



**HAL**  
open science

# Etude du comportement des espèces inorganiques dans une installation de gazéification de la biomasse : condensation des aerosols et dépôts

Martin Petit

► **To cite this version:**

Martin Petit. Etude du comportement des espèces inorganiques dans une installation de gazéification de la biomasse : condensation des aerosols et dépôts. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL019N . tel-01749527v2

**HAL Id: tel-01749527**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749527v2>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Nancy-Université - Ecole Doctorale EMMA  
Laboratoire des Technologies de la Biomasse

Institut Jean Lamour

# Thèse

présentée par

## Martin Petit

pour obtenir le grade de docteur de  
l'Institut National Polytechnique de Lorraine  
École Doctorale EMMA  
Spécialité : Mécanique et Énergétique

Etude du comportement des espèces  
inorganiques dans une installation de  
gazéification de la biomasse : condensation  
des aérosols et dépôts.

soutenue le 29 mars 2011 devant le jury composé de

Alain Bernis  
Denis Boulaud  
Jacques Poirier  
Jean-Marie Seiler  
Carlos Peregrina  
Jacques Vendel  
Fabrice Patisson  
Karine Froment

Président du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Membre du jury  
Membre du jury invité  
Membre du jury invité  
Directeur de Thèse  
Co-Directrice de thèse



Nancy-Université - Ecole Doctorale EMMA  
Laboratoire des Technologies de la Biomasse

Institut Jean Lamour

# Thèse

présentée par

## Martin Petit

pour obtenir le grade de docteur de  
l'Institut National Polytechnique de Lorraine  
École Doctorale EMMA  
Spécialité : Mécanique et Énergétique

Etude du comportement des espèces  
inorganiques dans une installation de  
gazéification de la biomasse : condensation  
des aérosols et dépôts.

soutenue le 29 mars 2011 devant le jury composé de

Alain Bernis  
Denis Boulaud  
Jacques Poirier  
Jean-Marie Seiler  
Carlos Peregrina  
Jacques Vendel  
Fabrice Patisson  
Karine Froment

Président du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Membre du jury  
Membre du jury invité  
Membre du jury invité  
Directeur de Thèse  
Co-Directrice de thèse



*The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not  
"Eureka!", but "That's funny..."*  
Isaac Asimov

Pour Papy,





# Remerciements

Ce travail a été réalisé au Commissariat à l’Energie Atomique (CEA) plus précisément au sein du Laboratoire des Technologies de la Biomasse (LTB). Je tiens à remercier toute l’équipe pour son accueil chaleureux et son aide pendant ces 3 ans au sein du laboratoire. Je souhaite aussi remercier l’ANR et les partenaires du projet SLUGAZ qui ont permis le financement du dispositif expérimental ANACONDA.

Je tiens aussi à remercier, MM. Denis Boulaud et Jacques Poirier pour avoir accepté d’évaluer ce travail en étant les rapporteurs de cette thèse, Carlos Peregrina et Jacques Vendel qui ont accepté de participer au jury et Alain Bernis qui a accepté de le présider.

Alors que la rédaction du manuscrit s’achève, j’ai une pensée particulière pour mes directeurs de thèse Karine et Fabrice mais aussi Jean-Marie qui ont donné de leur temps et de leurs week-ends ces dernières semaines pour la relecture et qui ont guidé mon travail pendant ces 3 ans. Merci pour tous vos conseils lors des réunions prévues ou improvisées et d’avoir par vos exigences et votre gentillesse fait en sorte que ce travail soit de bonne qualité tout en étant agréable à réaliser.

Merci à toi Fabrice d’avoir accepté d’encadrer cette thèse et guidé mon travail durant les visio-conférences et réunions où, malgré les matériels récalcitrants et la distance, tes remarques m’ont permis de progresser rapidement.

Mille mercis à toi Karine qui, malgré un emploi du temps très chargé, a toujours pris le temps pour faire le point et suivre attentivement mon travail. Tu as toujours été présente quand j’avais besoin de ton aide et tu as su faciliter mon travail tout au long de cette thèse. Grâce à toi j’ai réussi à mettre dans le bon sens l’ensemble des idées qui se bouscuaient souvent lors de l’écriture de ce manuscrit.

Mille mercis aussi à toi Jean-Marie avec qui j’ai pu avoir de nombreuses discussions très enrichissantes afin d’améliorer mon modèle et mes interprétations. Tes conseils et ton expérience m’ont été très précieux tout au long de mon travail.

Je souhaite aussi remercier Patrick, Luc, Thierry et Snoopy qui ont permis la conception et la construction d’ANACONDA ainsi que Boris et Maguelone qui m’ont épaulé pour l’exploitation expérimentale du dispositif. Grâce à vous et votre expertise j’ai pu obtenir des résultats expérimentaux de qualité. Je n’oublie pas non plus Christelle, Hélène, Jacques, Sébastien, Pierre et Serge qui ont toujours répondu présent pour m’aider à régler les petits problèmes et pannes rencontrés ou réaliser les mesures dont j’avais besoin. Merci aussi à Gilles qui m’a permis d’approvoiser rapidement ASTEC pour mes essais de modélisation sur Sophaeros.

Je pense aussi à tous mes autres collègues du LTB dont les conseils et le soutien m’ont été utiles tout au long de cette thèse. Ces 3 ans passés parmi vous ont été merveilleux et sont passé bien trop vite. Un grand merci à Marine qui en plus de m’avoir fourni le modèle de thèse  $\LaTeX$  a supporté mon bureau pendant ces années avec la crainte de voir le sien envahi. Le bureau doit

paraître bien plus grand maintenant ! Une autre pensée au « club de badminton » du LTB qui se réunit tous les jeudis midi... ou presque... autour de Charlotte, Pierre-Alexandre, Santiago, Timothée, Florian, Geert et Boris.

Je veux aussi remercier les membres d'AITAP avec qui j'ai passé d'agréables moments en réunion et lors des activités. Continuez votre travail pour l'ensemble des thésards et jeunes chercheurs du CEA et faites bien vivre votre joli site web.

Enfin, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance envers mes amis et ma famille. Tout particulièrement mes pensées vont à Sihem pour son soutien en particulier ces dernières semaines et surtout ma famille, mes parents qui m'ont accompagné durant toutes mes études en faisant en sorte que je n'ai pas à m'inquiéter à autre chose qu'à celles-ci, mon frère qui est le prochain à soutenir une thèse et qui malgré les révisions de l'ECN est venu assister à ma soutenance et ma grand-mère qui a fait en sorte qu'il puisse venir et qui s'est toujours intéressée à ce que je faisais lors de mes études. J'ai une pensée émue pour mon grand-père qui n'a pas pu voir la fin de cette aventure et ce mémoire lui est dédié.

# Resumé

L'objectif de ce travail est d'analyser théoriquement et expérimentalement la condensation des espèces inorganiques dans une installation de gazéification de la biomasse. Lors de la gazéification de la biomasse, des espèces inorganiques sont volatilisées et se condensent lors du refroidissement du gaz de synthèse. Ces espèces sont problématiques pour le procédé et doivent être éliminées avant la synthèse des biocarburants. Une étude thermodynamique a tout d'abord précisé la nature et la répartition des espèces inorganiques qui sont volatilisées lors de la gazéification ainsi que des espèces qui se condensent lors du refroidissement. Un modèle de condensation des aérosols issus de la gazéification de la biomasse a ensuite été construit à partir de d'une description mathématique des différents phénomènes mis en jeu (nucléation, croissance, agglomération et dépôts) Parallèlement un dispositif expérimental (ANACONDA) a été mis au point, construit et qualifié. Ce dispositif permet d'analyser la condensation d'une vapeur de KCl dans un écoulement pouvant comporter des particules de carbone se refroidissant à une vitesse de 1000 K/s. Les résultats expérimentaux obtenus ont mis en évidence une nucléation du KCl lors d'un refroidissement à 1000 K/s, la condensation de KCl sur les particules de carbone ainsi que le dépôt de KCl et des particules sur les parois. La condensation de KCl provoque une augmentation du diamètre aérodynamique des particules de carbone. La présence de particules dans l'écoulement permet de diminuer les dépôts de KCl aux parois de 25% à 40%. La comparaison de calculs simulant les expériences avec les données expérimentales a permis de quantifier les différents phénomènes et de valider le modèle. Enfin, le modèle a été utilisé afin de proposer des solutions pour limiter les dépôts de KCl aux parois des échangeurs dans une installation industrielle de gazéification de la biomasse.

**Mots clés :**

**Aérosols - Inorganiques - Gazéification - Biomasse - ELPI - Modélisation - Condensation**

---



# Abstract

The aim of this work is to analyse theoretically and experimentally inorganic species condensation in a biomass gasification facility. During biomass gasification, some inorganic species are volatilised and then condense when the syngas cools down. These species can spoil the facility and thus have to be removed before the biodiesel synthesis. First, a thermodynamic study described the nature and distribution of inorganic species either volatilised during biomass gasification or condensed during cooling. Then an aerosol condensation model for biomass gasification has been developed using a mathematical description of the different phenomena involved (nucleation, growth, agglomeration, deposition). Meanwhile, an experimental device (ANACONDA) has been built and qualified. This device was used to analyse KCl condensation on graphite particles as the gas cooled at 1000 K/s. Experimental results showed nucleation of new KCl particles during the cooling, KCl condensation on graphite particles and deposition of KCl and particles on walls. KCl condensation causes an increase in graphite particle aerodynamic diameter. Graphite particles prevent wall deposit of KCl, which decreased from 40% to 25%. From the comparison of simulation and experimental results, the various phenomena could be quantified and the model validated. Finally, the model was used to propose solutions for limiting inorganic deposit on exchanger walls in a biomass-gasification industrial facility.

**Keywords :**

**Aerosols - Inorganic species - Gasification - Biomass - ELPI - Modelling - Condensation**

---



---

# Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Table des matières	viii
Table des figures	viii
Liste des tableaux	xi
Définitions et nomenclature	xviii
Introduction générale	1
<b>1 Les inorganiques</b>	<b>7</b>
1.1 Les espèces inorganiques dans la biomasse	7
1.1.1 Le chlore	8
1.1.2 Les alcalins et alcalino-terreux	9
1.1.3 Le soufre	10
1.1.4 Les métaux lourds	10
1.2 Etat de l'art sur le comportement des inorganiques	11
1.2.1 Etudes expérimentales	11
1.2.2 Modélisation de la formation des aérosols lors de la combustion de la biomasse.	14
<b>2 Etude thermodynamique du comportement des espèces inorganiques.</b>	<b>17</b>
2.1 Introduction	17
2.1.1 Composition de la biomasse témoin	17
2.1.2 Le logiciel de calculs Factsage	18
2.2 Un outil de comparaison des résultats : la pression partielle d'oxygène	19
2.2.1 Définition	20
2.2.2 Evolution de la pression partielle d'oxygène à l'équilibre	20
2.3 Comparaison entre la gazéification à l'oxygène et la vapo-gazéification	22
2.3.1 Les espèces majoritaires	22
2.3.2 Les espèces inorganiques	23
2.4 Etude des formes chimiques des inorganiques pour l'inventaire de la biomasse S12	25
2.4.1 K et Na	25
2.4.2 Le soufre	27
2.4.3 Le chlore	29

---

---

2.4.4	Les alcalino-terreux . . . . .	29
2.4.5	Comparaison avec les résultats de la littérature. . . . .	30
2.5	Condensation des espèces volatilisées. . . . .	31
2.5.1	Condensation des alcalins . . . . .	31
2.5.2	Condensation du chlore . . . . .	32
2.5.3	Condensation du soufre . . . . .	32
2.5.4	Les alcalino-terreux et métaux lourds . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Etude phénoménologique de la condensation des aérosols</b>	<b>35</b>
3.1	Introduction . . . . .	35
3.1.1	Les aérosols . . . . .	35
3.1.2	La sursaturation, le moteur de la condensation des aérosols . . . . .	36
3.2	Nucléation des particules. . . . .	38
3.2.1	Rayon critique . . . . .	38
3.2.2	Vitesse de nucléation . . . . .	39
3.2.3	Evolution de la vitesse de nucléation et de la taille des noyaux en fonction de la sursaturation . . . . .	42
3.3	Croissance des particules . . . . .	42
3.3.1	Vitesse de croissance . . . . .	43
3.3.2	Exemple d'application . . . . .	47
3.4	Agglomération des particules . . . . .	48
3.4.1	L'agglomération diffusives . . . . .	49
3.4.2	L'agglomération cinématique . . . . .	50
3.4.3	Comparaison des différents types d'agglomération . . . . .	51
3.5	Dépôts aux parois . . . . .	52
3.5.1	Dépôt des espèces gazeuses . . . . .	53
3.5.2	Dépôts des particules . . . . .	54
3.6	Approche simplifiée de la modélisation de la condensation . . . . .	61
3.6.1	Description du modèle global . . . . .	61
3.6.2	Vitesse de croissance. . . . .	64
3.6.3	Modélisation de la nucléation . . . . .	64
3.6.4	Modélisation simplifiée de l'agglomération . . . . .	65
3.6.5	Modélisation des dépôts . . . . .	65
3.6.6	Résolution numérique . . . . .	66
3.6.7	Cas tests . . . . .	68
<b>4</b>	<b>Dispositif expérimental ANACONDA</b>	<b>75</b>
4.1	Fonctionnalités générales du dispositif expérimental ANACONDA . . . . .	75
4.1.1	Description générale du fonctionnement d'ANACONDA . . . . .	75
4.1.2	Objectifs du dispositif . . . . .	75
4.2	Conception . . . . .	79
4.2.1	Préparation de l'écoulement . . . . .	79
4.2.2	Zone chaude . . . . .	81
4.2.3	Dilution et prélèvement des particules . . . . .	85
4.2.4	Incertitudes des mesures . . . . .	93
4.3	Qualification . . . . .	94
4.3.1	Générateurs . . . . .	95
4.3.2	Zone chaude . . . . .	101

---



---

4.3.3	Sonde à dilution . . . . .	103
<b>5</b>	<b>Résultats expérimentaux et confrontation au modèle.</b>	<b>107</b>
5.1	Grille d'essais . . . . .	107
5.2	Résultats des essais . . . . .	109
5.2.1	Observations générales . . . . .	109
5.2.2	Variation du diamètre géométrique des particules . . . . .	113
5.2.3	Observations de particules de carbone avec condensation de KCl . . . . .	115
5.2.4	Effet de la condensation de KCl sur le diamètre aérodynamique des particules	116
5.2.5	Bilan des mesures de diamètre . . . . .	122
5.2.6	Dépôts de KCl aux parois . . . . .	123
5.3	Simulation des essais en utilisant le modèle . . . . .	124
5.3.1	Répartition du flux de KCl entre phases condensées et phase vapeur . . . . .	124
5.3.2	Nombre de particules . . . . .	125
5.3.3	Dépôts . . . . .	129
5.3.4	Influence de la présence des particules de KCl résiduelles. . . . .	130
<b>6</b>	<b>Application industrielle et perspectives</b>	<b>133</b>
6.1	Amélioration des procédés industriels . . . . .	133
6.1.1	Origine des dépôts . . . . .	133
6.1.2	Limitation des dépôts . . . . .	134
6.2	Perspectives . . . . .	137
6.2.1	Perspectives expérimentales . . . . .	137
6.2.2	Amélioration du modèle . . . . .	138
	<b>Conclusion générale</b>	<b>141</b>
	<b>Annexes</b>	<b>147</b>
<b>A</b>	<b>Description du fonctionnement des outils de qualification des aérosols</b>	<b>147</b>
A.1	ELPI . . . . .	147
A.1.1	Principe de fonctionnement . . . . .	147
A.2	SMPS . . . . .	148
A.2.1	L'analyseur de mobilité différentiel . . . . .	148
A.2.2	Compteur de noyaux de condensation . . . . .	149
<b>B</b>	<b>Description du fonctionnement des outils de génération des aérosols</b>	<b>151</b>
B.1	Générateur pneumatique . . . . .	151
B.2	Générateur de graphite . . . . .	152
<b>C</b>	<b>Donnée physiques choisis</b>	<b>155</b>
C.1	KCl . . . . .	155
C.1.1	Pression de vapeur saturante . . . . .	155
C.1.2	Diffusivité moléculaire dans l'azote . . . . .	155
C.1.3	Tension surfacique du KCl à l'interface gaz/solide . . . . .	156
C.1.4	Autres constantes relatives au KCl . . . . .	156
C.2	Azote . . . . .	156

---

<b>D Diamètres équivalents des particules</b>	<b>157</b>
D.1 Grandeurs statistiques . . . . .	157
D.2 Diamètres mesurés . . . . .	158
D.2.1 Diamètres équivalents . . . . .	158
D.2.2 Comparaison des différents diamètres . . . . .	160
 <b>Bibliographie</b>	 <b>166</b>

---

# Table des figures

1	Schéma de principe d'une installation BtL . . . . .	2
2	Schéma simplifié de l'installation de gazéification de Choren. . . . .	2
1.1	Teneurs en cendres de plusieurs types de biomasse en % massique de la matière sèche . . . . .	7
1.2	Répartition des inorganiques après gazéification en lit fluidisé à 800 °C d'après Turn <i>et al.</i> (1998) . . . . .	12
1.3	Répartition des cendres dans le gazéifieur à lit fluidisé de Liao <i>et al.</i> (2007) . . . . .	13
1.4	Observations au microscope électronique d'aérosols de gazéification d'après Hindsgaul <i>et al.</i> (2000) . . . . .	14
1.5	Comportement des inorganiques lors de la combustion de la biomasse d'après Bryers (1996) . . . . .	15
2.1	Evolution de la pression partielle d'oxygène en fonction de la température et de la quantité de réactif . . . . .	21
2.2	Représentation générale de la pression partielle d'oxygène en fonction de la quantité d'eau ou d'oxygène et repères par rapport aux réactions idéales (Pyrolyse <b>P</b> , Gazéification <b>G</b> , Oxydation Partielle <b>OP</b> et Combustion Totale <b>CT</b> ) . . . . .	22
2.3	Production des produits majoritaires à 1000°C en fonction de la pression partielle d'oxygène (avec O <sub>2</sub> en réactif (a) et H <sub>2</sub> O (b)) . . . . .	22
2.4	Comparaison quantitative entre la gazéification à la vapeur et la gazéification à l'oxygène à 1000°C pour 6 éléments. . . . .	24
2.5	Comparaison des résultats obtenus à différentes températures concernant la quantité de K en phase gaz en fonction de la pression partielle d'oxygène à l'équilibre . . . . .	25
2.6	Répartition du Potassium en fonction de la pression partielle d'oxygène . . . . .	26
2.7	Comportement du soufre à 1000°C lors de la réaction avec H <sub>2</sub> O et O <sub>2</sub> . . . . .	28
2.8	Volatilisation du chlore en fonction de la température et des conditions de gazéification d'après Bjorkman & Stromberg (1997). . . . .	30
2.9	Fraction molaire des espèces inorganiques en phase vapeur par rapport à la phase vapeur à 1400°C lors d'un refroidissement. . . . .	31
3.1	Schéma simplifié de la formation et du comportement des particules . . . . .	36
3.2	Evolution de la pression de la vapeur saturante de KCl en fonction de la température d'après Linstrom & Mallard (2011) . . . . .	37
3.3	Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe en fonction du rayon du germe pour une sursaturation <i>S</i> d'après Bricard (1977). . . . .	39
3.4	Schéma de la partition de l'espace autour d'une particule (hachure) entre le régime libre et le régime continu . . . . .	45
3.5	Vitesse de croissance à 873K en fonction du diamètre des particules . . . . .	47

3.6	Schéma de l'effet du cisaillement d'un écoulement laminaire sur l'agglomération .	51
3.7	Variation des coefficients d'agglomération en fonction du diamètre des particules	52
3.8	Evolution du coefficient thermophorétique en fonction du diamètre des particules et de l'expression choisie . . . . .	58
3.9	Schéma d'une cellule de calcul de la condensation . . . . .	62
3.10	Profils théoriques imposés de températures gaz et paroi . . . . .	69
3.11	Concentration en particules en fonction de la position dans le tube pour une concentration initiale de $10^6$ p./m <sup>3</sup> . . . . .	70
3.12	Concentration en particules en fonction de la position dans le tube pour une concentration initiale de $10^{12}$ p./m <sup>3</sup> . . . . .	71
3.13	Répartition du flux massique de KCl entre les vapeurs déposées, les particules déposées, les particules en suspension et la phase vapeur . . . . .	72
3.14	Variation du diamètre des particules lors du refroidissement à 1000 K/s . . . . .	73
4.1	ANACONDA . . . . .	76
4.2	Schéma du diviseur de débit . . . . .	81
4.3	Profils de température longitudinaux du gaz $T_g$ et des parois $T_p$ en 1D . . . . .	82
4.4	Vitesse de refroidissement du gaz calculée en 1D . . . . .	83
4.5	Thermocouples fixés sur la section d'essai . . . . .	84
4.6	Simulation d'un calcul de température de gaz à partir d'une acquisition de 16 thermocouples comparée aux données initiales . . . . .	84
4.7	Schéma de la sonde à dilution . . . . .	86
4.8	Schéma du diaphragme de mesure du débit . . . . .	87
4.9	Schéma des pertes de charges produites sur l'écoulement de dilution . . . . .	88
4.10	Exemples des mesures réalisées avec l'ELPI de la granulométrie du KCl froid. . .	90
4.11	Schéma du dépôt des particules sur l'impacteur de l'ELPI . . . . .	90
4.12	Emplacement des points de prélèvements sur le dispositif ANACONDA . . . . .	91
4.13	Incertitudes des mesures de l'ELPI Dekati (2008) . . . . .	93
4.14	Incertitudes des mesures du SMPS . . . . .	94
4.15	Variation de la masse des filtres en fonction du temps . . . . .	95
4.16	Division du débit de particules par le système de division . . . . .	96
4.17	Granulométries du carbone mesurées par l'ELPI et le SMPS . . . . .	97
4.18	Observation au MEB de particules de carbone prélevées sur l'ELPI . . . . .	98
4.19	Concentration massique de KCl dans le gaz mesurée avant le four et avant l'ELPI	99
4.20	Distributions du KCl données par l'ELPI . . . . .	100
4.21	Particules de KCl recueillies sur l'étage 8 de l'ELPI observées au MEB (grossissement 10000x) . . . . .	101
4.22	Profil de température mesuré à la paroi et calculé dans le gaz dans le dispositif ANACONDA . . . . .	102
4.23	Vitesse de refroidissement calculée dans le gaz en fonction de la position dans la section d'essai . . . . .	103
4.24	Granulométries du graphite mesurées au SMPS après chauffage et dilution (en rouge) ou simplement après dilution (en bleu) . . . . .	104
5.1	Granulométries en diamètres de mobilité équivalente mesurées lors des essais 2A, 2B et 2C par SMPS . . . . .	110
5.2	Concentration massique dans le gaz du KCl condensé sur les particules déposées sur chaque plateau de l'ELPI . . . . .	111

5.3	Observation au MEB de particules de KCl. . . . .	114
5.4	Modification morphologique des particules de carbone à cause de la condensation du KCl. . . . .	115
5.5	Variation du diamètre des particules . . . . .	116
5.6	Granulométries en diamètres aérodynamiques des particules mesurés sur l'ELPI lors de l'essai 4A (condensation du KCl sur une quantité variable de particules de carbone) . . . . .	118
5.7	Observation des dépôts de particules sur les différents étages de l'ELPI . . . . .	120
5.8	Variation du diamètre aérodynamique en fonction de la quantité de carbone injectée	122
5.9	Evolution de la proportion du débit de KCl déposé aux parois en fonction de la quantité de carbone injectée . . . . .	124
5.10	Profil de température utilisé pour le calcul . . . . .	125
5.11	Répartition du KCl selon le modèle pour un débit de KCl de $1,54 \cdot 10^{-8}$ kg/s pour plusieurs concentrations de particules initiales. . . . .	126
5.12	Evolution de la concentration de particules selon le modèle . . . . .	127
5.13	Comparaison de la concentration de particules à la sortie d'après le calcul et mesurée sur le dispositif. . . . .	128
5.14	Comparaison entre les bilans sortie/entrée expérimentaux et calculés. . . . .	129
5.15	Comparaison de la concentration de particules à la sortie d'après le calcul et mesurée sur le dispositif. . . . .	131
6.1	Pourcentage de pertes aux parois en fonction de la quantité de particules d'ensemencement. . . . .	134
6.2	Influence du diamètre initial sur les dépôts de KCl . . . . .	135
6.3	Influence de la vitesse de refroidissement sur les dépôts, pour un écoulement à 30NL/min et une pression partielle initiale de KCl de 10 Pa. . . . .	136
A.1	Schéma de fonctionnement de l'ELPI Dekati (2008) . . . . .	147
A.2	Schéma de fonctionnement de l'impacteur Dekati (2008) . . . . .	148
A.3	Fonctionnement du DMA . . . . .	149
A.4	Schéma de principe d'un compteur de noyaux de condensation Renoux & Boulaud (1998) . . . . .	149
B.1	Schéma d'un générateur pneumatique . . . . .	151
B.2	Schéma de la chambre de génération des particules du GFG. . . . .	152
D.1	Exemple de distribution granulométrique et grandeurs statistiques associées. . . . .	157



