

Procédure d'évaluation de l'incinérabilité des déchets

- 1/ Mise au point d'un test de dégradation thermique des déchets : Cas des refus de tri des DIB**
- 2/ Optimisation du critère d'incinérabilité des déchets : PROCEID (PROCédure d'Evaluation de l'Incinérabilité des Déchets)**



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**PROCEDURE D'EVALUATION DE L'INCINERABILITE
DES DECHETS**

**1ERE PHASE : MISE AU POINT D'UN TEST DE DEGRADATION THERMIQUE DES
DECHETS : CAS DES REFUS DE TRI DES DIB**

**2EME PHASE : OPTIMISATION DU CRITERE D'INCINERABILITE DES DECHETS :
PROCEID (PROCEDURE D'EVALUATION DE L'INCINERABILITE DES DECHETS)**

RAPPORT FINAL

décembre 2000

G. ANTONINI - Université de Technologie de Compiègne

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégialement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Procédure d'évaluation de l'incinérabilité des déchets : Phase 1 : Mise au point d'un test de dégradation thermique des déchets : Cas des refus de tri des DIB, Phase 2 : Optimisation du critère d'incinérabilité des déchets, 2000, 66 p, n°95-0104/3A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

I.	INTRODUCTION	1
II.	Le test proceid	2
II.1	Principe de fonctionnement du test	2
II.2	Description du test	3
II.3	La procédure d'évaluation de l'incinérabilité des déchets	5
II.4	Modifications/adaptations réalisées en vue de la poursuite des travaux :	7
III.	La représentativité du test PROCEID	13
III.1	Principe adopté pour la recherche de critères de représentativité du test	13
III.2	Idée générale	13
III.3	Mise en évidence de paramètres en vue de l'extrapolation	15
III.4	Méthodologie d'extrapolation	17
III.5	Etablissement du modèle de comportement	22
IV.	Description des deux fours semi-industriels pour la validation	25
IV.1	installation d'incineration en FOUR TOURNANT	25
IV.2	installation d'incineration en Lit Fluidisé Circulant	29
V.	resultats	30
V.1	BOIS / TEST PROCEID	31
V.2	Charbon / TEST PROCEID	32
V.3	DIB / TEST PROCEID	33
V.4	BOUES SECHEES / TEST PROCEID	34
V.5	RBA / TEST PROCEID	35
V.6	BOIS / FOUR TOURNANT	36
V.7	CHARBON / FOUR TOURNANT	37
V.8	BOUES SECHEES / FOUR TOURNANT	38
V.9	RBA / FOUR TOURNANT	39
V.10	BOIS / LFC	40
V.11	DIB / LFC	41
V.12	Charbon / LFC	42
V.13	BOUES SECHEES / LFC	43
VI.	Synthèse des résultats	44
VI.1	Le paramètre η_0	44
VI.2	Le paramètre n	46

I. INTRODUCTION

Le présent rapport constitue le rapport final de l'étude RE.CO.R.D. 104/2A concernant l'optimisation des critères fonctionnels du test PROCEID par confrontation avec des essais effectués sur fours semi-industriels.

Ce rapport est divisé en trois parties :

La première partie de ce rapport présente les modifications apportées sur le test PROCEID, un rappel des principaux critères établis sur le principe de fonctionnement du test PROCEID.

La deuxième partie du rapport présente la démarche retenue en vue d'établir des critères de représentativité du test pour l'extrapolation sur installation industrielle. Cette démarche a été mise en œuvre sur des combustibles de référence (bois, charbon...).

Enfin, la validation de la procédure a été réalisée par essais croisés entre le test PROCEID et deux fours semi-industriels disponibles sur le site de PROCEDIS, à savoir, un four tournant et un lit fluidisé circulant, et ce pour différents types de déchet.

II. LE TEST PROCEID

II.1 Principe de fonctionnement du test

Le test PROCEID développé au cours de la précédente étude (RE.CO.R.D. 95104-DIB) est basé sur un dispositif de traitement thermique en continu de solides divisés.

Ce dispositif consiste essentiellement en un réacteur tubulaire rectiligne dans lequel le solide progresse en continu par transport vibro-fluidisé, de type piston ; la vitesse d'avancement du solide ne dépendant que des paramètres de vibration du bâti (fréquence, inclinaison du bâti). Ainsi, le temps de séjour du solide dans ce type de dispositif peut être ajusté par réglage de ces paramètres, permettant de faire subir aux solides la même durée de traitement et ce, indépendamment de la répartition granulométrique ou des masses volumiques des différents constituants du solide traité. Dans une section transversale du tube transporteur on peut, par contre, considérer que la présence de mouvements secondaires de recirculation de solide confère au transport un caractère local d'écoulement parfaitement agité. Le débit de solide est fixé par l'alimentation et impose différents niveaux de remplissage du tube.

Par ailleurs, l'apport thermique a lieu par apport indirect, par le biais d'une double enveloppe permettant d'assurer l'uniformité de la température de traitement du solide et ce, à différents niveaux.

Enfin, le maintien d'un « ciel » interne au tube (au-dessus du lit granulaire transporté) permet d'assurer non seulement le contrôle de l'atmosphère de traitement thermique (conditions oxydantes ou conditions réductrices) mais aussi l'évacuation des vapeurs et gaz produits par le solide lors de son traitement thermique. Une analyse de ces gaz peut être effectuée en sortie de ce dispositif. De même, le séparateur sortie four permet la récupération du résidu solide pour analyse et ce, pour chaque condition de traitement.

Plage de fonctionnement du pilote de combustibilité :

- Températures : 400 à 1000°C
- Atmosphère : pyrolytique ou oxydante
- Temps de séjour ajustable : 40 s à 10 minutes
- Débit de solide traité : 0,5 à 10 kg/h

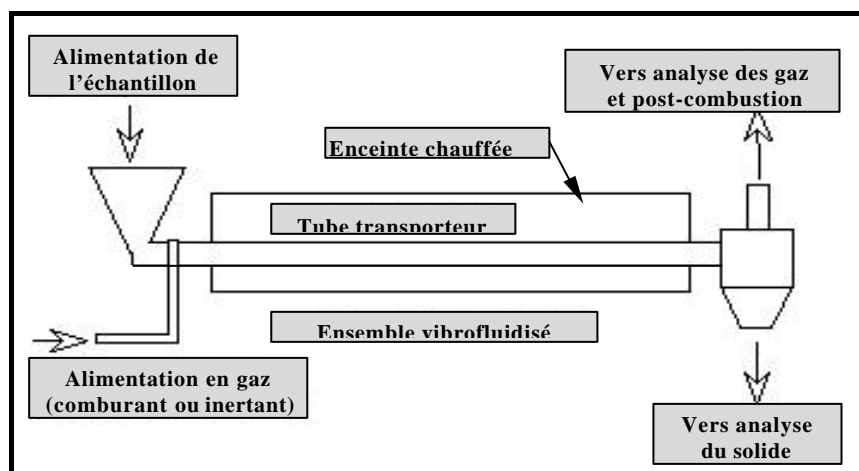


Figure 1: Schéma de principe du test

Ce type d'installation peut fonctionner au choix en atmosphère réductrice ou oxydante, ce qui permet de simuler les modes de fonctionnement des différentes installations de traitement thermique rencontrées.

II.2 Description du test

Le four transporteur vibrant longitudinal à auge tubulaire, est constitué des parties suivantes :

- Un châssis sur lequel repose l'ensemble transporteur/échangeur. Le châssis est fixé au sol afin d'avoir une bonne rigidité et ainsi éviter le déplacement du pilote causé par les vibrations.
- Une enveloppe parallélépipédique, composée de deux parties similaires et indépendantes, assemblées à l'aide de boulons facilitant le montage et le démontage de l'enveloppe. Des plaques réfractaires sont disposées à l'intérieur de l'enveloppe et en assurent le calorifugeage.

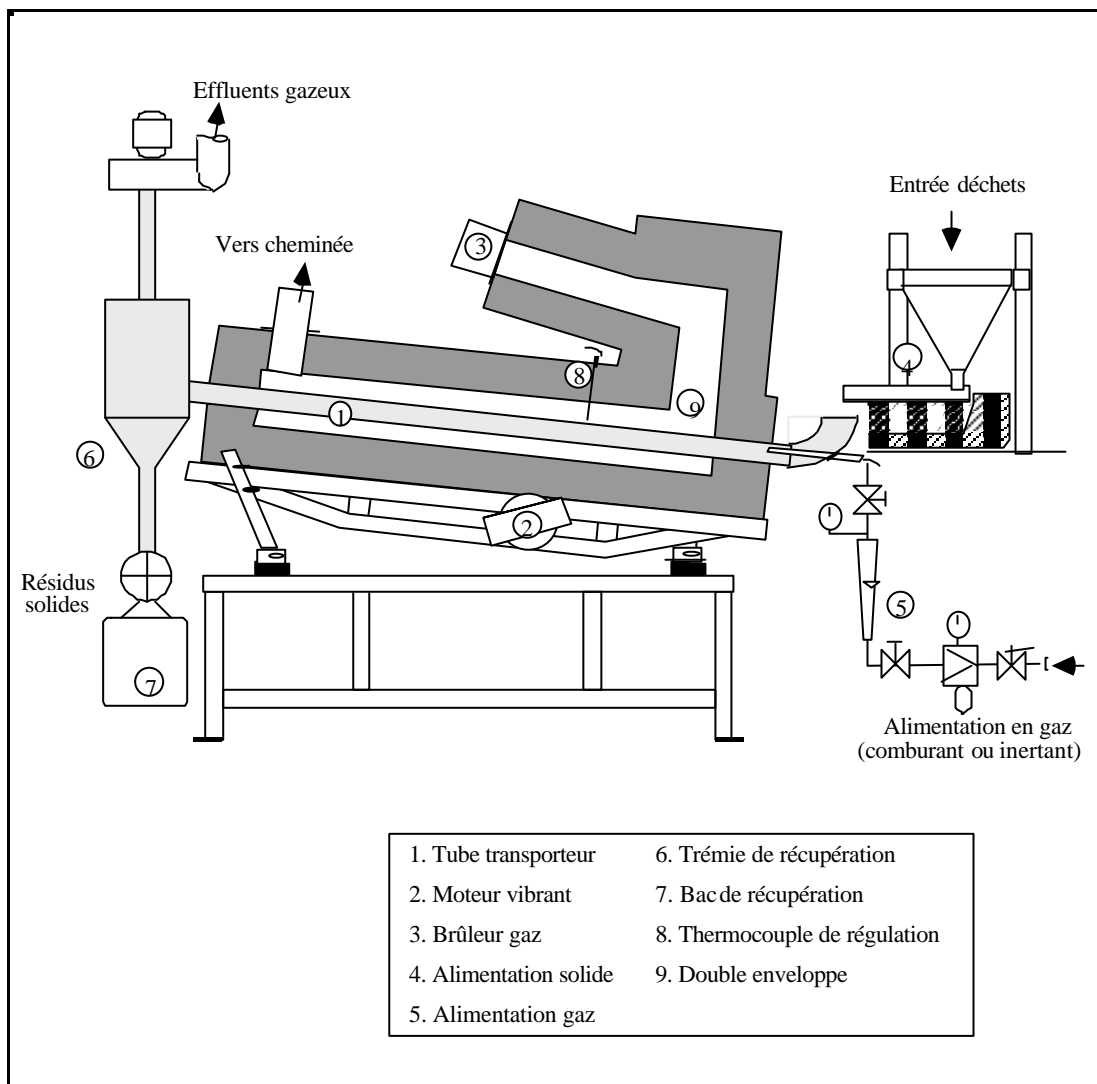


Figure 2: Schéma du dispositif expérimental

L'ensemble Transporteur/Echangeur est assemblé sur un berceau sur lequel sont installés deux vibrateurs (moteurs à balourds), un de chaque côté. Un moteur vibrant est muni de balourds dont la rotation engendre une vibration polydirectionnelle dans un plan perpendiculaire à l'axe du moteur vibrant. La fréquence de vibration est déterminée par la vitesse de rotation variable à l'aide d'un variateur de fréquences. L'amplitude est proportionnelle à la masse des balourds. Le réglage des balourds permet de faire varier la poussée du vibreur de 0 à 100%, grâce à un déphasage des masses sur chacun d'eux.

Un dispositif mécanique reposant sur le principe arbre/palier d'un côté et bielle/biellette de l'autre côté permet de varier l'angle d'inclinaison du tablier et par conséquent celle du tube transporteur.

Le tube transporteur de diamètre intérieur de 55 mm est placé au centre de l'enveloppe. Il est composé d'acier inox réfractaire permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 1100 °C.

Le chauffage de la double enveloppe est assuré par les gaz de combustion produits par un brûleur au gaz naturel placé en sortie du tube transporteur ; les gaz chauds circulent à contre-courant. Un régulateur PID module la puissance de chauffage du brûleur qui est asservie à une sonde de température disposée en sortie de la chambre.

Des plaques réfractaires servent de chicanes, assurant une bonne circulation des gaz chauds autour du tube transporteur, et de ce fait améliorent l'échange de chaleur. Les fumées de combustion sont évacuées par une cheminée placée à l'opposé du brûleur.



Figure 3 : Photo du test PROCEID

II.3 La procédure d'évaluation de l'incinérabilité des déchets

Nous rappelons ici la procédure mise au point lors de notre précédente étude et qui permet d'accéder à une série de critères.

Pour un échantillon donné de déchet solide hétérogène, la procédure débute par la préparation sommaire d'une quantité significative de cet échantillon (quelques kilogrammes) par broyage/déchetage centimétrique (criblage à 2 cm).

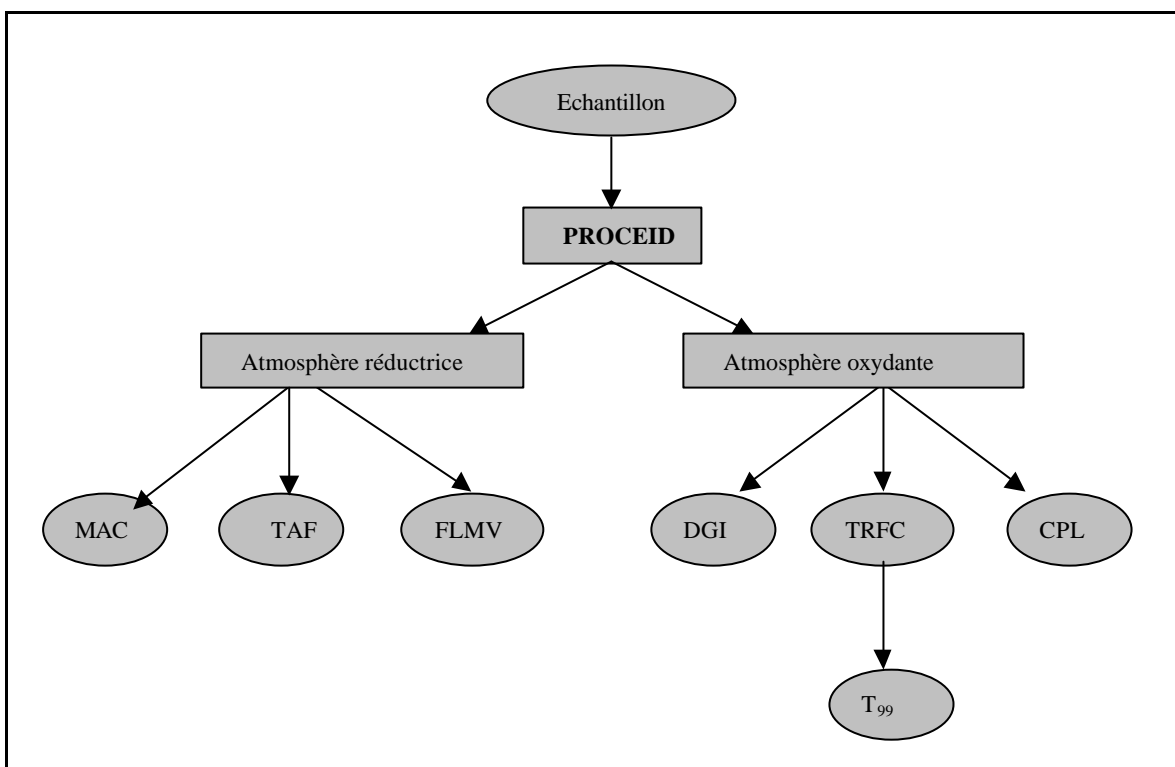


Figure 4: Synoptique de la procédure PROCEID

Le dispositif est d'abord réglé en condition pyrolytique (balayage azote) de façon à réaliser la première série de test suivants :

- Essais de manoeuvrabilité à chaud de l'échantillon brut dans le but d'orienter les choix technologiques concernant les dispositifs d'alimentation des enceintes de traitement, en particulier pour les problèmes posés par les fractions fusibles de ces déchets.

On propose alors un critère de manoeuvrabilité à chaud du produit brut, désigné par critère MAC.

Dans l'hypothèse où ce critère ne serait pas satisfait, il y aurait lieu soit d'adapter les dispositifs d'alimentation conventionnels à la spécificité du produit, soit de modifier la composition du déchet par mélange à des fractions satisfaisant elles-mêmes le critère MAC (co-incinération).

- Un deuxième test concerne la manoeuvrabilité des résidus solides issus du traitement thermique et ce, dans le but d'appréhender leur potentiel agglutinant ou la friabilité de ces résidus vis à vis des choix technologiques, concernant les enceintes de traitement thermique envisageable (grille mobile, envols...).

On propose donc un critère TAF (test d'agglutination/fiabilité). Ce test a été bâti comme une adaptation du test de Roga, utilisé pour les charbons.

