Température ambiante : 26.9 °C

Température gaz d'échappement : G1, G2=474 °C G3, G4=572 °C

Charge: G1, G2 =20MW G3, G4 =210MW

Norme pour les NO_x: 300 mg/Nm³=152ppm.

Tableau8 : Donnés des émissions des NO_x de la centrale d'EL HAMMA pour l'année 2010.

Mois	Groupe 1 No _x (ppm)	Groupe 2 No _x (ppm)	Groupe 3 No _x (ppm)	Groupe 4 No _x (ppm)	Total No _x (ppm)	Différence /à la norme
Janvier	63	66	45	48	222	+70
Février	69	67	61	54	251	+99
Mars	/	/	64	64	128	-24
Avril	62	60	64	63	249	+97
Mai	63	61	55	60	239	+87
Juin	62	61	72	85	280	+128
Juillet	67	64	49	56	236	+84
Aout	67	69	49	55	240	+88
Septembre	66	68	46	52	232	+80
Octobre	/	/	40	49	89	-63
Novembre	/	/	60	45	105	-47
Décembre	68	67	55	52	242	+90

Remarque:

Les émissions sont en moyennes 60% supérieur à la norme.

Les mesures ont été faites sur une période d'une année (2010), les groupes 1 et 2 étant à l'arrêt les mois (février, septembre, octobre).

De plus on remarque que les groupes 1 et 2 sont les plus polluants du fait de leur ancienneté.

2.2.2 Estimation des émissions de la centrale :

a-Par corrélation :

Pour les fours de réchauffage ou les chaudières, les émissions de gaz acides (SO₂ et NO_x) peuvent être calculées à partir de la consommation annuelle en matières premières selon deux méthodes :

- **Utilisation d'un bilan matière**

- **Utilisation de facteurs d'émissions liés à la consommation de combustible**

Le bilan matière est une méthode qui permet, en connaissant les différentes entrées (minerai, carburant et additifs) et les différentes sorties du système (produit fini, fumées) au niveau de leurs compositions, d'établir la quantité de polluant (gaz) rejetée. Cette technique nécessite toutefois une connaissance complète des entrées et des sorties ainsi que du process pour pouvoir correctement évaluer les émissions.

Les émissions peuvent également être calculées à partir de la consommation annuelle de combustible (gaz, fuel). Les facteurs d'émission utilisés sont soit ceux de la profession, soit ceux donnés dans les guides ou documents de référence, de préférence reconnus et éventuellement validés pour l'application prévue, soit ceux du fournisseur de gaz.

Le facteur d'émission peut être déterminé à partir d'études antérieures ou d'analyse des gaz (teneur en soufre par exemple pour le SO₂). Il établit un lien entre la consommation annuelle de combustible et son pouvoir calorifique inférieur (PCI) et le flux annuel de polluant émis :

- F_{e*i*} est le facteur d'émission du polluant du combustible i en g/GJ de chaleur consommée à l'entrée de l'installation.

- PCI_i est le pouvoir calorifique inférieur du combustible i exprimé en GJ/t de combustible.

- C_i est la consommation annuelle (exprimée en tonnes) de combustible i relatif au facteur d'émission indice i.

Le flux annuel de polluant F est calculé de la façon suivante :

$$F = \sum F_{e_i} PCI_i C_i \quad (g)$$

En ce qui concerne le gaz naturel, Il vaut mieux utiliser les consommations d'énergie donnée par le fournisseur (en MWh en général en PCS : pouvoir calorifique supérieur).

On distingue le pouvoir calorifique supérieur, noté PCS, où l'eau formée pendant la combustion est condensée à la température T, et le pouvoir calorifique inférieur, noté PCI, où l'eau formée par la combustion est considérée à l'état gazeux à la température T.

Evaluation de l'incertitude :

Les incertitudes liées à cette méthode sont :

- Les incertitudes liées au calcul du facteur d'émission Fe_i qui doit être réactualisé en fonction des analyses effectuées sur les gaz de combustion mais qui peuvent être négligées.
- Les incertitudes liées au calcul du tonnage de consommation de combustible qui peuvent être négligées.
- Les incertitudes concernant les valeurs de PCI retenues qui peuvent être négligées compte tenu des analyses effectuées [19].

Estimation des émissions des NO_x de la centrale HAMMA par l'utilisation du facteur d'émission pour le groupe G1 :

Calcul de la consommation énergétique = consommation de gaz x PCI du Gaz naturel.
(MWh)

Calcul des émissions des NO_x = consommation énergétique (en MWh) x facteur d'émission du dioxyde d'azote (en kg/MWh) (i)

Pour la centrale électrique d'EL HAMMA on a :

La quantité de combustible brûlé (gaz) en un an pour le groupe G1 = 14893600 Nm³

PCI = 38,66 MJ/Nm³

Facteur d'émission pour le gaz naturel $Fe_i = 0.162 \text{ kg/MWh}$ (donnée par les tables [19]).

Consommation énergétique = 14893600 * 38.66 = 575786.576 GJ = 159940.7 MWh

Calcul des émissions de dioxyde d'azote = 159940.7 * 0.162 = **25910.39 kg** de dioxyde d'azote.

Le groupe G1 émis **25910.39 kg** de NO_x par an soit **4.31 kg/h**.

b-Par simulation :

1-Simulateur :

Les calculs sont faits grâce au simulateur d'Aspen le HYSYS qui est un environnement de simulation de procédés. Il est très performant notamment dans le cas de procédés industriels de raffinage du pétrole et les industries des gaz. Avec HYSYS, nous pouvons créer des modèles rigoureux, statiques ou dynamiques, pour le design d'installations, le contrôle de performance, la résolution de problèmes, l'amélioration des opérations etc. A travers son interface interactive, nous pouvons manipuler facilement les variables d'un procédé.

Les domaines d'application de ce logiciel sont essentiellement les procédés de l'industrie gazière et les procédés de raffinage et de la pétrochimie [20].

2-Le modèle thermodynamique utilisée :

Les modèles thermodynamiques sont souvent utilisés pour la détermination des propriétés thermodynamiques et volumiques ainsi que l'état des composés et des mélanges.

Parmi les modèles thermodynamiques existants, on cite :

- Modèles basés sur les équations d'état.
- Modèles d'activité.
- Modèles hétérogènes.

Dans notre cas il s'agit d'une combustion d'hydrocarbures le modèle le plus adapté est le **Modèle de Peng-Robinson** [21].

3-Simulation de la combustion :

Nous devons définir en premier lieu tous les composés associés aux réactions de combustion à savoir les constituants du gaz naturel et de l'air.

La centrale utilise du gaz naturel algérien de Hassi-rmel dont la composition est la suivante :

Tableau9 : Composition de gaz naturel Algérien de Hassi-rmel [22].

Constituants	Composition (%molaire)
N ₂	5.30
CO ₂	0.15
CH ₄	83.50
C ₂ H ₆	7.90
C ₃ H ₈	2.10
C ₄ H ₁₀	1.00
C ₅ H ₁₂	0.05

On donne aussi la densité : 0.650 kg/Nm³

La composition molaire de l'air est : 79% de N₂ et 21% d'O₂.

Emissions et estimations des NOx

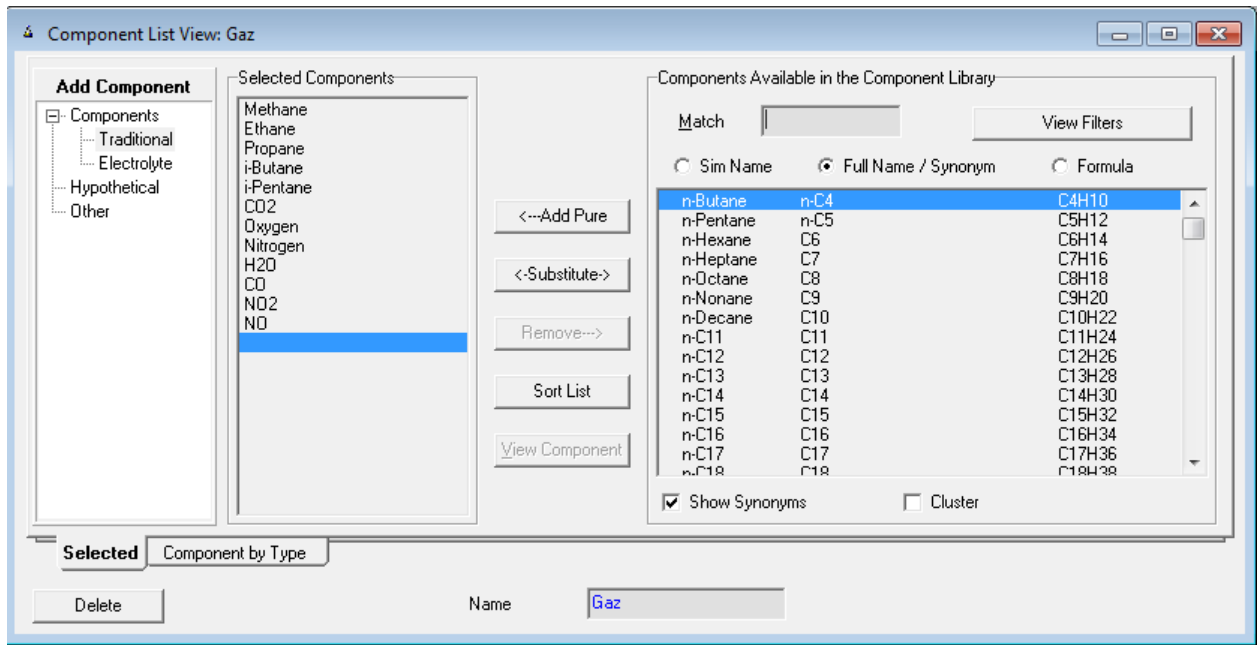


Figure19 : Introduction des composés dans le HYSYS.