# Liste des tableaux

1	Spécification de pureté du gaz de synthèse pour un procédé Fischer-Tropsch d'après Boerrigter <i>et al.</i> (2002) et Tijmensen <i>et al.</i> (2002) en ppbm (parties par billion massiques) . . . . .	4
1.1	Valeurs classiques de la concentration massique en chlore dans la biomasse sèche d'après ECN (2010) (en % massique de la matière sèche) . . . . .	9
1.2	Valeurs classiques de la concentration massique en alcalins et en alcalino-terreux dans la biomasse sèche d'après ECN (2010) (en ppm massique de la matière sèche)	9
1.3	Valeurs classiques de la concentration massique en soufre dans la biomasse sèche d'après ECN (2010) (en % massique de la matière sèche) . . . . .	10
1.4	Composition des aérosols d'après Liao <i>et al.</i> (2007) . . . . .	14
2.1	Composition molaire élémentaire de la sciure S12 pour 1 kg de biomasse (unité mol/kg de biomasse) d'après Defoort <i>et al.</i> (2007). . . . .	18
2.2	Résumé des résultats donnés par l'étude thermodynamique . . . . .	34
3.1	Expression des différentes valeurs de la vitesse de nucléation $J$ en fonction de l'expression classique de Frenkel $J_F$ . . . . .	41
3.2	Vitesse de nucléation (en noyaux formés par s et par m <sup>3</sup> ) et taille des noyaux $i^*$ (en nombre de molécules de KCl par noyau) en fonction de la sursaturation $S$ . . . . .	42
3.3	Condensation aux parois dans le cas du KCl pour des températures variant entre 400 K et 1100 K . . . . .	54
3.4	Évolution des dépôts de particules aux parois par sédimentation gravitationnelle en fonction de la taille des particules . . . . .	55
3.5	Temps de relaxation inertielle en fonction de la taille des particules de KCl à T=673K . . . . .	56
3.6	Expressions du coefficient thermophorétique . . . . .	57
3.7	Dépôts de particules par thermophorèse dans un écoulement d'azote à 400°C dans un gradient thermique radial de 200°C/cm dans un tube de 2 cm et de longueur 1 m . . . . .	58
3.8	Variation de la vitesse de dépôt par diffusion brownienne en fonction de la taille des particules pendant 0,5 s . . . . .	59
3.9	Variation de la vitesse de dépôt par diffusion brownienne en fonction de la taille des particules pour des particules en mouvement dans le cas d'un écoulement à 30 NL/min dans un tube de 2 cm de diamètre et de longueur 1 m . . . . .	60
3.10	Variation de la diffusion turbulente en fonction de la taille des particules pour des particules en mouvement dans un tube de 2 cm de diamètre et de longueur 1 m . . . . .	61
4.1	Influence des paramètres expérimentaux sur les phénomènes . . . . .	77

---

4.2	Gamme de variation des paramètres expérimentaux . . . . .	78
4.3	Diamètres de coupures et autres données de l'ELPI . . . . .	89
4.4	Gamme de mesure de la chromatographie ionique. . . . .	92
5.1	Grille d'essais réalisés sur le dispositif ANACONDA . . . . .	108
5.2	Description des essais de la série 2 . . . . .	109
5.3	Description des essais de la série 3 . . . . .	113
5.4	Description des essais de la série 4 . . . . .	117
5.5	Diamètres des particules mesurées sur le dispositif expérimental . . . . .	123
5.6	Description des essais de la série 5 . . . . .	123
6.1	Longueur de refroidissement pour des écoulements à 30 l/min en fonction de la vitesse de refroidissement. . . . .	137
D.1	Expression des différents diamètres équivalents en fonction du diamètre équivalent en volume . . . . .	160

---



# Définitions et nomenclature

## Définitions

***i*-mère** : Germe contenant *i* molécules

**Aérosol** : Ensemble multiphasique composé d'une phase condensée dispersée dans un écoulement gazeux.

**ELPI** : Impacteur Electrique à Basse Pression ou Electrical Low Pressure Impactor

**Filtre THE** : Filtre Très Haute Efficacité

**Gaz porteur** : Gaz composant un aérosol qui n'intervient pas dans la composition chimique de la phase condensée.

**Germe** : Ensemble de molécules sous forme condensée dont la taille est inférieure à la taille critique

**Gouttelette** : Composé aérosol présent sous forme condensée liquide.

**Monomère** : Molécules isolée sous forme vapeur

**Nm<sup>3</sup>** : Volume de gaz pris dans les conditions normales de température et de pression 1 atm et 273 K

**Noyau** : Germe dont la taille est égale à la taille critique

**Particule** : Ensemble de molécules sous forme condensée dont la taille est supérieure à la taille critique

**Sm<sup>3</sup>** : Volume de gaz pris dans les conditions standards de température et de pression 1 atm et 293 K

**SMPS** : Scanning Mobility Particle Sizer.

**Vapeur ou vapeur condensable** : Espèce en phase vapeur qui intervient dans la composition de la phase condensée.

## Lettres grecques

$\beta(v, \tilde{v})$  Probabilité de collision et d'agglomération de deux particules de tailles respectives  $v$  et  $\tilde{v}$ . [s<sup>-1</sup>]

$\beta_M$  Paramètre de corrélation de Fuchs-Sutugin pour les transferts de masse. [-]

$\beta_T$  Paramètre de corrélation de Fuchs-Sutugin pour les transferts de chaleur. [-]

$\Delta G$  Variation d'enthalpie libre [J]

$\Delta P_{mes}$  Perte de charge mesurée aux bornes du diaphragme [Pa]

---

---

$\epsilon$	Coefficient de détente dans le calcul de la perte de charge du diaphragme.	
$\eta$	Viscosité dynamique du gaz porteur	[kg/m · s]
$\Gamma$	Gradient de vitesse radial	[s <sup>-1</sup> ]
$\lambda$	Libre parcours moyen dans le gaz	[m]
$\mu_i$	Potentiel chimique de l'espèce $i$	[J/mol]
$\nu$	Viscosité cinématique	[m <sup>2</sup> /s]
$\phi_p(i)$	Flux numéral de particules qui passe par la surface avale de la cellule $i$	[s <sup>-1</sup> ]
$\phi_p^{\text{mécanisme}}(i)$	Flux numéral de particules qui disparaissent (ou apparaissent pour la nucléation) dans la cellule $i$ par le mécanisme indiqué	[s <sup>-1</sup> ]
$\phi_v(i)$	Flux massique de vapeur qui passe par la surface avale de la cellule $i$	[kg/s]
$\phi_v^{\text{mécanisme}}(i)$	Flux massique de vapeur qui se condense dans la cellule $i$ par le mécanisme indiqué	[kg/s]
$\rho_p(i)$	Masse volumique des particules dans le volume $i$	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Tension surfacique du solide à l'interface avec le gaz	[N/m]
$\Sigma^{\text{lat}}(i)$	Surface latérale du volume $i$	[m <sup>2</sup> ]
$\tau_{\text{relaxation}}$	Temps de relaxation des particules	[s]
$\varepsilon$	Vitesse de dissipation de l'énergie cinétique de turbulence par unité de masse de gaz (modèle k- $\varepsilon$ )	[m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup> ]

### Lettres latines

$\bar{c}$	Vitesse moyenne d'agitation thermique	[m/s]
$Kn$	Nombre de Knudsen	[-]
$\overline{U}_g$	Vitesse moyenne du gaz	[m/s]
$a_i$	Activité chimique de l'espèce $i$	[-]
$Bi$	Nombre de Biot	[-]
$C \cdot E$	Coefficient de débit du fluide dans le calcul du diaphragme	
$C^*$	Vitesse d'incorporation des molécules dans les germes critiques	[s <sup>-1</sup> ]
$C_c$	Facteur de correction de glissement de Cunningham	[-]
$C_D$	Coefficient de traînée	[-]
$C_E$	Constante d'ajustement de l'expression de l'agglomération turbulente	[-]
$C_m$	Coefficient d'échange de quantité de mouvement (thermophorèse)	[-]
$C_s$	Coefficient de glissement thermique (thermophorèse)	[-]
$C_t$	Coefficient de saut thermique (thermophorèse)	[-]
$D_A$	Coefficient de diffusion moléculaire des vapeurs condensables	[m <sup>2</sup> /s]
$D_p$	Coefficient de diffusion brownienne des particules	[m <sup>2</sup> /s]

---

---

$d_t$	Diamètre du tube	[m]
$d_p$	Diamètre d'une particule ou d'un germe	[m]
$F(Kn)$	Fonction d'interpolation	[-]
$f_w$	Facteur de friction	[-]
$G$	Enthalpie libre du milieu	[J]
$g_{i,j}$	Efficacité de collision de deux particules de volume $v_i$ et $v_j$	[-]
$h_{massique}^{wall}$	Coefficient de transfert de masse à la paroi	[m/s]
$J$	Vitesse de nucléation.	[m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]
$j_p^{wall}$	Flux numéral surfacique de particules à la paroi	[s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]
$j_v^{wall}$	Flux massique surfacique de vapeur à la paroi	[kg/s · m <sup>2</sup> ]
$K$	Constante d'agglomération	[m <sup>3</sup> /s]
$k$	Constante de Boltzmann	[1,380 · 10 <sup>-23</sup> J/K]
$k_g$	Conductivité thermique du gaz.	[W/m · K]
$k_{th}$	Coefficient thermophorétique	[-]
$L$	Enthalpie de condensation de la vapeur $A$	[J/kg]
$L_c$	Épaisseur de la couche limite de transfert de masse	[m]
$m_1$	Masse d'une molécule de l'espèce condensable	[kg]
$m_p$	Masse d'une particule	[kg]
$N_1$	Concentration en molécules de vapeur condensable dans le gaz	[m <sup>-3</sup> ]
$n_i$	Nombre de moles de l'espèce chimique $i$	[mol]
$N_M$	Terme de résistance aux transferts de masse.	[m · s/kg]
$n_p(v, t)$	Concentration en particules de volume $v$ à l'instant $t$	[m <sup>-3</sup> ]
$N_T$	Terme de résistance aux transferts thermiques.	[m · s/kg]
$Nu$	Nombre de Nusselt	[-]
$P$	Pression	[Pa]
$P_A$	Pression partielle de l'espèce $i$	[Pa]
$P_A^S$	Pression de vapeur saturante de l'espèce $i$	[Pa]
$Pr$	Nombre de Prandtl	[-]
$Q_v$	Débit volumique du gaz porteur dans la cellule $i$	[Nm <sup>3</sup> /s]
$Re$	Nombre de Reynolds	[-]
$S$	Sursaturation	[-]
$T$	Température	[K]
$U_{dépôts}$	Vitesse de dépôts	[m/s]

---

---

$U_{fr}$	Vitesse de friction.	[m/s]
$v_1$	Volume d'une molécule	[m <sup>3</sup> ]
$v_p(i)$	Volume moyen des particules dans le volume $i$	[m <sup>3</sup> ]
$N_{d_p}^e$	Concentration en germes critiques à l'équilibre de Boltzmann	[m <sup>-3</sup> ]
$r_i$	Rayon des particules de volume $v_i$	[m]
Sc	Nombre de Schmidt	[-]

**Indices**

$A$	Valeur correspondant à l'espèce $A$ étudiée.
$D$	Calculé selon la méthode de Dahneke (nombre de Knudsen)
$diff$	Phénomène dû à la diffusion brownienne
$F$	Calculé selon la méthode de Fuchs (nombre de Knudsen)
$g$	Valeur correspondant à la phase gazeuse
$i$	Valeur correspondant à une particule ou à un germe contenant $i$ molécules
$lam$	Phénomène dû aux effets des cisaillements laminaires
$s$	Valeur correspondant à la phase solide
$t$	Données caractéristique du tube
$turb$	Phénomène dû à la turbulence

**Exposants**

*	Valeur correspondant à la taille critique des germes
$\infty$	Valeur prise loin de la particule
$surf$	Valeur prise à la surface de la particule.

---

# Introduction générale

Le contexte d'intensification des besoins en carburants liquides conjuguée à une baisse constante des réserves accessibles et bon marché, et le fait que ces réserves soient inégalement réparties sur la planète, ont conduit à une recherche de nouvelles sources d'approvisionnement. Ainsi depuis la fin des années 70 et les deux chocs pétroliers, les pays non producteurs de pétrole ont cherché des solutions permettant de sécuriser leur approvisionnement en carburants liquides nécessaires au bon fonctionnement de leur économie (Ballerini (2006)).

Depuis la fin du XX<sup>ème</sup> siècle, la prise en compte du facteur anthropique sur l'effet de serre et les conséquences climatiques qui en découlent ont poussé les pouvoirs publics à favoriser le développement d'énergies n'émettant pas de gaz à effet de serre. C'est dans ce contexte qu'ont été développés les biocarburants issus de biomasse depuis les années 1990.

La première génération de biocarburants utilise la partie alimentaire de la plante. Non seulement elle entre en concurrence avec l'agriculture alimentaire, mais elle laisse aussi de côté la majorité du pouvoir énergétique de la biomasse. La ressource disponible ne permet que le remplacement d'une partie infime des carburants liquides utilisés aujourd'hui.

## La production de biocarburants par la filière BtL

Le procédé permettant de passer de la biomasse aux biocarburants de seconde génération par voie thermo-chimique est appelé Biomass-to-Liquids. Il consiste à transformer la biomasse en un gaz de synthèse riche en dihydrogène ( $H_2$ ) et en monoxyde de carbone ( $CO$ ) et à transformer ensuite ce gaz de synthèse en carburant liquide, par exemple le diesel, par une synthèse Fischer-Tropsch.

Dans ce procédé décrit sur la figure 1, le bois après collecte est prétraité afin de lui donner une forme compatible avec la méthode de gazéification employée. Ensuite, vient l'étape de gazéification qui va transformer la matière organique de la biomasse en un mélange gazeux principalement constitué de  $CO$  et  $H_2$  appelé gaz de synthèse. Cette étape se déroule en général à haute température. Le gaz est ensuite post-traité afin d'éliminer les impuretés qu'il contient (inorganiques, goudrons, particules). Enfin, vient la synthèse Fischer-Tropsch qui va dans un réacteur catalytique transformer le gaz de synthèse en chaînes carbonnées de  $(CH_2)_n$ . Ces chaînes sont ensuite sélectionnées suivant le produit final désiré.

---

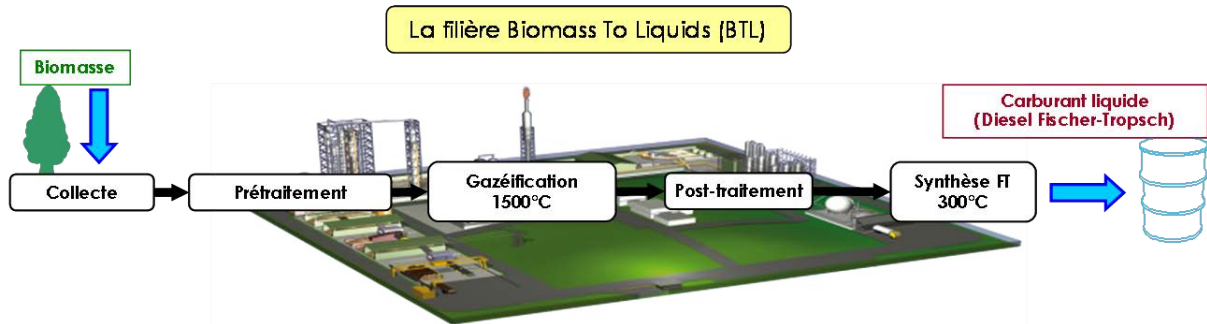


FIG. 1 – Schéma de principe d'une installation BtL

Boissonnet *et al.* (2003); Boissonnet (2005) détaillent les principaux procédés imaginés pour la filière BtL en précisant les gammes de températures de fonctionnement. Ainsi on peut voir que les températures les plus élevées sont obtenues lors de la gazéification. On atteint alors des températures allant jusqu'à 1500°C. Ensuite en fin de gazéification le gaz est trempé entre 800 et 1000°C.

L'étape de synthèse finale du carburant se déroule entre 200 et 300°C. Entre le gazéifieur et la synthèse finale, un nettoyage des gaz est réalisé nécessitant des températures basses (<50°C) afin de condenser toutes les vapeurs. Ces refroidissements sont sources de pertes énergétiques importantes car il faut ensuite réchauffer le gaz avant la synthèse. Ainsi, on cherche à récupérer une partie de l'énergie perdue lors des refroidissements au moyen d'échangeurs. Un exemple est donné sur la figure 2.

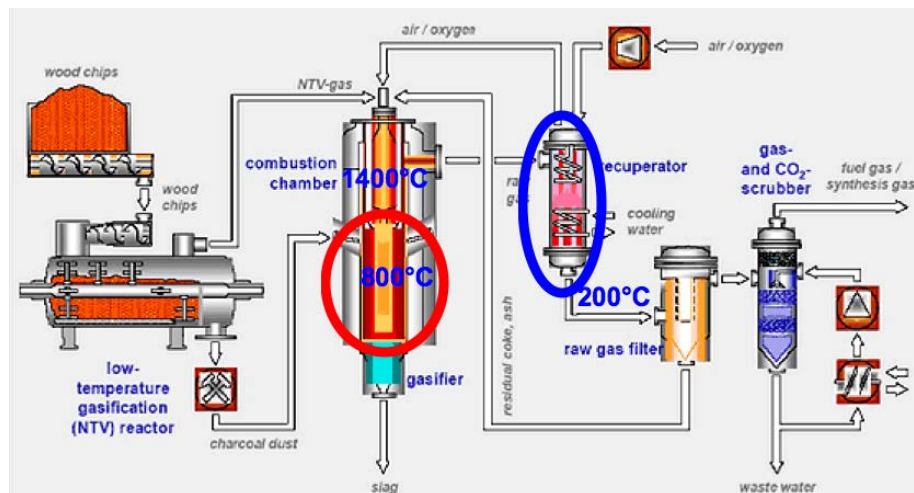


FIG. 2 – Schéma simplifié de l'installation de gazéification de Choren.

Sur cette figure, on peut voir les systèmes d'échangeurs présents le long du procédé. Lors du passage dans ces échangeurs, la température du gaz va chuter de manière graduelle. On peut trouver ainsi plusieurs types de refroidissement du gaz. Juste après la gazéification, un refroidissement de type trempé rapide de l'ordre de 1000 K/s. Et dans les échangeurs, on retrouve des refroidissements plus lents compris entre 100 et 300 K/s.

Enfin on peut noter les pressions de fonctionnement du procédé. Pour réduire la taille des installations, un fonctionnement à haute pression est privilégié (plusieurs dizaines de bar).

## La problématique inorganique

L'un des verrous technologiques majeurs du procédé est constitué par les espèces inorganiques qui composent majoritairement ce que l'on nomme les cendres. Ce verrou est d'autant plus présent que l'on cherche à utiliser dans les procédés tous les types de ressources dont les déchets qui sont particulièrement riches en inorganiques.

Si plusieurs études (Keown *et al.* (2005); Skoulou *et al.* (2009)) ont pu mettre en évidence des effets positifs sur le procédé, comme l'augmentation de la réactivité ou la protection des parois par des cendres liquides, la présence d'inorganiques posent de nombreux problèmes à résoudre pour optimiser les procédés, comme la corrosion, le bouchage des échangeurs et l'empoisonnement des catalyseurs.

**Corrosion :** Bryers (1996) qui a étudié la combustion du bois et du charbon montre que la vitesse de corrosion croît avec la quantité de chlore présente dans le charbon. Un schéma des réactions de corrosion a été établi par Nielsen *et al.* (2000). Entre les dépôts et la surface métallique, une couche d'oxydes protectrice se forme. Cette couche est absente en cas de gazéification en raison de l'atmosphère réductrice qui ne permet pas la formation d'oxydes et ceci facilite ainsi l'attaque directe du métal par le chlore d'après Bryers (1996). On peut noter par ailleurs que la présence d'alcalins et de soufre contribue aux phénomènes de corrosion.

**Bouchage des échangeurs :** Lors du refroidissement du gaz, les inorganiques en phase vapeur se condensent et peuvent alors boucher les conduites notamment dans les échangeurs où on cherche à maximiser les surfaces spécifiques d'échange en réduisant les diamètres des tubes. De plus la formation d'une couche de dépôt à la paroi induit une nouvelle résistance thermique pénalisant les échanges comme indiqué par Bryers (1996).

**Empoisonnement des catalyseurs :** Enfin, dans le cadre de la production de biocarburants par synthèse Fischer-Tropsch, la réaction utilise des catalyseurs sensibles aux inorganiques. Ainsi Visconti *et al.* (2007) ont montré qu'un empoisonnement du catalyseur d'un réacteur Fischer-Tropsch de moins de 100 ppm massiques de soufre réduit la conversion du CO sans changer significativement la distribution des produits formés. Pour des concentrations massiques de soufre plus élevées, la conversion de CO continue de diminuer mais la distribution des produits formés est elle aussi modifiée. Ainsi, un fort empoisonnement en soufre conduit à la formation de chaînes carbonées courtes. Des perturbations moins importantes du comportement des catalyseurs à cause des alcalins ont été mises en évidence par Borg *et al.* (2007). Le rendement en longues chaînes carbonées semble être favorisé par la présence d'alcalins mais l'activité catalytique est réduite. D'un point de vue industriel, l'empoisonnement des catalyseurs conduit à un coût supplémentaire qui n'est pas toujours acceptable. Il est donc nécessaire de nettoyer les gaz en amont de la synthèse.

---

## Spécification de pureté du gaz de synthèse

Ces difficultés ont donné lieu à des définitions de spécifications strictes de pureté des gaz de synthèse, qui permettent d'assurer un fonctionnement optimal du réacteur de synthèse Fischer-Tropsch. Boerrigter *et al.* (2002) indiquent ainsi les critères retenus pour la synthèse Fischer-Tropsch. Tijmensen *et al.* (2002) précisent par ailleurs que parmi ces critères, si ceux du soufre sont bien définis, connaissant les conséquences de l'exposition des catalyseurs aux composés soufrés, d'autres ont juste été estimés.

Impureté	Tolérance
Composés soufrés	<10ppbm
Composés azotés (HCN, NH <sub>3</sub> )	<20ppbm
Composés hallogénés (Cl)	<10 ppbm
Alcalins	10 ppbm
particules	0
goudrons	0 (ou sous-saturés)

TAB. 1 – Spécification de pureté du gaz de synthèse pour un procédé Fischer-Tropsch d'après Boerrigter *et al.* (2002) et Tijmensen *et al.* (2002) en ppbm (parties par billion massiques)

Une connaissance approfondie du comportement des espèces inorganiques permettant un nettoyage optimal du gaz est donc nécessaire afin d'optimiser le procédé industriel. Ce mémoire se concentrera donc particulièrement sur les problèmes liés à la condensation des espèces inorganiques lors du refroidissement du gaz formant des aérosols permettant alors la filtration et le nettoyage du gaz.

Le premier chapitre décrira sous quelle forme on trouve les inorganiques dans la biomasse ainsi que l'état de l'art concernant le comportement des inorganiques lors de la gazéification de la biomasse.

Dans le second chapitre, nous étudierons la volatilisation et la recondensation des inorganiques lors de la gazéification de la biomasse afin de comparer ces résultats à ceux obtenus lors de la combustion. Cette étude permettra par ailleurs de définir les ordres de grandeurs des concentrations en vapeurs inorganiques en phase gaz en sortie du réacteur.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les modèles des différents phénomènes qui interviennent lors de la condensation des aérosols. Puis nous utiliserons ces modèles élémentaires pour construire un modèle global simplifié de condensation des vapeurs inorganiques.

Ensuite, dans le quatrième chapitre, nous nous concentrerons sur l'installation expérimentale et les résultats permettant de valider ce modèle. Nous détaillerons ainsi la conception et la mise au point du dispositif expérimental ANACONDA permettant l'étude expérimentale de la condensation d'une vapeur de KCl sur des particules de carbone. Nous décrirons la qualification du dispositif qui a permis de déterminer les caractéristiques des écoulements en entrée du dispositif ainsi que les profils de température présents.



En utilisant les résultats expérimentaux obtenus sur ce dispositif mis au point et qualifié, nous décrirons, dans le cinquième chapitre, les rôles des différents processus de la condensation des aérosols et validerons le modèle simplifié construit précédemment.

Enfin, en utilisant le modèle ainsi validé, nous chercherons, dans le sixième chapitre, des solutions permettant de limiter les dépôts lors du refroidissement du gaz dans une installation industrielle et nous exposerons des perspectives pour une suite des activités expérimentales et de modélisation.

---



# Chapitre 1

## Les inorganiques

### 1.1 Les espèces inorganiques dans la biomasse

Les espèces inorganiques, fixées lors de l'absorption de nutriments ou simplement par des inclusions de matières extérieures dans la plante, se retrouvent dans les cendres et sont ainsi très variables suivant le type de biomasse étudié mais aussi le lieu et la période de collecte. A titre d'exemple, la figure 1.1 présente les données statistiques fournies par la base de données PHYLLIS construite par le centre de recherche ECN aux Pays-Bas (ECN (2010)).

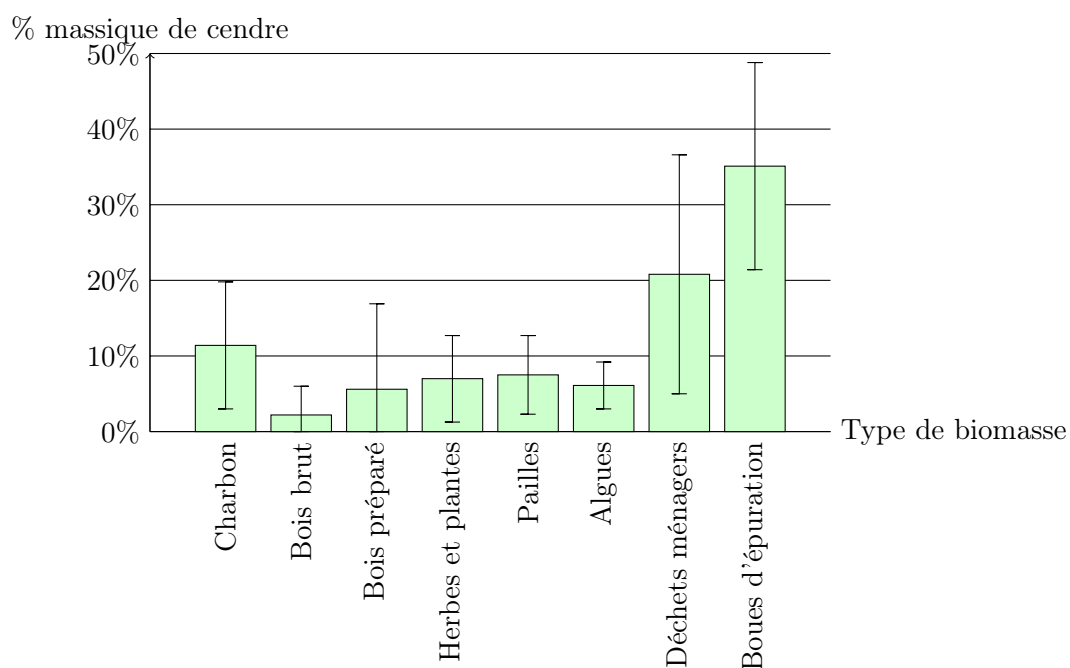


FIG. 1.1 – Teneurs en cendres de plusieurs types de biomasse en % massique de la matière sèche

Sur la figure 1.1, on peut observer le pourcentage massique en inorganiques de la matière sèche de différentes biomasses. Le charbon, qui est déjà utilisé dans des brûleurs et des gazéificateurs industriels est relativement riche en inorganiques avec une concentration de l'ordre de 11% en masse de matière sèche, cette teneur est indiquée ici à titre de comparaison.