Ce critère TAF fournit un indice de 0, pour les résidus les plus friables, à 100 pour les résidus agglutinants.

- Un troisième test concerne la détermination de la fraction libérable en matières volatiles de l'échantillon traité, dans le but d'appréhender la capacité à l'inflammation du produit dans une enceinte thermique.

On propose un critère FLMV (fraction libérale en matières volatiles) valable pour une température et un temps de séjour donnés. Les produits les plus inflammables auront, dans une échelle de 0 à 100, les FLMV les plus élevés. A l'inverse, les produits présentant des difficultés d'inflammation auront des FLMV faibles.

Ce test peut être poursuivi, par passages successifs de l'échantillon dans le dispositif en vue de la détermination en retour du taux de matières volatiles (MV) de l'échantillon brut.

On peut ensuite aborder une seconde série d'essais à conduire sur le dispositif mais cette fois-ci dans des conditions oxydantes pour ce qui concerne l'atmosphère interne du tube de traitement thermique (balayage à l'air) :

- Un premier test concerne la mesure du délai global d'inflammation qui prend en compte l'étape nécessaire de séchage préalable du produit après introduction dans un foyer suivi de l'étape de libération des fractions volatiles conduisant à un délai global d'inflammation du produit pour une température de traitement donné.

On propose un critère DGI (délai global d'inflammation) bâti à 900°C.

- Un deuxième test concerne, la détermination du taux de réduction de la fraction combustible, dans le but d'appréhender la cinétique de combustion de l'échantillon.

On propose un critère TRFC (taux de réduction massique de la fraction combustible) bâti en atmosphère oxydante à 900°C pour un temps de séjour de 45 s.

La répétition de ce test, par passages successifs de l'échantillon dans le dispositif permet la détermination en retour du taux d'inerte du produit brut (K).

Enfin, ce test peut être étendu, par variation des temps de séjour et températures de traitement, à la détermination d'une énergie d'activation effective du produit et d'un facteur pré exponentiel permettant la détermination d'un critère T99 (ts) (température nécessaire à la destruction thermique de la fraction combustible du déchet solide à 99% pendant un temps ts). Ce critère permet d'établir une hiérarchisation de l'incinérabilité de différents déchets entre eux, pour une installation donnée.

- Un troisième test concerne la détermination de la charge polluante libérée par le traitement thermique du déchet, par analyse des gaz émis en incinération et ce, afin d'orienter les choix technologiques concernant les dispositifs de traitement de fumées à mettre en place. Ce test peut être complété par l'analyse (contenu polluant) des résidus solides issus du test en atmosphère oxydante (TRFC).

II.4 Modifications/adaptations réalisées en vue de la poursuite des travaux :

Le test a été l'objet de différentes modifications et adaptations, notamment en ce qui concerne :

- l'alimentation en solide
- le four de traitement
- la sortie du four tubulaire et le traitement des gaz d'incinération.

II.4.1 Modification du système d'alimentation en solide

Les évolutions du test ont essentiellement consisté en la modification du système d'introduction du solide à tester en vue de s'affranchir des limitations pour certains solides engendrées par la non satisfaction d'un critère MAC. Cependant, ces modifications ne modifient pas le critère qui reste toujours valable dans les conditions que l'on rappelle ci dessous.

Le test de manœuvrabilité du produit à chaud (Critère MAC) est un élément important du test de combustibilité des déchets, il permet de caractériser les problèmes rencontrés lors de l'alimentation de l'incinérateur en déchets solides.

En effet, ces derniers doivent franchir, en déplacement mécanique, un gradient de température allant de l'ambiance à la température interne de l'incinérateur. Certains déchets subissent dans cette gamme de température des changements de phase ou de structure, modifiant complètement leur comportement mécanique. L'exemple le plus classique est celui du plastique qui ramollit et passe à l'état liquide, en devenant en général très collant. Il provoque ainsi de graves perturbations dans les systèmes d'alimentation.

Dans le cadre de notre test, l'échantillon franchit un gradient allant de la température ambiante à la température de traitement dans un délai de 3 à 5 secondes au sein du four, le transport s'effectuant par vibrations. Ce gradient de température longitudinal correspond à l'épaisseur d'isolant traversée par le tube à l'entrée du dispositif, soit une distance de 150 mm. Les vitesses de passages du solide dans cette zone vont donc de 3 à 5 cm/s.

Si le produit n'arrive pas à parcourir cette distance dans les conditions normales imposées caractéristiques du réacteur à écoulement piston, du fait de la formation d'un bouchon, la composition de l'échantillon est considérée comme inadaptée (critère MAC négatif). Plus concrètement, on considérera que la part de matière fusible au sein du déchet est trop importante. Il faudra donc la modifier, par variation des différentes proportions, afin que le déchet franchisse correctement la distance correspondant au gradient de température.

Si le produit parcourt cette distance dans des conditions de réacteur à écoulement piston, la composition de l'échantillon est validée pour l'alimentation du four (critère MAC positif).

Dans un premier temps, le changement de tube a entraîné la modification du coude d'alimentation dans lequel sont déversés les solides étudiés. Ce coude assure aussi l'alimentation en gaz (oxydant ou inertant) par l'intermédiaire d'une canne en acier inoxydable.

L'alimentation en solide s'effectuant initialement à l'aide d'un distributeur, équipé d'une auge vibrante horizontale alimentée par une trémie. Dans certains cas (farines animales par exemple), ce procédé s'est révélé inadapté suite à des problèmes d'écoulement du solide, de la trémie dans l'auge vibrante. La distribution ainsi obtenue était irrégulière et discontinue, le produit tombant par paquets plus ou moins compacts. Ce dispositif vibrant est alors remplacé dans certains cas par un système de vis sans fin pleine, équipé d'une trémie d'ouverture beaucoup plus importante. La vitesse de rotation de la vis est réglable pas à pas de façon précise. L'écoulement dans ces conditions devient ainsi régulier. L'introduction du solide dans le tube transporteur se fait à partir d'une goulotte d'alimentation fixée à l'extrémité du tube dans laquelle se déverse la vis. La liaison entre l'enveloppe enfermant la vis et la goulotte d'alimentation est assurée par un manchon étanche empêchant les entrées d'air parasites.

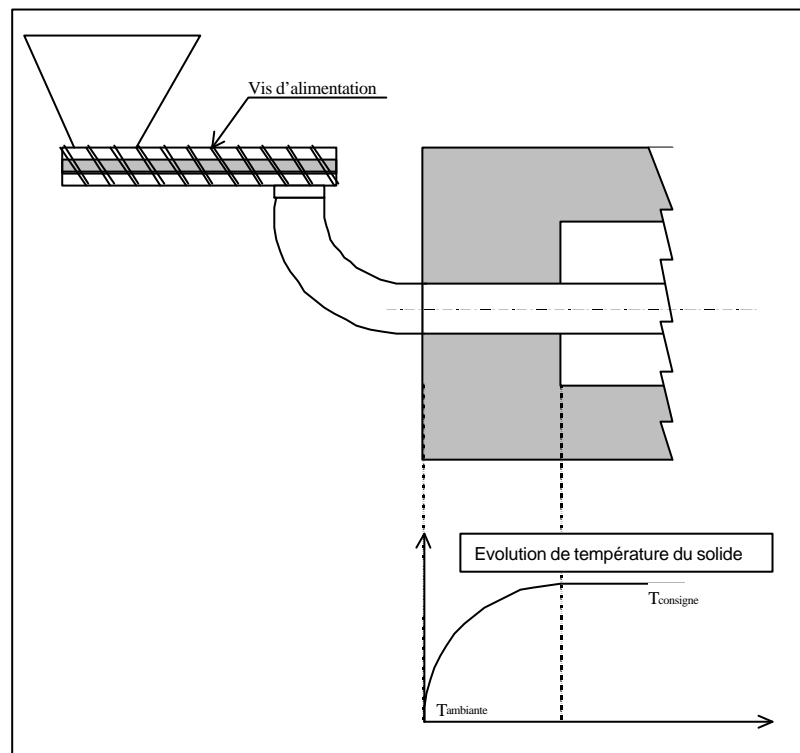
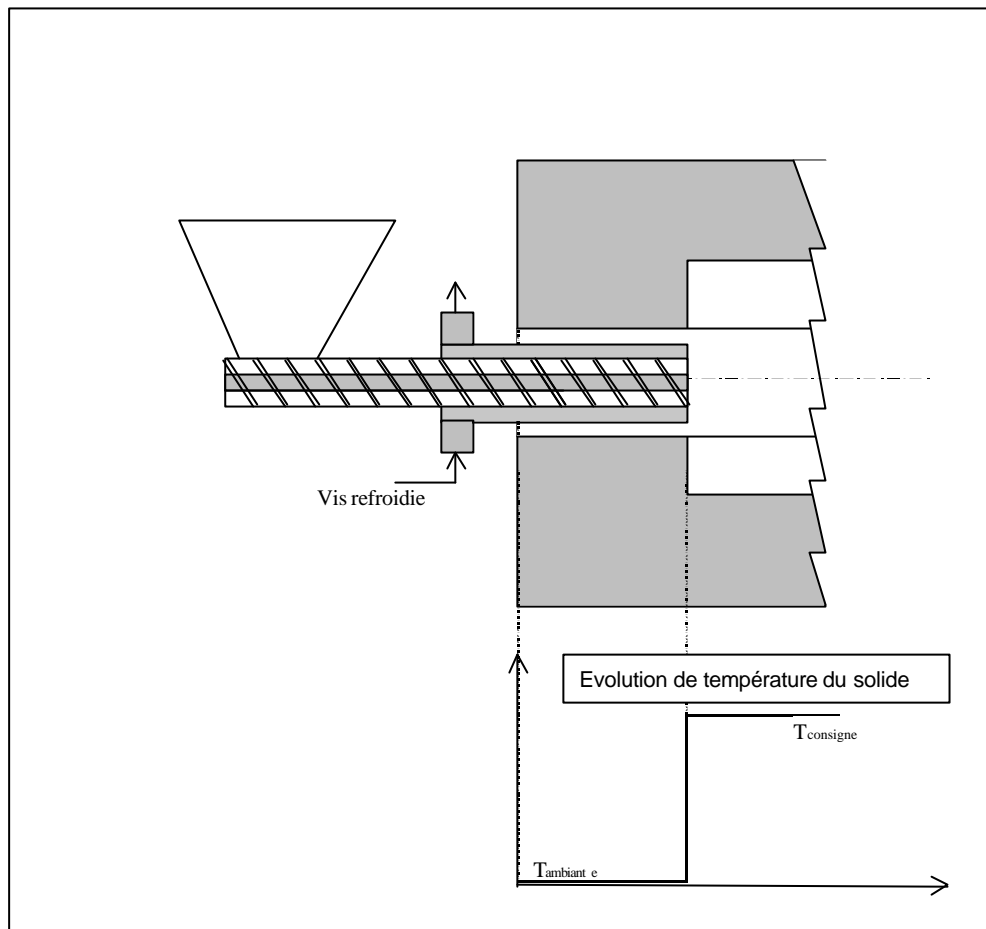


Figure 5 : Alimentation en solide

Une seconde modification sur le système d'introduction a été effectuée. Elle a consisté essentiellement en la suppression du coude d'alimentation qui amenait par une chute gravitaire et ensuite par transport vibré, le solide vers le four tubulaire et son remplacement par un système d'introduction refroidi indépendant directement dans le four.

Cette introduction du solide par la vis refroidie directement au sein du four tubulaire permet d'éviter les changements de phase ou de structure évoqués précédemment, grâce à l'inflammation et la combustion des produits qui a lieu très rapidement. Par ailleurs, le choc thermique que subit le solide, permet la sublimation des chaînes aliphatiques responsables de la thermoplasticité inhibant ainsi sa fusion.

En effet, cette modification à permis de résoudre le problème de l'alimentation de déchets à fort pourcentage de matières fusibles.



II.4.2 Augmentation du diamètre intérieur du four vibré :

Dans un premier temps, le tube transporteur du pilote a été remplacé afin de permettre le passage de particules solides d'un diamètre plus important. Le diamètre intérieur est ainsi passé de 55 à 80 mm. Ce tube reste en acier inox réfractaire mais avec une épaisseur plus importante, augmentant alors les durées nécessaires au préchauffage, mais garantissant par ailleurs une plus grande inertie thermique assurant ainsi une meilleure isothermicité. Dans le même objectif d'une bonne répartition thermique, la position du brûleur assurant le chauffage de la double enveloppe a été modifiée. L'ensemble de ces modifications, en particulier l'augmentation de poids, ont entraînés un recalibrage complet de l'hydrodynamique du pilote.

II.4.3 Mise en place d'un séparateur gaz/résidus de combustion

L'installation de récupération des produits issus du traitement a été entièrement conçue et mise au point, afin de pouvoir prendre en compte la totalité des données recherchées. La sortie du réacteur tubulaire est située dans un séparateur permettant la séparation des résidus solides des matières gazeuses. Les matières solides sont recueillies dans un cendrier qui peut être vidé en cours d'essai. Un système de vannes guillottes permet d'isoler le système pendant l'opération de retrait du cendrier afin d'éviter les entrées d'air parasites pouvant fausser l'analyse des gaz.

II.4.4 Mise en place d'un système de traitement des gaz

Le test PROCEID a été équipé d'un ensemble de traitement de gaz comprenant une chambre de combustion secondaire et un ensemble quench/laveur. Les composés organiques volatils, issus du premier étage de combustion (four tubulaire), sont ainsi incinérés en chambre secondaire (température de l'enceinte = 850°C). Le système Quench/laveur permet le piégeage des poussières et des gaz polluants tels que HCl et SO₂.

L'extracteur, situé en bout de chaîne, est asservi par une mesure de dépression au niveau du dispositif de séparation gaz/solide et assure ainsi la régulation de la dépression dans l'ensemble du test.

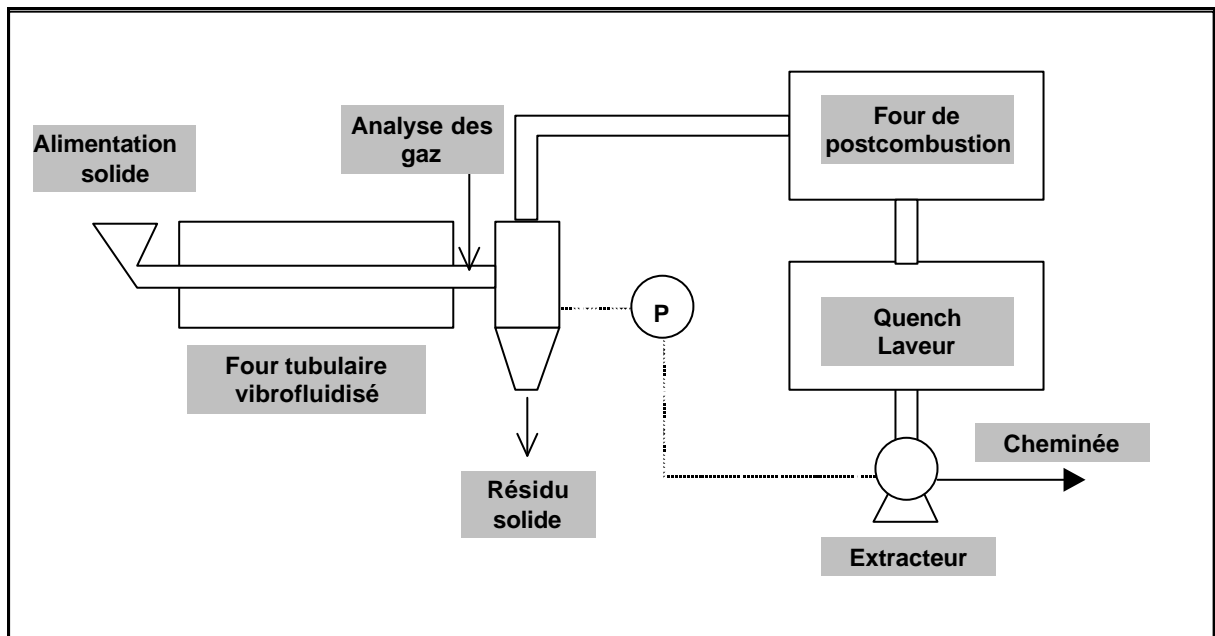


Figure 7 : Schéma du dispositif expérimental actuel

II.4.5 Mise en place d'analyseurs en continu

Les analyses de gaz sont réalisées avec différents matériels :

- un Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF*) pour HCl, CO, CO₂, NO_x, SO₂...
- un FID (Décteur à Ionisation de flamme) pour les COVT (composés organiques volatiles totaux)
- un analyseur paramagnétique pour l'oxygène

La spectroscopie IRTF est intéressante pour l'analyse des composés organiques et minérales puisque ceux-ci absorbent dans la région infrarouge. Seules les molécules monoatomiques et diatomiques symétriques ne sont pas analysables en spectroscopie infrarouge ; en effet seules les molécules possédant un moment dipolaire non induit absorbent dans l'infrarouge.

La technique I.R.T.F. est basée sur la conversion d'un interférogramme en un spectre conventionnel. L'interférogramme est obtenu à partir d'un interféromètre dans lequel le rayonnement de la source infrarouge est projeté sur une lame séparatrice qui divise le rayonnement en deux. Ces deux rayonnements sont réfléchis par deux miroirs dont l'un est mobile. La recombinaison des deux rayons est soit constructive ou destructive selon la position du miroir mobile. Quand l'irradiance interférée (issue de l'interféromètre) traverse la cellule d'échantillonnage, les longueurs d'ondes caractéristiques des composants de l'échantillon sont absorbées. Les concentrations de chaque composants suivent la loi de Beer et sont donc directement proportionnelles à l'intensité de l'absorption.