Ensuite mentionner le modèle thermodynamique utilisé :

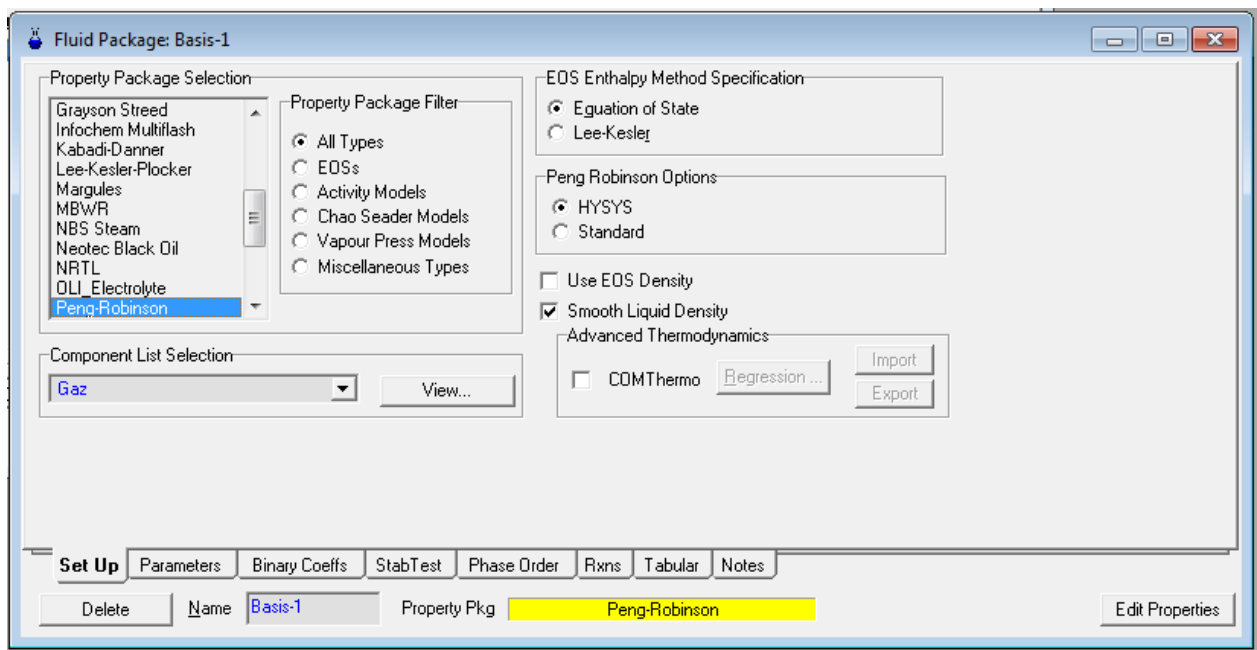


Figure20 : Association du modèle thermodynamique (fluid package).

Association des réactions mises en jeux :

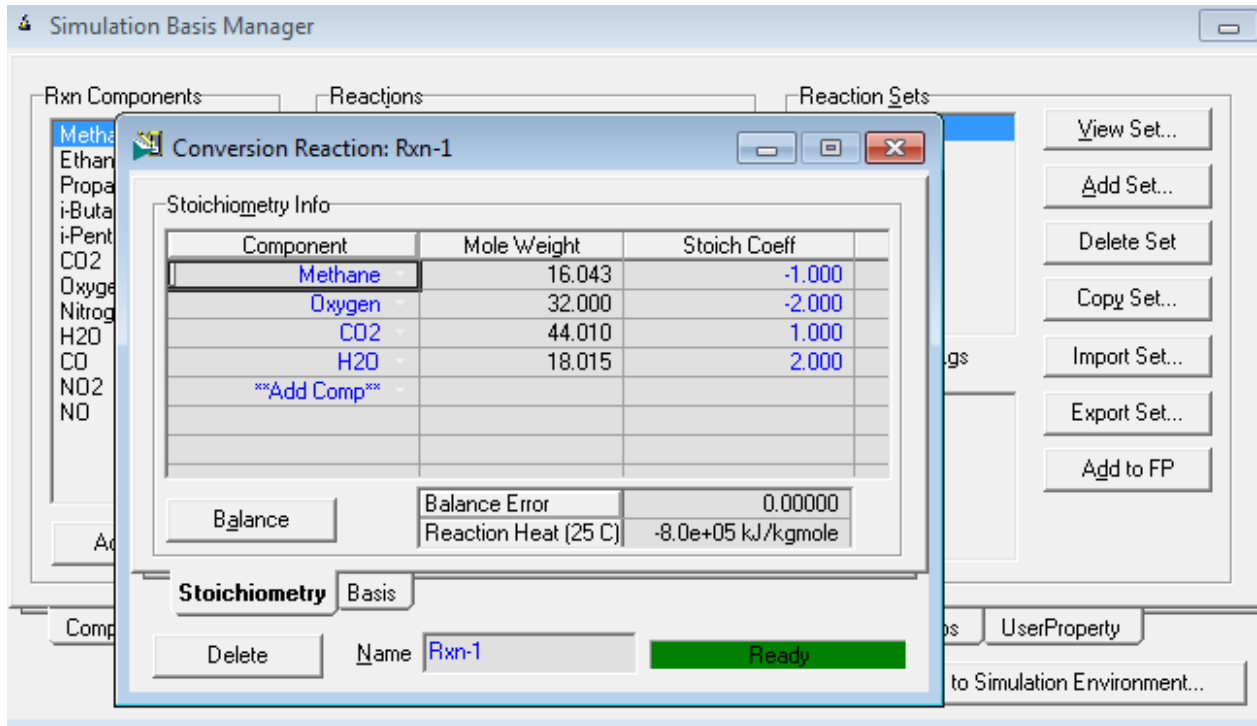
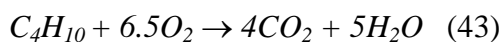
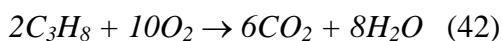
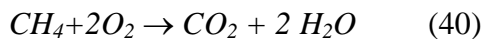


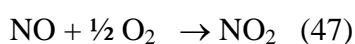
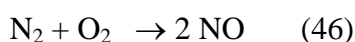
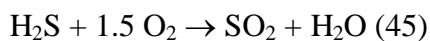
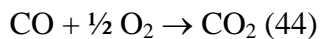
Figure 21 : Introduction des réactions mises en jeux.

Réactions de combustions :

Avec un taux de conversion de 100%.



A cela s'ajoute d'autres réactions qui sont :



Pour nous on s'intéresse à la formation des NO_x d'où on introduit les réactions 46 et 47, avec un taux de conversion de 0.15 % (donnée par des experts de l'entreprise).

Emissions et estimations des NO_x

Une fois ces étapes accomplies, nous entrons dans l'environnement de simulation où nous définissons les différentes opérations : le convertisseur et les courants entrant (Gaz naturel et l'air), la simulation s'intéressera pour le groupe G1 dont les données d'entrées sont disponibles.

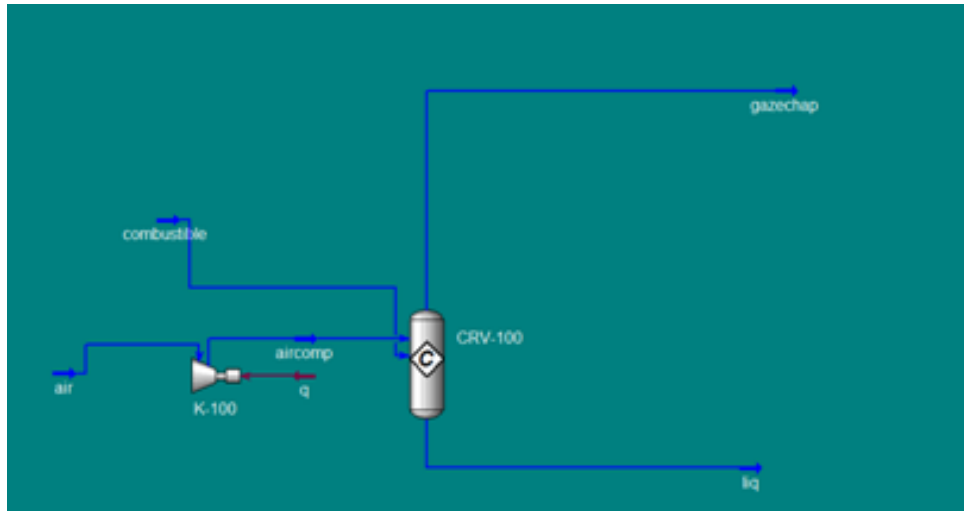


Figure22 : Schéma PFD du convertisseur.

La formation des NO_x est intimement liée au rapport stœchiométrique air-combustible rapport noté R puisque l'excès d'air n'est pas communiqué, on suppose que la combustion se fait avec 10% volumique d'air en excès.

Pour la centrale électrique d'EL-HAMMA nous avons [22] :

Type de carburant utilisé: gaz naturel

Capacité du compresseur d'air: 400 tonnes / h

Température de fonctionnement: 1050°C

L'efficacité thermique de chaque unité: 34,8%

Excès d'air: 10% avec une humidité relative de 60%.

Tableau10 : Condition d'admission de l'air et du combustible dans la chambre de combustion du groupe G1.

Courant entrant	Température °C	Pression (bar)	Débit m ³ /h
Gaz	23	30	1861.70
Air	20	1.013	40000

Emissions et estimations des NO_x

Résultat et discussion:

Tableau 11 : Résultats de la simulation de la combustion par Hysys.

Caractéristique des fumées	Température (°C)	Pression (bar)	Débit molaire (kmol/h)	Débit volumique (m ³ /h)	Débit massique (kg/h)
	1213	2.4	1770	204400	50290
Les composés	NO _x (exprimer en NO ₂)	H ₂ O	N ₂	O ₂	CO ₂
Fraction molaire	0.007	0.090	0.750	0.090	0.048
Fraction massique	0.012	0.057	0.730	0.110	0.075
Fraction volumique	0.007	0.049	0.782	0.083	0.077

La température de sortie réelle est environ 500 °C du fait de la présence du cycle combinée.

Le débit des gaz d'échappements calculé par simulation pour le groupe G1 est de **50290 kg/h** avec un débit de NO_x de 6.35kg/h soit **38139.9kg** de NO_x émis par an.

Comparaison :

La quantité de NO_x émis par le groupe G1 suivant la corrélation (**25910.39kg**) et la simulation (**38139.9kg**) ont le même ordre de grandeur, la déviation est due aux erreurs liés a la corrélation qui peuvent aller jusqu'à 30%.

Pour situer nos résultats de la simulation nous avons décidé de les comparer par rapport aux limites des standards internationaux, on a choisi quatre normes qui sont : Américaines (USEPA) exprimé en **lb/MW.hr**, canadiennes (CEPA) en **g/GJ**, Européenne (ECE) en **mg/m³** et celle de l'Arabie saoudite (KSA) en **lb/M Btu**.

Emissions et estimations des NO_x

Tableau12 : Comparaison entre valeur simulée et norme [23].

Polluants	Norme	USEPA	CEPA	ECE	KSA
NO _x	unité	lb/MW.hr	g/GJ	mg/m ³	lb/M Btu
	Limite	1.3	40	150	0.3
	simulation	1.58	61.48	166	0.34
	Déviati on %	+21%	+48%	+10%	+13%

On remarque bien que les oxydes d'azote émis par la centrale dépassent toutes les limites fixées par les normes USEPA, la CEPA, la ECE et KSA.