La biomasse la moins riche en inorganiques est le bois brut, qui en contient peu, de l'ordre de 1%. La concentration en inorganiques varie suivant la partie de la plante. Les feuilles et les parties à croissance rapide contiennent souvent plus d'inorganiques. On peut noter ici que les concentrations d'inorganiques les plus élevées relevées sont issues de déchets de bois traités comportant de la peinture. Le bois préparé, sous forme de pellets par exemple, contient un peu plus d'inorganiques du fait des traitements subis. Les concentrations mesurées les plus élevées ont été obtenues sur des déchets de bois comportant du sable et donc riches en  $\text{SiO}_2$ .

Les plantes et la paille contiennent généralement plus d'inorganiques que le bois, en particulier du chlore. On trouve ainsi une concentration en cendre de l'ordre de 6% à 7,5%. Les concentrations les plus élevées pour les plantes ont été mesurées en bord de mer et notamment sur du varech.

Les déchets et les boues d'épuration sont très riches en inorganiques avec des variations suivant le type de déchets (industriels, ménagers, hospitaliers...). Les boues d'épuration sont les biomasses les plus riches en inorganiques avec plus de 35% d'inorganiques en moyenne.

On remarque que, pour l'ensemble des types de ressources étudiées, les écarts types des données sont importants (de 50% à 100% en valeurs relatives). Cette observation est liée à la variabilité des teneurs en cendres de la biomasse. Cependant, leur composition est aussi variable. Nous allons examiner sous quelles formes les principales espèces inorganiques (le soufre, le chlore, les alcalins, l'azote et les métaux lourds) sont présentes dans les différentes ressources étudiées.

### 1.1.1 Le chlore

Le chlore est présent dans la biomasse dans des concentrations massiques allant de 100 à 7000 ppm. Cette quantité dépend de nombreux paramètres comme la proximité de la mer, l'utilisation d'engrais et le lessivage des sols par la pluie d'après Bjorkman & Stromberg (1997). La concentration en chlore est notamment particulièrement élevée dans la biomasse dite annuelle (foins, paille, herbe...). La nature de la liaison entre le chlore et les molécules de biomasse est encore mal connue, mais on peut supposer le retrouver sous deux formes distinctes : sous forme de sels liés à des alcalins ou des métaux comme Ca, Na ou K ou alors sous forme de composés organo-chlorés issus d'engrais ou de pesticides car même si certains d'entre eux ont été interdits, ils sont encore présents dans les sols pour plusieurs années et vont donc pouvoir se retrouver dans la biomasse.

Le tableau 1.1 indique par ailleurs que les déchets peuvent suivant leur nature contenir de très grandes quantités de chlore comparés à la biomasse «classique». De fait, comme indiqué par Zevenhoven & Kilpinen (2002), les produits issus des matières plastiques peuvent contenir jusqu'à 50% en masse de chlore pour le PVC. Les résidus hospitaliers, les déchets d'emballages,

---

Biomasse	Chlore
Charbon	0,122%
Bois brut	0,054%
Bois préparé	0,126%
Herbes - Plantes	0,36%
Paille	0,5%
Algues	0,12%
Ordures ménagères	1%
Boues d'épuration	0,278%

TAB. 1.1 – Valeurs classiques de la concentration massique en chlore dans la biomasse sèche d'après ECN (2010) (en % massique de la matière sèche)

les résidus de cuir, le polyuréthane, les équipements électriques présentent des concentrations massiques de chlore sur la matière sèche supérieures à 1%.

### 1.1.2 Les alcalins et alcalino-terreux

La forme chimique des métaux alcalins (première colonne de la classification périodique, ex. Na - K) ou des alcalino-terreux (seconde colonne, ex. Mg - Ca) dans la biomasse est encore mal connue d'après Jensen *et al.* (2000b) et Wornat *et al.* (1995). Ils pourraient se trouver sous forme de particules inorganiques discrètes ou liés à des molécules organiques. Ils seraient sûrement présents sous la forme d'ions liés à des groupements fonctionnels oxygénés dans la matrice organique.

La plupart des études concernent le potassium et le sodium. Le potassium est souvent retrouvé en grandes quantités dans les parties à croissance rapide des plantes, le sodium se retrouve souvent dans des inclusions sableuses ou sous forme de sel venant de l'eau de mer. En comparaison au charbon, plus longuement étudié, Zevenhoven & Kilpinen (2002) et Baxter *et al.* (1998) montrent que la concentration en potassium dans la biomasse est plus élevée, et celle en sodium est plus faible.

Biomasse	Alcalins (K et Na)	Alcalino terreux
Charbon	2500	6000
Bois brut	2200	12000
Bois préparé	2700	5700
Herbes - Plantes	13000	9500
Paille	13000	6000
Algues	7400	2000
Boues d'épuration	6000	80000

TAB. 1.2 – Valeurs classiques de la concentration massique en alcalins et en alcalino-terreux dans la biomasse sèche d'après ECN (2010) (en ppm massique de la matière sèche)

Les métaux alcalino-terreux sont par contre présents en plus grande quantité dans la biomasse comme on peut le voir sur le tableau 1.2. Ainsi le bois brut contient en moyenne 2 fois plus

magnésium et de calcium que le charbon. Les boues d'épuration sont la ressource la plus riche en alcalino-terreux avec une concentration massique de 8%. Cependant, comme ils sont moins volatiles, ils posent moins de problème au niveau du procédé et sont moins étudiés.

Une technique utilisée pour limiter la quantité d'espèces inorganiques dans la biomasse est le lessivage à l'eau. Dayton *et al.* (1999) ont montré qu'une partie des alcalins liée au chlore sous forme de sels est lessivable à l'eau. On peut ainsi éliminer de 65 à 90% des alcalins. En revanche, les inorganiques liés à la matrice organique ne pourront pas être éliminés par cette technique de lessivage.

### 1.1.3 Le soufre

Contrairement au charbon et aux carburants fossiles en général, la biomasse contient peu de soufre comme indiqué sur le tableau 1.3. La paille, les déchets de bois ou les biomasses saisonnières contiennent relativement peu de soufre avec une concentration massique inférieure à 1%. D'après Zevenhoven & Kilpinen (2002), l'écorce est plus riche en soufre du fait de son exposition aux éléments extérieurs tels que les pluies acides ou autres pollutions. Ainsi, ils indiquent que la concentration du soufre dans les biomasses hors déchets et boues d'épuration est corrélée à l'exposition de cette biomasse aux pollutions extérieures.

Biomasse	Soufre
Charbon	1,66%
Bois brut	0,06%
Bois préparé	0,12%
Herbes - Plantes	0,17%
Paille	0,16%
Algues	0,48%
Ordures ménagères	0,4%
Boues d'épuration	1,76%

TAB. 1.3 – Valeurs classiques de la concentration massique en soufre dans la biomasse sèche d'après ECN (2010) (en % massique de la matière sèche)

A cause des traitements qu'elles subissent (voir Zhang *et al.* (2009)), les boues d'épuration peuvent contenir de fortes concentrations en soufre. Enfin les déchets sont aussi en moyenne très riches en soufre, en particulier ceux des industries papetières (liqueur noire), du cuir ou les pneus usagés d'après Zevenhoven & Kilpinen (2002).

### 1.1.4 Les métaux lourds

Les métaux lourds (Fe, Pb, Cd...), autre catégorie d'inorganiques contenus dans les ressources, font l'objet de recherches importantes en particulier dans le cadre du traitement des déchets ménagers car ils présentent des risques de pollution très importants (voir Menard (2003)).

D'après Zevenhoven & Kilpinen (2002), le bois brut contient peu de métaux lourds (de l'ordre de 1000 ppm massiques) mais le bois traité voit, lui, ses concentrations en métaux lourds (notamment en cuivre) grimper fortement (15 ppm massiques contre moins de 3 pour le bois brut). Par contre, les déchets sont particulièrement riches en métaux lourds que l'on trouve par exemple dans les pneus usés, les batteries, l'électronique... On trouve ainsi des concentrations massiques de l'ordre de quelques % pour les déchets.

## 1.2 Etat de l'art sur le comportement des inorganiques

Le comportement des inorganiques en gazéification a été peu étudié. Si l'étude expérimentale et thermodynamique de la volatilisation de ces espèces a parfois été faite (Turn *et al.* (1998); Olsson *et al.* (1998); Turn (2007); Dayton *et al.* (1995)), les conditions de gazéification sont très variables avec, par exemple, de la pyrolyse, de la combustion partielle ou de la vapogazéification à différentes valeurs du rapport réactif/biomasse. Cependant, si quelques études existent sur les particules recueillies dans un réacteur de gazéification (Gustafsson *et al.* (2007); Hindsgaul *et al.* (2000)), il n'en existe pas concernant la modélisation du comportement des aérosols lors du refroidissement du gaz de synthèse.

Le comportement des inorganiques lors de la combustion a, par contre, bénéficié d'études plus nombreuses tant au niveau de la volatilisation (Nutralapati *et al.* (2007); Frandsen *et al.* (2007)), qu'au niveau de la condensation de ces inorganiques en particulier d'un point de vue théorique (Glarborg & Marshall (2005); Joller *et al.* (2007); Hindiyarti *et al.* (2008)).

### 1.2.1 Etudes expérimentales

Des études expérimentales sur le comportement des inorganiques ont été menées sur des installations expérimentales à plusieurs échelles. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux études concernant la volatilisation des inorganiques puis au comportement des particules solides dans les réacteurs.

#### 1.2.1.1 La volatilisation d'inorganiques

**Le chlore :** Le chlore est une espèce très volatile qui facilite l'évaporation des métaux. Ainsi, Turn *et al.* (1998) montrent que la totalité du chlore a disparu du lit lors d'une gazéification en lit fluidisé à 1100°C. Bjorkman & Stromberg (1997) ont réalisé une série d'expériences concernant la volatilisation du chlore en fonction de la température pour différentes biomasses sur des échantillons isolés. L'évaporation du chlore commence à relativement basse température et le taux de volatilisation est compris entre 20 et 50% à 400 °C. Cette volatilisation ne correspond pas aux sels qui se volatilisent à plus haute température. A 900°C, 30 à 60% du chlore est encore dans la biomasse. Le changement de pression et l'atmosphère sous laquelle s'opère la gazéification ont peu d'influence sur la volatilisation. On peut ensuite observer un palier dans l'évaporation de chlore entre 400 et 700°C avant une nouvelle phase d'émission. Celle-ci, au-delà de 700°C est due

---

à l'évaporation des sels tels que KCl ou NaCl. Enfin il a été remarqué qu'il y a peu de différences en proportion entre la volatilisation du chlore de la biomasse et celle d'un déchet synthétique comportant du chlore lié à des molécules organiques lors de la pyrolyse. La provenance du chlore (organique ou inorganique) n'a donc pas d'importance concernant la volatilisation.

**Le soufre :** Dans la même étude que précédemment, Turn *et al.* (1998) montrent que la totalité du soufre est entraînée hors du lit du gazéifieur sous forme gazeuse à 800°C. Lors de l'étude plus précise des contaminants soufrés, Cui *et al.* (2010) mesurent les espèces formées lors de la gazéification. Il s'agit majoritairement de H<sub>2</sub>S (92 ppm massiques), d'un peu de COS (1,7 ppm massiques) et de thiophène, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S (2,2 ppm massiques).

**Les alcalins et alcalino-terreux :** Contrairement au chlore et au soufre, les alcalins et les alcalino-terreux ne sont pas totalement volatilisés lors de la gazéification même pour les très hautes températures. Ainsi sur la figure tirée de l'étude de Turn *et al.* (1998) on peut voir que la majorité des éléments sont en phase condensée. Ces tests correspondent à une gazéification à l'oxygène à 800°C en réacteur à lit fluidisé. On retrouve ce résultat dans l'étude de Jensen *et al.* (2000a) sur la pyrolyse de la biomasse avec du chlore totalement vaporisé à 900°C et du potassium vaporisé à 25% à 1100°C. Dans l'étude de Keown *et al.* (2005), des essais ont été réalisés sur la pyrolyse de la bagasse et des résidus de canne à sucre pour des températures allant de 500 à 900°C. Pour une vitesse de chauffage rapide, les espèces Na, K, Mg et Ca commencent à se volatiliser à partir de 600°C pour la bagasse pour atteindre une volatilisation de 70% pour Na et K et 90% pour Mg et Ca à 900°C. Par contre pour les résidus de sucre de canne, la volatilisation débute à 500°C pour Na et K, à 900°C, 70% de ces espèces sont volatilisées ; Mg et Ca restent dans les particules piégées dans le lit ou sous forme de particules volantes et ne se retrouvent pas en phase gazeuse.

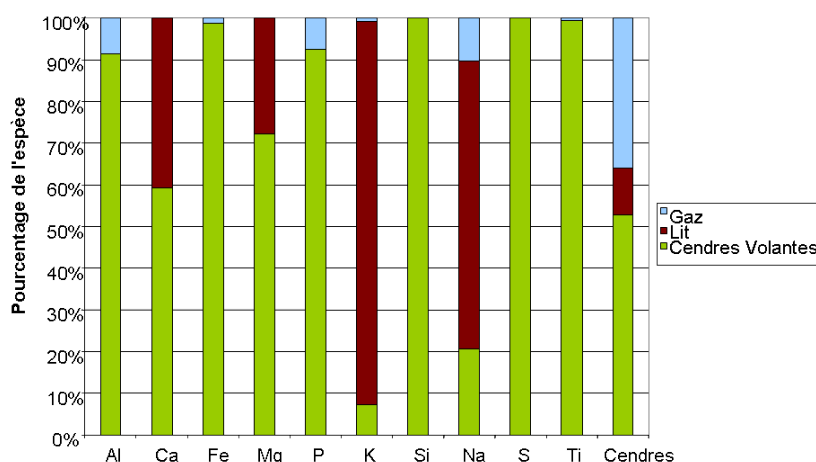


FIG. 1.2 – Répartition des inorganiques après gazéification en lit fluidisé à 800 °C d'après Turn *et al.* (1998)



### 1.2.1.2 Les aérosols dans des installations de gazéification de la biomasse.

Liao *et al.* (2007) ont réalisé les mêmes mesures à plusieurs endroits sur un gazéifieur à lit fluidisé. Il est ainsi possible de suivre l'évolution des particules emportées lors de la gazéification. La température de gazéification est comprise entre 700 et 850°C. Cette imprécision sur la température est problématique car cette plage de température recouvre la température minimale de volatilisation des alcalins. Les prélèvements sont réalisés en bas de gazéifieur, en bas du cyclone de séparation des cendres et après le lavage à l'eau. Le comportement global des cendres dans l'installation est indiqué sur la figure 1.3. On peut remarquer que, si une petite partie des cendres (10%) est collectée sous forme d'aérosols juste après le gazéifieur, un nettoyage à l'eau est nécessaire bien qu'insuffisant.

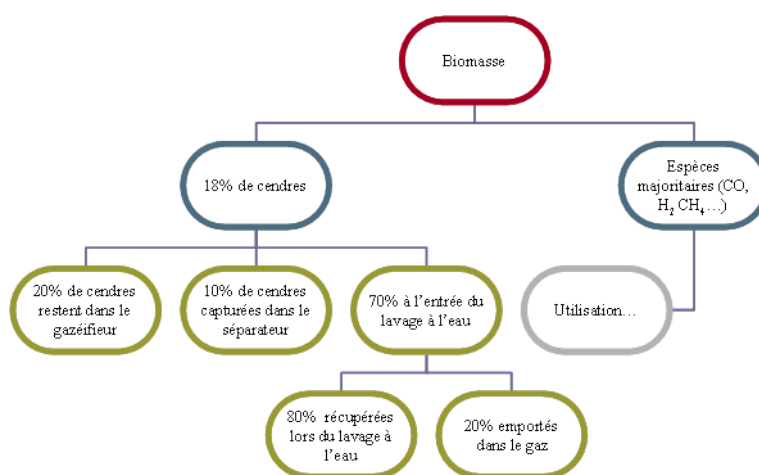


FIG. 1.3 – Répartition des cendres dans le gazéifieur à lit fluidisé de Liao *et al.* (2007)

Pour améliorer la collecte des particules, une caractérisation précise de ces particules est nécessaire. Gustafsson *et al.* (2007) ont ainsi caractérisé les aérosols en sortie d'un lit fluidisé bouillonnant à l'aide d'un impacteur basse pression et d'un analyseur de mobilité électrique (SMPS) respectivement pour les distributions massiques et en nombre de l'aérosol. Il a été mesuré une concentration numérique de  $7,5 \cdot 10^5$  particules/cm<sup>3</sup>. La distribution de l'aérosol présente deux modes (maxima de la distribution) l'un à 20-30 nm et l'autre à 400 nm (diamètres de mobilité électrique équivalente). La concentration massique mesurée par l'impacteur est de 310 mg/m<sup>3</sup>. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées dans des conditions similaires par Van der Nat *et al.* (2005) sur un lit fluidisé et par Hindsgaul *et al.* (2000) sur une installation à lit fixe. Par contre les mesures effectuées sur la même installation que Gustafsson *et al.* (2007) par Strand *et al.* (2004) en combustion ont mené à des distributions granulométriques comportant plus de particules fines et à des concentrations mesurées de l'ordre de  $10^7$  particules/cm<sup>3</sup>.

Grâce aux prélèvements effectués, il a été possible d'observer la morphologie de ces particules. Hindsgaul *et al.* (2000) a ainsi analysé au microscope électronique à balayage (MEB) les particules recueillies sur l'impacteur comme on peut le voir sur les figures 1.4. La première image présente la morphologie des aérosols tandis que la seconde permet l'identification de la nature des atomes présents. Il apparaît que les particules sont des agglomérats majoritairement composés de carbone sur lesquels se sont fixés des espèces inorganiques (tâches blanches circulaires sur l'image donnée

par les électrons rétro-diffusés). Les inorganiques seraient alors minoritaires dans la composition des aérosols.

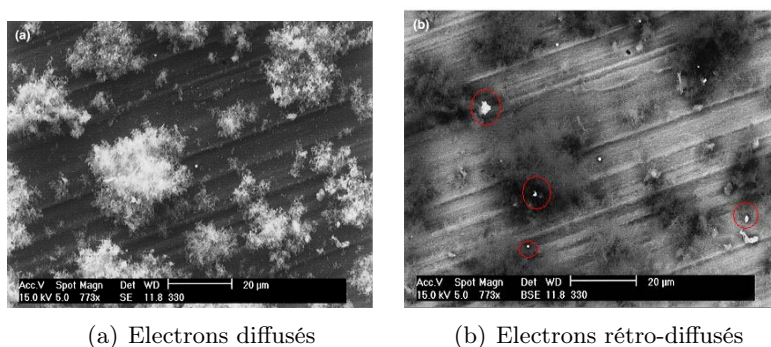


FIG. 1.4 – Observations au microscope électronique d’aérosols de gazéification d’après Hindsgaul *et al.* (2000)

Ceci est vérifié par l’étude de la composition des aérosols de gazéification collectés sur les cyclones et autres filtres par Liao *et al.* (2007) comme on peut le voir sur le tableau 1.4. Les aérosols emportés par le gaz sont composés majoritairement de carbone et sont enrichis en inorganiques par rapport à la biomasse initiale.

Prélèvement	Humidité	Carbone	Volatils	Inorganiques
Biomasse initiale	8,29%	17,24%	74,24%	0,23%
Résidu de gazéification	6,61%	31,38%	59,57%	2,44%
Cyclone	6,15%	71,66%	18,11%	4,09%
Nettoyeur	6,12%	78,70%	11,5%	3,68%

TAB. 1.4 – Composition des aérosols d’après Liao *et al.* (2007)

### 1.2.2 Modélisation de la formation des aérosols lors de la combustion de la biomasse.

Le comportement complexe des inorganiques, de la volatilisation à la condensation sous la forme d’aérosols, a été rappelé par Bryers (1996) et est reproduit sur la figure 1.5. On peut y voir que les inorganiques volatilisés vont se condenser sur les parois, dans les cendres liquides, ou sous forme d’aérosols. Ce mécanisme de condensation fait intervenir les sulfates d’alcalins ( $K_2SO_4$  ou  $Na_2SO_4$ ).

Ces sulfates jouent un rôle central dans le comportement des aérosols de combustion car comme l’indiquent Wiinikka *et al.* (2006), les sulfates sont les premières espèces à se condenser vers  $950^\circ C$  avant les alcalins vers  $600^\circ C$ . Ainsi, Jimenez & Ballester (2004, 2005); Joller *et al.* (2007) insistent particulièrement sur le rôle des sulfates dont l’apparition est limitante pour la formation des aérosols. Les espèces condensables vont, lors du refroidissement du gaz de combustion, se condenser sur des noyaux de sulfates condensés précédemment.

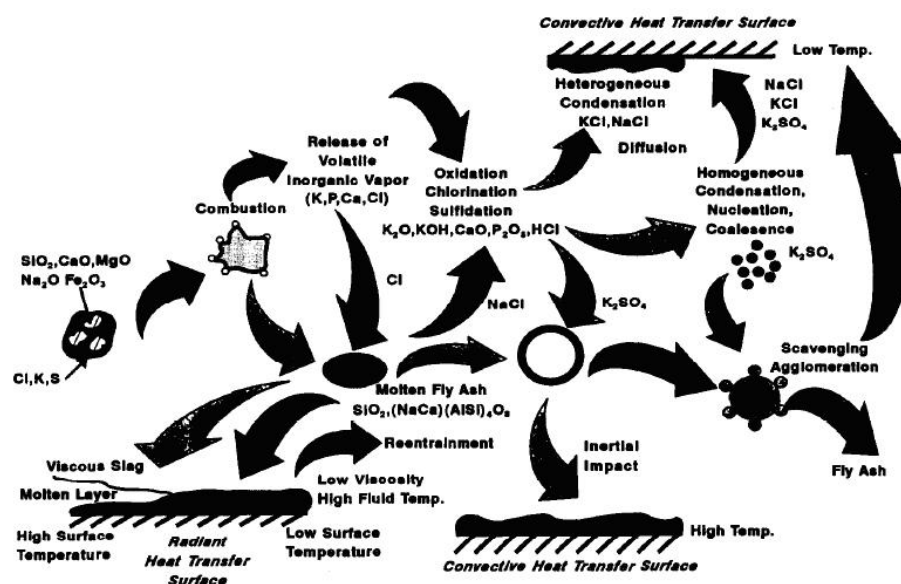


FIG. 1.5 – Comportement des inorganiques lors de la combustion de la biomasse d'après Bryers (1996)

**Résumé :** La volatilisation et la condensation des espèces inorganiques présentes dans la biomasse est à l'origine d'une partie des difficultés technologiques rencontrées dans les installations.

Il ressort de cette étude bibliographique que lors de la gazéification ou la pyrolyse :

- le chlore est majoritairement vaporisé et se retrouve particulièrement sous forme de vapeurs de KCl et NaCl.
- le soufre se retrouve essentiellement en phase gazeuse sous forme de  $H_2S$  et  $COS$ .
- les alcalins sont vaporisés essentiellement liés au chlore.
- les alcalino-terreux restent principalement en phase condensée
- la taille des particules collectées est comprise entre 20 nm et 1  $\mu m$
- la concentration massique de ces particules est de l'ordre de 300  $mg/m^3$  pour un nombre de l'ordre de  $7,5 \cdot 10^5$  particules/ $cm^3$ .

Il n'y a pas eu d'étude visant à la modélisation du comportement des aérosols lors de la gazéification. Les études concernant la combustion mettent en évidence le rôle prépondérant des sulfates dans les processus de condensation.



## Chapitre 2

# Etude thermodynamique du comportement des espèces inorganiques.

### 2.1 Introduction

La bibliographie sur la volatilisation des espèces inorganiques contenues dans la biomasse montre que, alors que les études concernant la combustion sont très nombreuses, il existe peu de résultats en vapogazéification. Les résultats disponibles pour la gazéification à l'oxygène sont plus nombreux, mais peu cohérents entre eux, notamment à cause de la méconnaissance de la quantité d'oxygène introduite (variable de 0 pour la pyrolyse à la quantité stœchiométrique nécessaire à la combustion totale). Nous souhaitons dans ce chapitre comparer les résultats trouvés dans la littérature avec ceux des calculs thermodynamiques que nous avons effectués.

Afin d'étudier l'influence du réactif ( $O_2$  ou  $H_2O$ ) et savoir ainsi si l'on retrouve les résultats trouvés dans la littérature en combustion ou en gazéification, une série de calculs thermodynamiques a été réalisée avec le logiciel Factsage avec une composition typique de sciure de bois (appelée biomasse S12) (Petit (2008); Petit *et al.* (2009)).

On a calculé l'état d'équilibre d'un système constitué par une quantité fixée à 1 kg de biomasse et un volume de gaz ( $H_2O$ ,  $O_2$ , ou gaz neutre) à une température de 800, 1000 et 1400°C et à pression atmosphérique.