Figure 8 : Photo des analyseurs de gaz

En sortie de cellule on obtient l'interférogramme caractéristique de l'échantillon présent dans la cellule et dont chaque point contient l'intensité de toutes les longueurs d'ondes atteignant le détecteur. La transformée de Fourier est capable de séparer l'information lie à l'intensité des longueurs d'ondes individuelles et l'interférogramme présenté comme une fonction de la position (δ) du miroir mobile. Ces deux données sont converties en un spectre présentant l'intensité d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Ce spectre

qui contient l'empreinte de chaque composant du gaz échantillonné constitue l'information à partir de laquelle l'analyse qualitative et quantitative sont effectuées. Le principe de l'analyse quantitative repose sur la comparaison de la fenêtre spectrale du constituant seul à cette même fenêtre dans le spectre échantillon. S'il y a concordance le constituant est présent. L'analyse quantitative est réalisée à partir d'une courbe de calibration qui relie l'intensité de l'absorption à la concentration du constituant dans le gaz suivant la loi de Beer.

L'ensemble des spectres des constituants pur et des courbes de calibration sont rassemblés dans une bibliothèque composée aujourd'hui de 21 gaz présent en combustion dans la plupart des cas.

Contrairement aux infrarouges classiques, l'I.R.T.F. effectue une analyse multicomposants en continu à une température pouvant aller jusqu'à 200°C, d'où la possibilité d'analyser des gaz humides. Ce dernier avantage est primordial pour assurer une analyse quantitative plus précise sur des fumées de combustion (plus de risque de condensation de molécules autres que l'eau et réduction du risque d'introduction d'air parasite dans la ligne de prélèvement).

Par ailleurs, la possibilité de travailler avec des cellules d'échantillonnage de faible volume (0,2 l) et de débit élevé (12 l/min) confère à l'appareil des temps de réponse très faibles de l'ordre de 5 s. Ce type de matériel est donc bien adapté à l'analyse en ligne des gaz de combustion, avec la possibilité d'effectuer des analyses en transitoire.

III. LA REPRESENTATIVITE DU TEST PROCEID

III.1 Principe adopté pour la recherche de critères de représentativité du test

L'objectif est de déterminer une procédure d'extrapolation permettant de prolonger l'étude du comportement du déchet dans le test PROCEID à une unité de combustion industrielle. Dans ce programme de travail, il s'agit d'un four tournant et d'un lit fluidisé. Le schéma de principe est donné dans la figure suivante.

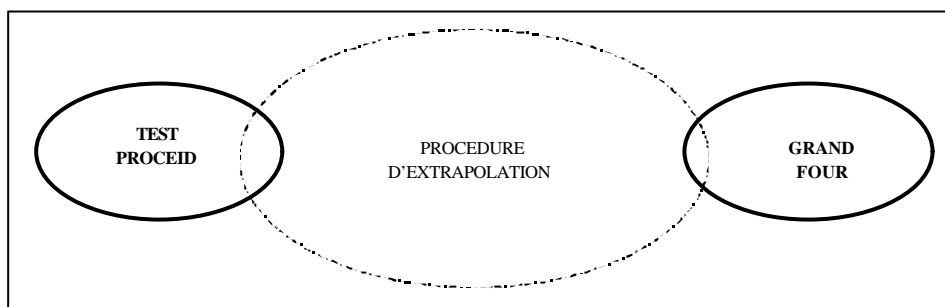


Figure 9 : Schéma de principe pour l'extrapolation

III.2 Idée générale

L'essentiel du problème de la représentativité réside dans la comparaison entre le test PROCEID et un four industriel donné.

Ce sont deux dispositifs utilisant deux entrées :

- une alimentation combustible (solide)
- une alimentation comburant (gaz)

possédant des paramètres caractéristiques :

- temps de séjour
- température de paroi
- dynamique de solide
- hydrodynamique du fluide

et qui délivrent deux sorties :

- un résidu solide (imbrûlé de combustion)
- des fumées

Les phases solide et gazeuse traversent trois étapes durant le passage dans le système :

- l'évaporation de l'eau
- la dévolatilisation des matières volatiles
- la combustion du combustible résiduel

L'évaporation de l'eau se caractérise par l'appauvrissement de l'eau du combustible. Celle-ci change d'état pour devenir de la vapeur qui vient enrichir la concentration en eau de l'air.

La dévolatilisation du combustible s'effectue par rupture pyrolytique des liaisons structurales. Elle intervient dans une plage de température définie.

Cette période peut se caractériser comme un transfert de la matière volatile du combustible à la phase gazeuse.

La combustion du solide est provoquée par le contact entre le carbone du combustible avec l'oxygène de l'air. Sous une température suffisante, les deux éléments peuvent se combiner et générer du monoxyde de carbone en phase gazeuse. Le combustible s'appauvrit ainsi en solide, ce qui provoque l'évolution de la composition de la phase gazeuse.

Nous remarquons que ces trois périodes semblent se résumer à un transfert de matière de la phase solide à la phase gazeuse. Notons également que la dévolatilisation et la combustion peuvent intervenir simultanément.

Outre ces phénomènes mettant en jeu les deux phases, nous devons également considérer les réactions de conversion intervenant uniquement dans la phase gazeuse. Les espèces présentes dans les fumées interagissent entre elles pour former d'autres composés. Dans ce cas, il n'y a pas de transfert d'une phase à une autre mais uniquement une évolution de la composition de la phase gazeuse.

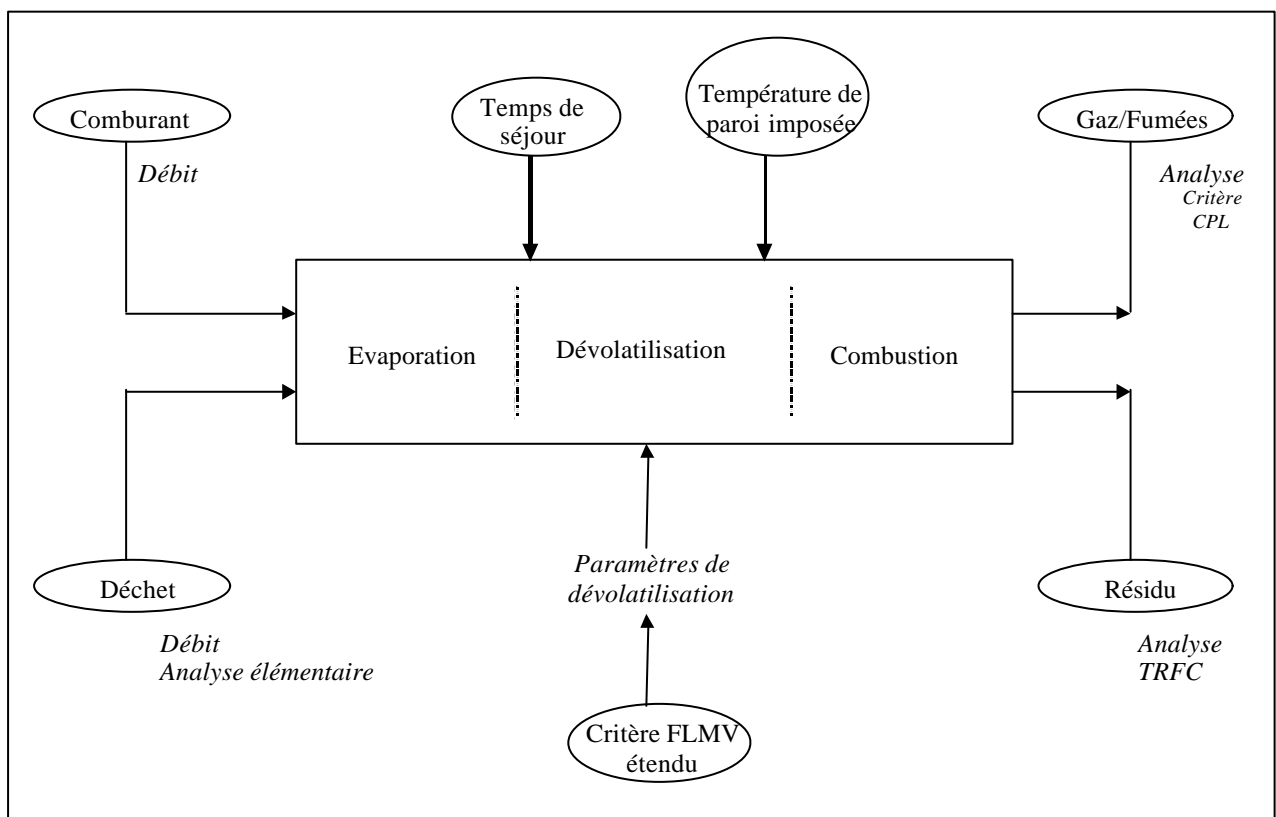


Figure 10 : Schéma de principe pour la modélisation

Ainsi, chaque unité d'incinération peut être schématisée comme un système de type boîte noire dans lequel deux types de réactions interviennent :

- les réactions de conversion en phase gazeuse
- la combustion du carbone du combustible

A priori, les réactions de conversion sont peu influencées par le design de l'installation et par la dynamique du solide puisqu'elles interviennent dans les fumées. Par contre, la combustion du carbone fixe, et donc, par extension, celle du combustible, est fortement liée au type d'installation.

En utilisant ce concept, il semble possible de recalibrer le comportement d'un four industriel sur un modèle phénoménologique établi sur le lit vibrofluidisé via une quantification du changement de la combustion du carbone fixe.

III.3 Mise en évidence de paramètres en vue de l'extrapolation

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la vitesse de combustion du carbone fixe apparaît être la principale source de divergence entre les performances thermiques de deux installations données. Les paramètres de « recalage » du modèle doivent donc être établis à ce niveau.

Une des méthodes permettant d'introduire l'impact du changement d'installation sur la cinétique de combustion de carbone (C) consiste à introduire une efficacité η dans la cinétique de combustion. La vitesse de réaction de l'oxydation du carbone, de constante de vitesse k , s'écrira :

$$R = \eta k [O_2] \frac{A_p}{V_p}$$

où $[O_2]$ est la concentration en oxygène et A_p et V_p respectivement la surface et le volume des particules

Il reste à déterminer les différents paramètres qui interviennent au sein du terme η . Nous pouvons d'ores et déjà estimer que le type de combustible employé ainsi que le type d'installation étudiée influenceront de manière prépondérante la valeur de η .

Nous représentons dans la figure 10, pour différents produits traités sur le test PROCEID, l'évolution du taux de réduction de la fraction combustible (TRFC) en fonction du rapport $(H+O)/C$; H, O et C étant les compositions massiques des produits en hydrogène, oxygène et carbone du solide.

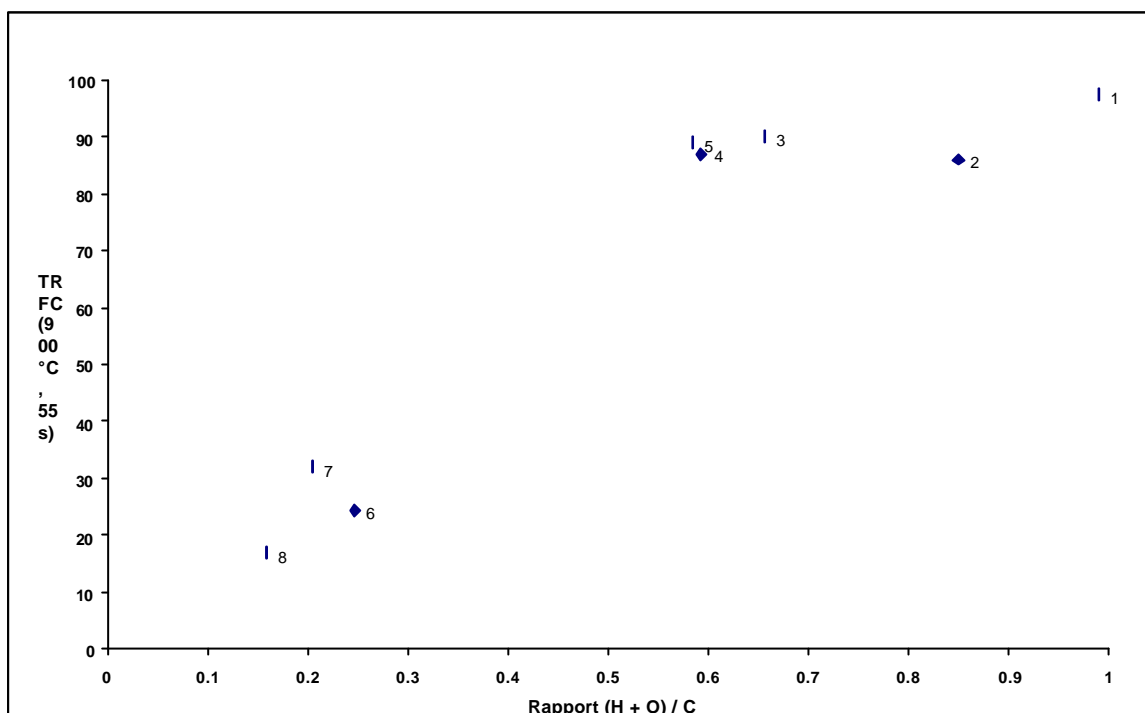


Figure 11 : TRFC (900°C, 55 s) pour différents déchets en fonction du rapport (H+O)/C

Il apparaît clairement que le TRFC dépend du rapport des concentrations en O, H et C du combustible. Ainsi, nous pouvons préciser le terme η :

$$h = \left[\frac{O + H}{C} \right]^n h_0$$

Physiquement, le rapport (H+O)/C mesure la proportion d'éléments à tendance volatile sur les éléments à tendance fixe. Lors de la combustion, les liaisons entre le carbone et soit l'hydrogène, soit l'oxygène vont se rompre. Ces derniers vont être libérés dans la phase gazeuse alors que le carbone doit s'être au préalable combiné avec un oxygène pour accéder aux fumées.

De plus, l'énergie nécessaire pour rompre une liaison C-O ou C-H est nettement plus faible que celle que requiert la rupture d'une liaison C-C. Ainsi, nous pouvons estimer que le carbone constitue la matrice non-volatile du combustible et l'hydrogène et l'oxygène, la fraction libérable.

Plus le combustible est riche en espèces volatiles, plus la probabilité de casser une liaison faible (C-H ou C-O) est importante. Par contre, si le rapport tend vers 0, il ne reste plus que des liaisons C-C (sous forme de noyaux aromatiques car les électrons des carbones libérés par la rupture des liaisons doivent se stabiliser au sein de la structure carbonée). Comme l'énergie nécessaire pour libérer un atome de carbone dans ce type de configuration est très élevée, cette cinétique est très ralentie, en comparaison avec celles qui permettent de libérer l'hydrogène et l'oxygène en phase gazeuse ; on peut supposer leur mélange rapide avec les espèces déjà présentes et leur combustion en phase homogène gazeuse .

Nous pouvons remarquer la présence d'un exposant n sur le rapport (H+O)/C. Celui-ci permet de se recalibrer dans le cas de l'utilisation de combustibles à forte teneur en azote, (une très forte proportion de cet azote étant volatil). Ainsi, le paramètre n ne devrait

dépendre que du combustible, et ne devrait pas varier en cas de changement d'installation.

Le deuxième paramètre intervenant dans le calcul de η est le paramètre η_0 . Nous pourrions considérer que η_0 est indépendant du combustible mais qu'il variera avec le type d'installation étudié ainsi qu'avec les conditions opératoires définissant en particulier l'accessibilité de l'oxygène au lit de particules en cours de combustion.

Ainsi, pour résumer, nous avons choisi d'utiliser deux paramètres afin de modifier la cinétique de combustion du carbone fixe :

- n permet de recalculer l'évolution de l'incidence du rapport (H+O)/C sur le TRFC
dépend uniquement du combustible employé
ne varie pas d'une installation à une autre
lié aux propriétés du combustible : taux de MV ; cohésion structurelle du carbone fixe
- η_0 indépendant du combustible
fonction du type de l'installation étudiée
fonction des conditions opératoires
lié à la porosité du lit, à l'accessibilité de l'oxygène, à la dynamique du lit...

Ainsi, la vitesse de combustion du carbone fixe pourra s'écrire :

$$R = k \left[\frac{O + H}{C} \right]^n h[O_2] \frac{A_p}{V_p}$$

III.4 Méthodologie d'extrapolation

L'objectif est d'extrapoler les résultats obtenus sur le test PROCEID à un four industriel cible, tout en n'utilisant que des manipulations relativement simples pour compléter les informations nécessaires.

Prenons le cas d'un industriel habitué à brûler un produit A et qui souhaiterait s'orienter vers un produit X. L'analyse élémentaire des produits A et X permet de connaître leur analyse élémentaire en C, H, O, N... et son PCI. Deux cas peuvent se présenter pour l'utilisateur :

Cas n°1 :

L'utilisation courante de A sur son four a permis à l'industriel de connaître les sorties moyennes de son installation (débit et composition des fumées, composition du résidu, température...).

En brûlant le composé A grâce au test PROCEID à différents régimes de fonctionnement et en notant les sorties obtenues, le modèle de comportement permet de retrouver les deux paramètres n et η_0 . Bien sûr, η_0 n'est vérifié que pour valider son invariance.

Connaissant le paramètre n du produit A ainsi que les sorties du four industriel, nous pouvons retrouver le paramètre η_0 de l'installation, toujours en utilisant le modèle de comportement. A ce stade de l'étude, nous connaissons donc le paramètre n du combustible A ainsi que les η_0 du test PROCEID et du four industriel.