Les résultats obtenus par simulation sont supérieurs aux valeurs expérimentales de la centrale (140mg/Nm³), cette différence peut être expliquée par les hypothèses émises, en effet on a pris un taux de conversion de 0.15 % de l'azote qui rentre dans la chambre de combustion, qui est une valeur maximale utilisée par les spécialistes du domaine.

Il est à noter que pour des raisons d'efficacités énergétiques la centrale électrique travaille avec un rapport air-combustible entre 1,8 et 2,3 ces conditions favorise les émissions de NO_x pour cela nous étudions l'impact du rapport R sur les taux d'émissions de la centrale.

Influence de l'excès d'air sur les émissions de NO_x

On donne aussi l'évolution des émissions de NO_x avec R le rapport stœchiométrique Air-combustible pour cela la simulation est reconduite pour plusieurs taux de R :

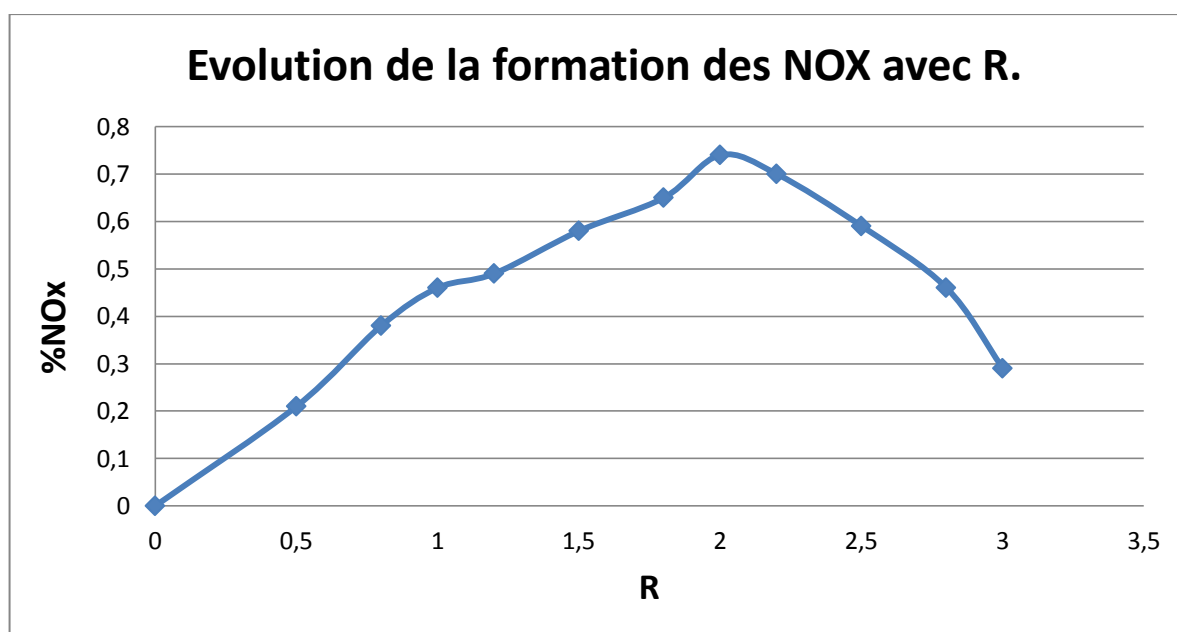


Figure23 : Evolution de la formation des NO_x avec R.

L'idéale pour la production d'énergie et de travailler avec un rapport air combustible proche des coefficients stœchiométriques qui favorisent la formation des NO_x et d'autre polluant telle que le CO₂ mais l'idéal ne peut pas être atteint , première contrainte reste les conditions mécaniques de fonctionnement de la turbine [24].

2.3 Conclusion :

Dans ce chapitre le but était de donner une idée de l'ordre de grandeur des émissions de la centrale pour cela on s'est basé sur trois axes, données des mesures expérimentales, corrélation et enfin par simulation (hysys Aspen) , dans les trois méthodes il s'est avéré que la centrale est au-dessus des normes en vigueur, avec des déviations allant de 30% pour les données expérimentales à plus de 40 % pour la simulation hysys.

Tout cela démontre la nécessité de l'intervention au niveau de la centrale, de plus de part sa position géographique (la centrale est localisée au centre d'Alger) son impact ne sera que plus important sur la santé des habitants.

Dans les chapitres qui suivront nous allons tenter de donner des solutions à ce problème malgré que plusieurs contraintes se posent comme le cout économique.

Chapitre3 :
**Application des méthodes de
réductions des émissions de
NO_x**

3. Application des méthodes de réduction à la centrale d'EL

Hamma :

3.1 Méthodes primaires :

Limitation de la formation des oxydes d'azote lors de la combustion :

Pour réduire les émissions de NO_x à la source, on doit tenir compte des processus de formation. On s'efforcera de diminuer :

- Les températures maximales du milieu réactionnel
- Localement, la présence d'oxygène en excès.

On se rend compte de la difficulté des problèmes à résoudre en se rappelant qu'une combustion est justement une oxydation brutale et complète, assez souvent grâce à de l'oxygène en excès, de la totalité des atomes de carbone et d'hydrogène composant le combustible. Parmi les procédés utilisés pour se rapprocher de l'objectif recherché, les plus courants sont [25] :

- La combustion étagée par action sur le combustible ou le comburant.
- La dilution de la flamme.
- La combustion à basse température.

3.1.1 Combustion étagée :

a. Mise en œuvre combustion étagée par le combustible :

Elle consiste à retarder l'injection d'une partie du combustible dans la flamme, de manière à avoir successivement, dans la flamme, une zone pauvre en combustible, donc à une température relativement limitée, suivie d'une zone à plus haute température dans laquelle se fait l'injection du restant du combustible, mais qui comporte très peu d'oxygène en excès [26].

Dans le cas où le combustible est gazeux :

- Les lances primaires injectent une partie du combustible dans l'ouvrage ;
- Les lances secondaires injectent le reste du combustible plus loin dans l'enceinte.

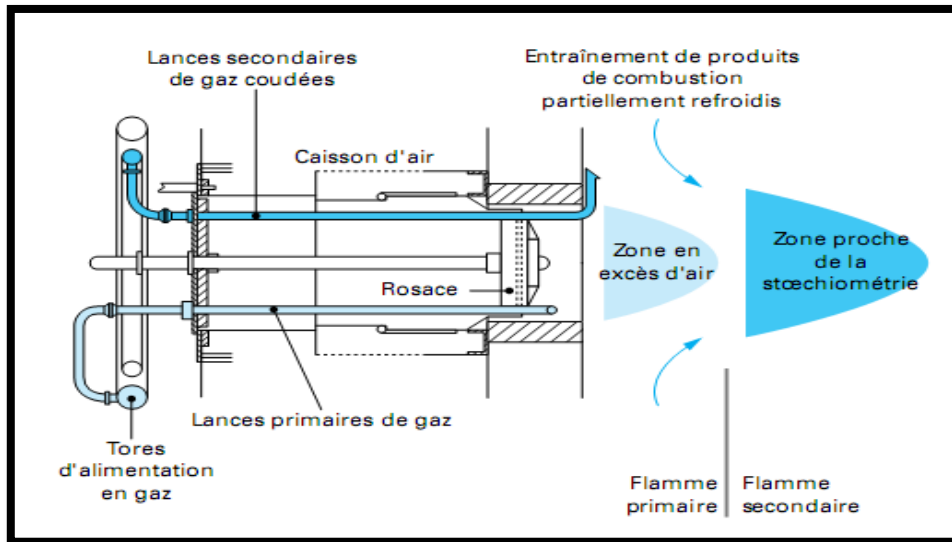


Figure24 : Brûleur à combustion étagée par le combustible (gaz) [26].

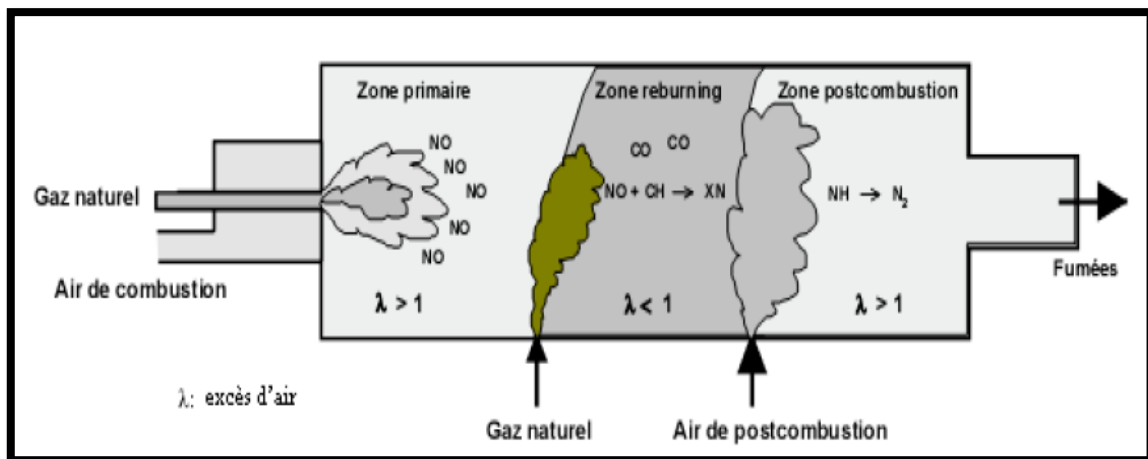


Figure25 : Principe de procédé de combustion étagée du gaz naturel [26].

La combustion étagée par le combustible donne de bons résultats avec des combustibles gazeux ; dans ce cas, elle permet parfois de diminuer de 50 à 60 % la quantité de NOx générée.

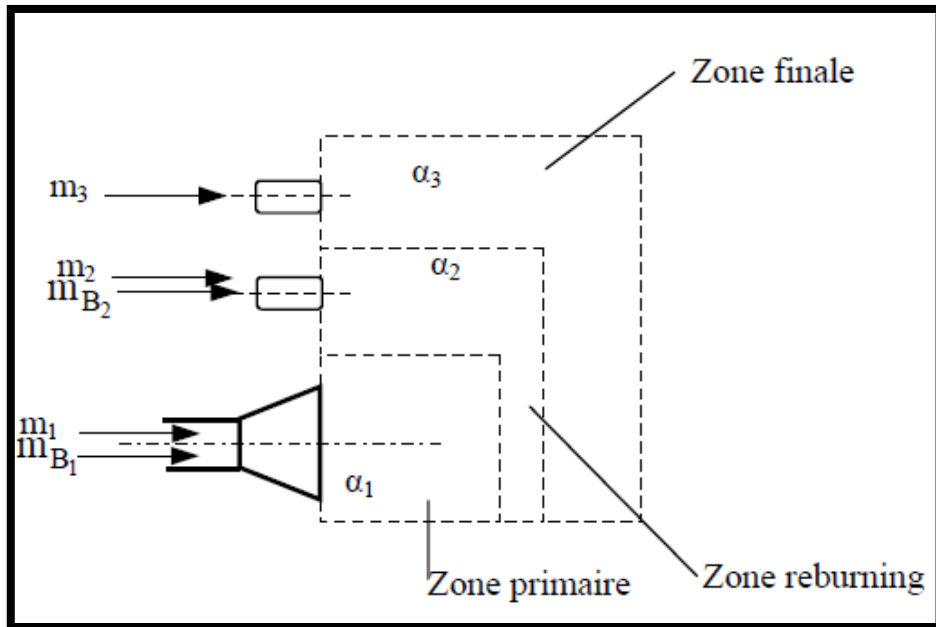


Figure26 : Différentes zones de la combustion étagée [27].