#### 2.1.1 Composition de la biomasse témoin

La biomasse considérée est la sciure S12. Celle-ci a été retenue car sa composition est complètement définie (tableau 2.1). On peut voir que, comme indiqué précédemment, la concentration en inorganiques est faible. On trouve ainsi, pour cet inventaire, une concentration massique totale

---

Espèce	Biomasse S12	Espèce	Biomasse S12
C	42,25	Ag	$4,6 \cdot 10^{-5}$
H	64,7	Ba	$1,02 \cdot 10^{-4}$
O	26,61	Cr	$9 \cdot 10^{-6}$
N	0,064	Se	$1,27 \cdot 10^{-5}$
S	0,00625	Sb	$2,14 \cdot 10^{-4}$
Cl	0,00208	K	0,0143
F	$1,58 \cdot 10^{-4}$	Na	0,0018
As	$1,33 \cdot 10^{-5}$	Mg	0,00494
B	$2,4 \cdot 10^{-4}$	Mn	0,00163
Cu	$2 \cdot 10^{-5}$	Ti	$5,28 \cdot 10^{-4}$
Cd	$1 \cdot 10^{-6}$	Al	$9,84 \cdot 10^{-4}$
Zn	$1,24 \cdot 10^{-4}$	Si	0,00605
Hg	$5,0 \cdot 10^{-8}$	Fe	$6,55 \cdot 10^{-4}$
Pb	$4,83 \cdot 10^{-6}$	Ca	0,0142
P	0,00161		

TAB. 2.1 – Composition molaire élémentaire de la sciure S12 pour 1 kg de biomasse (unité mol/kg de biomasse) d’après Defoort *et al.* (2007).

en inorganiques de 0,2%.

### 2.1.2 Le logiciel de calculs Factsage

Le logiciel Factsage (Bale *et al.* (1999)) est un logiciel de calcul d’équilibre thermodynamique qui minimise l’enthalpie libre du système chimique étudié, pour une composition, une température et une pression donnés. Factsage utilise, à chaque calcul, une base de donnée constituée spécifiquement à partir d’un ensemble de bases fournies avec le logiciel.

L’ordre de priorité des différentes bases de données utilisées dans les calculs, utile quand la description thermodynamique d’une phase ou d’une espèce se retrouve dans plusieurs d’entre elles, est le suivant :

- FTmisc (août 2005)
- FToxid (janvier 2007)
- FTsalt (janvier 2007)
- ELEM (janvier 2006)
- FACT53 (janvier 2007)

Comme le nombre d’espèces prises en compte à partir de ce simple ordre de priorité est supérieur à 1500 (limite du nombre d’espèces traitables par Factsage), il est indispensable de réduire le nombre d’espèces à considérer. Ont alors été négligés :

- les hydrocarbures comportant plus de 3 carbones,
- les trois espèces les moins présentes dans l’inventaire de la biomasse S12. Il s’agit de Hg, Cr et Cd, sauf dans le cas des déchets (pour lesquels l’inventaire est réduit en nombre, et donc pour lesquels il n’y a pas besoin de chercher à réduire le nombre d’éléments présents),

- les espèces qui n'existent pas dans la base au dessus de 700 K (validité de la loi de capacité calorifique limitée à 700 K dans la base). Ces espèces ne jouent aucun rôle puisque nos calculs ne descendent pas au-dessous de 700 K, on peut donc alléger les données en négligeant ces espèces,
- les liquides de la base FACT53 qui n'interviennent pas dans nos calculs.

On obtient alors une liste de 1399 espèces. On prend enfin en compte la seule solution qui intervient lors de la réaction. Il s'agit de la solution SLAG A de la base FToxid.

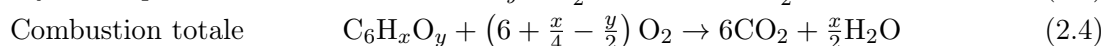
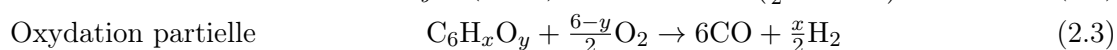
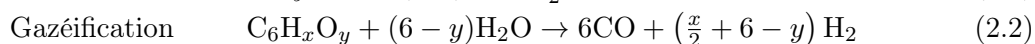
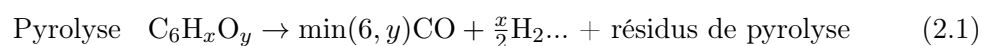
Les résultats des calculs ont été présentés de manière exhaustive par Petit (2008). Des exemples résumeront ici les résultats les plus généraux quant au comportement des inorganiques.

## 2.2 Un outil de comparaison des résultats : la pression partielle d'oxygène

En comparant les résultats obtenus lors de ces calculs, il apparait que la quantité d'agent oxydant est un des paramètres importants de l'équilibre. Une des difficultés est de pouvoir comparer les quantités d'espèces formées pour des réactifs différents (quantité d'O<sub>2</sub> injectée pour la combustion ou la gazéification à l'air et de H<sub>2</sub>O pour la vapogazéification) : on choisit de représenter l'ensemble de ces résultats en utilisant une échelle commune qui est la pression partielle de d'oxygène dans le système à l'équilibre et que l'on note  $P(O_2)$ .

Afin de repérer des quantités caractéristiques des réactions qui se produisent, nous allons définir 4 réactions idéales : la pyrolyse, la gazéification, l'oxydation partielle et la combustion totale. A partir des compositions indiquées sur le tableau 2.1, il est possible d'établir une formule brute de la biomasse utilisée de type C<sub>6</sub>H<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Ici dans le cas de S12, on trouve C<sub>6</sub>H<sub>9,18</sub>O<sub>3,78</sub>.

Les réactions idéales stoechiométriques correspondent aux équations suivantes :



Pour chacune de ces équations il est possible de calculer les quantités stoechiométriques de réactifs correspondantes pour la biomasse S12.

**Pyrolyse :** Il ne faut pas de réactif pour la pyrolyse

**Gazéification (2.2) :** 2,22 moles de vapeur d'eau par mole de biomasse S12 soit 15,63 moles pour 1 kg de sciure.

**Oxydation partielle (2.3) :** 1,11 moles d'oxygène par mole de biomasse S12 soit 7,81 moles pour 1 kg de sciure.

**Combustion totale (2.4) :** 6,405 moles d'oxygène par mole de biomasse S12 soit 45,09 moles pour 1 kg de sciure.

### 2.2.1 Définition

Afin d'obtenir l'état d'un mélange à l'équilibre, il est nécessaire de minimiser l'enthalpie libre de ce mélange. Il est possible de calculer cette enthalpie libre à partir des potentiels chimiques des différents éléments le constituant. En effet, le potentiel chimique  $\mu_i$  est, par définition, l'enthalpie libre molaire partielle du constituant  $i$ , soit :

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad (2.5)$$

Avec  $G$  l'enthalpie libre du milieu et  $n_i$  nombre de moles du constituant  $i$ . Ainsi pour une transformation à  $T$  et  $P$  constantes on a :

$$\sum \mu_i dn_i = dG \quad (2.6)$$

Pour calculer le potentiel chimique d'une espèce  $i$ , on utilise l'expression ci-dessous :

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \quad (2.7)$$

Dans cette expression  $a_i$  représente l'activité de l'espèce  $i$ ,  $\mu_i^0$  le potentiel chimique à l'état de référence et  $T$  la température. Pour les gaz cette activité s'exprime directement en fonction de la pression partielle du gaz suivant l'expression :

$$a_i = \frac{P_i}{P_0} \quad (2.8)$$

$P_i$  est la pression partielle exprimée en bar et  $P_0$  est la pression standard de 1 bar. A l'équilibre thermodynamique, on sait que le potentiel chimique de chaque élément  $i$  est identique dans chaque phase présente à l'équilibre. On a ainsi en particulier :

$$\mu_{gaz}(\text{O}_2) = \mu_{solide}(\text{O}_2) = \mu_{liquide}(\text{O}_2) \quad (2.9)$$

### 2.2.2 Evolution de la pression partielle d'oxygène à l'équilibre

Une fois l'équilibre thermodynamique calculé, il est possible d'extraire de cet équilibre la valeur de la pression partielle d'oxygène. Sur la figure 2.1 est représentée la variation de la pression partielle d'oxygène à l'équilibre lors de la réaction d'1 kg de biomasse S12 à 800, 1000 et 1400°C. La gamme de la quantité de réactifs gazeux utilisée s'étend de la pyrolyse à la combustion totale ( $n_{\text{O}_2} > 45$  mol) en passant par la gazéification/oxydation partielle.



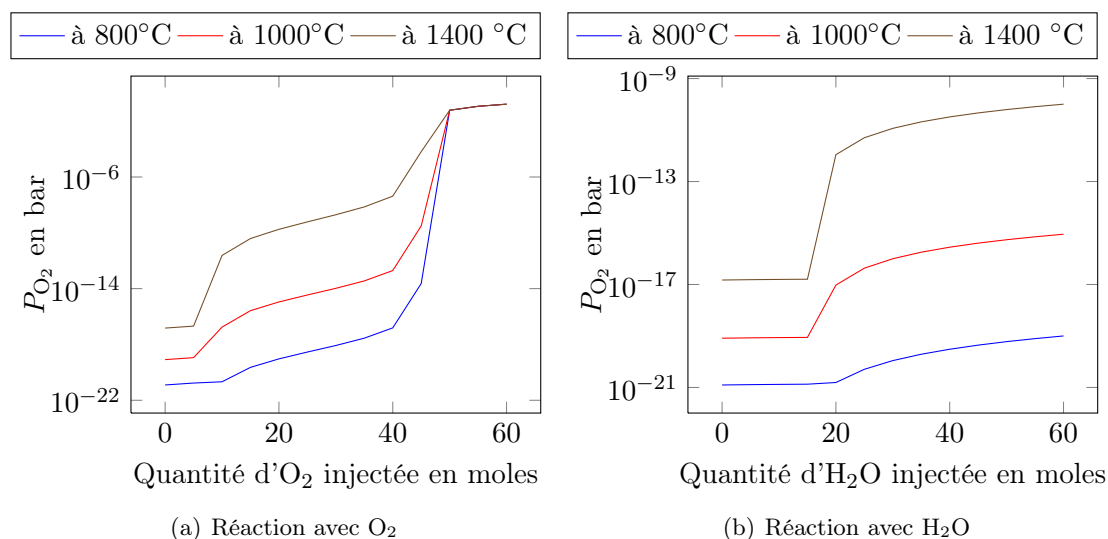


FIG. 2.1 – Evolution de la pression partielle d'oxygène en fonction de la température et de la quantité de réactif

La gamme de pression partielle d'oxygène balayée est comprise entre  $10^{-20}$  bar (au niveau de la pyrolyse) et  $10^{-15}$  bar (en gazéification), jusqu'à finalement atteindre des valeurs de l'ordre de 0,1 bar en combustion totale dans laquelle il reste de l'oxygène en excès. Plus la température est élevée et plus la pression partielle d'oxygène à l'équilibre est faible en pyrolyse jusqu'avant la combustion. En combustion totale, les pressions partielles d'oxygène ne dépendent plus de la température.

L'influence de la quantité d'espèces minoritaires sur la pression partielle d'oxygène à l'équilibre a été évaluée. Il est apparu que les espèces minoritaires ne modifiaient pas le résultat et qu'un calcul d'équilibre à partir des espèces majoritaires (C, H, O, N) était suffisant pour établir la pression partielle d'oxygène à l'équilibre.

La figure 2.2 résume l'aspect général et qualitatif de l'évolution de la pression partielle d'oxygène en fonction de la quantité de réactif et permet de repérer les différents points de fonctionnement du procédé. On retrouve bien :

- le palier de pyrolyse entre  $n=0$  et la quantité nécessaire pour que les réactions (2.2) et (2.3) soient totales.
- le palier de combustion qui apparaît quand la quantité d' $O_2$  est supérieure à celle nécessaire pour que la réaction (2.4) soit totale,
- entre ces deux domaines, le domaine de gazéification ou d'oxydation partielle

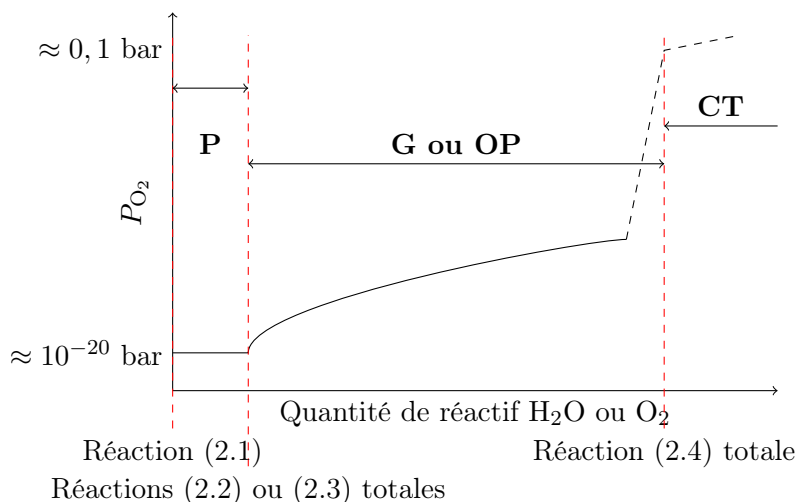


FIG. 2.2 – Représentation générale de la pression partielle d’oxygène en fonction de la quantité d’eau ou d’oxygène et repères par rapport aux réactions idéales (Pyrolyse **P**, Gazéification **G**, Oxydation Partielle **OP** et Combustion Totale **CT**)

## 2.3 Comparaison entre la gazéification à l’oxygène et la vapo-gazéification

### 2.3.1 Les espèces majoritaires

Sur la figure 2.3, sont représentés les résultats des calculs à l’équilibre thermodynamique. On peut y lire le nombre de moles de gaz majoritaires en fonction de la pression partielle d’oxygène à l’équilibre. Le calcul est réalisé à 1000°C et le réactif est l’oxygène pour 2.3-a et la vapeur d’eau pour 2.3-b.

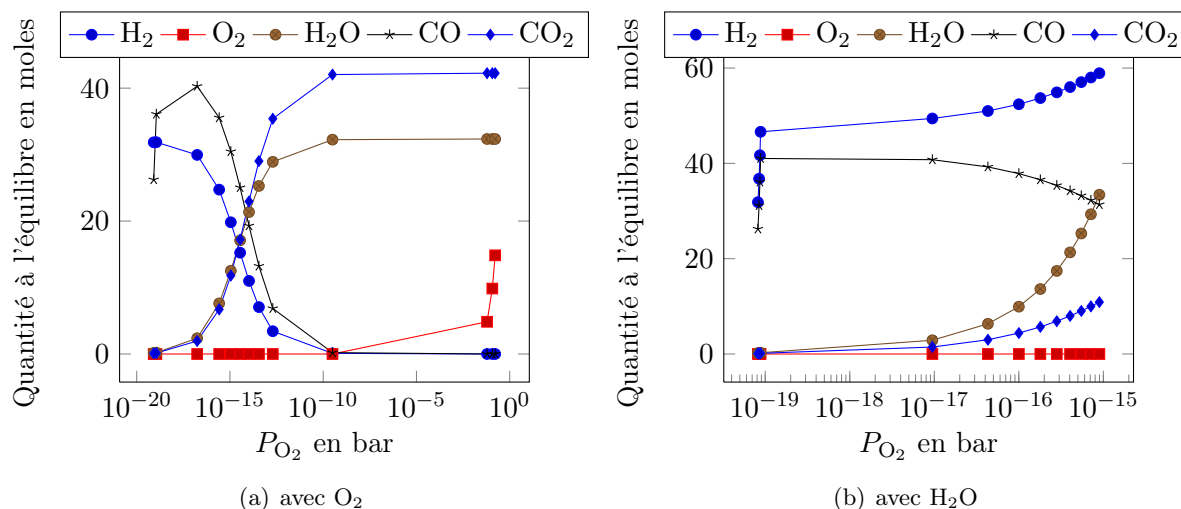


FIG. 2.3 – Production des produits majoritaires à 1000°C en fonction de la pression partielle d’oxygène (avec  $O_2$  en réactif (a) et  $H_2O$  (b))

Les calculs montrent que les comportements des espèces majoritaires en fonction de la quantité de réactif ( $O_2$  et  $H_2O$ ) sont très différents suivant le réactif utilisé. Ainsi avec la vapeur d'eau on peut voir que les produits majoritaires sont toujours  $CO$  et  $H_2$  alors que pour  $O_2$  ce sont  $H_2O$  et  $CO_2$  qui deviennent majoritaires à partir de 30 moles d'oxygène introduites et atteignent un palier correspondant à la combustion totale.

Les simulations menées à  $800^\circ C$  et  $1400^\circ C$  donnent des résultats similaires et ne seront donc pas présentées ici.

### 2.3.2 Les espèces inorganiques

On peut observer des tendances générales pour l'ensemble des inorganiques étudiés quant à leur interaction avec les réactifs utilisés. Il apparaît une grande similitude pour chaque espèce entre les résultats obtenus en gazéification à l'oxygène et ceux de la gazéification à la vapeur. Cette similitude est présente pour des quantités d'oxygène inférieures à la quantité stœchiométrique de combustion (pression partielle d'oxygène à l'équilibre de l'ordre de 0,1 bar).

#### 2.3.2.1 Comparaison par espèces et température

A partir des calculs réalisés à  $1000^\circ C$  pour 1 kg de sciure S12, on peut comparer, pour les principaux éléments inorganiques, les quantités volatilisées et celles restées en phase condensée en gazéification à la vapeur d'eau et à l'oxygène.

Les résultats de cette comparaison sont indiqués sur la figure 2.4. Sur cette figure sont représentées le nombre de moles de K, Cl, Na et S présents en phase gaz à l'équilibre ainsi que le nombre de moles de Mg et Ca dissoutes dans les cendres liquides (slag) à l'équilibre en fonction de la pression partielle d'oxygène à l'équilibre. Sur cette figure, les quantités d'espèces calculées en présence d'oxygène sont indiquées par des symboles et celles calculées en présence de vapeur d'eau sont indiquées par des lignes.

**Remarque :** Les quantités d'eau considérées conduisent à des pressions partielles d'oxygène inférieures à  $10^{-15}$  bar, alors que pour l'oxygène ces pressions partielles atteignent plus de 0,1 bar. ceci explique que les courbes obtenues en présence d'eau s'étendent sur une gamme de  $P_{O_2}$  plus restreinte.

Tout d'abord on peut voir apparaître dans cette figure les 2 paliers mis en évidence précédemment. Le palier noté **P** de pyrolyse et le palier de combustion totale noté **C**. On peut alors remarquer que, pour ces deux paliers, on retrouve bien, contrairement à ce qui a été observé pour les espèces majoritaires, un regroupement des points calculés en fonction de la pression partielle d'oxygène au niveau de ces paliers.

Ensuite, on retrouve quantitativement les mêmes résultats entre les deux types de gazéification même si on peut remarquer une plus grande quantité de S volatilisée en vapogazéification. Ceci

---

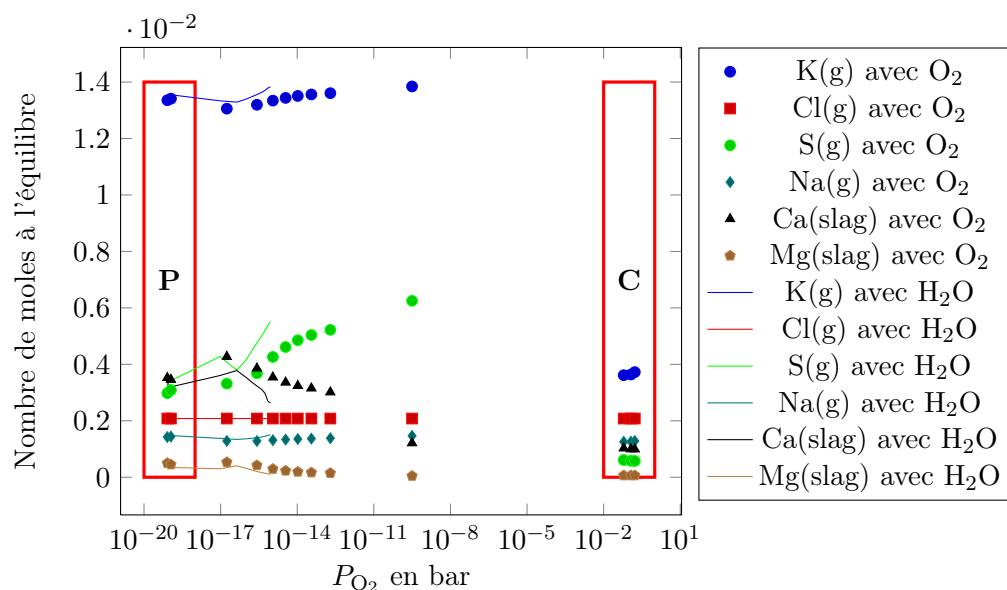


FIG. 2.4 – Comparaison quantitative entre la gazéification à la vapeur et la gazéification à l'oxygène à  $1000^\circ\text{C}$  pour 6 éléments.

s'explique par le fait que, dans le domaine situé dans la zone de gazéification/combustion partielle, la quantité d'hydrogène dans le mélange est bien plus importante en vapogazéification qu'en combustion partielle et favorise la production de  $H_2S$ .

Le palier de combustion présente par ailleurs une rupture tant au niveau de la pression partielle d'oxygène que de la volatilisation des espèces inorganiques (les quantités chutent de manière importante dans le gaz, en raison de la formation probable d'oxydes en phase solide pour ces espèces). On passe ainsi de 1,4 moles à 0,4 moles pour le potassium volatilisé et de 0,6 à 0,1 moles pour le soufre.

Il est donc possible, pour prévoir le comportement des inorganiques, de s'appuyer sur les résultats de la gazéification à l'oxygène aussi bien que sur ceux de la gazéification à la vapeur pour une même activité oxygène et un même inventaire initial. Par contre, le passage en combustion marque une rupture vis-à-vis du comportement des inorganiques. Tant que les quantités d' $O_2$  ou d' $H_2O$  sont insuffisantes pour que les réactions (2.2) et (2.3) soient totales, il n'y a pas de modification de la volatilisation des inorganiques.

### 2.3.2.2 Comparaison par espèce à différentes températures

On peut ensuite essayer de poursuivre cette comparaison quantitative pour une même composition de biomasse mais tout en faisant varier la température. Ainsi pour une espèce inorganique donnée, K par exemple, nous avons tracé, sur la figure 2.5, les quantités se retrouvant en phase gazeuse en fonction de la pression partielle d'oxygène pour des températures variant de  $800$  à  $1400^\circ\text{C}$  et pour les deux types de gazéification étudiés jusqu'ici. On peut tracer une tendance générale de l'évolution de la quantité de K volatilisé en fonction de la pression partielle d'oxygène

à l'équilibre (courbe noire).

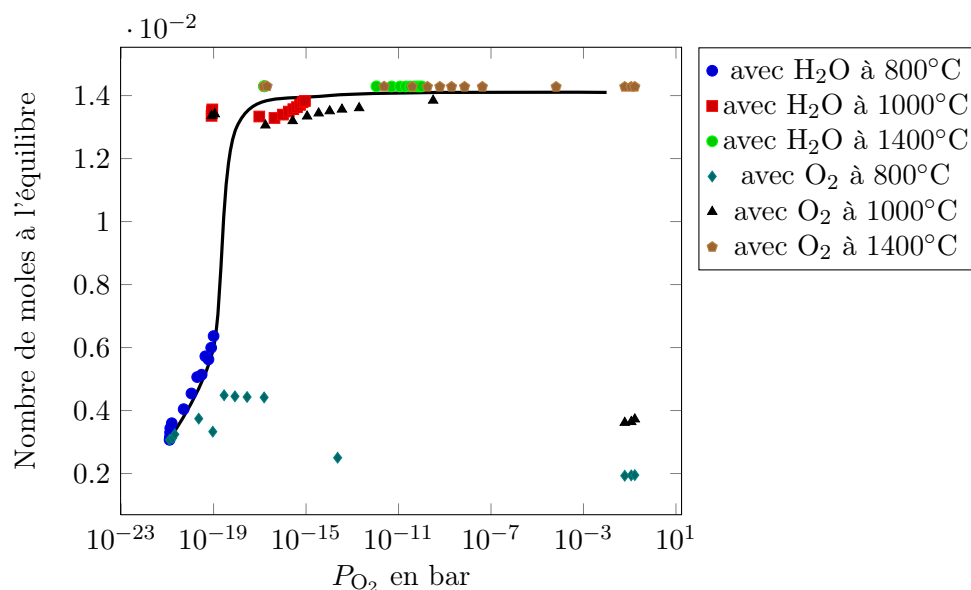


FIG. 2.5 – Comparaison des résultats obtenus à différentes températures concernant la quantité de K en phase gaz en fonction de la pression partielle d'oxygène à l'équilibre

Pour la température la plus faible, 800°C, les points ne correspondent pas à la tendance générale dégagée. Cela s'explique par le fait que la basse température favorise la présence de cendres liquides d'oxydes qui retiennent le potassium.

On n'observe pas de rupture brutale, sauf en combustion totale (les 6 points situés à des pression partielle d'O<sub>2</sub> de 0,1), ce qui permet d'en déduire une prévision de la quantité de potassium en phase vapeur même si des fluctuations de température s'observent dans un réacteur. Ces résultats ont été vérifiés pour les autres espèces inorganiques.

## 2.4 Etude des formes chimiques des inorganiques pour l'inventaire de la biomasse S12

### 2.4.1 K et Na

On peut, dans un premier temps, regrouper l'étude des alcalins K et Na dont les résultats sont similaires (ils se retrouvent liés aux mêmes espèces dans des proportions proches). Nous ne représenterons ici que les résultats obtenus à 1000 °C pour le potassium qui sont représentatifs des résultats obtenus pour les autres températures. Les autres résultats sont donnés dans la note de Petit (2008) et dans l'article de Petit *et al.* (2009). On peut cependant noter une différence importante entre 800 et 1000°C. A 800°C, une majeure partie des alcalins est sous forme dissoute dans les cendre liquides, contrairement à ce que l'on observe au dessus de 1000°C.