L'étape suivante consiste à tester le produit X sur le lit vibrofluidisé. Les sorties du test permettent de déterminer le coefficient n du nouveau combustible (seule donnée manquante puisque le η_0 du test PROCEID est invariant par rapport au composé...).

Enfin, connaissant le η_0 du four industriel et le paramètre n du combustible X, la simulation permet de prévoir le comportement de X dans l'installation industrielle et de déterminer ses sorties.

Cas n°2 :

L'industriel connaît mal le taux de conversion de la fraction carbonée du produit A, ni la composition du résidu en sortie.

Pour l'application de cette méthode, il sera alors nécessaire de connaître, outre la composition élémentaire du déchet, le débit massique de fumées de son installation, associé à la mesure de la concentration en oxygène et composition des fumées.

En effet, la mesure de la quantité d'oxygène consommée est un moyen simple d'estimer la quantité d'énergie libérée et la composition approchée du résidu.

La méthode proposée est basée sur le constat suivant : les chaleurs de combustion par quantité d'oxygène consommée sont approximativement les mêmes pour la plupart des combustibles habituellement rencontrés.

L'énergie libérée par la combustion d'un combustible peut donc être suivie par la concentration d'oxygène dans les fumées et s'exprime comme suit :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta H}{R_0} \times (\dot{m} O_{2\infty} - \dot{m} O_2) \quad (\text{KJ/s})$$

$\Delta H = PCI$: chaleur de combustion du matériau (kJ/kg de combustible)

R_0 : ratio des masses stœchiométriques Q /combustible

Clayton Huggett a montré que le rapport $H = \frac{\Delta H}{R_0}$ était constant à $\pm 5\%$. Cette constante a pour valeur 13100 kJ/kg d' O_2

La précision de la mesure est dépendante de la précision des mesures et du degré de validité sur l'hypothèse faite sur la valeur de la constante H. Celle-ci est basée sur l'enthalpie de combustion des composés purs brûlant complètement en CO_2 et H_2O .

Si la plupart du temps la combustion est incomplète, un taux de 10 % de CO dans les fumées a peu d'effet sur la valeur de H. Donc pour la plupart des applications, l'hypothèse d'une puissance calorifique constante pour une unité d'oxygène consommée est acceptable.

Le terme suivant H donne le débit massique d' O_2 consommé par la combustion. Comme le flux massique dans les fumées est différent du flux massique dans l'air admis à cause de la masse des molécules présentes dans les fumées, on ajuste par rapport à la stœchiométrie

$$\frac{dQ}{dt} = H \times \frac{M_{O_2}}{M_f} \times \frac{dm}{dt} \times \frac{X_{O_2}^0 - X_{O_2}}{(1 + (b-1) \times X_{O_2}^0) - bX_{O_2}}$$

X est la fraction molaire, b le facteur stœchiométrique et

$\frac{dm}{dt}$ le débit massique des fumées

Dans la plupart des cas, lors d'une combustion, O₂, CO₂, CO, H₂O et N₂ représentent 99 %, voire plus, des gaz de combustion. La mesure de l'eau permet d'apporter une plus grande précision à la mesure. Dans le cas d'une combustion incomplète où une concentration en CO importante est observée, on apporte une correction à l'équation pour le rhr (rhr : rate of heat release ou quantité d'énergie libérée en kJ/s)



$$\frac{dQ}{dt} = (H\Theta - (E_{CO} - H)) \times \frac{(1 - \Theta) \times X_{CO}}{2 \times X_{O_2}} \times \frac{M_{O_2}}{M_a} \times \frac{dm_a}{dt} \times (1 - X_{H_2O}^a) \times X_{O_2}^0$$

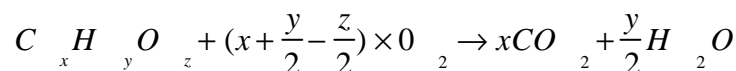
Θ est le facteur de réduction de la teneur en oxygène :

$$\Theta = \frac{m_{O_2}^0 - m_{O_2}}{m_{O_2}^0}$$

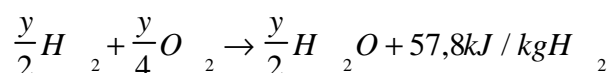
Dans notre cas, nous mesurons CO₂, CO, O₂, H₂O, l'expression de Θ devient :

$$\Theta = \frac{X_{O_2}^0 \times (1 - X_{CO_2} - X_{CO}) - X_{O_2} \times (1 - X_{CO_2}^0)}{(1 - X_{O_2} - X_{CO_2} - X_{CO}) \times X_{O_2}^0}$$

A partir de l'analyse élémentaire de la fraction combustible, on peut définir le H du combustible comme suit :



Cette équation bilan peut être décomposée comme suit :



Dans 1 kg d'oxygène il y a 31,25 mol, donc pour le calcul de H il faut multiplier ces deux équations par:

$$X = \frac{31,25}{x + \frac{y}{2}}$$

H s'exprime alors comme suit

$$H = X \times (94,2x + 57,8\frac{y}{2}) \quad \text{kJ /kg d'O}_2$$

Maintenant connaissant H du combustible, la composition de la phase gazeuse et le débit massique des fumées on peut calculer l'énergie libérée par la combustion.

Comparée à la valeur du PCI du combustible, on a accès directement à la valeur du TRFC en sortie du four industriel.

La suite de l'application de la procédure est alors identique à celle décrite dans le cas n°1 à partir de la connaissance des sorties XA (figure 12).

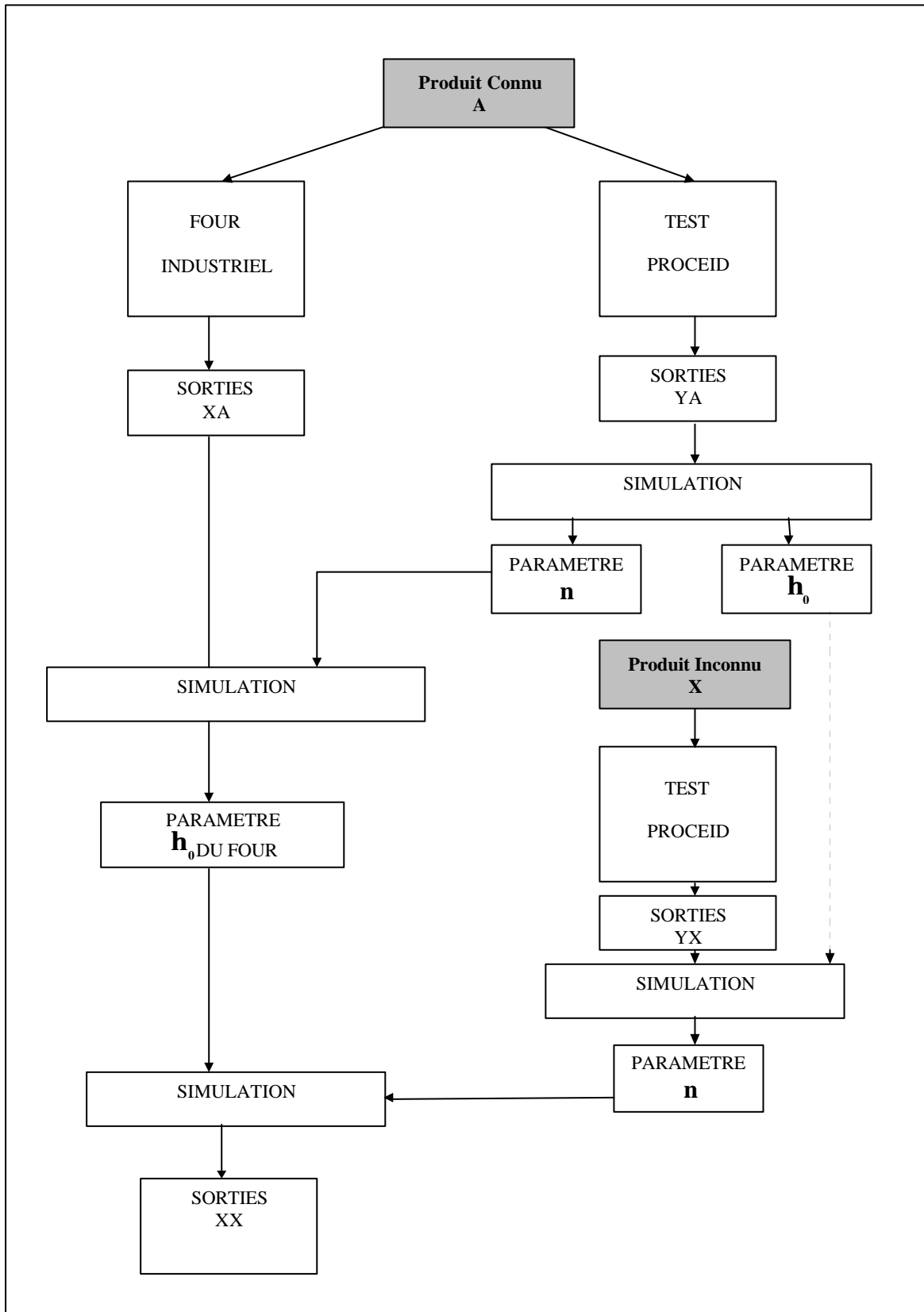


Figure 12 : Méthodologie d'extrapolation

III.5 Etablissement du modèle de comportement

III.5.1 Hypothèses

Tout d'abord, un certain nombre d'hypothèses ont dues être retenues afin de simplifier le modèle :

- Ecoulement piston
- Combustion selon le schéma du cœur rétrécissant
- Répartition homogène du flux gazeux
- Vitesse de transport solide constante
- Zones mortes (solide et fluide) inexistantes

Toutes ces hypothèses découlent d'observations expérimentales et de données bibliographiques qui valident leur application pour traiter notre problème.

III.5.2 Méthode de résolution

Elle s'appuie sur un modèle unidimensionnel instationnaire avec prise en compte simultanée :

- D'un bilan énergie prenant en compte les échanges thermiques internes (particule/paroi/gaz), l'énergie consommée par vaporisation d'eau, l'énergie libérée par combustion en phase solide ou en phase gaz, conduisant à la détermination du profil thermique
- D'un bilan matière sur la phase solide, prenant en compte la perte en eau (évaporation), le départ des matières volatiles, la combustion du carbone fixe. La consommation du combustible est suivie grâce à l'évolution de son rayon (shrinking core model). En faisant l'hypothèse que les phénomènes intervenant dans le lit ne sont pas aléatoires, il semble raisonnable d'estimer que toutes les particules d'une même taille subiront les mêmes modifications. Ainsi, en déterminant l'évolution du rayon d'une particule de chaque classe, nous pouvons définir l'évolution de l'ensemble des paramètres du lit.
- D'un bilan matière sur la phase gaz, prenant en compte l'apport en eau de la phase de dévolatilisation, la répartition de la matières volatiles en différentes espèces gazeuses CO, CO₂, CH₄, H₂O, H₂, SO₂, HCl, NH₃, HCN ainsi que leur transformations cinétiques par oxydation et/ou équilibres thermodynamiques associés, en supposant un mélange parfait des gaz produits avec le gaz comburant dans le ciel du réacteur.
- D'un bilan matière global : Lorsque les deux précédents bilans sont établis, un dernier bilan regroupant l'ensemble des deux phases peut être calculé. Ceci permet de vérifier qu'aucune perte de matière n'est intervenue. Cette étape est surtout intéressante aux bornes du four. En effet, elle permet de déterminer la fraction de combustible convertie, la concentration gazeuse résultante.

L'ensemble de ces bilans établis en régime instationnaire le long du réacteur permet de remonter pour des conditions d'entrée de déchet et d'air aux profils longitudinaux de température et d'espèces gazeuses ainsi qu'aux données de sorties, en particulier le taux de réduction de la fraction combustible (TRFC) pour un temps de séjour donné.

III.5.3 Architecture du modèle de comportement

Développé sous Microsoft Excel, le programme est constitué d'une procédure globale de calcul associée à diverses fonctions et procédures annexes.

Afin de modéliser le fonctionnement de type piston de la plupart des fours, l'exécution du programme s'effectue de manière itérative en divisant le lit vibré de référence en boîtes selon la longueur. Les sorties de la boîte i sont reportées en entrées de la boîte $i+1$. Les calculs dans les boîtes utilisent la méthode des différences finies.

Nous allons étudier dans la suite, l'architecture globale du programme principal avant de nous intéresser plus en détail sur les blocs les plus importants.

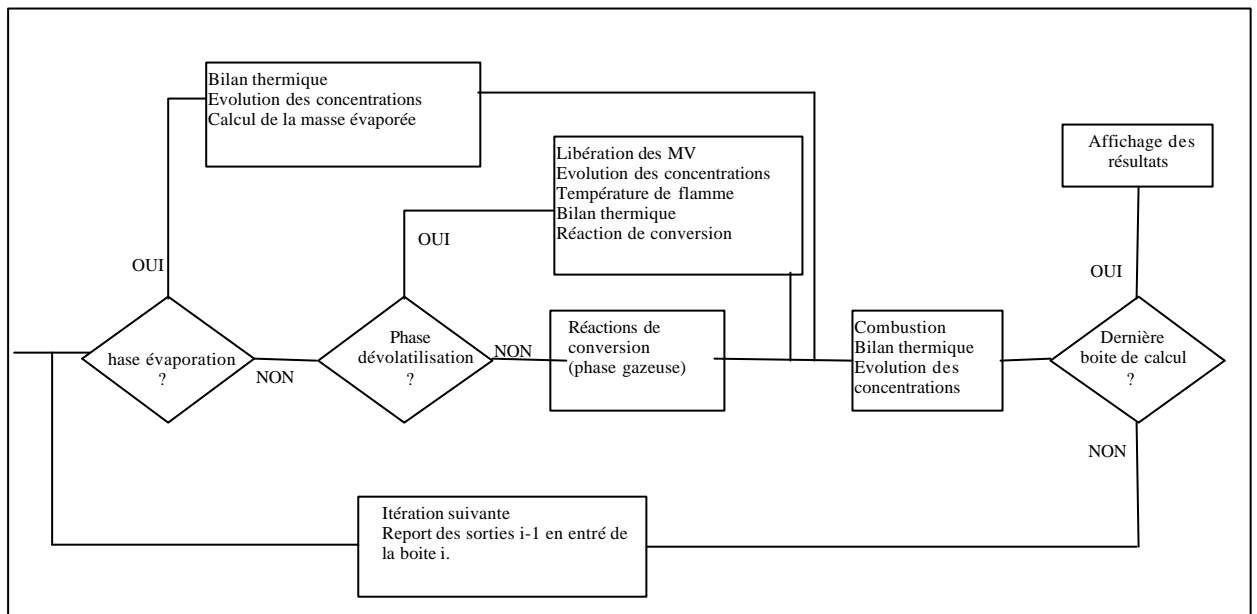


Figure 13 : Architecture du modèle

Nous pouvons diviser le programme en plusieurs blocs distincts. Tout d'abord, les variables de calcul sont déclarées pour permettre l'exécution des modules de calcul. Elle présente relativement peu d'intérêt pour le problème traité mais est indispensable au bon fonctionnement du programme.

Le deuxième bloc permet l'entrée des différentes données de base dans le programme. Celles-ci s'articulent autour de plusieurs thèmes:

- caractéristiques du réacteur
- caractéristiques du combustible
- conditions opératoires

Ces données sont ensuite utilisées dans le bloc suivant pour calculer les valeurs des variables à l'état initial (température...) ainsi que les paramètres de fonctionnement du lit (taux de vide, vitesses...). Une fois que ces différents calculs ont été effectués, la modélisation du réacteur est possible.

Conformément aux trois étapes qui se déroulent dans le réacteur, le programme s'articule autour de trois blocs :

- un bloc qui modélise l'évaporation de l'eau
- un bloc qui modélise la dévolatilisation des Matières Volatiles
- un bloc qui modélise la combustion du carbone fixe

Une succession de tests binaires permet d'orienter le calcul vers l'un ou l'autre de ces blocs suivants les conditions à l'instant t.

La première étape du programme consiste à vérifier si les conditions dans le lit et dans le combustible permettent l'exécution le bloc évaporation. Pour ce faire, la teneur en eau du combustible est calculée ainsi que la température du milieu. S'il reste de l'eau et que la température est supérieure à 100°C, l'évaporation a lieu. En cas de défaut de l'une ou l'autre condition, le bloc est by-passé.

Le bloc évaporation consiste à calculer l'énergie transmise par le milieu à l'eau du combustible. Ainsi, nous pouvons calculer la quantité d'eau qui s'est évaporée et donc, la masse d'eau restant à évaporer. L'eau émise permet d'augmenter la concentration en H₂O des fumées. Après l'exécution du bloc évaporation, le programme exécute le bloc combustion que nous étudierons dans la suite.

Si les conditions d'exécution du bloc évaporation n'étaient pas réunies, un deuxième test est déclenché pour déterminer si la phase dévolatilisation doit être calculée. En fait, de manière similaire à l'évaporation, le taux de matières volatiles résiduelles est calculé ainsi que la température du combustible. S'il reste des MV à dévolatiliser et si la température est suffisante pour ce faire, le bloc dévolatilisation est exécuté. Dans le cas contraire, il est by-passé.

IV. DESCRIPTION DES DEUX FOURS SEMI-INDUSTRIELS POUR LA VALIDATION

IV.1 installation d'incinération en FOUR TOURNANT

IV.1.1 Composition de l'équipement

L'ensemble de la ligne d'incinération en four tournant est dimensionné pour traiter un débit nominal de déchet de 100 kg/h ayant un PCI de 20 kJ/kg. Il peut accepter des déchets se présentant sous forme solide (après concassage et broyage), liquide ou pâteuse.