Dans la figure si $m_{b1} + m_{b2} = 1$ kg de combustible, m_s représente la quantité théorique de l'air pour la combustion, et m_1 , m_2 et m_3 représentent les quantités d'air introduit dans les zones primaire, reburning et finale. L'excès d'air pour chaque zone est déterminé en utilisant les relations suivantes :

$$\lambda 1 = \frac{m1}{(mb1*ms)} \quad (k)$$

$$\lambda 2 = \frac{m1+m2}{(mb1+mb2)*ms} \quad (l)$$

$$\lambda 3 = \frac{m1+m2+m3}{(mb1+mb2)*ms} \quad (m)$$

La proportion optimale de combustible secondaire par rapport au combustible total est comprise entre 20 – 30 % [27].

L'application de cette méthode à la centrale électrique d'EL HAMMA ne demande pas un grand investissement financier le seul problème est que par rapport à une flamme « conventionnelle », les flammes à combustion étagée présentent un volume global plus important ; il sera donc nécessaire, pour en obtenir leur plein effet, de construire autour de ces flammes, des chambres de combustion de plus grandes dimensions.

Avec 50% de réduction la centrale rentre dans les normes environnementales en vigueur d'émission de NO_x soit 150 ppm.

L'émission annuelle est de **2513 ppm** soit une valeur mensuelle de plus de **209 ppm** en appliquant la méthode de combustion étagée cette la valeur passe à **1256 ppm** soit une valeur mensuelle de **104ppm** inférieur a la norme (150 ppm).

b. Combustion étagée par le comburant

C'est la même idée que dans le cas précédent mais la création de zones de combustion distinctes se fait ici par l'étagement de l'injection de l'air de combustion.

On distingue:

1. l'étagement dans le brûleur ;
2. l'étagement dans le foyer.

Différents schémas existent :

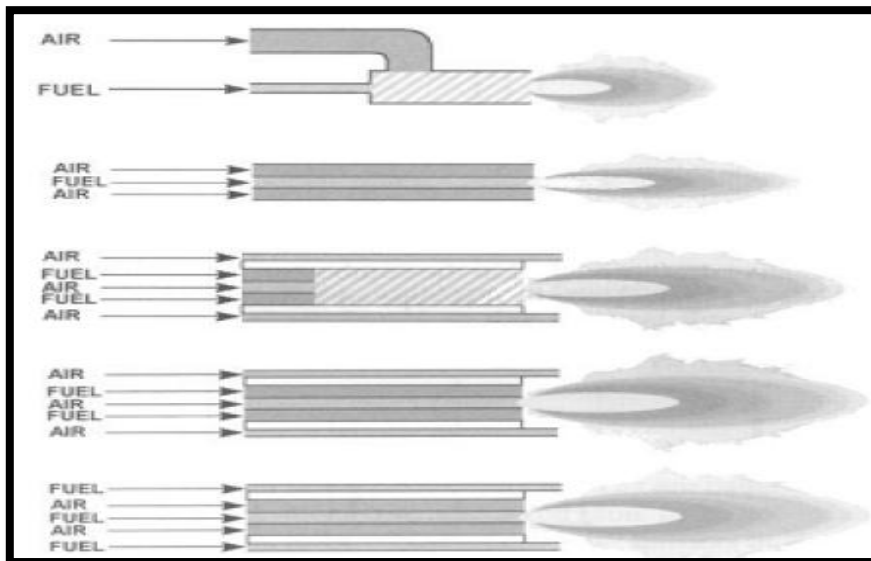


Figure27 : Classification des brûleurs par type de mélange combustible/comburant [28].

Les flammes prémélangées sont plus courtes que les flammes de diffusion.

La zone réactionnelle de la flamme est très chaude, ce qui est très favorable à la production de NO_x . Les flammes de diffusion, puis les flammes étagées ont permis de produire des flammes plus longues, et dont les points chauds sont réduits (ce point est à nuancer, car il est possible de créer des flammes courtes et très chaudes suivant la géométrie des injecteurs). Elles sont donc plus performantes en termes d'émission de NO_x et d'homogénéité de chauffe. Cependant ces brûleurs ne permettent pas d'éliminer totalement les points chauds. Ils sont en effet équipés d'un système d'accrochage de flamme (ouvreau en réfractaire permettant de créer un point de stagnation), qui permet de stabiliser le front de flamme proche du nez du brûleur [28].

Pour l'application de cette méthode à la centrale électrique d'EL HAMMA il va falloir mettre en œuvre un nouveau brûleur qui permet d'effectuer la combustion étagée pour un pourcentage de réduction de 50% à 60%. Le coût financier de l'investissement dans un nouveau brûleur en plus des effets de vibration ainsi que l'apparition d'imbrulé reste les problèmes majeurs de cette méthode

3.1.2 La dilution de la flamme :

a. Recyclage des fumées

L'objectif est ici de diminuer la température de combustion par dilution de la flamme avec des gaz brûlés ou des fumées. On distingue le recyclage externe et le recyclage interne.

-Recyclage externe :

Il consiste à reprendre, par un ventilateur, des fumées à l'aval de l'équipement, avant la cheminée par exemple, et à les réinjecter soit directement dans le (ou les) brûleur(s) par des orifices prévus spécialement à cet effet, soit de les mélanger avec l'air de combustion avant introduction de celui-ci dans les brûleurs.

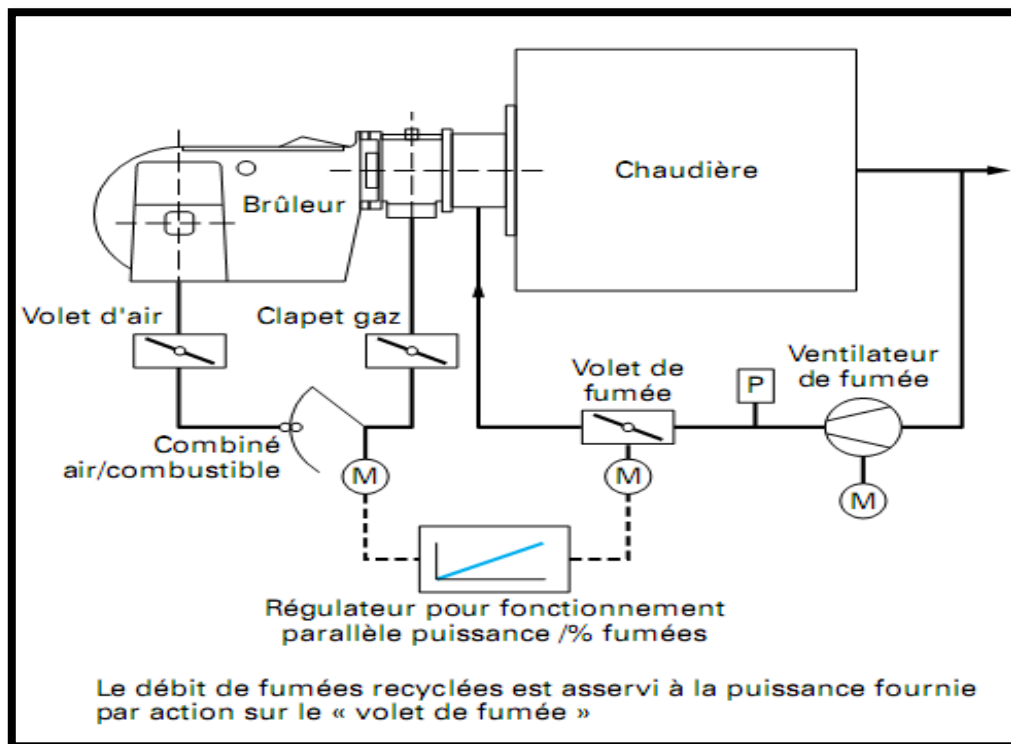


Figure28 : Principe de recyclage des fumées [29].

La diminution des NOx est fonction du débit de fumées recyclées; elle peut atteindre 50 à 60% de la valeur sans recyclage. Dans la pratique, on ne dépasse guère un débit de recyclage supérieur à 15 % du débit d'air de combustion.

Les fumées étant reprises à une température de l'ordre de 150 C°, la puissance absorbée par le ventilateur de recyclage n'est pas négligeable. De plus, dans le cas d'équipements fonctionnant avec des combustibles chargés en soufre, les tuyauteries de recyclage doivent être calorifugées pour limiter les déperditions thermiques, mais aussi les risques de corrosion liée à la présence de SO₂ et SO₃ [29].

- Recyclage interne

L'objectif est le même que celui du recyclage externe, mais pour éviter un réseau de tuyauteries important et coûteux, la dilution de la flamme se fait avec des gaz brûlés se trouvant, dans la chambre de combustion, à proximité immédiate du (ou des) brûleur(s).

La mise en circulation de ces gaz est induite par le jet formé par l'air de combustion et/ou le combustible, lors de son entrée dans le foyer.

Le débit de gaz recirculé est d'autant plus élevé que le débit de quantité de mouvement du jet sera lui-même élevé, ce qui nécessite une certaine consommation d'énergie pour la mise en vitesse des fluides. On rappelle que le débit de quantité de mouvement est donné par :

$$G = M \cdot V \quad (n)$$

Avec M masse du fluide moteur, V vitesse d'injection de ce fluide

De plus pour améliorer le mélange entre le jet primaire et les gaz recyclés, il y a intérêt à subdiviser le premier. C'est sur ce principe qu'ont été développés les brûleurs dit « Bas NOx » pour les combustibles liquides. L'impulsion et la division des jets de combustible permettent d'augmenter la quantité de fumées recyclées dans la flamme.