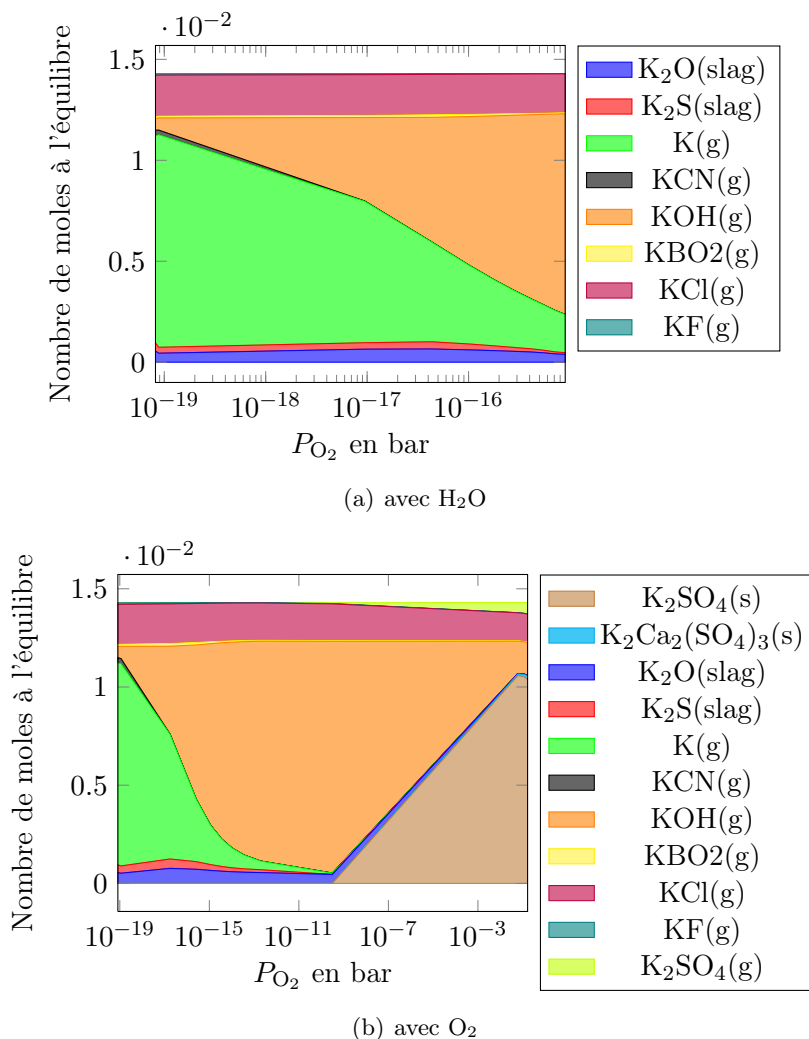


FIG. 2.6 – Répartition du Potassium en fonction de la pression partielle d'oxygène

#### 2.4.1.1 Alcalins majoritairement vaporisés

Pour les hautes températures ( $T > 1000^{\circ}\text{C}$ ), lors de la gazéification, à l'oxygène ou à la vapeur, la totalité des alcalins se trouve en phase vapeur. La répartition des espèces contenant les alcalins varie peu. L'allure générale des courbes de résultats obtenus est la même que celle présentée sur la figure 2.6.

Sur la figure 2.6 est représenté la répartition du potassium représentatif des alcalins en fonction de la pression partielle d'oxygène à  $1000^{\circ}\text{C}$ . On notera par la suite X les espèces alcalines (Na ou K) Les formes sous lesquelles se trouvent les alcalins sont :

- X(g) : cette forme est favorisée en milieu réducteur et à haute température ( $1400^{\circ}\text{C}$ ) où elle cède plus lentement la place d'espèce principale à XOH
- XOH : cette espèce apparaît à partir du moment où le milieu devient plus oxydant (15 moles d'H<sub>2</sub>O, début de la diminution du rendement en CO) Elle est défavorisée vis-à-vis de X(g) à plus haute température.

- XCl : cette espèce se retrouve de manière relativement stable quelle que soit la température et la stœchiométrie (de l'ordre de 2 mmol pour K)
- XBO<sub>2</sub> est aussi présent de manière constante en fonction de la pression partielle d'oxygène, même si pour Na sa présence est presque invisible.
- XCN est présent pour une faible activité oxygène (au niveau du palier de pyrolyse)
- Une partie des alcalins est dissoute dans la solution de liquides oxydes (solution SLAGA). Cette proportion ne dépend pas de la quantité de réactif mais est décroissante en fonction de la température (90% à 800°C 10% à 1000°C et 0% à 1400°C)

En combustion (pression partielle d'oxygène de l'ordre de 0,1 bar) une rupture apparaît par rapport aux résultats en gazéification, avec la formation à 1000°C d'une phase condensée composée des sulfates ainsi que de X<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gazeux (comme on peut le voir sur la figure 2.6-b). Cela découle de l'oxydation des espèces par l'oxygène en excès qui conduit à la formation de particules solides. (transformation de H<sub>2</sub>S en composés SO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub> puis réaction avec K et Na)

Les pressions partielles d'alcalins volatilisés sont comprises entre 5 et 25 Pa. Plus particulièrement on calcule une pression partielle de KCl comprise entre 1,5 et 3,6 Pa, et la pression partielle de NaCl est comprise entre 0,06 et 0,7 Pa.

#### 2.4.1.2 Alcalins condensés à basse température

A basse température, apparaissent des espèces condensées, en particulier des solides. Le sodium se retrouve en majorité sous forme condensée lié à l'oxyde de titane (Na<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>) à 90%. On voit de plus apparaître en combustion un sulfate et la proportion de sel NaCl augmente elle aussi à partir de 40 mol d'oxygène. On trouve 10% du sodium en phase gazeuse sous les formes que l'on avait déjà observées précédemment à savoir Na, NaCl et NaOH

Pour le potassium, sa répartition sous les différentes formes est plus complexe avec en phase gazeuse les espèces habituelles à savoir K, KOH et KCl. En phase solide on trouve le potassium lié à l'oxyde d'aluminium et à des carbonates. En combustion on retrouve une nouvelle fois des sulfates. On peut observer que, malgré une proportion plus importante en phase gazeuse pour K, les espèces gazeuses contenant K et Na se comportent de manière similaire : X bien présent en milieu réducteur supplanté par XOH quand le milieu devient oxydant et XCl relativement constant.

#### 2.4.2 Le soufre

Les calculs montrent des résultats similaires pour les différentes températures. Les résultats à 1000°C sont donnés sur la figure 2.7. On trouve la moitié du soufre sous forme solide dans le domaine de pyrolyse (sous forme MnS (sauf pour 1400°C) ou CaS). Ensuite, à la fin de la pyrolyse, le soufre se répartit entre le liquide oxyde et la phase gazeuse composée majoritairement de H<sub>2</sub>S dont la proportion augmente avec la pression partielle oxygène et COS en petite quantité.

---

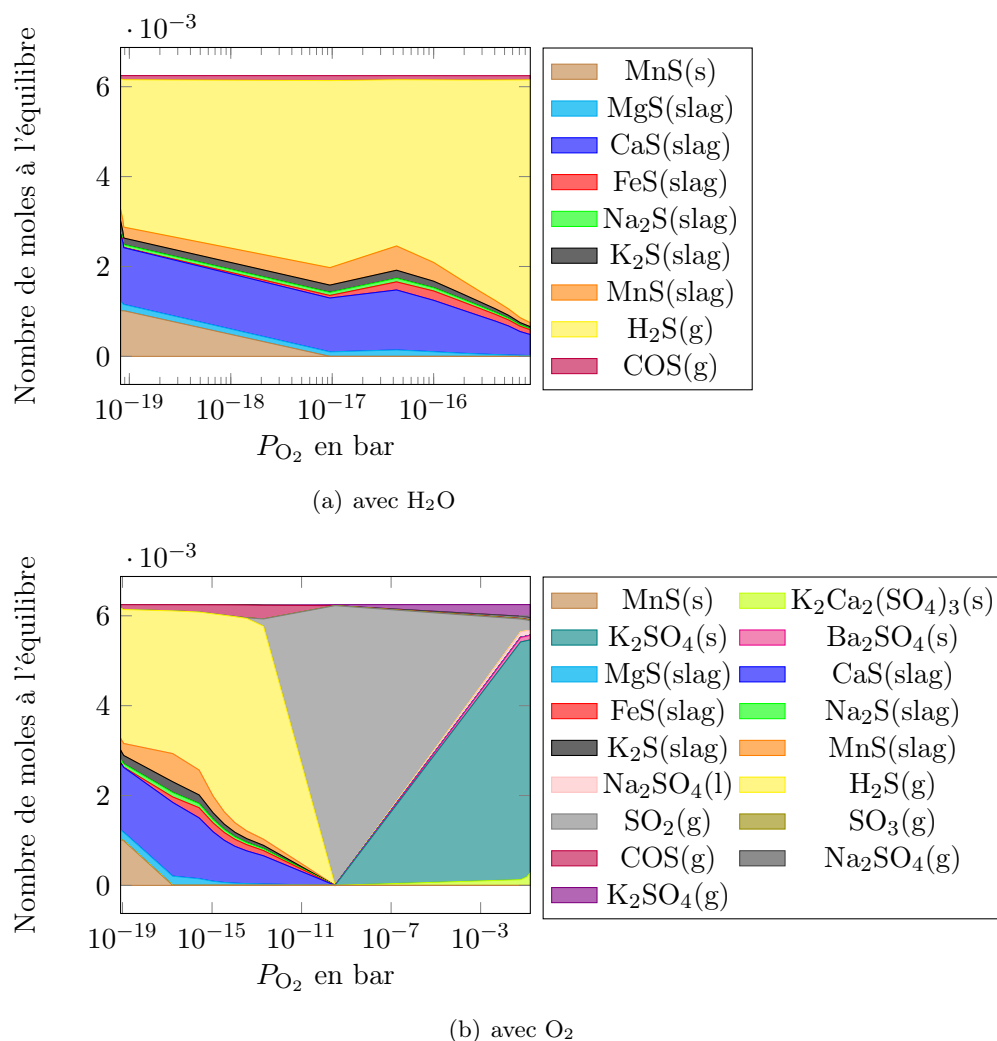


FIG. 2.7 – Comportement du soufre à 1000°C lors de la réaction avec H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>

La partie de soufre dissoute dans la solution liquide d'oxydes est décroissante en fonction de la pression partielle d'oxygène et en fonction de la température (de près de 70% à 800°C à 0% à 1400°C)

Quand la pression partielle d'oxygène est de l'ordre de 0,1 bar, on fait apparaître des espèces plus oxydées comme les sulfates et les SO<sub>x</sub>. Ceci avait déjà été observé sur les alcalins qui sont liés à ces sulfates. En combustion, les sulfates deviennent les espèces soufrées majoritaires.

La pression partielle globale de l'ensemble des espèces soufrées après gazéification à 1400°C sera comprise entre 2,5 et 8,5 Pa. Plus particulièrement, la pression partielle d'H<sub>2</sub>S sera comprise entre 2 et 8 Pa.



### 2.4.3 Le chlore

La répartition du chlore est qualitativement la même aux 3 niveaux de température. Il se trouve exclusivement en phase gazeuse. On le retrouve sous 3 formes, qui dépendent des quantités relatives de K, Na et H disponibles) :

- KCl est la forme la plus représentée (elle peut être combinée à basse température à  $(KCl)_2$ )
- NaCl est la deuxième forme la plus importante à 800 et 1000°C. Elle est favorisée par la présence de d'oxygène dans le milieu.
- HCl est peu visible pour les températures les moins élevées. Sa présence est favorisée par la présence d'oxygène et par la température (deuxième forme la plus importante du chlore à 1400°C)

On peut remarquer par ailleurs que l'on trouve la même proportion de KCl et de NaCl par rapport aux quantités totales respectives de K et de Na.

La pression partielle des espèces chlorées sera, après gazéification à 1400°C, comprise entre 2 et 3,5 Pa, celle d'HCl sera de l'ordre de 0,5 Pa.

### 2.4.4 Les alcalino-terreux

Le calcium se retrouve exclusivement sous forme solide oxyde. Les formes sous lesquelles le calcium est présent sont très variées. Il est notamment lié à de nombreux autres inorganiques Mg, K, Si, Al, Ti, S, Fe et P. Il pourrait s'avérer être un piège intéressant dans l'optique d'épurer les gaz produits lors de la gazéification d'après Risnes *et al.* (2003). En effet, en augmentant la quantité de calcium dans le milieu, on augmente la quantité de cendres liquides oxydes. Cela a pour effet de diluer les cendres déjà présentes et donc de favoriser la dissolution d'inorganiques dans les cendres.

Le magnésium se trouve en majorité sous deux formes solides oxydes à 800 et 1000°C :

- MgO solide ou dissoute dans la solution liquide oxyde
- $Ca_3MgSi_2O_8$

Le magnésium est distribué à parts égales entre ces deux formes à 1000°C et à 800°C MgO est majoritaire par rapport à l'autre forme même si avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène, la quantité de MgO diminue au profit de  $Ca_3MgSi_2O_8$  (un complexe d'oxyde simples  $3CaO+MgO+2SiO_2$ )

A 1400°C, on trouve que MgO (solide ou dissout dans la solution liquide) est l'espèce majoritaire dans le domaine de gazéification ou de combustion partielle, dans le domaine de pyrolyse, une phase gaz Mg(g) est majoritaire

### 2.4.5 Comparaison avec les résultats de la littérature.

On peut grâce à cette étude à l'équilibre thermodynamique plus facilement utiliser les résultats que l'on trouve dans la littérature concernant les émissions gazeuses qui ont été présentées au chapitre 1.2.1.1. Les résultats exploitables pour une comparaison sont ceux réalisés en gazéification, pour lesquels on dispose des quantités de réactifs introduits et on peut calculer l'activité oxygène à l'équilibre. En outre pour les milieux les plus réducteurs, il est même possible de se rapporter aux résultats obtenus en pyrolyse.

Ainsi l'observation montrant l'équivalence entre la gazéification à l'air, la gazéification à la vapeur et la pyrolyse est visible sur les travaux de Bjorkman & Stromberg (1997). Elle est représentée sur la figure 2.8.

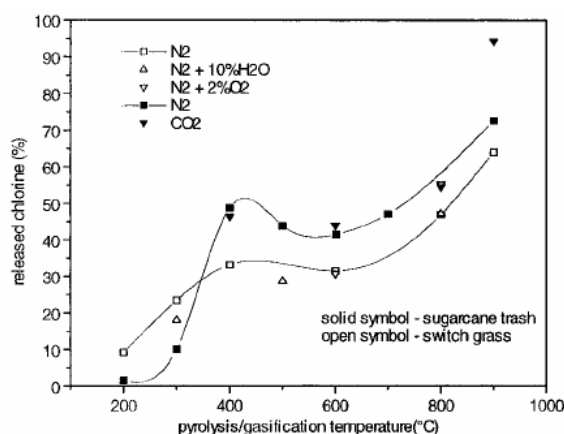


FIG. 2.8 – Volatilisation du chlore en fonction de la température et des conditions de gazéification d'après Bjorkman & Stromberg (1997).

On voit sur cette figure que la volatilisation du chlore est, pour un type de biomasse (symboles blancs), invariant suivant les conditions opératoires qu'elles soient gazéification à la vapeur, à l'oxygène ou pyrolyse. Les conditions opératoires correspondent à des pressions partielles d'oxygène comprises dans le palier de pyrolyse. Les résultats de volatilisation sont ainsi du même ordre de grandeur entre la pyrolyse, la gazéification à la vapeur et à l'oxygène. Turn *et al.* (1998) ont aussi réalisé des mesures de volatilisation à 800 °C pour une activité oxygène de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-4}$  Pa. Ils trouvent dans ces conditions une volatilisation quasi-totale du chlore. Parallèlement, ils trouvent une volatilisation très partielle des alcalins (10% du sodium, 3% du potassium), et aucune volatilisation du magnésium ni du calcium.

On retrouve ainsi des résultats similaires à ceux obtenus par calcul à l'équilibre thermodynamique en présence de silice (matériau de lit). Même si la quantité de potassium est plus faible, cela peut s'expliquer par la fixation du potassium sur les matériaux de lit : en effet, une agglomération du lit due à la fixation du potassium sur le sable a souvent été observée et l'inventaire en potassium est presque intégralement retrouvé dans le lit.

## 2.5 Condensation des espèces volatilisées.

Pour connaître la température de condensation et les espèces qui se condensent lors du refroidissement du gaz, nous avons effectué une série de calculs avec FactSage à partir du résultat obtenu à 1400°C avec 15 moles de vapeur d'eau (soit pour une réaction (2.2) totale). A partir de ce résultat, seule la phase vapeur est conservée et un calcul est effectué sur cette phase à 1300°C. Le résultat est enregistré puis la phase vapeur de composition obtenue à cette température est utilisée pour un nouveau calcul à 1200°C. Le processus est réitéré jusqu'à atteindre 100°C. On sépare donc à chaque pas de calcul les espèces condensées. Les résultats sont indiqués sur la figure 2.9. Nous allons les détailler pour chaque groupe d'espèces.

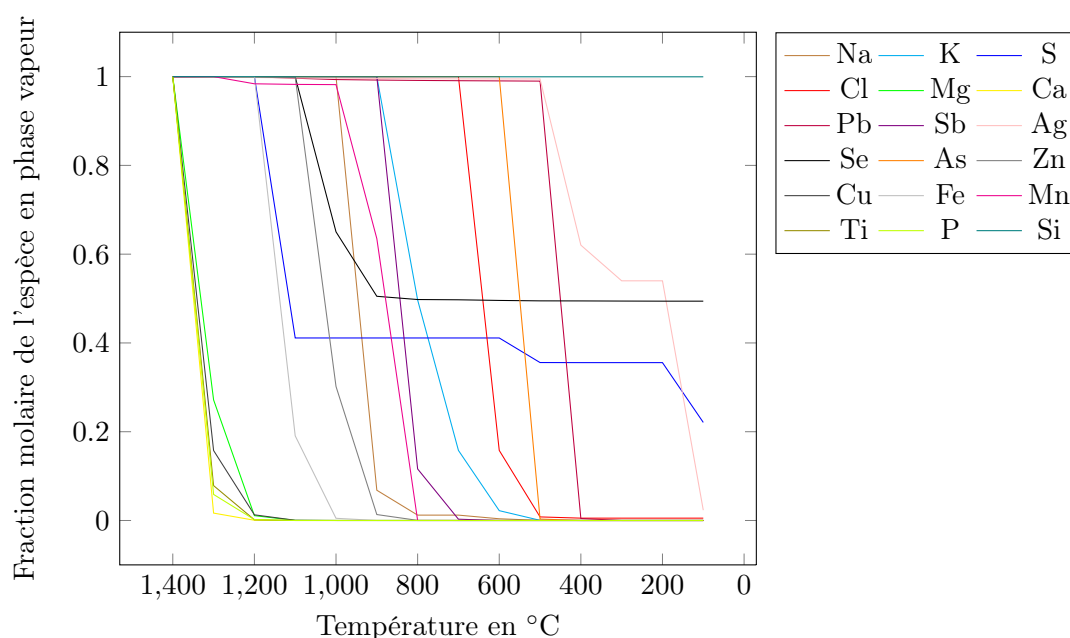


FIG. 2.9 – Fraction molaire des espèces inorganiques en phase vapeur par rapport à la phase vapeur à 1400°C lors d'un refroidissement.

### 2.5.1 Condensation des alcalins

On peut voir que la condensation des alcalins est, comme pour la volatilisation, similaire entre Na et K. Le sodium commence à se condenser entre 1000 et 900°C, le potassium entre 900 et 800°C. En dessous de 300°C la totalité des alcalins est sous forme condensée.

Les alcalins se condensent sous deux formes distinctes suivant les températures :

- $X_2CO_3$  et  $X_2PO_3$  : aux plus hautes températures dès 1000°C.
- $XCl$  à des températures plus basses (entre 700 et 600°C pour K et 500 et 400°C pour Na)

### 2.5.2 Condensation du chlore

Les espèces chlorées se condensent à partir d'une température plus basse 700 et 600°C sous deux formes. Le chlore est presque totalement sous forme condensée (à 99,5%) à 500°C. La condensation du chlore se fait alors exclusivement sous la forme de sels (NaCl et KCl) et il reste une petite partie du chlore en phase gazeuse représentant 0,5% du chlore initialement volatilisé à 1400°C sous forme HCl.

### 2.5.3 Condensation du soufre

La condensation des espèces contenant du soufre présente 3 paliers correspondant aux condensations successives de 3 espèces gazeuses à haute température. Tout d'abord on observe une condensation du MnS entre 1200-1100°C. Ensuite une condensation du ZnS apparaît entre 700 et 600°C, enfin la dernière condensation se produit durant laquelle le soufre est lié à des inorganiques minoritaires comme le Sb entre 200 et 100°C. A 100°C, une partie du soufre est toujours gazeuse, 22%. Il s'agit du H<sub>2</sub>S.

### 2.5.4 Les alcalino-terreux et métaux lourds

Ces espèces sont très peu volatiles et se condensent très rapidement entre 1400 et 1200°C. Elles se condensent sous la forme d'oxydes ou de complexe d'oxydes simples notamment liés à la silice.

Les métaux lourds vont se condenser à différentes températures.

- les espèces les moins volatiles sont Ba, Fe et Al qui se condensent dès 1300°C, le cuivre se condense à partir de 1100°C.
- les espèces plus volatiles comme le plomb, le cadmium et l'arsenic commencent à se condenser respectivement à 500, 400 et 250, le fluor et le mercure sont encore totalement en phase gazeuse à 100°C

On peut ainsi voir que pour éliminer le mercure du gaz il faut descendre à une température très basse ce qui est problématique pour le rendement énergétique du procédé. Certains métaux lourds se condensent dans des plages de températures disjointes et de ce fait il peut être intéressant d'ajouter des éléments traces au gaz de synthèse pour favoriser la condensation à haute température. Par exemple, on pourrait ajouter du cuivre pour faciliter la condensation de l'arsenic et éviter qu'il soit relâché dans le gaz.

---

**Résumé :** Les calculs thermodynamiques ont mis en évidence le fait que la volatilisation des espèces inorganiques peut être rapportée à la pression partielle d'oxygène dans le milieu. Ceci permet de comparer directement les différents types de gazéification (oxygène et vapeur d'eau).

Du fait de la présence d'oxygène à l'équilibre en fin de combustion, on peut noter une grosse différence entre la volatilisation des espèces en gazéification et en combustion. Les résultats concernant le comportement des inorganiques en combustion ne peuvent donc pas être utilisés dans le cadre de la gazéification ou même de la combustion partielle.

Des calculs de refroidissement du gaz de synthèse ont par ailleurs permis de relever les espèces condensées lors du refroidissement et les niveaux de températures pour lesquels ces espèces se condensent.

L'ensemble des résultats obtenus est indiqué dans le tableau 2.2. Les résultats sont comparés alors aux résultats issus de la littérature qui ont été présentés dans le chapitre 1.2.1.1.

Inorganiques	Thermodynamique	Pression partielle maximale	Condensation	Observations biblio
Alcalins (K, Na)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Présence en phase gaz (10 - 40% à 800°C 90% à 1000°C et 100% à 1400°C)</li> <li>XCl 15% à 1000°C</li> <li>XBO<sub>2</sub></li> <li>Majoritairement X(g) et XCN à faible pression partielle d'O<sub>2</sub></li> <li>Remplacé à forte pression partielle d'O<sub>2</sub> par XOH</li> <li>Slag : constant</li> <li>Présence en phase solide (T &lt; 1000°C)</li> </ul>	5-25 Pa et de l'ordre de 5 Pa pour les sels XCl	Condensation à 2 pa- liers : - X <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et X <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> à partir de 900°C - XCl de 700 à 300°C Condensation totale à 100°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>A 800°C en majorité (&gt;95%) en phase solide avec une agglomération sur le matériau de lit.</li> <li>En combustion partielle à 800°C : 15% gaz 85% slag Gabra <i>et al.</i> (2001)</li> </ul>
Soufre	<ul style="list-style-type: none"> <li>Présence en phase gaz croissante en fonction de P<sub>O<sub>2</sub></sub> et de T (100% à 1400°C et 20 mol H<sub>2</sub>O) sous forme :</li> <li>CO<sub>S</sub></li> <li>H<sub>2</sub>S</li> <li>dilué dans le slag</li> </ul>	2,5 - 8,5 Pa et de 2 à 8 Pa de H <sub>2</sub> S	Condensation sous forme - MnS à 1200°C - ZnS à 700°C - lié à Sb à 200°C Reste gazeux sous forme H <sub>2</sub> S à 100°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>Volatilisation en phase gazeuse pour la pyrolyse à 950-1000°C de 45 à 55% Knudsen <i>et al.</i> (2004)</li> <li>Forte différence de concentration en soufre en phase solide entre gazéification et combustion (présence de sulfates) Ohman <i>et al.</i> (2005)</li> </ul>
Chlore	<ul style="list-style-type: none"> <li>100% en phase gazeuse sous forme de sels dès 800°C</li> <li>KCl</li> <li>NaCl</li> <li>HCl (favorisé à haute température)</li> </ul>	2-3,5 Pa et 0,5 Pa de HCl	Lié aux alcalins de 650 à 300°C et HCl reste gazeux à 100°C	Volatilisé dès les faibles températures sous forme HCl et de sels avec les alcalins
Alcalino-terreux	<ul style="list-style-type: none"> <li>Phase solide et slag majoritairement sous forme d'oxydes.</li> <li>Volatilisation possible à 1400°C mais marginale</li> </ul>	Négligeable	L'intégralité se condense avant 1100°C	L'intégralité du magnésium se trouve dans le slag ou sous forme solide Présence majoritaire de CaO dans le slag Coda <i>et al.</i> (2007)

TAB. 2-2 – Résumé des résultats donnés par l'étude thermodynamique

## Chapitre 3

# Etude phénoménologique de la condensation des aérosols

### 3.1 Introduction

#### 3.1.1 Les aérosols

Un aérosol est une suspension de particules fines dans un gaz. Il s'agit donc d'un système multiphasique composé d'une phase condensée (liquide et/ou solide) et d'une phase gazeuse porteuse. La phase gazeuse peut contenir des vapeurs qui lors de changements des conditions de l'écoulement peuvent se condenser.