L'équipement se décompose en 4 parties :

- Four tournant et chambre de post-combustion
- Système de refroidissement et récupération de chaleur
- Dispositif de traitement des fumées et extraction
- Analyse des gaz

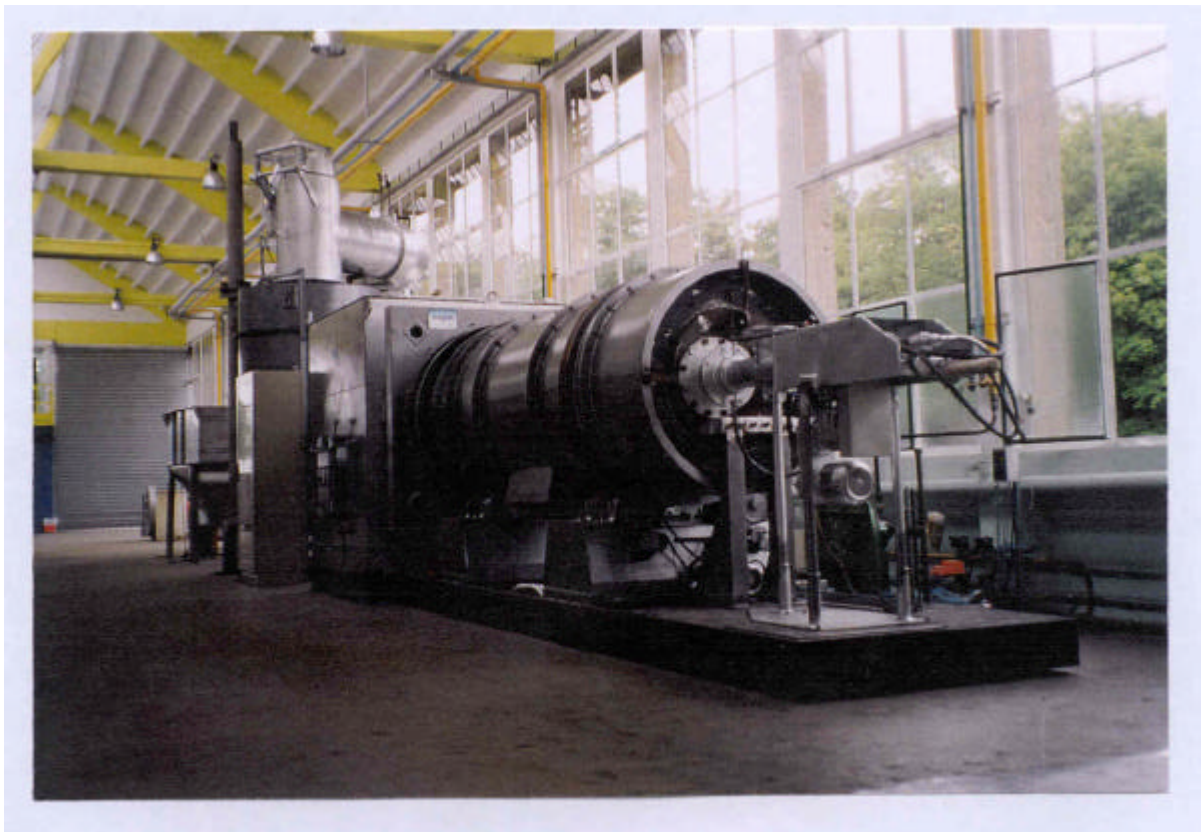


Figure 14 : Photo de la chambre primaire de l'installation four tournant Procedis

IV.1.2 Dispositif d'alimentation

Les déchets solides, après conditionnement, sont introduits en tête de four par l'intermédiaire d'une vis sans fin refroidie et à vitesse variable. Les déchets liquides, stockés dans des cuves agitées, sont pulvérisés dans le four par une canne d'injection. L'alimentation en air de combustion est assurée par un ventilateur.

IV.1.3 Combustion et post-combustion

La combustion s'effectue en deux étapes. Les déchets sont incinérés dans un foyer rotatif et les gaz de combustion sont ensuite traités dans une chambre de post-combustion selon la réglementation en vigueur.

Le four rotatif a un diamètre intérieur de 880 mm et une longueur intérieure de 4015 mm. La combustion dans le foyer rotatif s'effectue à cocourant.

Le préchauffage de la cellule rotative est assuré par un brûleur fonctionnant au gaz naturel. Celui-ci permet également, lors de l'incinération de déchets à faible PCI, de fournir la puissance d'appoint nécessaire pour garantir une température suffisante dans le four. La chambre de post-combustion dispose également d'un brûleur de préchauffage / d'appoint.

En sortie du four rotatif, un dispositif étanche de décendrage permet le prélèvement de mâchefers sans perturber le régime du four.

Compte tenu de l'aspect expérimental de l'installation, le four a été conçu de façon à permettre:

- la combustion en excès d'air : combustion directe,
- la combustion en défaut d'air : combustion pyrolytique,
- le fonctionnement en continu ou en batch,
- la variation du niveau de température de 300 à 900°C,
- la variation du temps de séjour des solides de 30 à 90 minutes.

La post-combustion est dimensionnée pour respecter les conditions d'incinération des gaz de combustion imposées par la législation. Le volume de la chambre de 3 m³ permet de respecter les 2 secondes réglementaires pour le temps de séjour des fumées. Le niveau de température (850°C pour les déchets banals et 1100°C pour les déchets spéciaux) est assuré par le brûleur de soutien. Le taux d'oxygène (minimum 6% d'O₂), contrôlé en continu, régule le débit d'air secondaire injecté dans la chambre de post-combustion.

IV.1.4 Refroidissement des fumées et récupération de chaleur

En sortie de la chambre de postcombustion, les fumées sont refroidies dans une chaudière verticale à tubes de fumées et à double parcours. Les fumées entrent et sortent en partie haute des faces latérales de la chaudière. Les tubes de fumées sont facilement accessibles par le cendrier situé en partie basse. Les cendres sous chaudière peuvent être ainsi collectées par simple ringardage.

La chaleur récupérée par l'eau est ensuite dissipée à l'atmosphère à l'aide d'un ensemble d'aérocondenseurs. Le circuit eau fonctionne ainsi en boucle fermée.

IV.1.5 Traitement des fumées

Le but du traitement des fumées est de rejeter des effluents gazeux répondant aux normes actuellement en vigueur. Il a également été conçu pour tester les différents équipements existants pour le traitement des fumées.

Celui-ci se décompose en 3 parties :

- un filtre à manches,
- un quench,
- une tour à garnissage.

Le filtre à manches capte les poussières présentes dans les fumées. Le filtre est séquentiellement décolmaté par une insufflation d'air comprimé sous pression et les poussières sous filtre sont facilement récupérables en partie basse du caisson.

Après filtration, les fumées sont ensuite neutralisées et lavées. Le quench, qui constitue le premier étage de ce lavage, permet d'abaisser la température des fumées en deça de 60°C et de saturer les fumées en eau. Les fumées, en sortie quench, subissent un lavage basique dans une tour à garnissage par un apport de NaOH.

Afin de limiter la production de rejets liquides, les deux étages du système de lavage fonctionnent au maximum en boucle fermée. A la fin de l'essai, les effluents, générés par le traitement, sont stockés avant d'être éliminés.

D'autre part, pour limiter les phénomènes de condensation dans la cheminée et réduire le panache, un réchauffeur d'air a été installé en sortie de la tour à garnissage.

L'extraction des fumées et le maintien de l'installation en dépression est assuré par un ventilateur. Son débit est piloté à partir de la mesure de la dépression au niveau du four rotatif.

IV.1.6 Analyse des gaz de combustion

Contenu de son caractère expérimental, l'installation est équipée d'un système important d'analyse des gaz.

L'analyse des gaz de combustion est effectuée en 4 points de l'installation :

- Sortie chambre primaire
- Sortie post-combustion
- Sortie filtre
- Sortie cheminée

Les matériels d'analyses de gaz sont les mêmes que ceux utilisés pour le test PROCEID :

- un Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR*) pour HCl, CO, CO₂, NO_x, SO₂...
- un FID (Détecteur à Ionisation de flamme) pour les COVT (composés organiques volatiles totaux)
- un analyseur paramagnétique pour l'oxygène

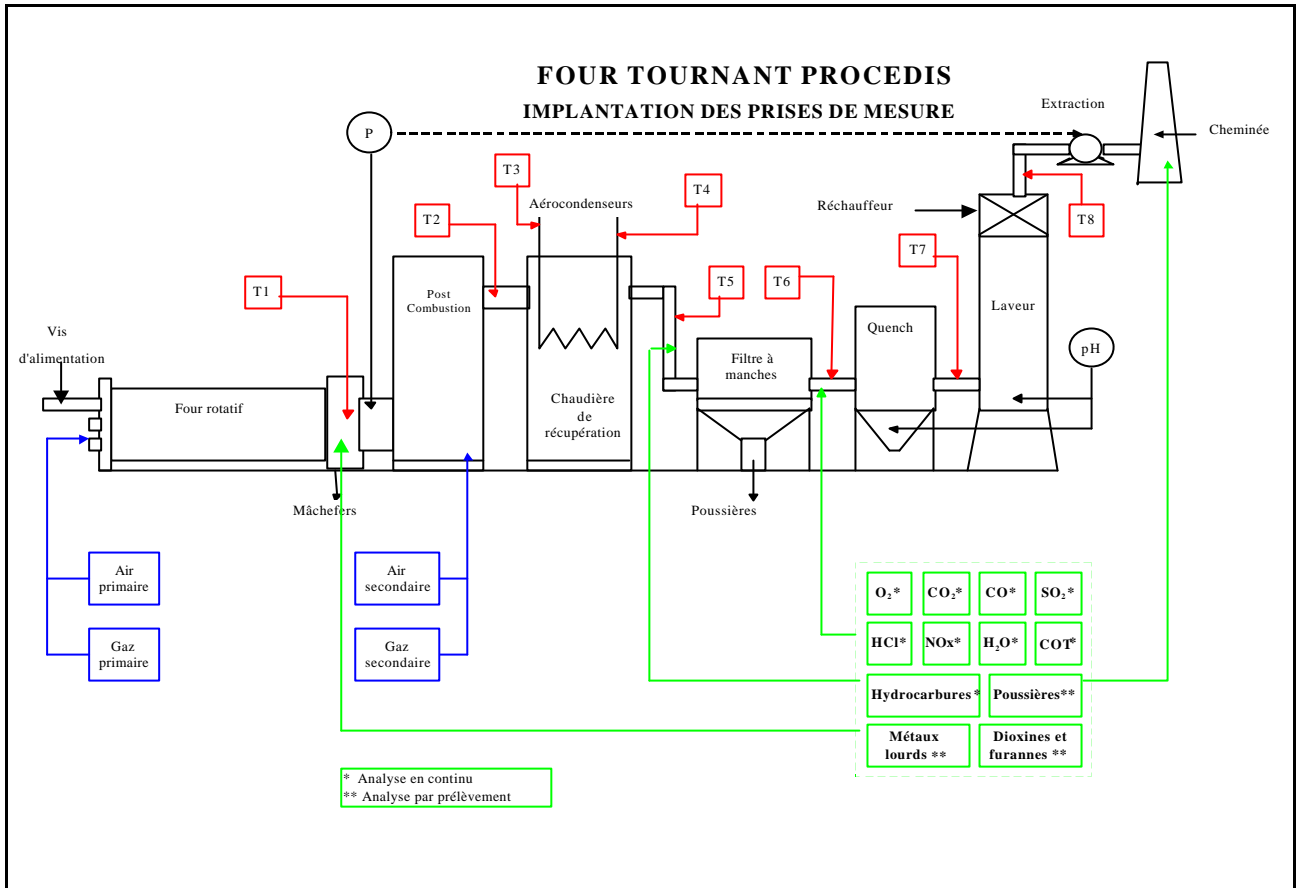


Figure 15 : Schéma de principe de l'installation four tournant

IV.2 installation d'incinération en Lit Fluidisé Circulant

Un four à lit fluidisé circulant, a été installé en 1999 sur la plateforme Procedis. Il a donc pu être utilisé pour les besoins de la présente étude.



Figure 16 : Photo du lit fluidisé circulant

Cette ensemble dispose d'un riser de 4 m de haut et d'une jambe externe de circulation. Il est équipé d'un système d'alimentation en solides à vis doseuse (10 à 20 kg/h) et d'un dispositif de préchauffage permettant de porter l'air primaire de combustion à 500 °C, avant injection à la base du lit. De l'air secondaire peut être étagé le long du réacteur. Le dispositif de recyclage du solide comporte un cyclone destiné à séparer les gaz de combustion des solides entraînés. Les effluents gazeux sont refroidis par dilution à l'air et filtrés avant rejet. Les solides collectés sont réinjectés en continu dans le lit fluidisé par une deuxième vis. Des agents sorbants peuvent être ajoutés à la charge circulante pour l'abattage in-situ des polluants gazeux.

Les conditions opératoires permettent le maintien d'une température de combustion homogène comprise entre 800 et 900°C avec excès d'air contrôlé.

L'ensemble des effluents gazeux peut être analysé en continu. Les résidus solides peuvent être prélevés pour analyse.

Ce four est schématisé dans la figure suivante.

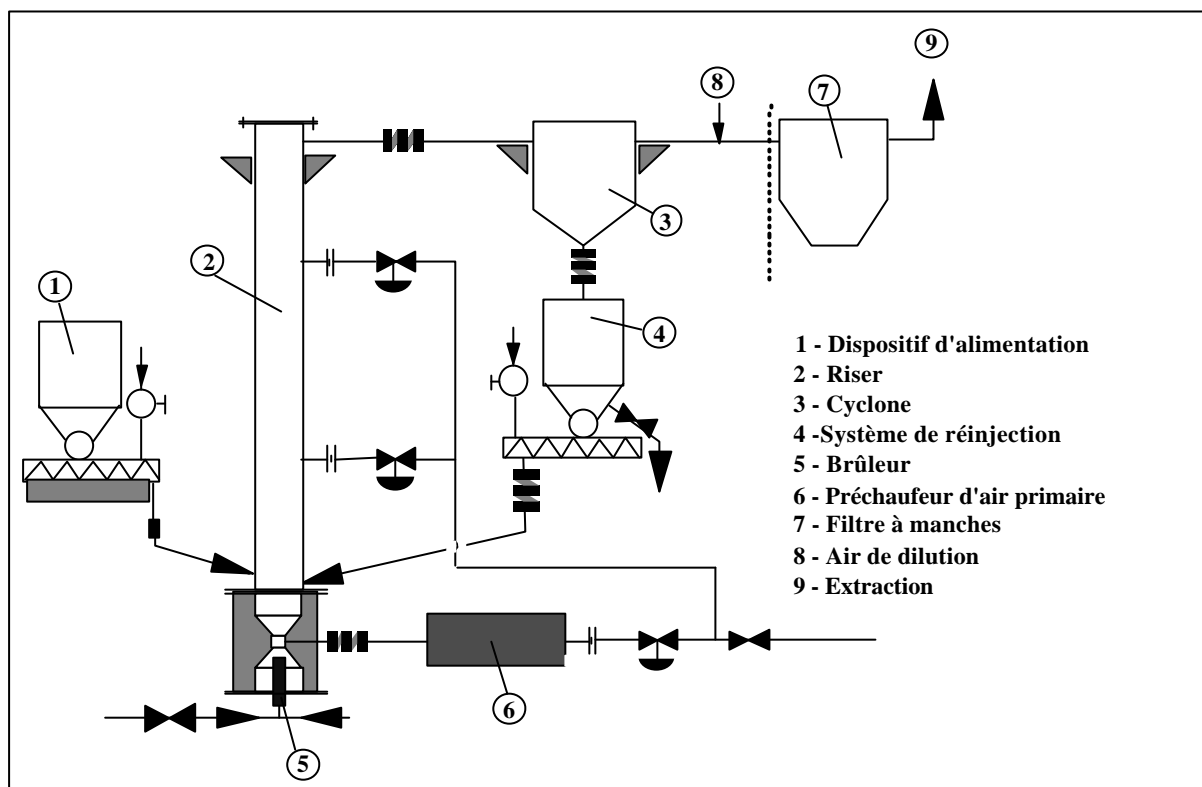


Figure 17 : Schéma de principe du lit fluidisé circulant

V. RESULTATS

Nous donnons ici les résultats des différents tests effectués sur différents produits : charbon, bois, boues, DIB et RBA aussi bien sur le test PROCEID que sur les installations semi-industrielle de PROCEDIS (four tournant, LFC).

Les résultats sont organisés par fiches dans lesquelles sont indiqués :

- Les caractéristiques du combustible
- Les conditions opératoires, les paramètres d'extrapolation optimisée ainsi que les températures T_i et T_f de début et fin de dévolatilisation.
- Les résultats obtenus sous forme de tableaux comparatifs entre les expériences et les simulations à partir du modèle phénoménologique.