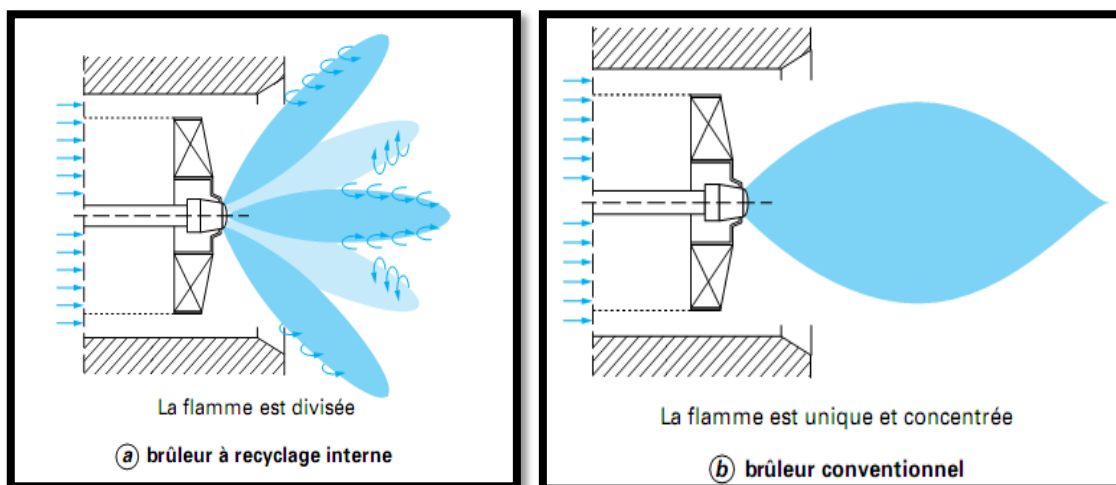


Figure29 : Comparaison du brûleur à recyclage interne avec le brûleur conventionnel [30].

Ces brûleurs permettent, dans certains cas, de réduire de 25 à 30 % la formation d'oxydes d'azote [30].

Malgré que le recyclage de fumées représente une alternatif aux méthodes conventionnelles il reste qu'elle est plus appropriée aux combustibles liquides ; son application à la centrale électrique d'EL HAMMA qui utilise le gaz naturel n'est pas de l'ordre du possible.

De plus il va falloir prévoir le remplacement du bruleur par un bruleur spécifique

« Bruleur bas NO_x » ce qui augmente le cout d'investissement.

b. Combustion à basse température

Les températures de combustion adiabatique de l'ensemble des combustibles courants s'étagent entre 1 800 et 2 200 °C.

Dans un très grand nombre de cas, la température nécessaire pour le procédé est notablement plus faible. On peut citer, par exemple :

- les générateurs de vapeur où les températures de surchauffe maximales de la vapeur sont inférieures à 600 °C ;
- les réseaux de distribution de chaleur où les températures d'utilisation sont inférieures à 200 °C ;
- les turbines à combustion où la température des gaz à l'amont de la première roue est limitée actuellement par des considérations technologiques à une valeur inférieure à 1300 °C.

Il y a donc intérêt, compte tenu de l'impact important du niveau de température maximal sur la formation des NO_x , à opérer la combustion à des niveaux de température plus bas que ceux normalement obtenue dans une flamme [31].

Cette méthode peu couteuse et facile d'application peut être mise en œuvre dans la centrale électrique d'EL HAMMA même si les taux de réduction ne sont pas très important 25% à 30%.

c. Combustion en lit fluidisé

Un lit fluidisé est généralement constitué d'un matériau granulé inerte ou ayant une action désulfurante (calcaire).

Ce lit constitue un milieu dans lequel les coefficients de transferts de chaleur internes

(C'est-à-dire entre les éléments se trouvant dans le lit) et externe (c'est-à-dire avec les parois qui l'entourent et les surfaces qui y sont noyées) sont très élevés.

De ce fait :

- Ce lit est à température très homogène ;

— Il est possible d'extraire de ce lit des quantités de chaleur importantes, et donc de contrôler sa température.

En injectant directement dans le lit fluidisé le combustible et le comburant, on brûle le premier dans un milieu dont la température est maîtrisée par ailleurs.

Il existe deux types de lits fluidisés :

— Le lit fluidisé fixe ou bouillonnant (bubbling beds) ;

— Le lit fluidisé circulant (LFC) du point de vue qui nous occupe ici (la formation des NO_x), ces deux types de lits ont sensiblement le même impact.

La température de fonctionnement usuelle, car la plus propice, par ailleurs, pour la désulfuration, se situe entre 850 et 950 °C. À ce niveau les NO_x « thermiques » ne se forment pratiquement plus, quant aux NO_x « combustibles », on peut les maîtriser partiellement en étageant l'air nécessaire à la combustion sur la hauteur du réacteur [32].

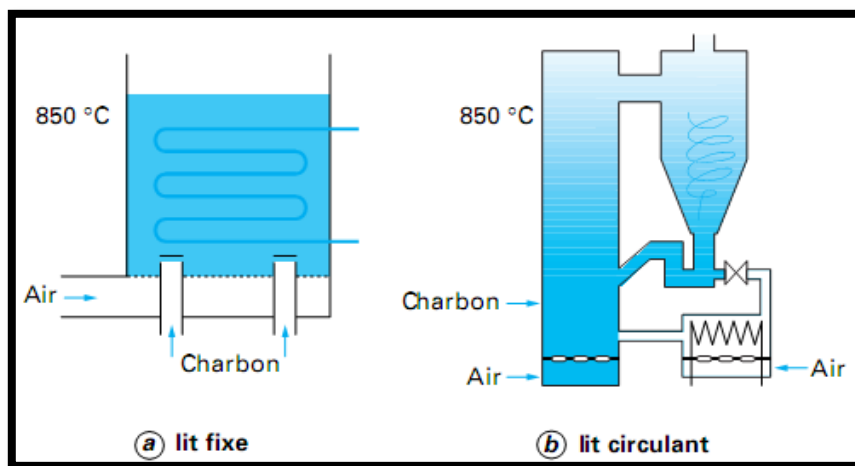


Figure30 : Lits fluidisés fixe et circulants [32].

d. Combustion catalytique

Une autre façon de contrôler la température d'oxydation du combustible est l'utilisation de masses catalytiques. Un catalyseur permet, en principe, de diminuer considérablement la température à laquelle le phénomène d'auto combustion s'entretient. Pour résoudre le problème, il faut :

— Extraire la grande quantité de chaleur produite par la réaction ;

— Obtenir un niveau de température suffisant pour les procédés en aval ;

— Avoir un catalyseur qui résiste à ce niveau de température.

La mise au point est donc délicate. C'est néanmoins un axe de recherche de certains constructeurs de turbine à combustion.

3.1.3 La combustion à basse température

Des diminutions de la température maximale de combustion sont obtenues par :

a) Le mélange des gaz produits par la combustion :

— Avec de la vapeur d'eau ;

— Avec de l'eau liquide ;

— Dans quelques cas particuliers, avec de l'azote ;

b) Des technologies d'étagements de la combustion.

- Dilution avec de la vapeur d'eau

La vapeur d'eau est injectée dans les chambres de combustion ou à l'aval du compresseur. Cela impose une pression de vapeur supérieure à la pression qui règne dans les chambres de combustion, typiquement 15 à 20 bars, et une vapeur légèrement surchauffée pour éviter les à-coups provoqués par d'éventuels condensats.

Une retombée intéressante du procédé est qu'il permet, grâce à l'augmentation du débit-masse qui transite ensuite dans les roues de la turbine, d'augmenter la puissance fournie par la turbine.

-Dilution avec de l'eau liquide

L'obtention de la pression nécessaire ne pose pas de problème.

Par contre, l'eau doit être absolument pure (eau déminéralisée) pour éviter tous dépôts de sels sur les ailettes des roues de la turbine.

La chaleur de vaporisation de l'eau étant prélevée dans la chambre de combustion, ce procédé induit une augmentation de la consommation spécifique de la machine.

Le débit-masse d'eau liquide maximale que l'on peut injecter est de l'ordre de grandeur du débit-masse de combustible.

-Dilution avec de l'azote

Lorsque l'on dispose d'azote sous pression, la dilution dans la chambre de combustion peut se faire avec ce gaz. C'est le cas des sites qui disposent d'unités de séparation de l'oxygène de l'air, dans lesquelles l'azote est parfois un sous-produit. Un cas typique est celui des turbines à gaz alimentées par une unité de gazéification de charbon [IGCC (Integrated gasification combined cycle)], quand cette gazéification se fait avec de l'oxygène.

Ces différentes méthodes de dilutions de la flamme soit par ajout de vapeur d'eau, d'eau liquide ou d'azote sont très aisés à réaliser mais le taux de réduction ainsi que les gênes qui en résultent empêchent et freinent leurs utilisations à très grandes échelles néanmoins on pourra les appliquer à la centrale électrique à fin de prévenir de très grand taux d'émission [28].

- Combustion étagée

Les principes de la combustion étagée ont permis de diminuer sensiblement, dans un grand nombre de cas, les quantités de NO_x produit sans avoir recours à l'injection d'un fluide auxiliaire. Cette technologie dite « **de chambre sèche** » (par opposition aux chambres « humides » dans lesquelles on injecte de l'eau liquide ou vapeur) est toute fois limitée par des problèmes de stabilité de combustion, en particulier lors des fonctionnements en dessous de la puissance nominale de la machine. Pour contourner cette difficulté, un certain nombre de constructeurs ont développé des **brûleurs « hybrides »**, dont le principe de fonctionnement est différent à faible et à pleine charge :

— à **fortes puissances**, la flamme est à prémélange préalable du combustible et de l'air (premix burner) ;

— à **faibles puissances**, la flamme est à diffusion (diffusion nozzle burner).

Il faut noter que ce brûleur comporte également des possibilités d'injection de vapeur et d'eau liquide [29].

L'ensemble de ces moyens permettent de ramener généralement les émissions de NO_x entre 25 et 50 p.p.m. avec des combustibles **gazeux** et 50 et 75 p.p.m. avec des combustibles **liquides**.

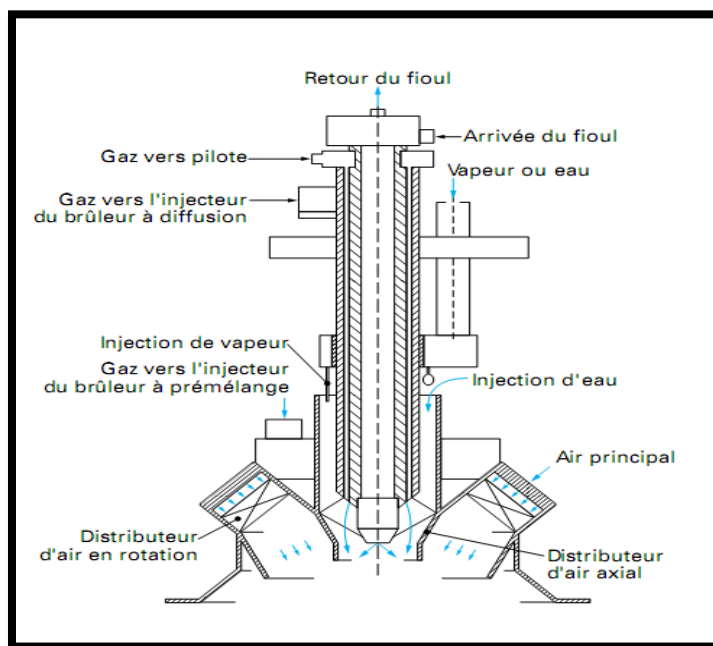


Figure32 : Brûleur « hybride » pour turbine à gaz : coupe [29].