Lors de la gazéification de la biomasse, le gaz de synthèse contient de nombreuses espèces de vapeurs condensables (chlorures, goudrons...). Lors du refroidissement du gaz, ces espèces vont se condenser et une étude générale du comportement des aérosols est nécessaire pour décrire cette condensation.

Le gaz de synthèse comprend des impuretés qui vont influencer la condensation des vapeurs. Par exemple, dans le cas d'une gazéification en lit fluidisé, des particules de carbone sont emportées. Dans le cas d'une gazéification en réacteur à flux entraîné (RFE), en plus des particules de carbone, les cendres peuvent former de petites particules. Par ailleurs, lors d'une trempe chimique, des grosses particules de carbone peuvent être injectées.

La phénoménologie contrôlant la formation et le comportement des aérosols comprend plusieurs aspects :

- la nucléation homogène qui permet la création des germes à l'origine des particules,
- le changement de taille des particules par croissance (ou nucléation hétérogène) ou par agglomération,
- le dépôt des particules aux parois.

Ces différents phénomènes sont décrits de manière simplifiée sur le schéma figure 3.1.

---

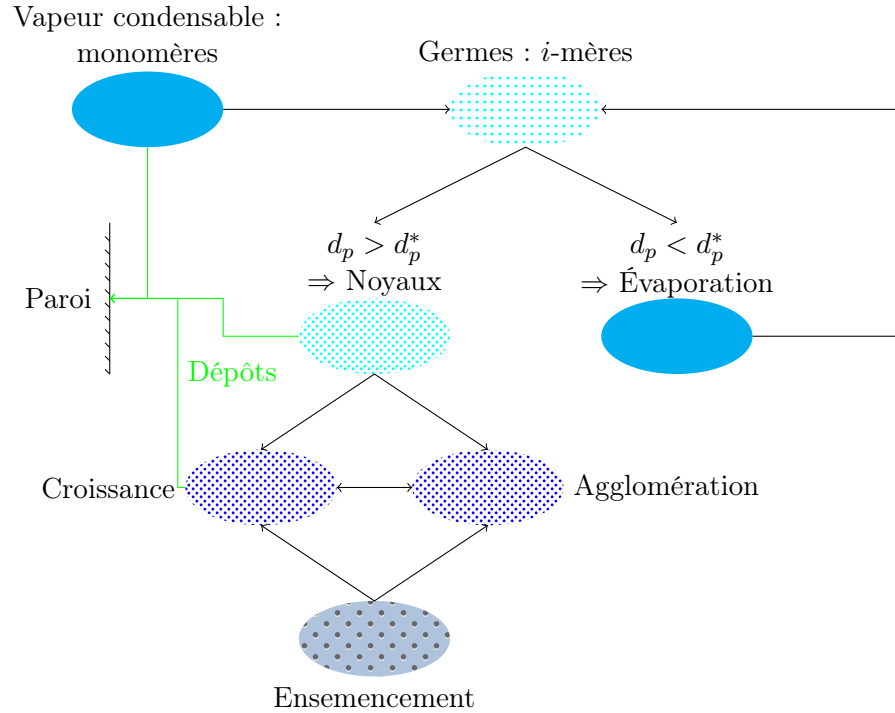


FIG. 3.1 – Schéma simplifié de la formation et du comportement des particules

Dans ce chapitre, nous allons décrire ces différents phénomènes, puis apprécier leur importance relative, en calculant dans des cas simples l'effet des phénomènes étudiés.

### 3.1.2 La sursaturation, le moteur de la condensation des aérosols

La condensation des vapeurs est basée sur la différence entre la quantité de vapeur condensable présente à l'équilibre (donnée par la pression de vapeur saturante  $P_A^S$ ) et la quantité de vapeurs présente dans l'écoulement (donnée par la pression partielle de l'espèce condensable  $P_A$ ). On peut alors définir la sursaturation  $S$ , en tant que rapport entre la pression partielle et la pression de vapeur saturante pour une espèce donnée.

$$S = \frac{P_A}{P_A^S} \quad (3.1)$$

Cette sursaturation représente ainsi l'écart à l'équilibre pour l'espèce considérée. Si elle est inférieure à 1, la pression partielle est inférieure à la pression de vapeur saturante. Le système reviendra à l'équilibre à cause de la volatilisation de l'espèce surcondensée. Au contraire, si elle est supérieure à 1, la phase condensée est plus stable. La vapeur va donc se condenser. Si la sursaturation est de 1, on est à l'équilibre. Il y a autant de molécules qui se volatilisent que de molécules qui se condensent.



La sursaturation peut être modifiée de différentes façons, en modifiant la pression de vapeur saturante ou la pression partielle de l'espèce. Dans ce dernier cas, il suffit de modifier la fraction molaire de l'espèce ou la pression totale dans l'écoulement. Cela peut se faire par une réaction chimique (apparition d'une espèce condensable par une réaction chimique comme les sulfates en combustion) mais aussi par détente (principe utilisé dans les condenseurs de machines frigorifiques).

Souchay (1968) rappelle que, pour modifier la pression de vapeur saturante, il suffit de modifier la température. En effet si deux phases sont en présence, le système devient monovariant. Il existe alors une fonction décrivant la pression de vapeur saturante en fonction de la température telle que  $P_A^S = f(T)$ . En outre, la pression de vapeur saturante est croissante avec la température.

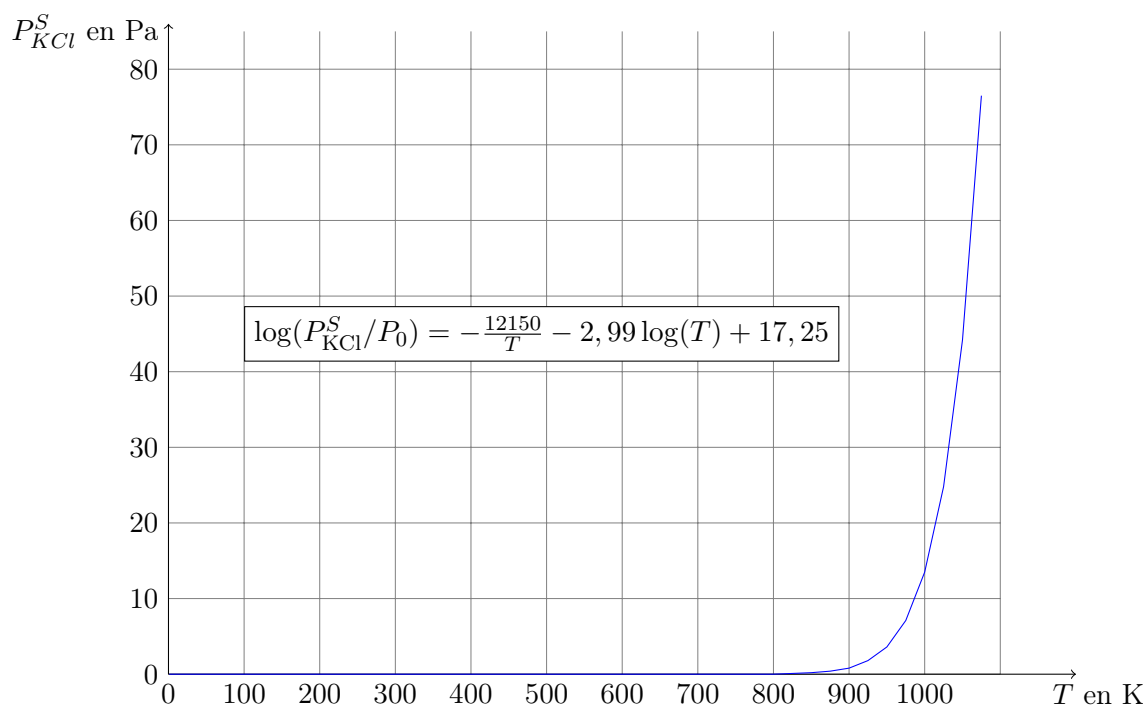


FIG. 3.2 – Evolution de la pression de la vapeur saturante de KCl en fonction de la température d'après Linstrom & Mallard (2011)

Les pressions de vapeur saturante sont données par des lois connues. Un exemple de loi pour le KCl est donné sur la figure 3.2. On peut remarquer sur cette figure que la pression de vapeur saturante de KCl varie de manière exponentielle en fonction de la température. Ainsi, une faible variation de la température de 1000 K à 950K provoque une chute de la pression de vapeur saturante de 13,9 Pa à 3,6 Pa et donc engendrer une condensation de particules à partir de la vapeur.

## 3.2 Nucléation des particules.

Lorsque la pression de vapeur saturante d'une espèce chute, à pression partielle de l'espèce constante, la sursaturation augmente. On s'attendrait à observer une nucléation de particules, c'est-à-dire la formation de noyaux liquides ou solides de molécules condensées, quand cette sursaturation dépasse 1, mais expérimentalement ce n'est pas le cas (Bricard (1977)). Cette nucléation n'apparaît pas immédiatement en raison d'une limitation cinétique. La condensation de la vapeur nécessite la présence de noyaux de condensation pour s'initier. Ces noyaux ne peuvent exister qu'à partir d'une taille critique de particule appelée diamètre critique et notée  $d_p^*$ .

La nucléation est donc déterminée par une double contrainte : thermodynamique et cinétique. La première est caractérisée par un diamètre critique, la seconde par la vitesse de nucléation, que nous allons détailler dans les paragraphes suivants.

### 3.2.1 Rayon critique

Les molécules présentes dans le gaz sont continuellement en mouvement et vont constamment entrer en collision les unes avec les autres. Lors de ces collisions, il est possible qu'elles s'agglomèrent pour former des germes. Ces mêmes germes peuvent aussi perdre des molécules (évaporation).

Si la phase condensée est stable, les germes vont continuer à grossir pour former des amas. Cependant, la croissance n'est thermodynamiquement favorisée que si les amas sont suffisamment gros. La décroissance demeure favorisée pour les amas trop petits alors même que la phase condensée serait stable.

On peut faire apparaître une taille critique à partir de laquelle les germes vont devenir stables. On pourra alors parler de particules. A partir de cette taille critique, la croissance des particules est plus probable que la décroissance.

Sur la figure 3.3, on peut voir que l'énergie libre de formation d'un germe lorsque la sursaturation est inférieure à 1 est croissante. Un germe, quelle que soit sa taille, n'est pas stable et l'évaporation des germes (conduisant à en réduire la taille) est favorisée thermodynamiquement.

Lorsque la sursaturation est supérieure à 1, on peut remarquer que l'enthalpie libre de formation des germes passe par un maximum. Cela signifie qu'à partir de ce diamètre critique, le grossissement des germes est favorisé par rapport à l'évaporation. Ce diamètre critique indique ainsi la taille minimale des noyaux de condensation formés par nucléation homogène.

Il est possible de déterminer le diamètre critique  $d_p^*$  en réalisant un bilan d'énergie libre de formation des germes. Dans le cadre de la théorie classique de la nucléation, le diamètre critique résulte de l'équilibre entre la force qui pousse les molécules en phase vapeur à se condenser et la tension de surface qui empêche ces mêmes molécules de rejoindre les germes. On trouve que la

---

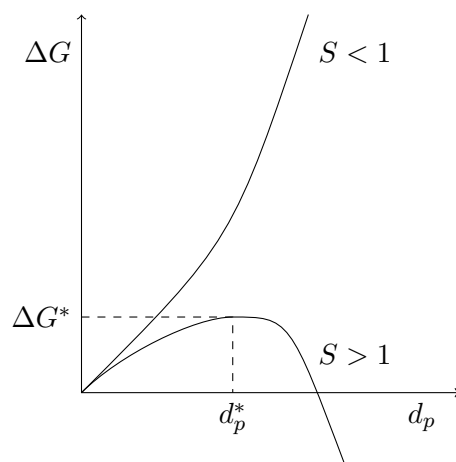


FIG. 3.3 – Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe en fonction du rayon du germe pour une sursaturation  $S$  d'après Bricard (1977).

variation d'enthalpie libre est d'abord croissante puis décroissante à partir d'un diamètre critique  $d_p^*$  qui correspond à une valeur critique du nombre de molécules dans le germe notée  $i^*$ .

$$d_p^* = \frac{4\sigma v_1}{kT \ln S} \quad (3.2)$$

Dans cette expression,  $\sigma$  est la tension surfacique macroscopique<sup>1</sup> entre le germe condensé et la gaz,  $v_1$  le volume moléculaire,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Le diamètre critique apparaît comme le rapport entre l'énergie de cohésion du germe ( $\frac{4\sigma v_1}{d_p^*}$ ) et une énergie caractérisant l'écart à l'équilibre thermodynamique ( $kT \ln S$ )

A travers cette relation, il apparaît que la sursaturation doit être strictement supérieure à 1 pour permettre la nucléation. Enfin, plus la sursaturation est grande, plus les noyaux formés pourront être petits.

### 3.2.2 Vitesse de nucléation

Le diamètre critique sous entendant une sursaturation strictement supérieure à 1 n'est pas le seul responsable de la quantité de particules formées. Ce diamètre critique est le résultat d'une limite thermodynamique. Il existe par ailleurs une limite cinétique, la vitesse de nucléation qui représente le nombre de noyaux créés par unité de volume et de temps. L'unité de la vitesse de nucléation est le nombre de particules créées /m<sup>3</sup>/s.

Il existe plusieurs théories décrivant la nucléation. Nous allons nous intéresser ici à la théorie classique. Elle a été validée et utilisée dans de nombreux cas notamment pour l'étude de la

---

1. cette valeur macroscopique est parfois affectée d'un facteur correctif dépendant de la longueur de Tolman permettant de rendre compte des modifications apportées par la courbure de la surface.

condensation des alcalins Jensen *et al.* (2000a). Anisimov (2003) dit que de nombreuses données expérimentales permettent de confirmer cette théorie classique. Mais la précision que désormais peuvent atteindre les expériences met également en évidence ses limitations. Cette théorie classique demeure néanmoins la base sur laquelle les autres théories de la nucléation ont été développées. Nous la présenterons rapidement et indiquerons quelques modifications qui y ont été apportées.

La théorie classique de la nucléation part de l'hypothèse que la nucléation des particules est limitée par la vitesse de grossissement des germes. Pour cela, en utilisant la théorie cinétique des gaz, il est possible de calculer un nombre de chocs entre les molécules de vapeurs et les germes d'une part et une vitesse de départ des molécules déjà présentes sur les germes. De ces deux vitesses, on peut alors déduire une vitesse de nucléation notée  $J$ .  $J$  est la vitesse d'apparition des germes de diamètre  $d_p^*$ .

$$J = \frac{\pi d_p^{*2} P_A}{\sqrt{2\pi m_1 kT}} \frac{2\sigma^{1/2} v_1}{\pi d_p^{*2} \sqrt{kT}} \frac{P_A}{kT} \exp \left[ -\frac{\pi d_p^{*2} \sigma}{3kT} \right] \quad (3.3)$$

Dans cette expression on voit en particulier apparaître deux facteurs caractéristiques.  $C^*$  la vitesse à laquelle les molécules de vapeur viennent s'ajouter aux germes critiques en  $s^{-1}$  et  $N_{d_p^*}^e$  la concentration de noyaux à l'équilibre suivant une distribution de Boltzmann en  $m^{-3}$ .

$$C^* = \frac{\pi d_p^{*2} P_A}{\sqrt{2\pi m_1 kT}} \quad (3.4)$$

$$N_{d_p^*}^e = \frac{P_A}{kT} \exp \left[ -\frac{\pi d_p^{*2} \sigma}{3kT} \right] \quad (3.5)$$

Il existe d'autres expressions de la vitesse de nucléation, données notamment par Volmer, Zeldovich, Becker et Doering. Springer *et al.* (1979) les exprime les unes en fonction des autres. Nous les avons listées et en donnons les principales hypothèses menant à ces expressions dans le tableau 3.1. Sundquist & Oriani (1962) ont résolu aussi les équations menant à cette vitesse mais sans faire l'hypothèse que le nombre de monomères ne variait pas du fait de la nucléation. Girshick & Chiu (1990) ont eux choisi une autre hypothèse concernant la vitesse d'évaporation des monomères des germes.

Springer *et al.* (1979) indique que les résultats obtenus lors de simulations utilisant ces expressions (sauf celle de Girshick & Chiu (1990)) sont peu différents (de l'ordre de quelques % sur le nombre de noyaux formés). De fait la comparaison des résultats de simulation avec les résultats expérimentaux ne permet pas de discriminer les expressions classiques de la vitesse de nucléation.

Auteur	$J$	Remarques
Frenkel 1945 d'après Springer <i>et al.</i> (1979)	$J_F = \frac{\pi d_p^{*2} P_A}{\sqrt{2\pi m_1 kT}} \frac{2\sigma^{1/2} v_1}{\pi d_p^{*2} \sqrt{kT}} \frac{P_A}{kT} \exp \left[ - \frac{\pi d_p^{*2} \sigma}{3kT} \right]$	Version finale de la théorie classique de la nucléation.
Zeldovitch 1942 d'après Springer <i>et al.</i> (1979)	$J_Z = J_F$	Id.
Courtney 1961	$J_C = \frac{1}{S} J_F$	Prise en compte du respect de la loi d'action des masses pour la constante de réaction de $iA_1 \rightleftharpoons A_i$ Courtney (1961)
Volmer 1929 d'après Springer <i>et al.</i> (1979)	$J_V = J_F \frac{8\pi v_1 \left(\frac{\sigma}{kT}\right)^{3/2}}{(\ln S)^2}$	Première ébauche de la théorie classique de la nucléation tirée du travail de Gibbs sur la formation d'une nouvelle phase dans un mélange. La nucléation a lieu sur un substrat plat (2D).
Volmer 1933 d'après Springer <i>et al.</i> (1979)	$J_{V_2} = J_F$	Reprise du travail précédent en 3D.
Becker-Doering 1935 d'après Springer <i>et al.</i> (1979)	$J_{BD} = J_F (i^*)^{-2/3}$	Becker et Döring se sont placés en régime permanent. La distribution de germes est constante et les germes plus grands que la taille critique sont retirés et remplacés par un nombre suffisant de monomères pour que la pression partielle de vapeur reste constante.
Sundquist-Oriani 1962	$J_{SO} = J_F 2^{-i^*}$	Sundquist & Oriani (1962) ont calculé la vitesse de nucléation en ne faisant pas l'hypothèse que la quantité de molécules présente dans les germes était négligeable par rapport à la quantité totale de molécules dans la vapeur.
Girshick et Chiu 1990	$J_{Gi} = \frac{1}{S} \exp \left( - \frac{\sqrt[3]{36\pi v_1 \sigma}}{kT} \right) J_F$	D'après Girshick & Chiu (1990), utilisation des mêmes hypothèses que la théorie classique par Courtney (1961), sauf pour le calcul de la vitesse d'évaporation.

TAB. 3.1 – Expression des différentes valeurs de la vitesse de nucléation  $J$  en fonction de l'expression classique de Frenkel  $J_F$

### 3.2.3 Evolution de la vitesse de nucléation et de la taille des noyaux en fonction de la sursaturation

Pour comprendre les phénomènes macroscopiques qui vont apparaître du fait de la nucléation, calculons la taille des noyaux et la vitesse de nucléation en fonction de la sursaturation. On utilisera l'expression de Courtney pour sa facilité d'utilisation, les résultats obtenus par les autres expressions sont similaires.

On se place à une température de 925 K qui sera la température d'intérêt pour l'application étudiée dans la suite avec KCl représentant un aérosol modèle. On fait varier la sursaturation de 2 à 9 et on calcule  $J$ .

$S$	$i^*$	$J$
2	1393	$2,67 \cdot 10^{-182}$
3	307	$1,10 \cdot 10^{-45}$
4	138	$4,37 \cdot 10^{-14}$
5	82	$6,43 \cdot 10^{-1}$
6	56	$7,42 \cdot 10^6$
7	41	$1,70 \cdot 10^{11}$
8	32	$1,51 \cdot 10^{14}$
9	26	$2,00 \cdot 10^{16}$

TAB. 3.2 – Vitesse de nucléation (en noyaux formés par s et par m<sup>3</sup>) et taille des noyaux  $i^*$  (en nombre de molécules de KCl par noyau) en fonction de la sursaturation  $S$ .

Sur le tableau 3.2 ci-dessus, on peut voir la variation de la taille des particules et de la vitesse de nucléation en fonction du temps. Ces résultats peuvent être utilisés pour comprendre l'influence de la vitesse de refroidissement d'un mélange sur la nucléation.

Pour une faible vitesse de refroidissement. La pression partielle de vapeur a le temps de diminuer par condensation.  $P_A \approx P_A^S$  et  $S$  reste faible. La vitesse de nucléation est donc faible. Il n'y a pas ou peu de nouvelles particules qui apparaissent par nucléation.

Inversement, à forte vitesse de refroidissement, la condensation ne sera pas assez rapide pour faire baisser la pression partielle aussi vite que la pression de vapeur saturante.  $P_A \gg P_A^S$ , la sursaturation  $S$  est supérieure à 10. La formation d'une grande quantité de nouveaux noyaux est alors probable.

## 3.3 Croissance des particules

Une fois les noyaux de condensation formés, des monomères vont continuer à faire croître les noyaux en s'additionnant. C'est le phénomène de croissance. Pour décrire cette croissance des particules, nous allons quantifier la vitesse de changement de taille de celles-ci.

Suivant la taille des particules, on peut mettre en évidence deux domaines pour exprimer la vitesse de croissance des particules (Hinds (1999)) :

- le domaine où le diamètre des particules est plus petit que le libre parcours moyen des molécules dans le gaz et où le nombre de molécules impactant la surface des particules sera déterminé par la théorie cinétique des gaz (régime libre)
- celui où le diamètre des particules est plus grand que le libre parcours moyen et où la quantité de molécules arrivant à la surface est déterminée par la vitesse de diffusion (régime continu).

La limite entre ces deux domaines est donnée par le nombre de Knudsen,  $Kn$ , rapport entre le libre parcours moyen  $\lambda$  et le rayon des particules :

$$Kn = \frac{2\lambda}{d_p} \quad (3.6)$$

### 3.3.1 Vitesse de croissance

La vitesse de croissance des particules peut s'exprimer sous deux formes qui sont liées. On l'exprime soit en tant que variation de la masse d'une particule en fonction du temps ( $\frac{dm_p}{dt}$ ), soit en tant que variation du diamètre d'une particule en fonction du temps ( $\frac{dd_p}{dt}$ ). Ces deux variations sont liées en supposant que les particules sont sphériques, denses et de masse volumique constante lors du phénomène de croissance.

#### 3.3.1.1 Régime libre $Kn > 1$

Pour les particules dont le diamètre est plus petit que le libre parcours moyen, le flux de molécules à la surface de la particule est responsable de la croissance. Ce flux est donné par la théorie cinétique des gaz. Le nombre de chocs de molécules des espèces condensables à la surface des particules caractérise l'accumulation de la matière présente dans ces particules. La vitesse de croissance des particules est alors donnée par Renoux & Boulaud (1998) :

$$\frac{dm_p(t)}{dt} = \frac{\pi m_1 d_p^2 P_A^S}{\sqrt{2\pi m_1 kT}} (S - S^{surf}) \Leftrightarrow \frac{dd_p(t)}{dt} = \frac{2v_1 P_A^S}{\sqrt{2\pi m_1 kT}} (S - S^{surf}) \quad (3.7)$$

Dans cette expression intervient la sursaturation à la surface de la particule  $S^{surf}$  qui est donnée par la loi de Kelvin (3.8). Cette sursaturation surfacique rend compte de la modification subie par la pression de vapeur saturante (définie pour une surface plane) lorsqu'on l'utilise à la surface d'une particule ou d'une goutte sphérique. Le facteur correctif de cette pression noté  $S^{surf}$  s'exprime ainsi :

$$S^{surf} = \exp \frac{4\sigma v_1}{kT d_p} \quad (3.8)$$

On peut remarquer que plus le diamètre des particule est élevé, plus  $S^{surf}$  sera proche de 1. Plus le diamètre des particules est petit plus  $S^{surf}$  sera grand. On retrouve alors une limitation semblable à celle qui était observée en nucléation.

### 3.3.1.2 Régime continu $Kn < 1$

Dans le cas où les particules ont un diamètre plus grand que le libre parcours moyen dans le gaz, la diffusion macroscopique est responsable de l'arrivée de molécules de vapeur à la surface de la molécule. C'est la diffusion qui contrôle la vitesse de croissance. La vitesse de croissance s'exprime selon Renoux & Boulaud (1998) par :

$$\frac{dm_p}{dt} = \frac{2\pi m_1 d_p D_A v_1 P_A^S (S - 1)}{kT} \Leftrightarrow \frac{dd_p}{dt} = \frac{4D_A v_1 P_A^S (S - 1)}{d_p kT} \quad (3.9)$$

Avec  $d_p$  le diamètre des particules,  $D_A$  le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce A vapeur dans le gaz,  $T$  la température,  $v_1$  le volume d'une molécule de l'espèce condensable et  $P_A^S$  pression de vapeur saturante.

On peut remarquer que la vitesse de croissance pour les particules de grande taille est inversement proportionnelle à la taille des particules (3.9) alors que pour les particules de petite taille, la variation en fonction de la taille est presque constante (3.7), le terme de l'exponentielle devenant rapidement proche de 1. On a ainsi une croissance très rapide après la nucléation qui va ensuite se ralentir quand la particule va grandir.