V.1 BOIS / TEST PROCEID

Caractéristiques physico-chimiques du bois

Granulométrie	Millimétrique
Teneur en matières volatiles	85 %
Teneur en cendres	0.9 %
Humidité	8.7 %
PCI / sec	3 581 kcal/kg
Carbone (sur MS)	45.2 %
Hydrogène (sur MS)	6 %
Oxygène (sur MS)	39.2 %
Azote (sur MS)	0 %

Conditions opératoires

Débit de bois	2 kg/h
Débit d'air	12.5 Nm ³ /h
Températures de dévolatilisation	450-650°C
Convertisseur (n, η_0)	(1, 2)
Température du four	650-700-800
Temps de séjour	70s

Résultats obtenus :

Données TRFC

	650 °C	700 °C	800 °C
Expérimental	86.2 %	87.2 %	90.9 %
Théorique	86.9 %	87.4 %	90.5 %

Composition des fumées

	Expérimental	Modèle
O ₂ (%)	5,1	5.17
CO ₂ (%)	12	12,59
H ₂ O (%)	13,4	14.39
CO (ppm)	491	504

V.2 Charbon / TEST PROCEID

Caractéristiques physico-chimiques du charbon

Granulométrie	6-10
Teneur en matières volatiles	40 %
Teneur en cendres	7 %
Humidité	7 %
PCI / sec	7 000 kcal/kg
Carbone (sur MS)	76 %
Hydrogène (sur MS)	5 %
Oxygène (sur MS)	11 %
Azote (sur MS)	1.4 %

Conditions opératoires

Débit de Charbon	1 kg/h
Débit d'air	3.2 Nm ³ /h
Températures de dévolatilisation	450-950°C
Convertisseur (n, η_0)	(1, 2)
Température du four	800-850-900
Temps de séjour	320-640-960s

Résultats obtenus :

Données TRFC

	Données expérimentales			Données théoriques		
	800°C	850°C	900°C	800°C	850°C	900°C
320 s	29.1 %	32.8 %	35.3 %	30.2	32.0	34.6
640 s	34.9 %	38.8 %	41.0 %	34.5	39.2	
960 s	39.9 %	42.8 %	45.0 %	38.6	45.6	

Composition des fumées

	Expérimental	Modèle
O ₂ (%)	7.29	7.38
CO ₂ (%)	10.94	9.60
H ₂ O (%)	13.18	10.72
CO (ppm)	1105	2549

V.3 DIB / TEST PROCEID

Caractéristiques physico-chimiques des DIB

Granulométrie	Centimétrique
Teneur en cendres (sur MB)	16.34 %
Carbone (sur MS)	44.89 %
Hydrogène (sur MS)	6.02%
Oxygène (sur MS)	32.17 %
Azote (sur MS)	0.58 %
Teneur en matières volatiles	85%
Humidité	10 %

Conditions opératoires

Débit de DIB	1.5 kg/h
Débit d'air	11.5 Nm ³ /h
Températures de dévolatilisation	450-650°C
Convertisseur (n, η_0)	(1, 2)
Température du four	700-800-800
Temps de séjour	55 s

Résultats obtenus :

Données TRFC

T (°C)	expérimental	Modèle
700	88,3	90,3
800	90,47	90,58
900	91,31	91,02

Composition des fumées

	Expérimental	Modèle
O ₂ (%)	7.76	8.03
CO ₂ (%)	9.527	10.04
H ₂ O (%)	12.11	8.08
CO (ppm)	620	588

V.4 BOUES SECHEES / TEST PROCEID

Caractéristiques physico-chimiques des boues séchées

Granulométrie	Millimétrique
Teneur en matières volatiles	63.5 %
Teneur en cendres	28.3 %
Humidité	11.7 %
PCI / sec	3 581 kcal/kg
Carbone (sur MS)	37 %
Hydrogène (sur MS)	4.67 %
Oxygène (sur MS)	19.6 %
Azote (sur MS)	5.9 %

Conditions opératoires

Débit de boues séchées	2 kg/h
Débit d'air	14.7 Nm ³ /h
Températures de dévolatilisation	450-580°C
Convertisseur (n, η_0)	(2, 2)
Température du four	650-700-800
Temps de séjour	70 s

Résultats obtenus :

Données TRFC

	650 °C	700 °C	800 °C
Expérimental	86.2 %	87.2 %	90.9 %
Théorique	86.9 %	87.4 %	90.5 %

Composition des fumées

	Expérimental	Modèle
O ₂ (%)	7.75	7.48
CO ₂ (%)	9.53	10.46
H ₂ O (%)	12.11	8.42
CO(ppm)	530	490

V.5 RBA / TEST PROCEID

Caractéristiques physico-chimiques des RBA

Granulométrie	Millimétrique
Teneur en matières volatiles	7.4 %
Teneur en cendres	76 %
Humidité	2 %
Carbone (sur MS)	22 %
Hydrogène (sur MS)	0.8 %
Azote (sur MS)	0.6 %

Conditions opératoires

Débit de RBA	2 kg/h
Débit d'air	14.7 Nm ³ /h
Températures de dévolatilisation	450-580°C
Convertisseur (n, η_0)	(1, 2)
Température du four	650-700-800
Temps de séjour	120 s

Résultats obtenus :

Données TRFC

	750 °C	850 °C	950 °C
Expérimental	78.3	78.4 %	84.7 %
Théorique	78.6 %	81.5 %	86.0 %

Composition des fumées

	Expérimental	Modèle
O ₂ (%)	7.75	7.48
CO ₂ (%)	9.53	10.46
H ₂ O (%)	12.11	8.42
CO (ppm)	450	412

V.6 BOIS / FOUR TOURNANT

Caractéristiques physico-chimiques du bois

Granulométrie	centimétrique
Teneur en matières volatiles	85 %
Teneur en cendres	0.9 %
Humidité	8.7 %
PCI / sec	3 581 kcal/kg
Carbone (sur MS)	45.2 %
Hydrogène (sur MS)	6 %
Oxygène (sur MS)	39.2 %
Azote (sur MS)	0 %

Données modèles

Débit de bois	60 kg/h
Débit d'air	550 Nm ³ /h
Températures de dévolatilisation	450-650°C
Convertisseur (n, η_0)	(1, 95)
Température du four	950
Temps de séjour	45 min

Résultats obtenus :

Données TRFC

TRFC expérimental = 100%

TRFC théorique = 95 %

Composition des fumées

	Expérimental	Modèle
O ₂ (%)	9.3	9.73
CO ₂ (%)	9.3	8.97
H ₂ O (%)	13.2	9.21
CO (ppm)	5406	4300

V.7 CHARBON / FOUR TOURNANT

Caractéristiques physico-chimiques du Charbon

Granulométrie	6-10
Teneur en matières volatiles	40 %
Teneur en cendres	7 %
Humidité	7 %
PCI / sec	7 000 kcal/kg
Carbone (sur MS)	76 %
Hydrogène (sur MS)	5 %
Oxygène (sur MS)	11 %
Azote (sur MS)	1.4 %

Données modèles

Débit de Charbon	60 kg/h
Débit d'air	400 Nm ³ /h
Températures de dévolatilisation	450-950°C
Convertisseur (n, η_0)	(1, 95)
Température du four	950
Temps de séjour	60 min

Résultats obtenus :

Données TRFC

TRFC expérimental = 55%

TRFC théorique = 51 %

Composition des fumées

	Expérimental	Modèle
O ₂ (%)	10.7	10.12
CO ₂ (%)	5.6	7.44
H ₂ O (%)	8.6	8.28
CO (ppm)	4000	5200

V.8 BOUES SECHEES / FOUR TOURNANT

Caractéristiques physico-chimiques des boues séchées

Granulométrie	Millimétrique
Teneur en matières volatiles	63.5 %
Teneur en cendres	28.3 %
Humidité	11.7 %
PCI / sec	3 581 kcal/kg
Carbone (sur MS)	37 %
Hydrogène (sur MS)	4.67 %
Oxygène (sur MS)	19.6 %
Azote (sur MS)	5.9 %

Données modèles

Débit de boues séchées	80 kg/h
Débit d'air	500 Nm ³ /h
Températures de dévolatilisation	450-650°C
Convertisseur (n, η_0)	(2, 95)
Température du four	950
Temps de séjour	60 min

Résultats obtenus :

Données TRFC

TRFC expérimental = 100%

TRFC théorique = 100 %

Composition des fumées

	Expérimental	Modèle
O ₂ (%)	5.7	5.3
CO ₂ (%)	11.9	12.15
H ₂ O (%)	10.12	9.78
CO (ppm)	1030	326

V.9 RBA / FOUR TOURNANT

Caractéristiques physico-chimiques des RBA

Granulométrie	Millimétrique
Teneur en matières volatiles	7.4 %
Teneur en cendres	76 %
Humidité	2 %
Carbone (sur MS)	22 %
Hydrogène (sur MS)	0.8 %
Azote (sur MS)	0.6 %

Données modèles

Débit de RBA	80 kg/h
Débit d'air	400 Nm ³ /h
Températures de dévolatilisation	450-650°C
Convertisseur (n, η_0)	(1, 95)
Température du four	950
Temps de séjour	30 min

Résultats obtenus :

Données TRFC

TRFC expérimental = 100%

TRFC théorique = 100 %

Composition des fumées

	Expérimental	Modèle
O ₂ (%)	12.4	11.71
CO ₂ (%)	6.6	6.26
H ₂ O (%)	6.3	5.27
CO (ppm)	989	890

V.10 BOIS / LFC

Caractéristiques physico-chimiques du bois

Granulométrie	millimétrique
Teneur en matières volatiles	85 %
Teneur en cendres	0.9 %
Humidité	8.7 %
PCI / sec	3 581 kcal/kg
Carbone (sur MS)	45.2 %
Hydrogène (sur MS)	6 %
Oxygène (sur MS)	39.2 %
Azote (sur MS)	0 %

Données modèles

Débit de bois	5 kg/h
Débit de sable	60 kg/h
Débit d'air	40 Nm ³ /h
Températures de dévolatilisation	450-650°C
Convertisseur (n, η_0)	(1, 250)
Température du four	850
Temps de séjour	4-5 s

Résultats obtenus :

Données TRFC

TRFC expérimental = 96%

TRFC théorique = 98%

Composition des fumées

	Expérimental	Modèle
O ₂ (%)	9.9	10.7
CO ₂ (%)	8.9	9
H ₂ O (%)	6.8	6.6
CO (ppm)	85	16

V.11 DIB / LFC

Caractéristiques physico-chimiques des DIB

Granulométrie	Centimétrique
Teneur en cendres (sur MB)	16.34 %
Carbone (sur MS)	44.89 %
Hydrogène (sur MS)	6.02%
Oxygène (sur MS)	32.17 %
Azote (sur MS)	0.58 %
Teneur en matières volatiles	85%
Humidité	10 %

Données modèles

Débit d'OM	3.5 kg/h
Débit de sable	60 kg/h
Débit d'air	40 Nm ³ /h
Températures de dévolatilisation	450-650°C
Convertisseur (n, η_0)	(1, 250)
Température du four	850
Temps de séjour	4-5 s

Résultats obtenus :

Données TRFC

TRFC expérimental = 96%

TRFC théorique = 94%

Composition des fumées

	Expérimental	Modèle
O ₂ (%)	9.8	9.73
CO ₂ (%)	9.0	9.07
H ₂ O (%)	6.9	6.73
CO (ppm)	6030	7532

V.12 Charbon / LFC

Caractéristiques physico-chimiques du charbon

Granulométrie	millimétrique
Teneur en matières volatiles	40 %
Teneur en cendres	7 %
Humidité	7 %
PCI / sec	7 000 kcal/kg
Carbone (sur MS)	76 %
Hydrogène (sur MS)	5 %
Oxygène (sur MS)	11 %
Azote (sur MS)	1.4 %

Données modèles

Débit de charbon	4.7 kg/h
Débit de sable	60 kg/h
Débit d'air	40 Nm ³ /h
Températures de dévolatilisation	450-650°C
Convertisseur (n, η_0)	(1, 250)
Température du four	850
Temps de séjour	4-5 s

Résultats obtenus :

Données TRFC

TRFC expérimental = 91%

TRFC théorique = 95 %

Composition des fumées

	Expérimental	Modèle
O ₂ (%)	6.7	6.5
CO ₂ (%)	10.47	12.45
H ₂ O (%)	4.54	5.56
CO (ppm)	2700	2870

V.13 BOUES SECHEES / LFC

Caractéristiques physico-chimiques des boues séchées

Granulométrie	Millimétrique
Teneur en matières volatiles	63.5 %
Teneur en cendres	28.3 %
Humidité	11.7 %
PCI / sec	3 581 kcal/kg
Carbone (sur MS)	37 %
Hydrogène (sur MS)	4.67 %
Oxygène (sur MS)	19.6 %
Azote (sur MS)	5.9 %

Données modèles

Débit de boues séchées	5 kg/h
Débit de sable	60 kg/h
Débit d'air	40 Nm ³ /h
Températures de dévolatilisation	450-650°C
Convertisseur (n, η_0)	(2, 250)
Température du four	850
Temps de séjour	4-5 s

Résultats obtenus :

Données TRFC

TRFC expérimental = 98%

TRFC théorique = 97 %

Composition des fumées

	Expérimental	Modèle
O ₂ (%)	8.3	8.5
CO ₂ (%)	8.7	9.4
H ₂ O (%)	7.2	7.8
CO (ppm)	3500	3200

VI. SYNTHÈSE DES RESULTATS

VI.1 Le paramètre η_0

Pour résumer, les valeurs de η_0 sont les suivantes:

Test PROCEID	2
Four tournant	95
LFC	250

Nous observons que η_0 évolue dans un domaine très large. La gamme balayée par le paramètre est donc très importante. Afin de justifier l'emploi et la validité de η_0 , il nous établit une corrélation entre le type d'installation étudiée et la valeur correspondante.

Les trois procédés étudiés présentent l'intérêt d'être tous très différents et ce, sur tous les plans (conditions de fonctionnement, taille...). Le critère d'accessibilité à l'oxygène semble néanmoins le plus important.

Le test PROCEID peut être considéré comme ayant une accessibilité à l'oxygène limitée. A l'opposé, le lit fluidisé circulant peut être considéré comme le four possédant le maximum d'accessibilité à l'oxygène. En effet, la fluidisation et les vitesses employées, tant pour l'air que pour le solide, maximisent la probabilité de contact entre le carbone et l'oxygène. Le four tournant se situe entre ces deux limites. Le brassage du solide dans le four tournant nous permet de lui attribuer une meilleure accessibilité à l'oxygène par rapport au lit vibrofluidisé.

En traçant $\eta_0=f(\text{installation})$, nous obtenons:

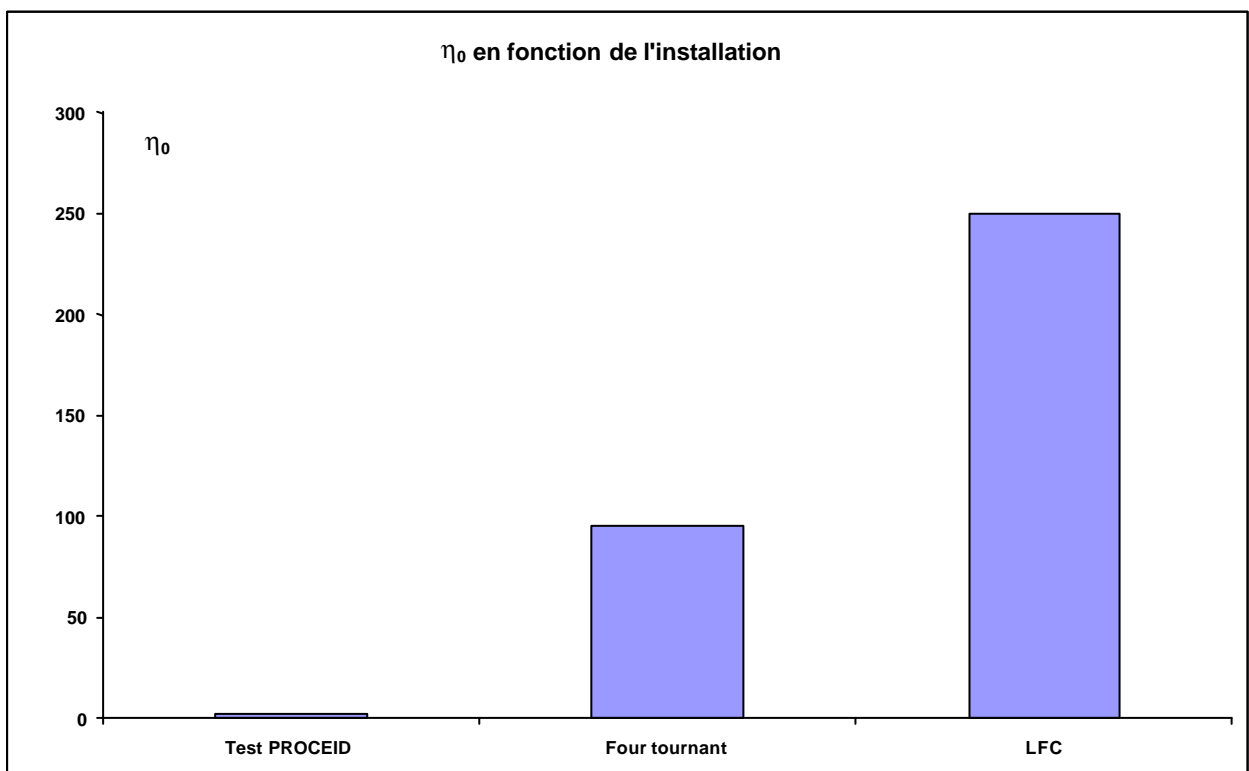


Figure 18: Evolution du paramètre h_0

Ainsi, le paramètre η_0 dépend fortement du type d'installation à utiliser. Rappelons qu'il peut être évalué directement à partir des données d'exploitation industrielles (cf. procédure d'extrapolation figure 12).

Pour vérifier l'indépendance de η_0 vis à vis du combustible, portons η_0 en fonction du combustible pour les différents types de chambre de combustion utilisés.