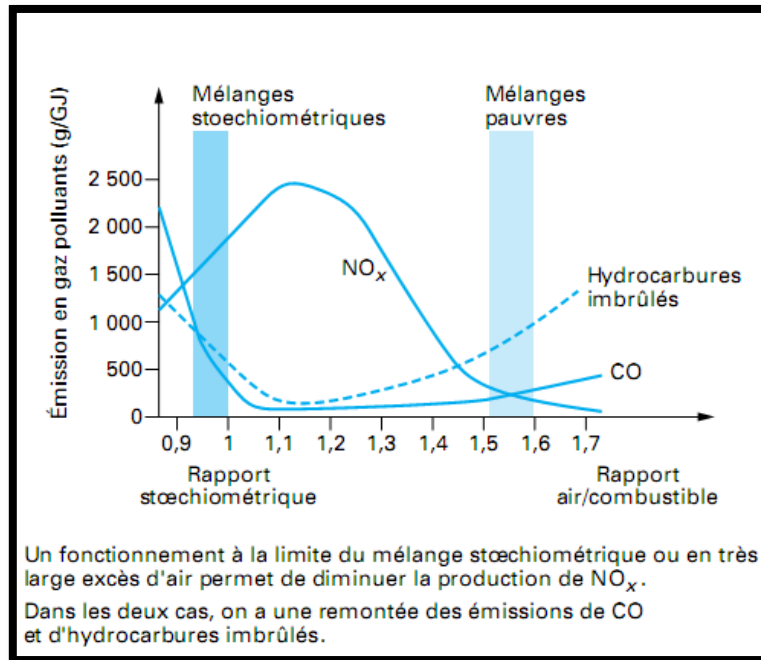


Figure33 : Evolution des émissions en fonctions du rapport air-combustible [29].

3.1.4 Phénomènes secondaires induits par les procédés primaires de réduction des NO_x :

La réduction de la formation des NO_x durant la combustion s'accompagne d'un certain nombre de contraintes qui limitent l'utilisation de ces moyens de « **réduction primaire** ».

- La recherche d'une température de combustion plus basse provoque assez rapidement l'**apparition d'imbrûlés**.

Pour les **combustibles gazeux**, cela se traduit par l'apparition d'oxyde de carbone (CO). C'est le cas de chaudières alimentées en gaz et des turbines à combustion.

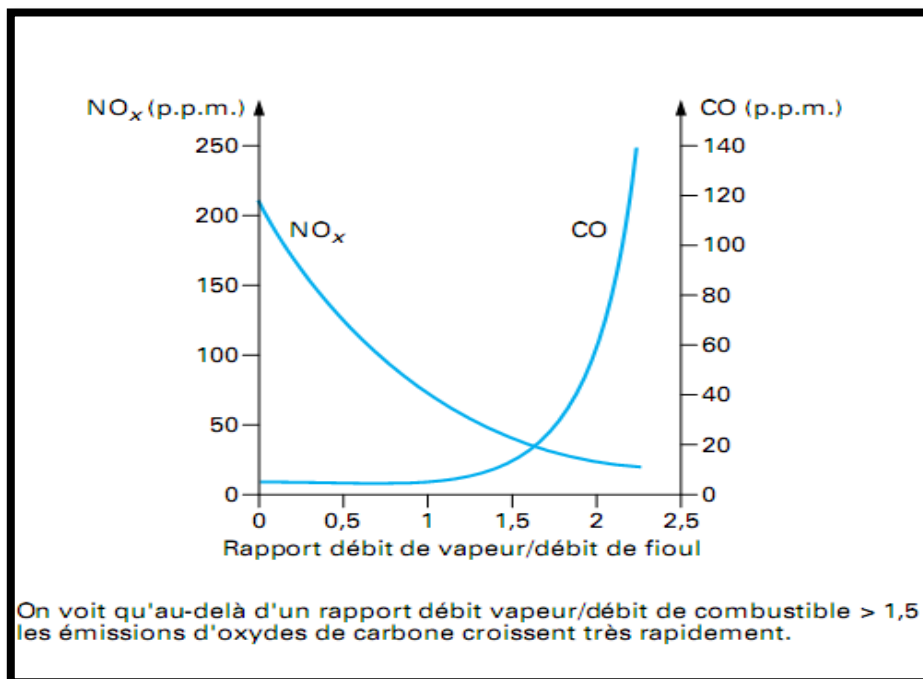


Figure34 : Effet de l'injection de vapeur sur les émissions de NO_x et de CO dans une turbine à gaz [29].

L'injection d'eau dans les chambres de combustion des turbines peut provoquer des **instabilités de flamme** génératrices de **vibrations**.

- La technologie des « chambres sèches » ne permet pas d'assurer le fonctionnement des turbines sur une très large plage de variation de puissance. Les **brûleurs** de ce type sur les turbines devront souvent être **composites**. De plus elle nécessite des **volumes** de chambre de combustion sensiblement plus **importants**.
- Le recyclage des fumées dans les fours et les chaudières peut s'accompagner de **condensations** dans le réseau de recyclage.
- La combustion à basse température (lit fluidisé) s'accompagne d'une augmentation des **émissions de protoxyde d'azote (N₂O)**.
- L'injection d'eau et la production d'imbrûlés **grèvent le rendement énergétique** [27].

3.1.5 Conclusion et perspective des méthodes primaires :

Malgré leur faible taux de réduction les méthodes primaires représente une alternative aux méthodes secondaires car leur coup d'investissement peu élevé ainsi que leur facilité d'application ne nécessitent pas de nouvelle unités reste leur grand avantage de plus ils s'avèrent que la centrale électrique de EL HAMMA est déjà équipée de brûleurs hybrides réduisent les émissions de NO_x , utilisant un procédé sec entre autre un procédé à injection d'eau peut être utilisé (si nécessaire et prévu) .

Leur plus grand inconvénient reste l'apparition de phénomène secondaire dans la chambre de combustion se qui peut perturber la production et diminuer le rendement de la turbine à gaz.

Enfin les méthodes primaires représentent une solution à court terme peut couteuse mais avec le durcissement des normes et l'apparition de nouvelles méthodes plus efficaces moins couteuses on ne pourra plus se baser sur ces méthodes pour rentrer dans la norme mondiale.

3.2 Application de la méthode secondaire :

3.2.1 Introduction :

Si la mise en œuvre des mesures primaires de réduction des émissions est impossible, ou si elles se révèlent d'une efficacité insuffisante pour respecter les valeurs limites d'émissions réglementaires, il reste à traiter les fumées par une méthode dite secondaire constituée par deux types de procédés disponibles : **la réduction sélective non catalytique (SNCR)** et **la réduction sélective catalytique (SCR)**.

Pour notre travail on a choisi de travailler par la réduction sélective catalytique (SCR) vue sa grande efficacité souvent supérieure à 90% malgré son coût élevé, et que la réduction sélective non catalytique (SNCR) peut être moins efficace et qui peut favoriser les émissions de protoxyde d'azote, de CO et d'ammoniac.

3.2.2 Principe du procédé :

De l'ammoniac ou de l'urée mélangé à de l'air est ajouté aux fumées en fonction de la quantité de NOx à réduire. Les fumées chargées de NH₃ traversent ensuite un catalyseur à plusieurs lits dans une plage de températures comprises entre 250 et 380°C. Le catalyseur le plus courant est constitué d'une base d'oxyde de titane (TiO₂) dopée à l'oxyde de vanadium (V₂O₅).

La chambre de réaction peut être située en amont de l'épuration des fumées, sur les gaz bruts (« high-dust » SCR), ou en aval de l'épuration, sur les gaz propres réchauffés (« low-dust » SCR) [33].

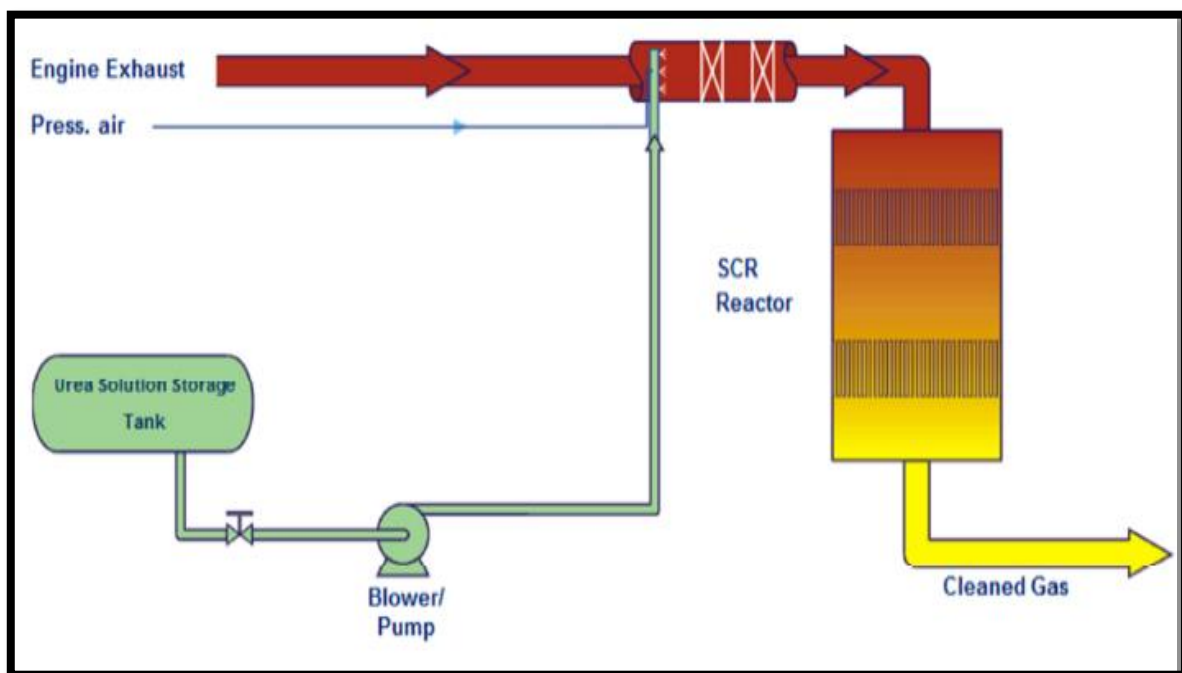


Figure 37 : Schéma descriptif d'une unité SCR [33].