On peut voir que les deux approches précédentes ne donnent pas une description continue du phénomène (Seinfeld & Pandis (2006)) et qu'il serait intéressant d'avoir un modèle qui décrive la transition entre les deux étapes.

### 3.3.1.3 Régime intermédiaire, approche globale

Fuchs (1964) a développé une approche globale afin de définir une loi rendant compte des deux échelles. Elle consiste à n'utiliser qu'une constante dépendant de manière continue de la taille des particules pour prendre en compte la transition entre les deux échelles. La forme générale de la loi qui régit la croissance est :

$$\frac{dm_p}{dt} = \frac{2\pi d_p P_A^S D_A M_A (S^\infty - S^{surf})}{RT} F(Kn) \quad (3.10)$$

Dans cette expression,  $F(Kn)$  est une fonction d'interpolation qui s'exprime en fonction du nombre de Knudsen des particules. Il n'existe pas de modèle permettant de généraliser l'expression du flux de molécule à la surface des particules à l'ensemble des nombres de Knudsen



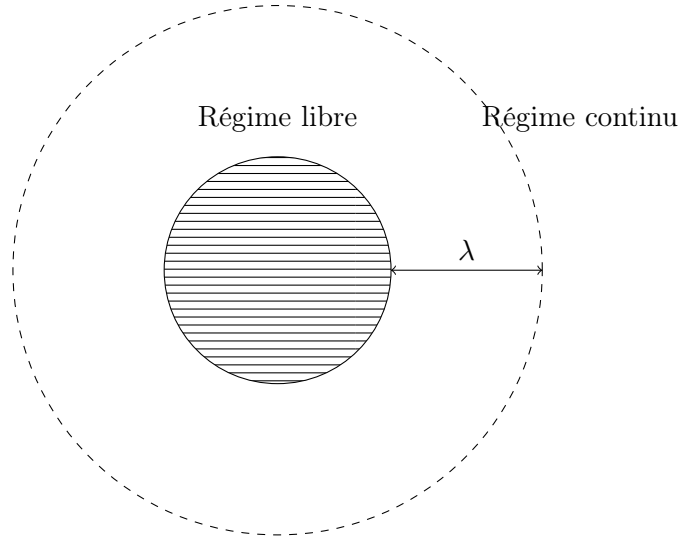


FIG. 3.4 – Schéma de la partition de l'espace autour d'une particule (hachure) entre le régime libre et le régime continu

permettant ainsi d'obtenir une expression exacte de cette fonction selon Seinfeld & Pandis (2006). Ainsi, celle-ci est évaluée en utilisant la continuité du flux. Cette approche suppose que les effets à petites échelle se produisent dans une région limitée entre la particule et la sphère de rayon  $d_p/2 + \lambda_D$  où  $\lambda$  est un libre parcours moyen et où la loi de Fick s'applique à l'extérieur de la sphère de rayon  $d_p/2 + \lambda$  (voir la figure 3.4). Les limites de cette fonction doivent répondre à ces deux critères :

$$\lim_{Kn \rightarrow 0} F(Kn) = 1 \quad (3.11)$$

$$\lim_{Kn \rightarrow \infty} F(Kn) = \frac{\bar{c}d_p}{8D_A} \quad (3.12)$$

Dans cette dernière expression,  $\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}}$  est la vitesse moyenne d'agitation thermique. Dans la littérature, on trouve de nombreuses expressions différentes pour le coefficient d'interpolation. De même, le nombre de Knudsen est défini de plusieurs manières différentes (rapport entre un libre parcours moyen des molécules de vapeur dans le gaz et le rayon ou le diamètre des particules).

Fuchs (1964) a proposé la première expression en faisant correspondre les flux à la distance  $d_p/2 + \Delta$  et en laissant  $\Delta$  en paramètre variable qui caractérise la distance entre la surface de la particule et la sphère où les contributions respectives du régime continu et du régime libre sont égales. La définition du libre parcours moyen  $\lambda_F$  dans cette approche est prise telle que  $\frac{D_v}{\lambda_F \bar{c}} = 1/3$ . On obtient alors cette expression :

$$F(Kn_F) = \frac{1 + \frac{4Kn_F \Delta}{3\lambda_F}}{1 + Kn_F + \frac{\Delta}{\lambda_F} Kn_F^2} \quad (3.13)$$

Dans le cadre du modèle global pour l'étude des aérosols de combustion développé par Christensen & Livbjerg (2000), il est indiqué que la faible quantité de vapeurs condensables dans le gaz permet de simplifier cette expression en utilisant le coefficient d'interpolation de Dahneke. Pour établir cette expression, Dahneke a choisi  $\Delta = \lambda_D$  et a choisi un libre parcours moyen  $\lambda_D$  tel que  $\lambda_D = \frac{2D_A}{\bar{c}}$ . Otto *et al.* (1997) ont par ailleurs montré que la faible erreur due à cette expression, de l'ordre de 3%, et sa simplicité justifiaient son utilisation. L'expression de cette fonction est indiquée ci-dessous :

$$F(Kn_D) = \frac{1 + Kn_D}{1 + 2Kn_D(1 + Kn_D)} \quad (3.14)$$

On peut vérifier que l'expression (3.14) vérifie bien les conditions aux limites définies (3.11) et (3.12).

Par ailleurs, pour décrire ce phénomène dans un modèle dont les applications seraient multiples, Pyykonen & Jokiniemi (2000); Pyykönen (2002) utilisent l'équation de Mason, modifiée par les paramètres de correction de Fuchs-Sutugin pour les transferts de masse et de chaleur  $\beta_M$  et  $\beta_T$ . C'est un modèle fréquemment utilisé qui considère la diffusion et les transferts de masse comme limitants. La vitesse de croissance est alors donnée par :

$$\frac{dm_p}{dt} = \frac{2\pi d_p (S^\infty - S^{surf})}{\frac{N_M}{\beta_M} + \frac{N_T}{\beta_T}} \quad (3.15)$$

Dans cette équation les constantes sont données par :

$$N_M = \frac{RT^\infty}{D_A M_A P_A^S(T^\infty)} \quad (3.16)$$

$$N_T = \frac{L^2 M_A}{k_g RT^\infty{}^2} \quad (3.17)$$

$$\beta_M = \frac{1 + Kn_M}{1 + 1,71Kn_M + 1,333Kn_M^2} \quad (3.18)$$

$$\beta_T = \frac{1 + Kn_T}{1 + 1,71Kn_T + 1,333Kn_T^2} \quad (3.19)$$

Dans ces expressions, les termes avec l'exposant  $\infty$  correspondent aux caractéristiques prises loin de la particule, les termes indicés  $p$  correspondent aux caractéristiques de la particule, les termes indicés  $v$  aux caractéristiques de la vapeur condensable, les termes indicés  $g$  aux caractéristiques du fluide porteur et les termes avec l'exposant  $surf$  aux caractéristiques à la surface des aérosols.  $P_A^S$  est la pression de vapeur saturante,  $L$  la chaleur latente de condensation de la vapeur condensable,  $M$  est la masse molaire et  $Kn_M$  et  $Kn_T$  sont des nombres de Knudsen qui représentent le rapport entre respectivement les libres parcours moyens  $\lambda_M$  de transfert de

masse et  $\lambda_T$  de transfert thermique et le diamètre des particules définis comme suit (Williams & Loyalka (1991)) :

$$\lambda_M = 2D_A \sqrt{\frac{M_A}{2RT^\infty}} \quad (3.20)$$

$$\lambda_T = \frac{4k_g T^\infty}{P} \sqrt{\frac{M_g}{2RT^\infty}} \quad (3.21)$$

On peut voir que, pour les grosses particules, les nombres de Knudsen vont être proches de 0 et on va trouver une vitesse de grossissement des particules qui ne dépendra que du taux de sursaturation  $S$  et de la taille des particules. L'expression de la vitesse de croissance sera alors la même que celle donnée dans le régime continu (3.9).

### 3.3.2 Exemple d'application

Nous allons calculer la vitesse de croissance d'une particule dans un gaz porteur d'azote contenant 10 Pa de KCl à 873K. La taille des particules varie entre 1 nm et 1 mm. Nous tracerons les vitesses de croissance suivant les différentes expressions indiquées ci-dessus (3.7),(3.9),(3.10) (avec l'approche de Dahneke) et (3.15).

Dans nos conditions, on calcule les 3 libres parcours moyens  $\lambda_D = 8,06 \cdot 10^{-6}$  m,  $\lambda_M = 2,88 \cdot 10^{-7}$  m et  $\lambda_T = 5,75 \cdot 10^{-7}$  m. Les résultats obtenus sont indiqués sur la figure 3.5.

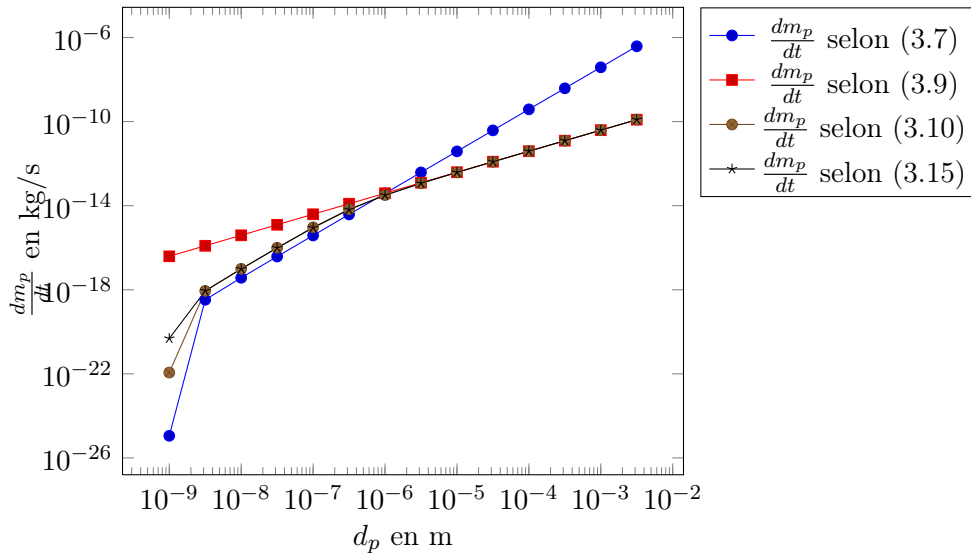


FIG. 3.5 – Vitesse de croissance à 873K en fonction du diamètre des particules

On peut tout d'abord vérifier que les vitesses de croissance données par les expressions (3.7) et (3.9) diffèrent de manière importante. Comme indiqué précédemment la pente de la courbe représentant l'expression (3.7) est plus importante que celle représentant l'expression (3.9).

On peut aussi voir que les courbes représentant les expressions (3.10) et (3.15) sont confondues avec la courbe de l'expression (3.9) pour les diamètres supérieurs à  $1\mu\text{m}$ . Pour ces tailles, la sur-saturation surfacique  $S^{surf}$  est très proche de 1 et les coefficients d'interpolation sont supérieurs à 0,65.

Pour les plus faibles diamètres de particule (1 nm), on remarque que les expressions globales (3.10) et (3.15) suivent la tendance de la courbe de l'expression (3.7). Cependant comme les coefficients d'interpolation ne sont pas nuls, ils surévaluent la valeur de la vitesse de croissance. Il faut cependant noter que ces vitesses sont très faibles et seront alors à l'origine d'une croissance moins importante. Dès les diamètres de particules de 3 nm, les vitesses de croissances sont du même ordre de grandeur.

Ainsi l'utilisation de l'expression (3.10), en utilisant la fonction d'interpolation de Dahneke (3.14), permet d'obtenir un modèle global précis prenant en compte le régime libre et le régime continu.

### 3.4 Agglomération des particules

L'agglomération se produit suite à la collision de plusieurs particules formées auparavant. Le taux de collision est déterminé par le mouvement brownien et l'écoulement du fluide (laminaire ou turbulent).

Les caractéristiques des nouvelles particules ainsi formées dépendent du procédé, de la taille des particules initiales et de leur composition. Les particules liquides formeront de nouvelles particules liquides et sphériques, les particules solides vont s'agglomérer grâce à l'interaction de Van der Waals formant des agglomérats de morphologie plus complexe.

Lors de l'agglomération, la quantité de matière sous forme solide ne varie pas mais le nombre de particules et leur taille changent. La modélisation de l'agglomération est complexe car elle nécessite très souvent l'utilisation d'un logiciel de simulation numérique afin de rendre compte des différents modes qui apparaissent. Dans tous les cas, on cherche à quantifier la variation de la concentration en particules en fonction du temps  $\frac{dN_p}{dt}$ . L'agglomération peut se produire suivant plusieurs mécanismes, en particulier, la diffusion du fait du mouvement brownien et l'agglomération cinématique, due aux mouvements macroscopiques des particules.

Dans le cas général d'un aérosol polydispersé, on va raisonner sur le nombre de particules de volume  $v$  noté  $n_p(v, t)$  et la variation de ce nombre. La quantité de particules de taille  $v$  augmente si de petites particules de taille  $\tilde{v}$  et  $v - \tilde{v}$  entrent en collision et restent collées. La vitesse d'agglomération est donnée par l'équation de Smoluchowski :

$$\frac{\partial n_p(v, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_{v^*}^v \beta(v - \tilde{v}, \tilde{v}) n_p(\tilde{v}, t) n(v - \tilde{v}, t) d\tilde{v} - \int_0^\infty \beta(v, \tilde{v}) n(v, t) n(\tilde{v}, t) d\tilde{v} \quad (3.22)$$

Dans cette expression,  $v^*$  est la taille critique, c'est-à-dire la plus petite taille des aérosols présents dans le milieu.  $\beta(v, \tilde{v})$ , le noyau de collision, est la probabilité que deux particules de taille respective  $v$  et  $\tilde{v}$  s'agglomèrent en  $\text{m}^3/\text{s}$ . Cette probabilité dépend de la taille des deux particules et du régime d'agglomération.

### 3.4.1 L'agglomération diffusive

#### 3.4.1.1 Cas général

Dans le cas de l'agglomération brownienne, la fréquence d'agglomération entre 2 particules de volumes respectifs  $v_i$  et  $v_j$  s'exprime par le coefficient de Fuchs :

$$\beta(v_i, v_j) = 2\pi(D_p(i) + D_p(j))(r_i + r_j)g_{i,j} \quad (3.23)$$

Dans cette expression,  $r_i$  est le rayon des particules de volume  $v_i$ ,  $D_p(i)$  est le coefficient de diffusion de la particule de taille  $v_i$  et  $g_{i,j}$  est l'efficacité de collision permettant de prendre en compte les collisions pendant lesquelles les particules ne se sont pas collées. Le coefficient de diffusion  $D_p$  pour une particule de diamètre  $d_p$  donné est rappelé par Hinds (1999) :

$$D_p = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d_p} \quad (3.24)$$

Dans cette expression,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\eta$  la viscosité dynamique du gaz et  $C_c$  un facteur de correction (glissement de Cunningham) dépendant du nombre de Knudsen  $Kn$  :

$$C_c = 1 + Kn [2,514 + 0,8 \exp(-0,55Kn^{-1})] \quad (3.25)$$

#### 3.4.1.2 Aérosol monodispersé

Afin de simplifier la modélisation du phénomène d'agglomération, il est utile de considérer le cas d'un aérosol monodispersé et les simplifications qui en découlent. Un aérosol monodispersé est un aérosol dont toutes les particules ou gouttes ont le même diamètre  $d_p$ .

La loi caractérisant l'agglomération dans une population monodispersée, s'écrit simplement grâce à un coefficient d'agglomération diffusif  $K_{diff}$  exprimé en  $\text{m}^3/\text{s}$  :

$$K_{diff} = \frac{4kTC_c}{3\eta} \quad (3.26)$$


---

En régime continu, pour les valeurs de  $d_p$  grandes par rapport à  $\lambda$  libre parcours moyen du gaz (ie.  $Kn \ll 1$ ), le coefficient d'agglomération ne dépend pas de la taille des particules ( $C_c$  vaut 1). La loi d'agglomération pour un aérosol monodispersé est alors donnée par l'expression :

$$\frac{dN_p}{dt} = -K_{diff}N_p^2 \quad (3.27)$$

Cette expression est en fait la même que celle présentée en (3.22) dans laquelle, pour tout  $\tilde{v} \neq v$ ,  $n_p(\tilde{v}, t) = 0$  et en considérant que chaque choc mène à une agglomération (ie.  $g_{i,j} = 1$ ). En effet, la première intégrale de l'expression (3.22) est nulle et la seconde est l'intégrale d'un Dirac et vaut  $4\pi D_p d_p g_{i,i}$  soit  $K_{diff} g_{i,i}$ .

### 3.4.2 L'agglomération cinématique

Si un écoulement intervient, du fait des gradients de vitesse de nouveaux processus d'agglomération apparaissent. Dans cette partie nous décrirons rapidement l'agglomération laminaire et l'agglomération diffusive. Les constantes d'agglomération seront exprimées dans le cas de populations monodispersées.

#### 3.4.2.1 Agglomération laminaire

Dans un écoulement laminaire, les particules sur deux lignes de courant proches mais différentes vont se déplacer dans la même direction mais à des vitesses différentes et peuvent alors s'impacter et s'agglomérer.

Pour un écoulement comportant une distribution de particules monodispersée de diamètre  $d_p$ , le rapport entre les noyaux d'agglomération laminaire et diffusif est selon Fuchs (1964) :

$$\frac{K_{lam}}{K_{diff}} = \frac{d_p^2 \Gamma}{6\pi D_p} \quad (3.28)$$

Dans cette expression,  $d_p$  est le diamètre des particules,  $\Gamma$  le gradient de vitesse,  $D_p$  le coefficient de diffusion des particules dans le gaz.

#### 3.4.2.2 Agglomération turbulente

Dans un écoulement turbulent, la présence de tourbillons induit des mouvements relatifs entre les particules. Pour un aérosol monodispersé, le rapport entre l'agglomération en écoulement turbulent et l'agglomération diffusive est donné par Fuchs (1964) :

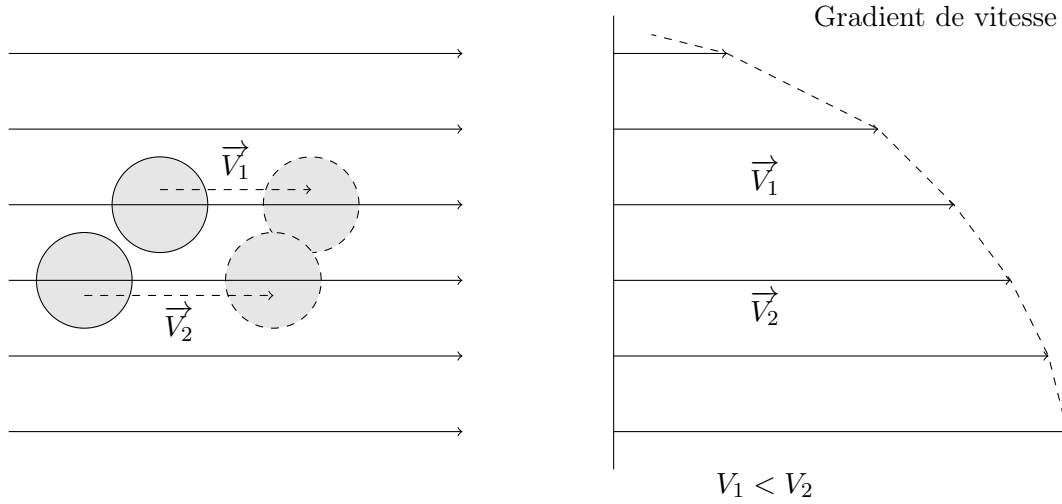


FIG. 3.6 – Schéma de l'effet du cisaillement d'un écoulement laminaire sur l'agglomération

$$\frac{K_{turb}}{K_{diff}} = \frac{bd_p^2}{64\pi D_p} \sqrt{\frac{\rho_g \varepsilon}{\eta}} \quad (3.29)$$

Dans cette équation,  $b$  est une constante de l'ordre de 10,  $\varepsilon$  est la vitesse de dissipation d'énergie cinétique de turbulence (mécanique des fluides) par unité de masse de gaz. Il s'exprime en fonction de la vitesse de l'écoulement, du nombre de Reynolds et du diamètre de la conduite Cousin (2006).

$$\varepsilon = C_E \frac{\overline{U}_g^3}{d_t Re^{\frac{3}{8}}} \quad (3.30)$$

Dans cette expression,  $C_E = 5,58 \cdot 10^{-3}$  est une constante d'ajustement (Cousin (2006)),  $\overline{U}_g$  la vitesse moyenne de l'écoulement,  $Re$  le nombre de Reynolds dans le tube et  $d_t$  est le diamètre du tube.

### 3.4.3 Comparaison des différents types d'agglomération

Afin d'évaluer l'importance relative de ces différents processus d'agglomération, nous allons calculer le coefficient d'agglomération brownien, le rapports  $\frac{K_{lam}}{K_{diff}}$  et  $\frac{K_{turb}}{K_{diff}}$  ainsi que le pourcentage de particules qui seraient perdues (en nombre) dans un tube de 2,5 m et de 2 cm de diamètre à 600 °C. Les concentrations initiales des particules sont de  $10^{13}$  particules  $\cdot m^{-3}$  et  $10^{14}$  p.  $\cdot m^{-3}$  entraînées dans un écoulement de 30 NL/min.

En ce qui concerne les processus conduisant à l'agglomération, sur la figure 3.7, il apparaît deux domaines de diamètres distincts. Pour les particules de diamètre inférieur à 1  $\mu m$ , l'agglomération cinématique est négligeable. Le rapport entre les constantes d'agglomération cinématiques et

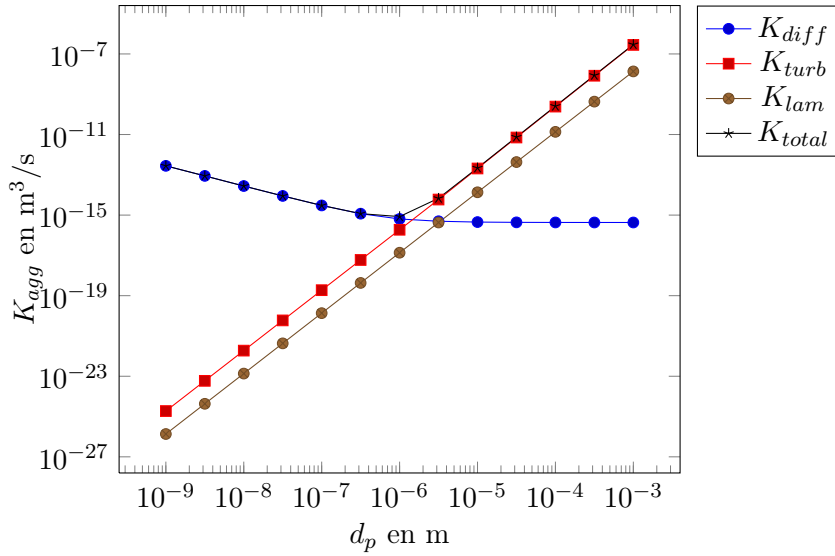


FIG. 3.7 – Variation des coefficients d’agglomération en fonction du diamètre des particules

diffusive est inférieur à  $10^{-9}$ . Pour des particules de diamètre supérieur à  $1 \mu m$ , ces processus ne sont plus négligeables et deviennent prépondérants à partir de 3 à  $10 \mu m$  avec plus d’un ordre de grandeur de différence entre les phénomènes diffusifs et les phénomènes cinématiques. On peut remarquer que la constante d’agglomération globale  $K_{tot}$  passe par un minimum vers  $1 \mu m$  (pour ce diamètre, le nombre de Knudsen est de l’ordre de 1). Ce minimum correspond à la zone de transition entre les phénomènes diffusifs et les phénomènes cinématiques.

En ce qui concerne le phénomène global, la quantité de particules qui s’agglomèrent est fortement liée à la quantité initiale de particules dans le milieu. Pour une concentration initiale de  $10^{13} p \cdot m^{-3}$ , l’agglomération ne fera diminuer la quantité de particule sur 2,5 m que de 6% au maximum alors que pour une population concentrée à  $10^{14} p \cdot m^{-3}$ , pour une même distance, on observe une agglomération produisant une diminution de près de 40% de la concentration en nombre initiale. Ceci s’explique par le fait que la loi d’agglomération s’exprime en fonction du carré de la concentration en particules et pour une population 10 fois plus concentrée on aura un phénomène 100 fois plus probable.

Enfin, il faut rappeler que l’agglomération ne modifie pas la masse de particules présentes dans l’écoulement. Seules sont modifiées la concentration numérale et la distribution granulométrique de l’aérosol.

### 3.5 Dépôts aux parois

Lors du transport dans l’écoulement des espèces gazeuses et des particules liquide et solides, des dépôts peuvent se former aux parois. Pour les caractériser, nous allons définir et estimer le flux numéral surfacique de particules solides à la paroi  $j_p^{wall}$  et le flux massique surfacique de vapeur à la paroi  $j_v^{wall}$



### 3.5.1 Dépôt des espèces gazeuses

Le transport des solutés gazeux a lieu par convection et diffusion. Dans le sens de l'écoulement, la convection prédomine alors que radialement, sous l'effet des gradients de concentration, le transport se fait par diffusion. Sur les parois, plus froides, ces espèces vont se déposer en se condensant. On peut supposer l'équilibre thermodynamique réalisé sur l'interface. La pression partielle des espèces condensables à la paroi est donc la pression de vapeur saturante à la température de paroi. On peut ainsi écrire la vitesse de condensation aux parois comme suit :

$$j_v^{wall} = h_{massique}^{wall} \left( \frac{M_A P_A}{RT} - \frac{M_A P_A^S(T_p)}{RT_p} \right) \quad (3.31)$$

On définit ainsi un coefficient de condensation des espèces aux parois  $h_{massique}^{wall}$  qui s'exprime en m/s. On peut le calculer en utilisant l'analogie de Chilton-Colburn entre les transferts d'énergie et de masse Cengel (2003).

$$h_{massique}^{wall} = \frac{Nuk_g}{\rho_g C_{p_g} d_t} \left( \frac{C_p \rho_g D_A}{k_g} \right)^{2/3} \quad (3.32)$$

Le nombre de Nusselt est donné par la corrélation de Dittus-Boelter permettant de rendre compte des transferts en régime laminaire ( $Nu = 3,66$ ) et en régime turbulent :

$$Nu = \max(0,023 Re^{0,8} Pr^{0,3}; 3,66) \quad (3.33)$$

Avec  $Re$  le nombre de Reynolds et  $Pr$  le nombre de Prandtl.