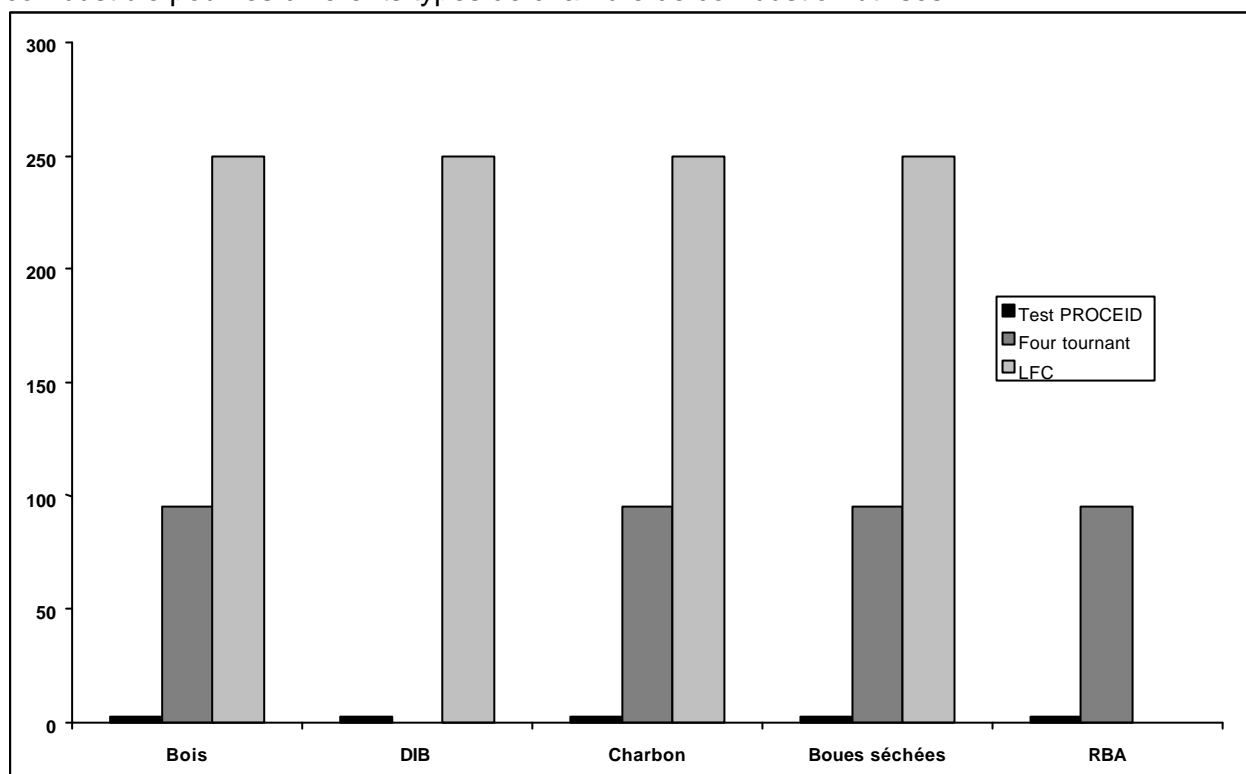


Figure 19 : Indépendance de h_0 vis à vis du combustible

Ainsi, nous pouvons vérifier les hypothèses de η_0 adoptées au départ de l'étude:

- indépendance vis à vis du combustible
- forte influence du type de l'installation

VI.2 Le paramètre n

Le graphique suivant présente les valeurs de n pour les différents combustibles obtenus pour les installations étudiées :

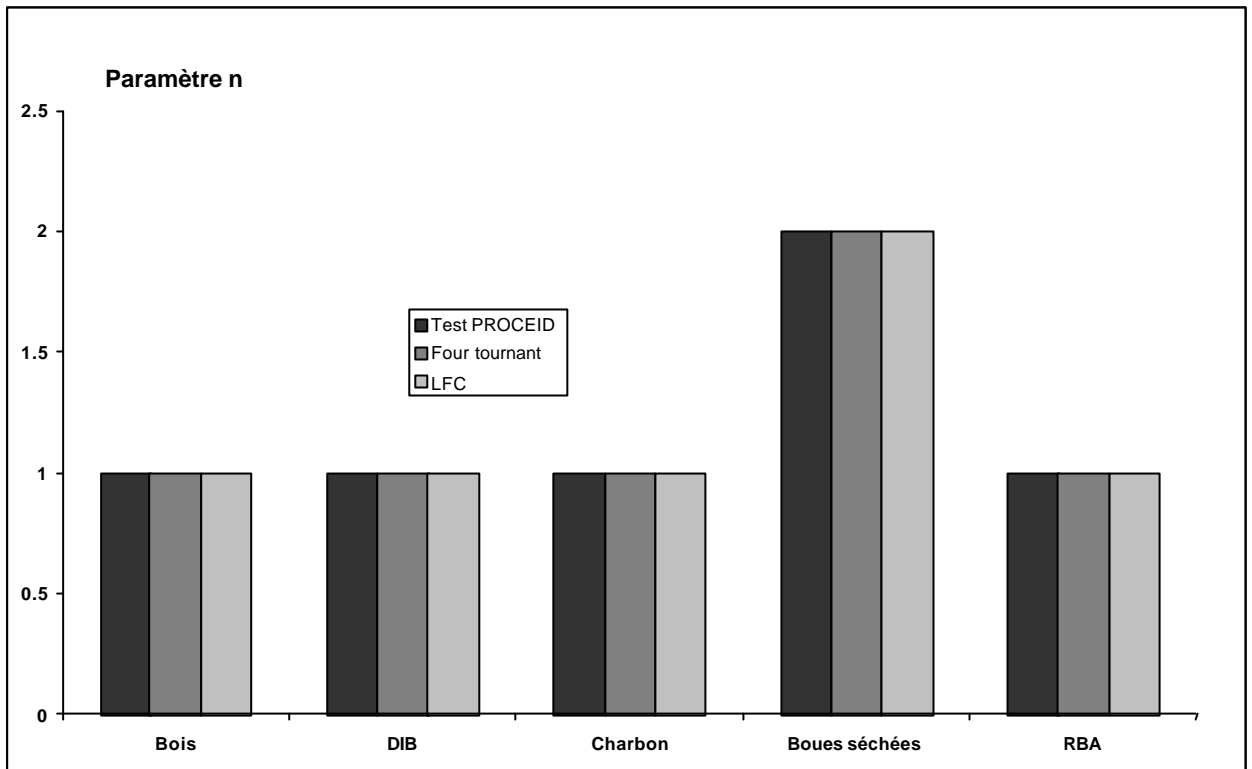


Figure 20: n en fonction du combustible

Nous remarquons une forte stabilité de n autour de la valeur 1 avec une seule exception: les boues pour lequel n = 2. Comme on l'a dit, n est lié au rapport (H+O)/C, traçons $n = f((H+O)/C)$.

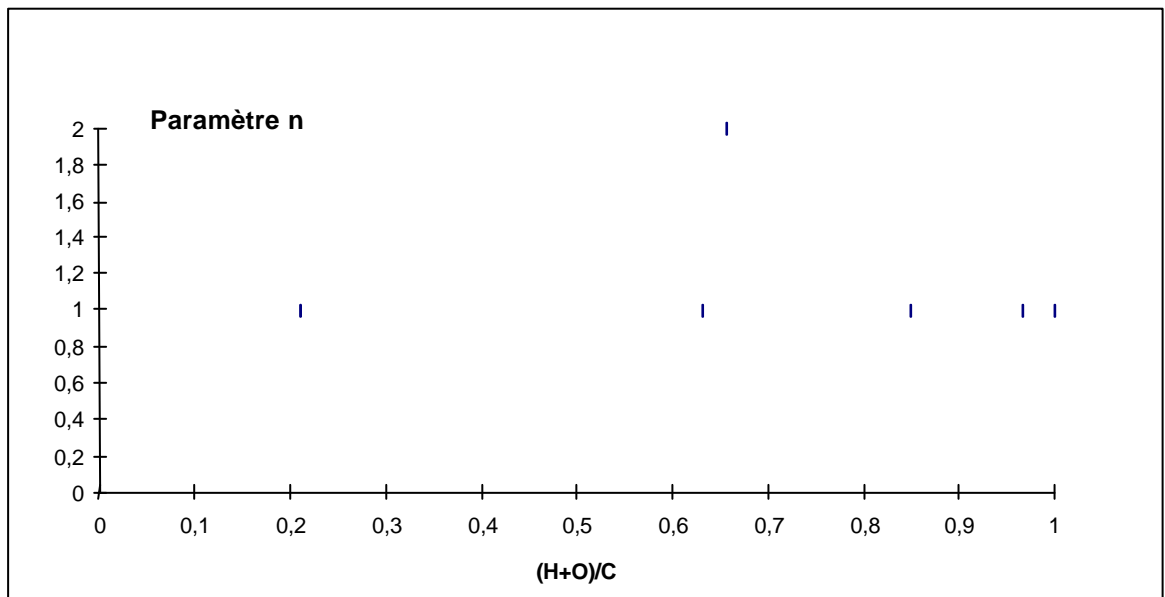


Figure 21: n en fonction de (H+O)/C

Nous pouvons observer que n est bien indépendant de $(H+O)/C$ et vaut, dans la plupart des cas, 1. Le cas des boues est particulier car le taux d'azote n'est plus négligeable devant les autres espèces.

Deux choix sont alors possibles:

- faire évoluer le rapport $(H+O)/C$ en $(H+O+N)/C$
- corriger n avec le taux d'azote

La première solution risque de perturber le modèle théorique et ne peut être utilisée que dans des cas extrêmes. La deuxième paraît nettement plus raisonnable et offre au moins un avantage: n possède un rôle, celui de recalculer le ratio $(H+O)/C$ en cas de variation.

Ainsi, la méthodologie d'extrapolation des résultats obtenus sur test PROCEID à partir d'un «nouveau» déchet permet-elle la prévision des performances en combustion de ce produit sur un four industriel quelconque à condition d'en déterminer préalablement le paramètre η_0 à partir des données d'exploitation habituelles.

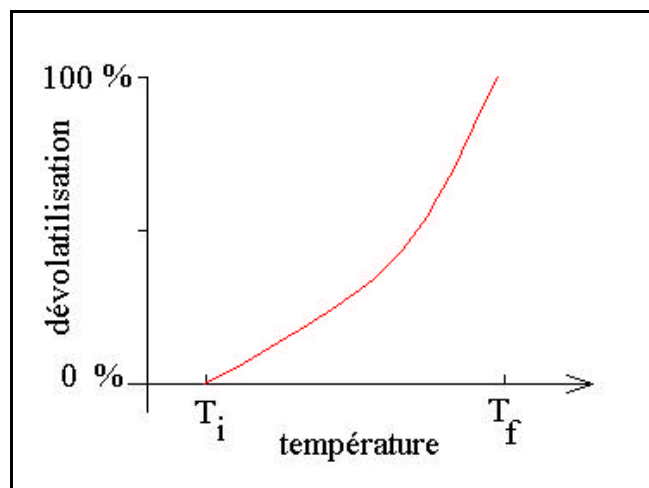
ANNEXE 1

Etape de dévolatilisation

Le bloc dévolatilisation consiste à calculer par tranches la quantité de matières volatiles libérée pour un combustible donné en fonction de la température atteinte à chaque instant.

Le programme utilise les données du test Proceid concernant la détermination préalable du FLMV, qui fixe la quantité de matières volatiles libérable étendue par l'analyse fournissant la composition des gaz et du résidu lors de l'utilisation du test en conditions pyrolytiques.

Concernant l'avancement de la dévolatilisation en fonction de la température atteinte par le solide en chaque instant, le programme utilise un taux d'avancement (pourcentage de la fraction totale), fonction de la température par le biais d'une variation de type exponentiel entre deux températures T_i et T_f . Ces deux températures, déterminées expérimentalement, grâce aux essais en conditions pyrolytiques sur produit sec, représentent respectivement pour un combustible donné, la température de début et de fin de la phase de dévolatilisation.



Dévolatilisation théorique

Les principales espèces contenues dans les gaz de dévolatilisation sont CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , H_2 , HCl , SO_2 , NH_3 et HCN .

Nous avons supposé que tout l'oxygène du déchet ainsi que l'azote, le chlore et le soufre volatils étaient émis lors de la dévolatilisation. La répartition du carbone libéré en CO_2 , CO , CH_4 et de l'hydrogène en H_2 , CH_4 , et H_2O ont été estimées à partir des résultats d'essais de pyrolyse réalisés (FLMV étendu).

CH4	a
CO2	b
CO	c
H2O	d
H2	e

Les valeurs a,b c, d, e correspondent aux pourcentages volumiques de chacune des espèces dans les gaz de pyrolyse.

A partir de ces données, les débits gazeux libérés, la part de carbone et d'hydrogène consommés par la dévolatilisation peuvent être calculés :

$$\text{O}_2 \text{ libéré} = \text{CO}_2 + 0,5 \text{ CO} + 0,5 \text{ H}_2\text{O} \text{ (en mol ou volume)}$$

Par exemple, pour un DIB réconstitué, on a mesuré :

CH4	5,6 %
CO2	38,8 %
CO	15,2 %
H2O	40 %
H2	0,4 %

$$\text{Soit } \frac{\% \text{O}}{3200} \cong \text{nbr de mol de gaz} \times \left(\frac{38.8 + 0.5 \times 15.2 + 0.5 \times 40}{100} \right) \\ \text{/g de déchets}$$

$$\text{et } \text{CH}_4 \cong \text{nbr de mol de gaz} \times \left(\frac{5.6}{100} \right) \\ \text{...../g de déchets}$$

$$\text{CO}_2 \cong \text{nbr de mol de gaz} \times \left(\frac{38.8}{100} \right) \\ \text{...../g de déchets} \quad \text{..... (en mol/g de déchets)}$$

Les pourcentages de carbone et d'hydrogène émis lors de la dévolatilisation sont finalement égaux à :

$$\% \text{ C consommé} = \frac{\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{CO}}{\% \text{C}/1200}$$

$$\% \text{ H}_2 \text{ consommé} = \frac{\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CH}_4}{\% \text{H}/200}$$

- Les débits molaires de SO₂, HCl, d'espèces azotées libérés lors de la dévolatilisation sont calculés par la formule :

$$\text{Débit de } i = \frac{\%i \times \%i_{\text{vol}}}{10^4 \times M_i}$$

ANNEXE 2

Transformations réactionnelles en phase gaz

Afin d'effectuer le bilan matière en régime instationnaire, il est nécessaire de déterminer les cinétiques des différentes de transformation..

Après quelques essais, il est apparu que les constantes cinétiques de la littérature correspondent suffisamment au cas étudié pour les utiliser telles quelles. Seule la réaction de combustion du carbone fixe a été modifiée grâce au paramètre η introduit précédemment.

La dévolatilisation puis la combustion du composé aboutissent chacune à la formation de gaz. Nous pouvons citer:

- le monoxyde de carbone CO
- le dioxyde de carbone CO₂
- le dioxyde de soufre SO₂
- le trioxyde de soufre SO₃
- l'ammoniac NH₃
- le chlorure d'hydrogène HCl
- les hydrocarbures que l'on résumera au méthane CH₄
- l'hydrogène H₂
- la vapeur d'eau H₂O
- le HCN

Outre ces composés, nous devons aussi noter la présence de l'air de combustion donc la phase gazeuse contient:

- de l'oxygène
- de l'azote

Ces différents constituants sont mis en contact dans le ciel du lit. Des réactions ont lieu et aboutissent à différents produits que nous rajoutons à la liste:

- le monoxyde d'azote NO
- le protoxyde d'azote N₂O
- un intermédiaire carboné et azoté CNO
-

La formation et donc, la présence de ces molécules, dépend de la température du milieu, des concentrations des autres espèces chimiques... En estimant que tous ces paramètres dépendent principalement de la position axiale à laquelle on se place dans le four, nous déduisons que les concentrations des gaz sont des fonctions évoluant avec la longueur parcourue dans le réacteur. La température utilisée pour calculer la cinétique de chacune des réactions n'est pas la température de l'air mais la température de flamme.

De plus, il faut ajouter que ces réactions ne s'exécutent pas dans le même ordre selon les conditions du milieu (concentrations, température...). La vitesse de chaque réaction est calculée puis classée par ordre d'apparition par rapport aux autres. Lorsque toutes les réactions ont été classées par ordre d'apparition, elles sont traitées selon cette liste. Des bilans matière permettent de faire évoluer les concentrations de chaque espèce.

Une fois que toutes les réactions et les bilans correspondants ont été effectués, le bloc dévolatilisation est achevé. Le programme se cale alors sur le bloc combustion.

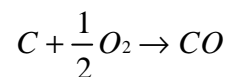
Si les conditions pour l'exécution du bloc dévolatilisation ne sont pas réunies, le programme exécute uniquement les réactions de conversion en phase gazeuse et les bilans (de manière similaire au bloc dévolatilisation). Le bloc combustion est alors utilisé.

Le bloc combustion explicite l'oxydation du carbone « fixe », c'est-à-dire, non volatil du combustible. Néanmoins, le carbone n'est pas le seul élément à quitter la phase solide durant la combustion. L'hydrogène et l'oxygène se libèrent également de manière progressive pour enrichir les fumées.

On prendra en compte plusieurs types de réactions au sein de l'enceinte réactionnelle, en incluant ou non la présence de CaCO_3/CaO dans la phase solide pour tenir compte d'éventuels processus de désulfuration in-situ des gaz de combustion.