Ce procédé a un mécanisme réactionnel comme suit :



Ou x,y,z et w sont des coefficients stœchiométriques de la réaction.

Réaction de mécanisme catalytique :

Topsoe et Al ont proposé un mécanisme semi-empirique qui suggère que NH_3 est d'abord adsorbé sur un site d'adsorption, puis est activé à un site de réaction à proximité avant de réagir avec le NO . Dans le mécanisme inférieur M représente un site d'adsorption et S représente le site réactif sur lequel est ensuite activé NH_3 .



Dans ce mécanisme, le site VOH se trouve être le site d'adsorption et $\text{V} = \text{O}$ est le site d'activation.

Le mécanisme se résume comme suit:

Une fois NH_3 a été activé, il réagit avec le NO pour produire N_2 et H_2O . Le site actif est libéré en tant que $\text{V}^{4+}\text{-OH}$ et est reconstituée par O_2 pour revenir à son état d'origine en tant que $\text{V} = \text{O}$, dans le processus produisant H_2O [34].

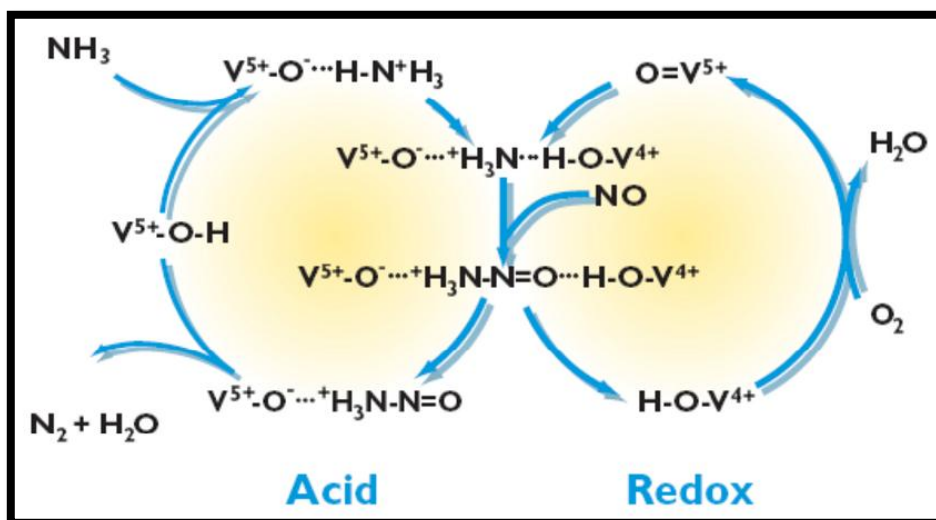


Figure 38 : Mécanisme réactionnel du catalyseur [34].

La vitesse de réaction peut être exprimée par :

$$r_{NO} = k c_{NO}^{\alpha} c_{NH_3}^{\beta} c_{O_2}^{\gamma} c_{H_2O}^{\delta} \quad (o)$$

Ou bien par:

$$r_{NO} = k c_{NO} \quad (p)$$

Si a partir des données expérimentales le taux de la réaction principale se trouve être indépendant des concentrations de NH_3 , O_2 , et H_2O .

Où sa constante de vitesse est exprimée par :

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (q)$$

3.2.3 Application de la réduction sélective catalytique (SCR) sur la centrale d'EL HAMMA :

Pour appliquer la réduction sélective catalytique à notre centrale de 500 MW de puissance il faut tout d'abord pouvoir dimensionner cette unité SCR en tenant compte de plusieurs critères qui se résume en :

1-Les exigences réglementaires basées sur les conditions dans lesquelles le système est censé fonctionner, l'intégration globale de la SCR unité dans les systèmes, et d'autres considérations opérationnelles telles que l'entretien et la fiabilité.

2-Deuxièmement, les réglementations établissent les limites de la performance admissible pour une unité de SCR. Ceci est fait en spécifiant l'émission maximale autorisée des émissions de NO_x et également les conditions dans lesquelles il peut être émis [35].L'importance de ce point n'est pas seulement dans les limites qui sont fixées, mais la faisabilité de l'application d'une technologie particulière.

3- Une autre limitation importante sur la performance SCR est le contenu de dioxyde de soufre des gaz d'échappement qui peuvent conduire à la corrosion ou l'encrassement des composants en aval dans le système d'échappement mais dans notre cas le taux d'émission des oxyde de soufres sont très faibles.

4- La réalisation des processus catalytiques est extrêmement dépendante de la température à laquelle elle est réalisée. Pour l'oxyde de titane-vanadium comme catalyseurs, cette température optimale est typiquement comprise entre 300 °C et 400 °C. Il s'agit d'une considération importante pour les applications, car la température des gaz d'échappement à la

sortie des groupes est en moyenne de 474 °C pour G1, G2 et de 572 °C pour G3, G4, En tant que telle, l'unité de SCR entre le collecteur d'échappement et la chambre de combustion où la température typiques sont dans la plage de 350 ° C à 400 ° C.

Cette limitation pose son propre ensemble de défis, car l'emplacement le plus commode pour le réacteur est d'être localiser à proximité de la chambre de combustion.

Malheureusement, la densité spatiale de l'équipement dans ce domaine de la centrale a tendance à être très élevé selon les pratiques actuelles de standards de l'arrangement des machines.

Sachant que la centrale d'EL HAMMA utilise comme combustible le gaz naturel pour cela on utilise le catalyseur monolithique par exemple l'oxyde de titane-vanadium constitué par des blocs de matières catalytiques qui contiennent des canaux soit ayant un nid d'abeilles ou une géométrie rectangulaire.

3.2.4 Dimensionnement du réacteur SCR :

- **Calcul du débit d'ammoniac :**

On propose de déterminer la quantité de NH₃ nécessaire pour une réduction de 80% des NO_x dans un réacteur catalytique, pour cela on se base sur la méthode donnée par Topsoe.N.Y [36]. La consommation NH₃ est obtenue selon la relation :

$$D_{m(NH_3)} = D_{m(echap)} * (ppm_m / 10^6) * (M_{NH_3} / M_{NO}) * R_{NO-NH_3} \quad (r)$$

Avec :

$D_{m(NH_3)}$: Débit massique des émissions de NH₃ en kg / h.

$D_{m(echap)}$: Débit massique des gaz d'échappements en kg / h.

ppm_m : Concentration de NO en parties par million en masse.

M_{NH_3} : Poids moléculaire de l'ammoniac en g / mol.

M_{NO} : Poids moléculaire de NO en g / mol.

R_{NO-NH_3} : Ratio molaire de NH₃ en NO.

La simulation sur Hysys a donnée (tableau 11):

$$ppm_m = 161.66 \text{ ppm}$$

$$D_{m(echap)} = 50290 \text{ kg/h}$$

$$M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ g / mol}$$

$$M_{\text{NO}} = 30 \text{ g / mol}$$

Calcul de $R_{\text{NO-NH}_3}$:

$$R_{\text{NO-NH}_3} = (\varepsilon + (\text{slip} * (M_{\text{échap}} / M_{\text{NO}})) / \text{ppm}_m). \quad (\text{s})$$

Avec slip : le taux de NO_x (en ppm) maximum admissible à la sortie du réacteur, pour une efficacité donnée : Si on choisit une efficacité de 80%, on aura :

$$\text{Slip} = 32.3 \text{ ppm}$$

$$M_{\text{échap}} = 28.42 \text{ g/mol}$$

$$\text{Donc : } R_{\text{NO-NH}_3} = 0.98$$

$$\text{Ont trouve : } D_{\text{m}(\text{NH}_3)} = 4.51 \text{ kg/h}$$

Dans la plus part des cas on utilise une solution d'urée à 40% alors on a :

$$D_{\text{m}(\text{urée})} = 11.29 \text{ kg/h}$$

$D_{\text{m}(\text{urée})}$: Débit massique de l'urée.

Pour réaliser la conversion, nous proposons un catalyseur ayant des sites actifs V_2O_5 sur un support TiO_2 . Le fabricant donne les caractéristiques géométriques et physiques. Nous avons choisi les données fournies par le fabriquant [37].

- **Les propriétés du catalyseur :**

Le catalyseur est supposé être un monolithe extrudé avec canaux à section carrée.

Largeur d'un seul canal : $W = 0.005 \text{ m}$

Diamètre hydraulique : puisque les canaux sont carrés $d_h = W = 0.005 \text{ m}$

Nombre de canaux par bloc : 3600.

Longueur du bloc : 0.35 m.

Largeur du bloc : 0.35 m.

Hauteur du bloc : 0.5 m.

Surface du bloc de catalyseur : 0.1217 m^2 .

Densité du catalyseur : 1111 kg/m^3

Poids du bloc : 18 kg

Calcul de la surface du réacteur SCR :

Le réacteur catalytique est conçu pour fonctionner dans le régime d'écoulement laminaire, le nombre de Reynolds est de 2000 afin d'établir une vitesse maximale d'écoulement à travers le canal.

De la simulation Hysys on a la vitesse des gaz d'échappement $V_{\text{échap}} = 0.165 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$,

$$d_h = 0.005 \text{ m.}$$

De la on peut calculer la vitesse max :

$$V_{\text{max}} = (R_{e(\text{max})} \cdot V_{\text{échap}}) / d_h \quad (t)$$

$$V_{\text{max}} = \mathbf{6.06 \text{ m/s}}$$

Sur la base de la vitesse et le débit volumique, la surface de section transversale des canaux est déterminée:

$$A_{\text{ch}} = D_v(\text{échap}) / V_{\text{max}} \quad (u)$$

D'après la simulation le débit volumique est de $D_v(\text{échap}) = 204400 \text{ m}^3/\text{h} = 56 \text{ m}^3/\text{s}$

On trouve :

$$A_{\text{ch}} = \mathbf{9.36 \text{ m}^2}$$

Puisque chaque canal a une surface de 0.000025 m^2

On détermine le nombre de canaux nécessaires : $N_{\text{ch}} = 374400$ canaux, soit 104 bloc.

Chaque bloque ayant une surface de 0.1217 m^2 .

La surface du réacteur sera de $A = \mathbf{12.65 \text{ m}^2}$.

- **Calcul du volume du réacteur SCR :**

Sachant que la surface d'un seul bloc est de 0.1217 m^2 alors son volume égal a 0.06 m^3 .

Et on a 104 bloc alors le volume du catalyseur sera de $\mathbf{6.32 \text{ m}^3}$.

3.2.5 Faisabilité d'application de la méthode SCR sur la centrale d'EL HAMMA :

En utilisant des relations obtenues par la littérature on a réussi à quantifier la taille de l'unité SCR qui doit être installée à la sortie des fumées de la centrale électrique d'EL HAMMA.