Oxydation du carbone fixe et formation du CO (combustion incomplète)

La combustion du carbone fixe peut être résumée par la réaction suivante :



Cette combustion incomplète produit du CO suivant la cinétique suivante:

$$R = k \cdot [O_2] \cdot \frac{A_p}{V_p}$$

Avec: A_p surface de la particule
 V_p volume de la particule

avec:

$$k = k_0 \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$$

E_A étant l'énergie d'activation

avec, dans le cas du carbone:

$$k_0 = 0.554 \text{ m}^4/\text{s.K}$$
$$E_A/R = 10824 \text{ K}$$

On remarque que le ratio entre la surface de la particule de charbon et son volume apparaît dans l'équation. La forme et la taille de la particule joue donc un rôle prépondérant sur la vitesse de la combustion. Comme la sphère est une surface minimale (rapport volume sur surface très important), la cinétique est optimisée dans le cas de particules sphériques de charbon. De plus, plus le rayon des particules est important, plus la vitesse de combustion est lente.

Oxydation du CO

La combinaison du CO produit par dévolatilisation et combustion incomplète du carbone avec l'oxygène produit du CO₂ selon la réaction suivante:



Cette réaction est exothermique puisqu'elle libère 280 kJ/mole de carbone consommé. Elle permet d'oxyder le monoxyde de carbone qui est très polluant en CO₂ nettement moins dangereux. Elle est décrite suivant la loi suivante:

$$R = k_1 \cdot [CO] \cdot [O_2]^{0.5} [H_2O]^{0.5} \cdot \frac{1}{[k_2 \cdot [HCl] + k_3]}$$

Les coefficients k qui apparaissent dans l'équation varient avec T selon la loi suivante:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$$

Les coefficients k₀ sont donnés par le tableau suivant (unités SI):

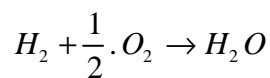
	k ₁ (m ⁶ /s ²)	k ₂ (m ³ /s)	k ₃ (mol/s)
k ₀	3.25x10 ⁷	2.93x10 ¹¹	11.2
EA/R (K)	16098	22709	0

Oxydation du méthane et du dihydrogène

Ces deux gaz sont libérés lors de la dévolatilisation et sont oxydés par l'oxygène du milieu.

⇒ Oxydation de l'hydrogène

La réaction est la suivante:



Elle est régit par la loi cinétique suivante:

$$R = k \cdot [O_2] \cdot [H_2]^{1.5}$$

La valeur de k est déterminée par l'équation:

$$k = k_0 \cdot T^{1.5} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$$

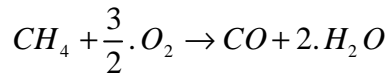
avec:

$$k_0 = 1.63 \times 10^9 \text{ m}^{7.5} / \text{mol}^{1.5} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{1.5}$$

EA/R = 3420 K

⇒ Oxydation du méthane

Le méthane est brûlé au contact de l'oxygène:



Une fois encore, la combustion est incomplète et aboutit à la formation de CO et de vapeur d'eau. La loi cinétique est exprimé par la formule suivante:

$$R = k \cdot [O_2]^{0.8} [CH_4]^{0.7}$$

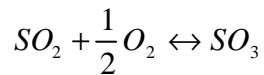
avec
$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$$

équation dans laquelle:

$$k_0 = 1.585 \times 10^{10} \text{ m}^3/\text{s} \cdot \text{mol}^{0.5}$$
$$E_A/R = 24157 \text{ K}$$

Formation de SO₃ et de SO₂

Le dioxyde de soufre est formé en dévolatilisation par le départ du soufre volatil qui réagit avec l'oxygène pour former le trioxyde de soufre, en équilibre avec le dioxyde de soufre :



La double flèche indique qu'il existe un équilibre entre les concentrations de O₂, de SO₂ et de SO₃. La constante d'équilibre de cette réaction est:

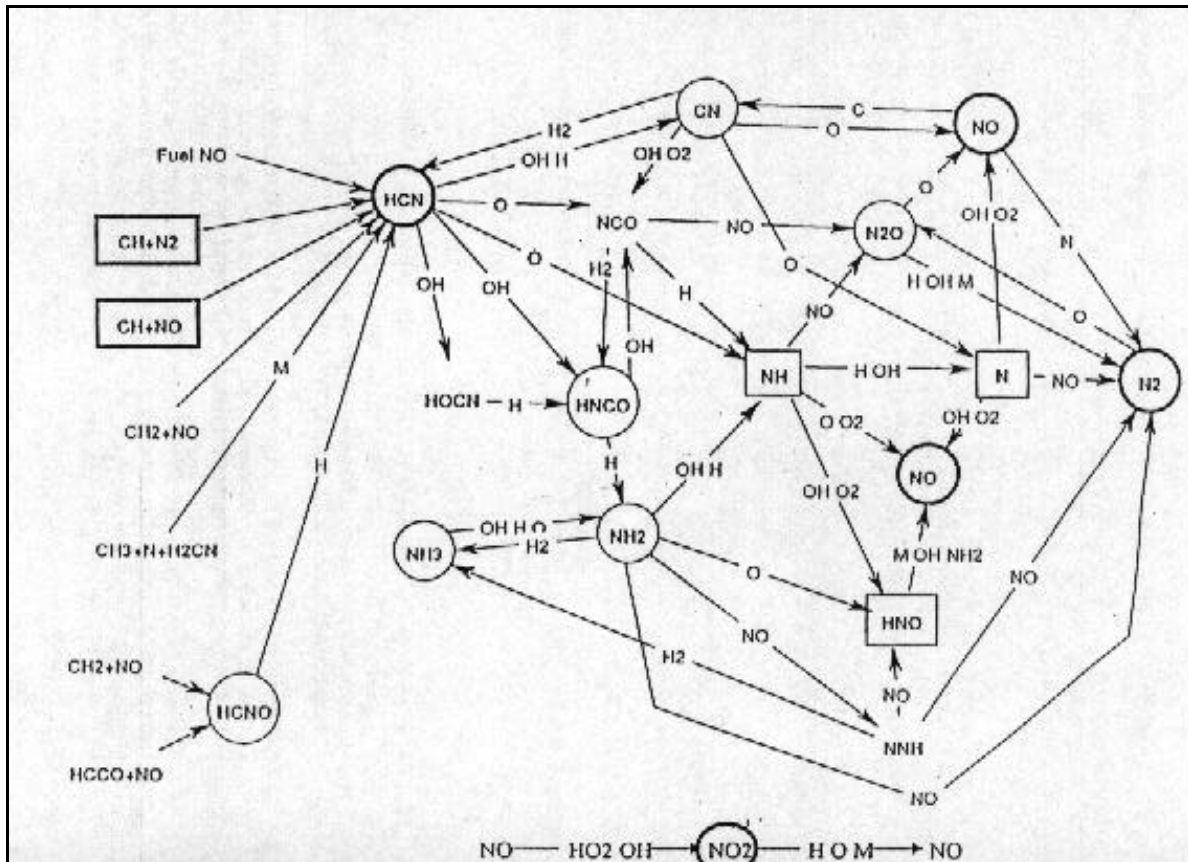
$$K = \frac{[SO_3]}{[SO_2] \cdot [O_2]^{\frac{1}{2}}}$$

avec :

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$$

$$k_0 = 129000 \text{ m}^{1.5}/\text{mol}^{0.5}$$
$$E_A/R = 11883,68 \text{ K}$$

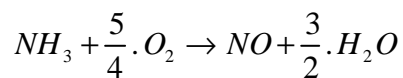
Formation des composés azotés



Formation des NOx

⇒ Oxydation de l'ammoniac

Par combinaison avec le O₂, l'ammoniac NH₃ libéré par la dévolatilisation provoque la formation de monoxyde d'azote NO:



Si le carbone du combustible est considéré comme un catalyseur, la cinétique de la réaction est de la forme:

$$R = \frac{k \cdot [NH_3] \cdot [O_2]}{[O_2] + k_1}$$

	k (m ³ /s)	k ₁ (mol/m ³)
k ₀	3.38 x 10 ⁷	0.054
EA/R	10000	0

Lorsque les solides du lit et/ou le carbonate de calcium catalysent la réaction, elle s'exprime alors:

$$R = k \cdot [O_2] \cdot [NH_3]$$

avec comme constantes de référence pour k:

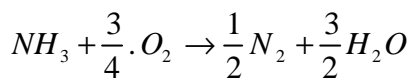
$$k_0 = 3.1 \times 10^5 \text{ m}^6/\text{mol.s} \quad \text{en présence de solide}$$

$$EA/R = 10000 \text{ K}$$

$$k_0 = 2.67 \times 10^7 \text{ m}^6/\text{mol.s} \quad \text{Catalyse par carbonate}$$

$$EA/R = 10000 \text{ K}$$

Notons également que l'oxydation du NH_3 peut former de l'azote à la place du NO:



En présence de carbone fixe, la vitesse de la réaction s'exprime:

$$R = \frac{k \cdot [NH_3] \cdot [O_2]}{[O_2] + k_1}$$

avec:

	k (m ³ /s)	k1 (mol/m ³)
k ₀	4.35 x 10 ⁷	0.054
EA/R	10000	0

ou bien, dans le cas d'un autre solide:

$$R = k \cdot [O_2] \cdot [NH_3]$$

avec:

$$k_0 = 4.96 \times 10^5 \text{ m}^6/\text{mol.s} \quad \text{en présence de solides}$$

$$EA/R = 10000 \text{ K}$$

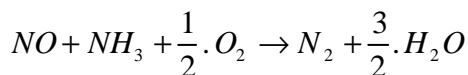
$$k_0 = 6.65 \times 10^7 \text{ m}^6/\text{mol.s} \quad \text{en présence de CaO}$$

$$EA/R = 10000 \text{ K}$$

$$k_0 = 5.07 \times 10^{14} \text{ m}^6/\text{mol.s} \quad \text{en phase homogène}$$

$$EA/R = 35200 \text{ K}$$

Enfin, l'ammoniac peut se combiner en phase homogène avec le NO et l'O₂ selon le schéma réactionnel:



La cinétique s'exprime via la formule suivante:

$$R = k \cdot \sqrt{[O_2]} \cdot [NH_3] \cdot [NO]$$

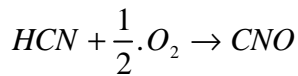
avec comme constantes de référence pour k:

$$k_0 = 1.1 \times 10^{12} \text{ m}^{4.5} / \text{mol}^{0.5} \cdot \text{s}$$

$$EA/R = 27680 \text{ K}$$

⇒ Formation de N₂O

L'élément précurseur de la formation de N₂O est le HCN libéré lors de la dévolatilisation. Il réagit avec l'O₂ pour former du CNO:

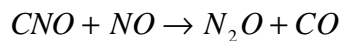


$$R = k \cdot [O_2] \cdot [HCN]$$

$$k_0 = 2.14 \times 10^5 \text{ m}^6 / \text{mol} \cdot \text{s}$$

$$EA/R = 10000 \text{ K}$$

Le CNO réagit ensuite avec le monoxyde d'azote NO:



$$R = k \cdot [O_2] \cdot [HCN] \cdot \frac{k_2 \cdot [NO]}{k_1 + k_2 \cdot [NO]}$$

avec:

	k (m ⁶ /mol.s)	k ₁ /k ₂ (mol/m ³)
k ₀	2.14 x10 ⁵	1.02 x10 ⁹
EA/R (K)	10000	25460

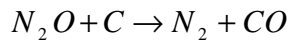
Cependant, le CNO peut également réagir avec l'oxygène et former du NO et du CO:

$$R = k \cdot [O_2] \cdot [HCN] \cdot \frac{k_1}{k_1 + k_2 \cdot [NO]}$$

	k (m ⁶ /mol.s)	k ₁ /k ₂ (mol/m ³)
k ₀	2.14 x10 ⁵	1.02 x10 ⁹
EA/R	10000	25460

⇒ Destruction de N₂O

Le N₂O peut réagir avec le carbone fixe pour former du N₂ et du CO en présence de Char:



avec:

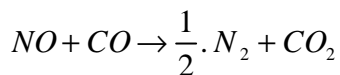
$$R = k \cdot [N_2O]$$

$$k_0 = 2.4 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$EA/R = 16983 \text{ K}$$

⇒ Réaction entre les composés azotés et carbonés:

Si le combustible carboné catalyse la réaction:



$$R = k_T \cdot \left(k_1 [NO] \cdot \frac{(k_2 \cdot [CO] + k_3)}{k_1 \cdot [NO] + k_2 \cdot [CO] + k_3} \right)$$

	KT (m ³ /s)	k ₁	k ₂	k ₃ (mol/m ³)
k ₀	1.952 x 10 ¹⁰	0.1826	0.00786	0.002531
EA/R (K)	19000	0	0	0

sinon:

$$R = k \cdot [NO] \cdot [CO]$$

avec, si le CaO est catalyseur:

$$k = k_0 \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$$

$$k_0 = 2.1 \text{ m}^6/\text{mol.s.K}$$

$$EA/R = 8920 \text{ K}$$

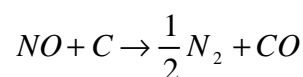
ou, dans le cas de la catalyse par les solides:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$$

$$k_0 = 9.6 \times 10^4 \text{ m}^6/\text{mol.s}$$

$$EA/R = 10000 \text{ K}$$

De plus, nous devons considérer également la réaction suivante (catalysée par le combustible):



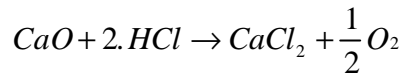
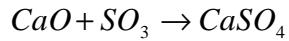
$$R = k \cdot [NO]$$

$$k_0 = 5.85 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$EA/R = 12000 \text{ K}$$

⇒ Captation des gaz acides par CaO

La présence de CaO permet de capter SO₃ et HCl selon les mécanismes suivants:



Les cinétiques sont respectivement:

$$R = k.[SO_3].\frac{S_p}{V_p}$$

avec: $k = 679.\exp\left(-\frac{20000}{T}\right)$ en m⁴/s

et:

$$R = k.[HCl].\frac{S_p}{V_p}$$

$$k = \frac{k_1.\exp\left(-\frac{E_{A1}}{R.T}\right)}{1 + k_2.\exp\left(-\frac{E_{A2}}{R.T}\right).P(H_2O)}$$

	indice 1 (m ⁴ /s)	indice2 (Pa ⁻¹)
k ₀	2.6 x10 ³	1.1 x10 ⁹
EA/R (K)	41600	10460

ANNEXE 3

Bilan thermique

L'oxydation du carbone en monoxyde de carbone, de l'hydrogène en eau et du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone sont exothermiques. Un bilan thermique ponctuel est alors calculé en prenant en compte:

- le dégagement de chaleur
- le chauffage de l'air et du solide
- les pertes/les gains par parois

L'équation globale d'un bilan thermique par tranche est :

Energie initiale + Energie produite - Energie perdue = Energie sortant

ce qui se traduit par:

$$\dot{m}_0 \cdot Cp_0 \cdot T_0 + Q_{produite} - Q_{perdue} = \dot{m}_1 \cdot Cp_1 \cdot T_1$$

avec pour l'énergie produite:

$$Q_{produite} = \dot{m}_C \cdot \Delta H_{CO} + \dot{m}_{CO} \cdot \Delta H_{CO_2} + \dot{m}_H \cdot \Delta H_{H_2O}$$

avec les termes ΔH correspondant à l'énergie libérée par l'oxydation des composés C, CO et H₂.

Les pertes ou les gains (selon l'orientation du gradient thermique) par parois sont régies par la loi suivante :

$$E = h \cdot S \cdot \Delta T$$

La valeur de h dépend de la phase concernée par l'échange (solide ou gazeuse), ils ont été estimés aux valeurs suivantes :

h (W/m ² /K)	Proceid	F. Tournant	LFC
paroi particule	10	20	50
particule air	2	2	2
paroi air	5	50	100

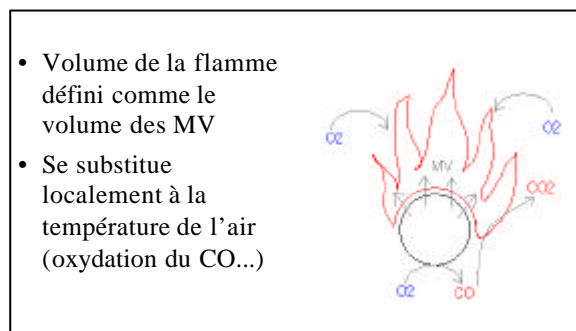
La répartition de la chaleur dégagée par les réactions est dictée par la localisation de ces réactions.

- La combustion du carbone fixe se situe à la surface du combustible. La conductivité du combustible étant nettement supérieure à celle du fluide extérieure, la chaleur dégagée sert essentiellement à réchauffer le solide divisé (nombre de Biot << 1). L'échange particule-fluide environnant permet de rétrocéder l'énergie libérée aux fumées.

- La température de paroi n'est pas influencée par le transfert énergétique des particules ou des fumées. Elle joue le rôle de puits thermique absorbant le trop plein d'énergie présent dans le tube.

- L'énergie calorifique est libérée en phase gazeuse par les différentes réactions de combustion intervenant dans le ciel de l'installation. Les matières volatiles vont s'enflammer et générer ponctuellement une température « de flamme » qui se substitue localement à la température de l'air en circulation obtenue par dilution (notamment pour l'oxydation du CO en CO₂). Un calcul de flamme avec pertes par rayonnement est établi afin d'obtenir une température de flamme.

Le profil suivant est une compilation de la température des gaz et de la température de flamme lorsqu'elle s'y substitue .



Modèle de flamme

Le profil longitudinal de température est fourni par la compilation de la température des gaz et de la température de flamme lorsqu'elle s'y substitue. Un exemple de profil obtenu est fourni ci dessous :