Les dimensions requises qui ont été déterminées étaient assez grandes soit une surface de 12.65 m² et un volume de 6.32 m³ avec un poids de 1872 Kg ce qui empêche la mise en œuvre de cette dernière à la centrale d'EL HAMMA vu que la densité spatiale de ces installations qui est très élevée selon les pratiques actuelles de standards de l'arrangement des machines.

En outre, les exigences liées au stockage de l'urée sont également très grande vu sa nécessité au procédé avec un débit de 11.29 Kg/h.

Malgré la grande efficacité de cette unité SCR son utilisation est très restreinte pour une centrale électrique déjà installée vu sa grande dimension. Elle est conçue pour des centrales en vue de réalisation.

3.2.6 Les coûts d'investissement et de fonctionnement :

Le coût d'investissement des systèmes de SCR destinés à la modernisation d'équipements existants et capables d'éliminer 60 à plus de 90% des NOx est compris entre 50 et 100 euros/kW, (d'après des études menées par Siemens).

Les principaux facteurs influençant ce coût sont d'abord la taille : équiper une usine de 200 MW ne coûtera que 30% de moins que pour une usine de 1000 MW ; ensuite la concentration des NOx à l'entrée : son doublement peut entraîner une augmentation du coût de 50% ; enfin, les difficultés techniques d'implantation qui peuvent faire varier ce coût de 20 à 35%.

Le coût d'exploitation s'élève à environ 75 euros par tonne de NOx éliminée avec de l'ammoniac anhydre et à environ 250 euros avec une solution d'urée à 40%. Le coût total, toujours d'après Siemens, se situerait ainsi entre 1500 et 2500 euros par tonne de NOx éliminée.

Pour les UIOM, l'Association néerlandaise du traitement des déchets donne un chiffre compris entre 4000 et 4045 euros par tonne de NOx évitée, dont 65% de dépenses d'investissement et 35% de dépenses d'exploitation (fonctionnement, maintenance, main d'œuvre).

Les économies d'échelle ne semblent pas jouer un rôle prépondérant puisque le coût à la tonne de déchets traitée varie de 5,4 à 8,2 euros. Le procédé SCR est donc relativement moins cher pour les grosses unités.

Dans notre cas (centrale électrique de 500mw) installation de moyenne puissance l'utilisation de la méthode SCR s'avère peu judicieuse du fait du coût élevé qui va se répercuter sur le prix de l'énergie de plus l'arrêt de la centrale pour placer le réacteur n'est pas envisageable vu la dépendance de la région à la centrale [38].

Conclusion générale

Nous avons entrepris dans ce travail l'étude de la réduction des émissions des NO_x d'une unité donnée (la centrale électrique d'EL HAMMA) pour cela on donne une description aussi détaillée que possible des mécanismes de formation des oxydes d'azote ainsi que les principales méthodes de réductions appliquées de nos jours dans l'industrie.

Le premier pas pour leur application à la centrale électrique d'EL HAMMA fut l'estimation des émissions et des taux de rejet des oxydes d'azote de l'unité pour cela on utilise deux méthodes qui sont en premier la corrélation basée sur le facteur d'émission connu du combustible utilisé (gaz naturel de HASSI RMEL) , ensuite en utilisant un logiciel de simulation développé par les sociétés Aspen Tech et Honeywell le hysys 3.2 , enfin nous avons comparé les chiffres aux données expérimentales.

Il s'est avéré que la centrale est au-dessus des normes en vigueur, avec des déviations allant de 30% pour les données expérimentales à plus de 40 % pour la simulation hysys.

Etant donné les fortes émissions d'oxyde d'azote l'intervention au niveau de la centrale électrique devient une nécessité vue leurs nocivités pour l'homme et l'environnement.

Dans ce travail on a étudié la possibilité de l'application de toutes les méthodes de réduction sur la centrale d'EL HAMMA, il s'avère que pour cette unité le meilleur choix technique est l'application des méthodes primaires en optimisant la géométrie du brûleur et en contrôlant les paramètres de combustion, la facilité de mise en œuvre ainsi que le faible coût d'investissement sont les principaux atouts malgré leur faible taux de réduction de 20 à 50% .

Vue la densité spatiale des installations de la centrale qui est très élevée, l'application des méthodes secondaires restent difficile à mettre en œuvre malgré leur taux de réduction élevé supérieur à 90%.

Grâce à ce travail, nous avons pu mettre en pratique toutes les connaissances acquises durant nos études. D'autre part, cela nous a permis de maîtriser un outil informatique très répandu de nos jours dans le domaine de l'industrie des procédés en utilisant un logiciel de simulation développé par les sociétés Aspen Tech et Honeywell.

Références bibliographique :

- [1] MIGUEL.A,GOMEZ.G.Absorption - réduction des NO_x provenant d'installations fixes sur systèmes catalytiques. Thèse de Doctorat Université LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG. (2004).
- [2] SCHINDLER. Etat de l'art de la réduction des NO_x dans les différents secteurs industriels.Article de l'Agence Fédérale de l'Environnement d'Autriche. (2001).
- [3] DAO.D.G. Technologies de recombustion avancée des oxydes d'azote : études expérimentales et cinétiques sur pilote semi-industriel. Thèse de Doctorat Université DE LILLE 1. (2010).
- [4] BOUDREAULT.J.S ET CAMILLE.ST.G.Les oxydes d'azote et la pollution atmosphérique. Techniques du Milieu Naturel Protection de l'environnement. Thèse de Doctorat Université de LILLE1. (2007).
- [5] VOVELLE.C. Laboratoire de combustion et systèmes réactifs journée d'études du CITEPA. (2002).
- [6] MILLER.J.A AND BOWMAN.C.T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion.Pages: 287-338. (1989).
- [7] NISHIOKA.N, NAKAGAWA.S, ISHIKAWA.Y et TAKENO.T. NO emission characteristics of methane-air double flames, Combust Flame. Pages: 127-138. (1994).
- [8] NICHOL.D,STEELE.G,MARINOV.R et MALTE.P.C. The importance of the nitrous oxide pathway to NO_x in lean-premixed combustion.Pages: 100-111. (1995).
- [9] Rapport de IEA émissions de polluants 2009.
- [10] THOMAS.M et LEBLANC. Instrumentation et mesure des oxydes d'azote. Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne.
- [11] http://fr.wikipedia.org/wiki/Mesure_des_oxydes_d'azote#La_colorim.C3.A9trie .
- [12] Documents donnés par la centrale électrique d'EL HAMMA. (Décret n° 06-138 du 16 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 15 avril 2006).
- [13] ELICHEGARAY.C. Impact général des oxydes d'azote sur l'homme et l'environnement. Article scientifique du Département Air et Transports ADEME France.
- [14] JACUBOWIEZ.I. Dénitrification des gaz de combustion traité de Génie des Procédés.Pages : 1-15. (1998).
- [15] OLSSON.L, SJOVALL.H et BLINT .R.J. A kinetic model for ammonia selective catalytic reduction over Cu-ZSM⁵.Pages: 203-217. (2008).

- [16] THOMAS.D. Faculté polytechnique de Mons.Académie universitaire Wallonie-Bruxelles, Belgique. Techniques de l'Ingénieur g1805 NO.
- [17] GOEMANS.M, CLARYSSE.P, JOANNES.J, DE CLERCQ.P, LENAERTS.S, MATTHYS.M et BOELS.K.Catalytic NOx reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation. Chemosphere. Pages : 1357-1365. (2004).
- [18] ADEME.Les techniques de désulfuration des procédés industriels. Direction de l'industrie (1999).
- [19] Guide méthodologique pour l'évaluation des émissions dans l'air des installations de production et de transformation de l'acier. Fédération française de l'acier. (2004).
- [20] IBRAHIM. H.G, ELATRASH.M.S et OKASHA.A.Y.Article scientifique: Steam Power Plant Design Upgrading. Energy and Environment Research. (2011).
- [21] REBAL.N.Initiation au simulateur Hysys, Ecole de Boumerdès UFR : UFR Drilling, Production & Reservoir Engenering, IAP. (2010).
- [22] Données fournies par la centrale d'EL HAMMA.
- [23] General presidency of meteorology and environment protection. Measures to protect the environment. Document No. (1409-01). (2003).
- [24] CHEN. S.L,McCARTHY. J.M, HEAP.M.P, SEEKER.W.R et PERSHING. D.W. Bench and pilote scale process evaluation of reburning for in-furnance NOx reduction.Pages :1159 – 1169. (1986).
- [25] PANOIU.N. Recircularea externa a gazelor de ardere factor important de reducere primara à oxizilor de azot. Bucuresti.Energetica. Serie A.Pages: 154-159. (1993).
- [26] NIMMO W. Control of NOx emissions by combustion – air staging. Journal of the institute of Energy, n°64. Pages : 128-134. (1991).
- [27] ANTONESCU.N. Reducerea emisiilor de NOx prin controlul temperaturii de ardere. Energetica. Serie A.Pages:31-36. (1994).
- [28] GHIA.V, GABA. A. Poluarea aerului prin arderea combustibililor fosili. Depoluarea primara. Bucuresti : Centrul de Formare Continua – Energie Mediu, Editura AGIR. Pages : 150. (2000).
- [29] FUKUDA.M, YAMANE.K, NEICHI.T et IKEGAMI.M. Reduction of nitrogen Oxides of Diesel Engines by exhaust – Gas – Selective Recirculation on diagnostics and Modeling of combustion in internal combustion engines.Pages: 93 – 98. (1998).
- [30] OGAWA.H, OGIWARA.G et ARAI.M. The effect of EGR on a spray combustion and emission.Pages: 369 – 375. (1998).
- [31] ICHIKAWA.H, KUMAKURA.H, SASAKI.M et OHKUBO.Y. Development of a low emission combustor for a 100 kW Automotive ceramic gas turbine. Page:15. (1997).

- [32] MIHAESCU.L. Arzatoare pentru hidrocarburi cu NO_x scazut. Page: 200. (2004).
- [33] LENKA S. CHLADOVA Evaluation of Selective Catalytic Reduction for Marine Two-Stroke Diesel Engines.Thèse de Master 2 Universities de Aalborg. (December 2010).
- [34] FU.J.C AND PEREIRA.C.J. Design of Monolith Catalyst for Fouling Resistance.Vol: 37. (1998).
- [35] FOGLER.F.S. Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th Edition. Upper Saddle River : Pearson Education.(2006).
- [36] TOPSOE.N.Y. Catalysis for NO_x Abatement: Selective catalytic reduction of NO_x by ammonia: fundamental and industrial aspects. (1997).
- [37] www.as-al.com/fr/catalyseur-industrielle
- [38] Article publié dans ENERGIE PLUS n°275 du 15 novembre 2001.