Pour évaluer la masse de vapeur de KCl pouvant se condenser dans un tube de longueur 1 m et de diamètre 1 cm, à différentes températures, nous avons résolu l'équation différentielle ((3.31)) dans un cas simple.

- les températures de paroi et du gaz sont constantes
- la température du gaz est de 100 K supérieure à celle de la paroi
- la concentration en vapeur initiale de KCl est de 5 mg/m<sup>3</sup> dilué dans un écoulement de 30 NI/min d'azote.

Dans le tableau 3.3, il apparaît que les pertes occasionnées par les dépôts aux parois dans les hypothèses évoquées ci-dessus ne sont pas négligeables car pouvant représenter plus de 50% de la masse de vapeur présente dans l'écoulement. Pour les températures de gaz supérieures à 1000 K, la pression de vapeur saturante en paroi est plus élevée que la pression partielle de KCl. Dans ce cas, le KCl éventuellement présent sur les parois peut s'évaporer et peut entraîner une concentration massique de KCl en sortie supérieure à celle présente en entrée.

$T_g$ en K	400	500	600	700	800	900
$T_w$ en K	300	400	500	600	700	800
$Nu$	7,8	6,9	6,3	5,8	5,4	5,1
$h_{massique}^{wall}$	$7,71 \cdot 10^{-3}$	$7,71 \cdot 10^{-3}$	$9,86 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$
$m_{sortie}(KCl)$ en $mg/m^3$	2,46	2,35	2,25	2,17	2,10	2,43
% de dépôt en paroi	51	53	55	57	58	51

TAB. 3.3 – Condensation aux parois dans le cas du KCl pour des températures variant entre 400 K et 1100 K

### 3.5.2 Dépôts des particules

Les phénomènes mis en œuvre lors des dépôts aux parois des particules vont dépendre de la taille des particules considérées mais aussi du régime d'écoulement. Il y a de très nombreux phénomènes mis en jeu qui peuvent être répertoriés en deux catégories :

- les phénomènes diffusifs : diffusion brownienne, turbulente
- les phénomènes de sédimentation : liés à la présence d'une force extérieure : sédimentation gravitationnelle, inertielle, thermophorétique, électrostatique.

Les dépôts sont caractérisés par une vitesse de dépôt  $U_{dépôts}$  exprimée en m/s telle que :

$$j_p^{wall} = U_{dépôts} n(d_p, t) \quad (3.34)$$

Les modèles phénoménologiques de dépôts des particules expriment cette vitesse de dépôt en fonction des paramètres de l'écoulement.

#### 3.5.2.1 Sédimentation gravitationnelle

Sous l'effet de la gravité, dans un tube horizontal, les particules vont être accélérées vers le bas. Ceci est particulièrement vrai pour les grosses particules. Ainsi il est possible de trouver un dépôt sur la partie basse du tube due à la gravité. Ce phénomène est freiné par la viscosité du gaz  $\nu$ . La vitesse de sédimentation due à la gravité est donnée par la formule (Hinds (1999)) :

$$U_r^{sg} = \frac{\left( \frac{\rho_p}{\rho_g} g d_p^2 C_c \right)}{18\nu} \quad (3.35)$$

Cette équation prend en compte la poussée d'Archimède, et le coefficient de Cunningham  $C_c$  est présent pour tenir compte des phénomènes qui se produisent sur les petites particules. En l'appliquant à des conditions proches de celles présentes dans un écoulement réel à savoir une température de 400 °C, des particules de densité 1,987, un débit de 30 NL/min et un diamètre

de 20 mm, on trouve que pour un tube de 2,5 m le pourcentage de pertes de particules aux parois par sédimentation gravitationnelle :

$d_p$ (en nm)	10	100	1000	$10^4$
$C_c$	50	5,57	1,38	1,04
$U_r^{sg}$ (en m/s)	$1,71 \cdot 10^{-7}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$4,71 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^{-3}$
% pertes numéral	0	0,006	0,15	11

TAB. 3.4 – Évolution des dépôts de particules aux parois par sédimentation gravitationnelle en fonction de la taille des particules

Sur le tableau 3.4, on peut voir que le pourcentage de pertes est très faible en dessous de 1  $\mu\text{m}$  mais atteint plus de 10% à partir de 10  $\mu\text{m}$ .

### 3.5.2.2 Sédimentation électrostatique

Du fait de la présence naturelle de charges sur les aérosols même globalement neutres, un dépôt électrostatique est possible. En effet, les aérosols vont se charger par diffusion des ions sur les particules. Ces ions sont toujours présents et sont produits continuellement dans l'environnement. Ainsi il est difficile d'évaluer correctement la force électrostatique subie par les particules. Néanmoins, il est possible de la négliger en neutralisant les parois du tube.

### 3.5.2.3 Portance et trainée

Du fait d'une différence de vitesse entre les particules et le gaz, il y a une interaction entre les deux phases conduisant à des effets de trainée et de portance. Ces effets sont nuls si les particules et la phase continue se déplacent à la même vitesse. Il est alors possible de définir un temps de relaxation au bout duquel on peut considérer que les vitesses de glissement des particules sont nulles. Guha (2008) donne une corrélation expérimentale permettant de calculer ce temps de relaxation en fonction du coefficient de trainée :

$$\tau_{\text{relaxation}} = \frac{\rho_p d_p^2}{18\eta_g} \frac{24}{Re_s C_D} C_c = \frac{\rho_p d_p^2}{18\eta_g} \frac{1}{1 + 0,15 Re_s^{0,687}} C_c \quad (3.36)$$

Dans l'équation (3.36),  $Re_s$  est le nombre de Reynolds de glissement, et  $C_D$ , le coefficient de trainée, est exprimé à partir de la corrélation de Schiller et Neumann.

Grâce à cette expression, il est possible de calculer le temps de relaxation en fonction de la taille des particules. Pour connaître le temps maximum de relaxation on prend arbitrairement un Reynolds de 0. On obtient alors les valeurs indiquées dans le tableau ci-dessous.

$d_p$ en nm	10	100	1000	10000
$C_c$	50	5,57	1,38	1,04
$\tau_{passage}$ en s	0,64	0,64	0,64	0,64
$\tau_{relaxation}$ en s	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$1,94 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$3,61 \cdot 10^{-4}$

TAB. 3.5 – Temps de relaxation inertielle en fonction de la taille des particules de KCl à T=673K

On peut ainsi voir que même pour les grosses particules de  $10\mu m$  le temps de relaxation reste faible par rapport au temps de passage dans la conduite. On peut ainsi considérer que les particules sont toujours à la même vitesse que le gaz. Les forces de trainées et de portance peuvent donc être négligées.

### 3.5.2.4 Thermophorèse

Les gradients de température à l'intérieur d'un écoulement, en particulier le long d'un échangeur, entraînent des différences d'agitation thermique le long de l'écoulement. Ainsi, une forte agitation thermique dans une région plus chaude va pousser les particules solides vers les régions plus froides à faible agitation thermique. Cet effet a pour conséquence de favoriser les dépôts de particules aux parois lors du refroidissement des écoulements. En particulier dans les échangeurs où l'écoulement est laminaire, le gradient de température radial peut être très important.

La vitesse de sédimentation par thermophorèse  $U_r^{Sth}$  dépend de la viscosité cinématique  $\nu$ , du gradient de température  $\frac{\partial T}{\partial r}$  et d'un coefficient thermophorétique  $k_{th}$  défini ci-dessous. Cette vitesse s'exprime ainsi (Davies (1966)) :

$$U_r^{Sth} = -\frac{k_{th}\nu}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (3.37)$$

Suivant la taille des particules, la thermophorèse jouera un plus ou moins grand rôle. En effet, une grosse particule sera moins affectée par les chocs dus aux molécules du gaz qu'une petite particule même si elle reçoit par ailleurs plus de chocs. Il existe ainsi de nombreuses expressions du coefficient thermophorétique suivant le nombre de Knudsen de la particule d'après Renoux & Boulaud (1998). Ces différentes valeurs sont regroupées dans le tableau suivant.

Dans ces équations,  $C_t$  est le coefficient de saut thermique,  $C_s$  le coefficient de glissement thermique et  $C_m$  le coefficient d'échange de quantité de mouvement. Suivant les modélisations adoptées, des valeurs sont attribuées à ces variables. Elles sont indiquées dans le tableau 3.6

Les coefficients thermophorétiques sont compris entre deux valeurs extrêmes données par Epstein et Waldman respectivement pour les grosses et les petites particules. On peut appliquer ces expressions au cas de particules de KCl de taille allant de 1 nm à 10 cm dans un gaz de  $N_2$  à 200 °C. L'évolution de la valeur du coefficient thermophorétique est donnée sur la Figure 3.8. On retrouve dans ce graphique les valeurs extrêmes données par les expressions de Waldman

$k_{th}$	Auteur	Validité
$k_{wa} = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \frac{\pi}{8} \alpha_m}$	Waldman 1966	$\begin{cases} k_{wa} \simeq 0,55 \\ Kn \rightarrow \infty \\ \alpha_m \in [0,8; 0,9] \end{cases}$
$k_{in} = k_{wa} \exp\left(\frac{-\tau}{Kn}\right)$	Brock 1967	$\{ Kn > 0,2 \}$
$k_{der} = 2C_S \frac{\frac{k_g}{k_p} C_t Kn}{1 + 2\frac{k_g}{k_p} + 2C_t Kn}$	Derjaguin 1972	$\begin{cases} Kn < 1 \\ C_s = 1,1 \\ C_t = 2,17 \end{cases}$
$k_{Bro} = 2C_S \frac{\frac{k_g}{k_p} C_t Kn}{\left(1 + 2\frac{k_g}{k_p} + 2C_t Kn\right) (1 + 2C_m Kn)}$	Brock 1962	$\begin{cases} Kn < 0,2 \\ C_s = 0,75 \\ C_t = 2,16 \text{ ou } 3,32 \\ C_m = 1 \text{ ou } 1,19 \end{cases}$
$k_{ep} = 2C_S \frac{k_g}{2k_g + k_p}$	Epstein 1929	$\begin{cases} Kn \rightarrow 0 \\ C_s = 0,75 \end{cases}$
$k_{ta} = 2C_S \frac{\left(\frac{k_g}{k_p} + C_t Kn\right) C_c}{\left(1 + 2\frac{k_g}{k_p} + 2C_t Kn\right) (1 + 3C_m Kn)}$	Talbot 1980	$\begin{cases} \forall Kn \\ C_s = 1,147 \\ C_t = 2,2 \\ C_m = 1,146 \end{cases}$

TAB. 3.6 – Expressions du coefficient thermophorétique

et Epstein. Les différentes expressions se recoupent les unes avec les autres en fonction de leur domaine de validité comme le montre la figure 3.8.

Lors de l'étude du dépôt thermophorétique des suies de Messerer *et al.* (2003), seules deux expressions ont été retenues suivant les valeurs du nombre de Knudsen. Pour  $Kn \geq 1$  (petites particules) l'expression choisie est celle de Waldman(1966) donnant alors un coefficient thermophorétique constant de l'ordre de 0,55; pour les grosses particules ( $Kn \leq 1$ ), l'expression de Talbot 1980 est choisie. Du fait de l'extrême porosité des particules de suie, la conductivité thermique effective des suies est en réalité très proche de la conductivité thermique du gaz. L'utilisation de la valeur brute conduit à un rapport  $\frac{k_g}{k_p}$  sous-estimant la valeur du coefficient thermophorétique. Cela avait déjà été suggéré par Rosner & Khalil (2000). Dans le cas de l'étude des suies l'utilisation d'un rapport  $\frac{k_g}{k_p}$  de 1 est plus appropriée.

On peut appliquer ces coefficients à des données proches du problème qui nous intéresse. En considérant un gradient de température de l'ordre de 200 °C sur 1 cm dans un écoulement de  $N_2$  à 400 °C, les dépôts thermophorétiques calculés en fonction de la taille des particules sont indiqués dans le tableau 3.7.

### 3.5.2.5 Diffusion aux parois

#### Diffusion brownienne

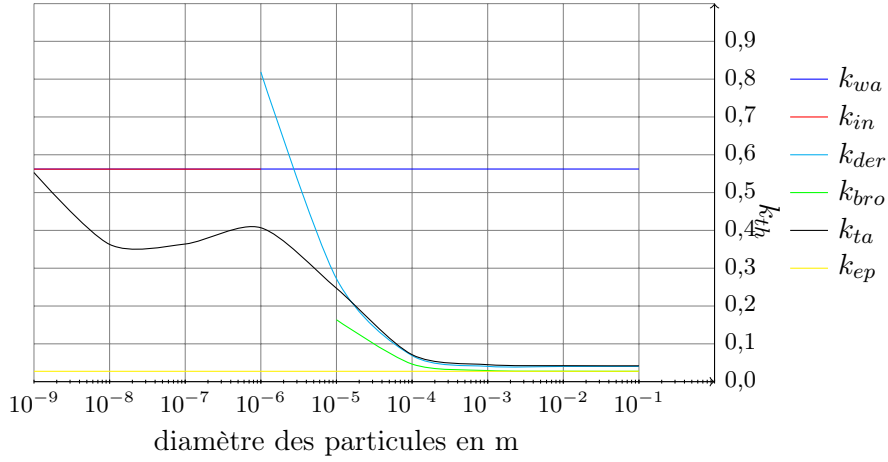


FIG. 3.8 – Evolution du coefficient thermophorétique en fonction du diamètre des particules et de l'expression choisie

$d_p$ en nm	1	10	100	1000	$10^4$	$10^5$
$U_{th}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$
% pertes	3,38	3,34	3,35	4,27	5,80	6,14

TAB. 3.7 – Dépôts de particules par thermophorèse dans un écoulement d'azote à  $400^\circ\text{C}$  dans un gradient thermique radial de  $200^\circ\text{C}/\text{cm}$  dans un tube de 2 cm et de longueur 1 m

La diffusion brownienne est due aux chocs que subissent les particules contre les molécules présentes dans le gaz. Comme pour la thermophorèse, ce mécanisme sera d'autant plus marqué que les particules seront petites. Pour quantifier ce phénomène, plusieurs approches doivent être considérées en fonction de la vitesse de l'écoulement.

**Faible vitesses du gaz**  $U_g < 10^{-3}$  m/s : dans le cas des faibles vitesses, on utilise la diffusivité des particules  $D_p$  comme indiquée par l'équation (3.24).

$$D_p = \frac{kTC_c}{3\pi\mu_g d_p} \quad (3.38)$$

La vitesse de dépôt par diffusion brownienne  $U_{diff}^B$  est alors donnée par l'expression :

$$U_{diff}^B = \frac{D_p}{L_c} \quad (3.39)$$

Dans cette expression,  $L_c$  est l'épaisseur de la couche limite de transfert de masse. Dans notre application (écoulement gazeux), elle est de l'ordre de  $10^{-4}$  m. On peut voir que pour les petites particules, la diffusivité des particules va varier en  $d_p^{-2}$  (le carré vient du facteur de Cunningham  $C_c$ ) et pour les grosses particules, la diffusivité varie en  $d_p^{-1}$  et elle tend vers 0. Dans le tableau 3.8, nous avons calculé la diffusivité brownienne, la vitesse de sédimentation diffusive dans de l'azote

à 400 °C pour des particules de taille comprises entre 1 nm et 100 µm et le pourcentage de particules déposées pendant 0,5 s. La vitesse de sédimentation diffusive présente un maximum local aux alentours de 10 nm. Cela s'explique par le fait que les petites particules sont plus sensibles aux chocs des molécules mais ont une surface de choc faible tandis que les grandes particules sont insensibles aux chocs avec les molécules.

$d_p$ en nm	1	10	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$
$D_p$ m <sup>2</sup> /s	$2,34 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-7}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$	$4,29 \cdot 10^{-11}$	$3,23 \cdot 10^{-12}$	$3,12 \cdot 10^{-13}$
$U_{diff}^B$ en m/s	$2,34 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-5}$	$4,29 \cdot 10^{-7}$	$3,23 \cdot 10^{-8}$	$3,12 \cdot 10^{-9}$
% de dépôts	0,58	3,8	0,04	0,001	0	0

TAB. 3.8 – Variation de la vitesse de dépôt par diffusion brownienne en fonction de la taille des particules pendant 0,5 s

**Vitesses du gaz intermédiaire**  $U_g > 10^{-3}$  m/s : Dans le cas d'un écoulement à l'intérieur d'un tube cylindrique, on utilise l'approche de Gormley et Kennedy (Fuchs (1964)). Des corrélations exprimant le rapport entre la quantité de particules en entrée et en sortie en fonction d'une longueur de tube adimensionnelle  $h$  permettent de calculer la vitesse de diffusion.

$$h = 2 \frac{D_p L_t}{U_g d_t^2} \quad (3.40)$$

$L_t$  étant la longueur du tube. À partir de ce nombre, on peut calculer le rapport entre la concentration de particules en sortie et en entrée  $\frac{n_{out}}{n_{in}}$ .

$$\frac{n_{out}}{n_{in}} = \begin{cases} 1 - 4,07h^{2/3} + 2,4h + 0,446h^{4/3} & \text{si } h \leq 0,0156 \\ \frac{0,819}{\exp(7,31h)} + \frac{0,0975}{\exp(44,6h)} + \frac{0,0325}{\exp(114h)} & \text{si } h > 0,0156 \end{cases} \quad (3.41)$$

On trouve alors finalement une vitesse de dépôt donnée par l'expression (3.42), dans le cas d'un écoulement gazeux dans un tube cylindrique de diamètre  $d_t$  et de longueur  $l$

$$U_{diff}^B = \frac{d_t U_g}{4l} \left( \frac{n_{in}}{n_{out}} - 1 \right) \quad (3.42)$$

On peut remarquer en observant ces expressions (3.41-3.42) que si la vitesse des gaz est très élevée, la longueur adimensionnée  $h$  va tendre vers 0. Ainsi on aura une vitesse de dépôt par diffusion brownienne nulle. Par contre si la vitesse du fluide est faible, la longueur  $h$  sera très grande menant à un rapport  $\frac{n_{out}}{n_{in}}$  très petit et donc à une vitesse de dépôt par diffusion brownienne très élevée.

Dans le tableau 3.9, a été calculée la vitesse de dépôt liée à la diffusion brownienne suivant la taille des particules pour un écoulement de particules dans de l'azote à 400 °C circulant à un

débit de 30 NL/min. Dans un tube cylindrique de 2 cm de diamètre cela entraîne une vitesse de 3,54 m/s. Le pourcentage de dépôt aux parois est aussi calculé dans le cas d'un tube d'une longueur de 1 m. On peut remarquer que les résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans le tableau 3.8.

$d_p$ en nm	1	10	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$
$h$	$3,73 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	$2,76 \cdot 10^{-6}$	$6,83 \cdot 10^{-8}$	$5,14 \cdot 10^{-9}$	$4,97 \cdot 10^{-10}$
$U_{diff}^B$ en m/s	$4,73 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$6,24 \cdot 10^{-6}$	$5,32 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$2,00 \cdot 10^{-8}$
% dépôts aux parois	14	0,39	0,02	0,0017	0	0

TAB. 3.9 – Variation de la vitesse de dépôt par diffusion brownienne en fonction de la taille des particules pour des particules en mouvement dans le cas d'un écoulement à 30 NL/min dans un tube de 2 cm de diamètre et de longueur 1 m

### Diffusivité turbulente

La diffusion brownienne se produit dans tous les types d'écoulements qu'ils soient laminaires ou turbulents. Les écoulements turbulents auront, eux, la particularité d'imposer dans les zones de turbulence une composante radiale aux particules même si l'écoulement est globalement longitudinal. Les particules suivant les turbulences présentes dans l'écoulement pourront être amenées en contact avec la paroi et se déposer. Pour quantifier ces dépôts, nous allons utiliser la formulation de Davies (1966).

Pour cela nous utilisons dans un premier temps le coefficient de friction au mur  $f_w$ . Ce terme est une fonction du nombre de Reynolds. Il est constant pour les écoulements très turbulents et vaut alors 0,0014 (Cousin (2006)).

$$f_w = 0,0014 + \frac{0,125}{Re^{0,32}} \quad (3.43)$$

De ce facteur de friction on peut déduire une vitesse de friction qui va évaluer les ordres de grandeur de la longueur, du temps et de la vitesse radiale qui interviennent dans le transport radial de matière.

$$U_{fr}^w = U_g \sqrt{\frac{f_w}{2}} \quad (3.44)$$

On peut ensuite utiliser le nombre adimensionnel de Schmidt,  $Sc$ , qui caractérise le rapport entre la diffusion de quantité de mouvement ou viscosité  $\nu$  et la diffusion brownienne  $D_p$ .

$$Sc = \frac{\nu}{D_p} \quad (3.45)$$



Sont définies alors la constante  $\phi$  et la fonction  $F(\phi)$  telles que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi = 0,345Sc^{1/3} \\ F(\phi) = \frac{14,5}{\sqrt{3}} \left[ \frac{1}{2\sqrt{3} \log\left(\frac{(1+\phi)^2}{1-\phi+\phi^2}\right)} + \arctan\left(\frac{2\phi-1}{\sqrt{3}}\right) + \frac{\pi}{6} \right] \end{array} \right. \quad (3.46)$$

Davies définit alors la vitesse de dépôt turbulent par l'expression :

$$U_{diff}^{turb} = \frac{U_{fr}^w}{Sc^{2/3} F(\phi)} \quad (3.47)$$

Comme précédemment, il est possible de calculer la vitesse de diffusion turbulente. Dans le tableau 3.10, on a calculé la vitesse de dépôt liée à la diffusion turbulente suivant la taille des particules pour un gaz à 400 °C s'écoulant à un débit de 30 NL/min. On peut remarquer que les valeurs de la vitesse de diffusion turbulente sont du même ordre de grandeur que celles de la diffusion brownienne.

$d_p$ en nm	1	10	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$
$Sc$	2,58	$3,89 \cdot 10^2$	$3,46 \cdot 10^4$	$1,33 \cdot 10^6$	$1,74 \cdot 10^7$	$1,79 \cdot 10^8$
$U_{diff}^{turb}$ en m/s	$6,57 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,64 \cdot 10^{-7}$	$2,75 \cdot 10^{-8}$	$2,65 \cdot 10^{-9}$
% déposé aux parois	87,7	5,66	0,048	0,0012	0	0

TAB. 3.10 – Variation de la diffusion turbulente en fonction de la taille des particules pour des particules en mouvement dans un tube de 2 cm de diamètre et de longueur 1 m

## 3.6 Approche simplifiée de la modélisation de la condensation

### 3.6.1 Description du modèle global

#### 3.6.1.1 Géométrie

On considère un tube cylindrique dans lequel circule un écoulement gazeux comportant particules non volatiles et vapeurs condensables. Cet écoulement est soumis à un refroidissement constant exprimé en K/s. On divise alors le tube en un nombre fini de cellules comme indiqué sur la figure 3.9.

Dans ces cellules, entre un flux  $\phi_p(i-1)$  de particules qui s'exprime en  $s^{-1}$ . Il en sort un flux  $\phi_p(i)$  de particules. Ce flux est modifié par l'agglomération des particules, les dépôts de particules aux parois et la nucléation.

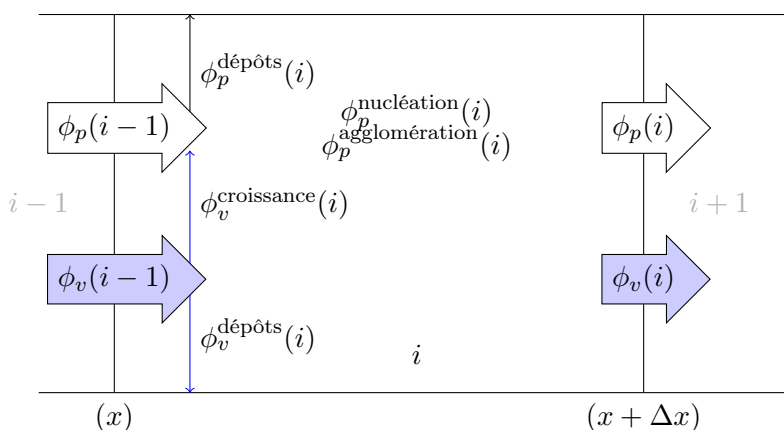


FIG. 3.9 – Schéma d'une cellule de calcul de la condensation

La quantité de vapeur qui entre dans la cellule est caractérisé par le flux  $\phi_v(i-1)$  qui s'exprime en kg/s, et celle qui sort est caractérisée par le flux  $\phi_v(i)$ . Ce flux est modifié par la croissance, la nucléation et la condensation aux parois

### 3.6.1.2 Hypothèses

Pour simplifier ce calcul, nous allons faire les hypothèses suivantes :

- l'écoulement est en régime permanent
- la vitesse de glissement des particules est nulle (vérifié précédemment 3.5.2.3).
- pour chaque cellule, on connaît la température du gaz et de la paroi
- les particules sont à l'équilibre thermique avec le gaz.
- l'enthalpie de condensation de la vapeur est négligeable devant les transferts de chaleur à la paroi
- par ailleurs on considère un seul diamètre de particules (population monodispersée), qui est le diamètre moyen massique des particules. Ce diamètre varie du fait de la nucléation, de la croissance et de l'agglomération.

### 3.6.1.3 Bilan de matière

Dans ce modèle simplifié nous allons nous appuyer sur deux bilans distincts. D'une part le bilan de matière présente en phase vapeur permet de quantifier la variation du flux de vapeur en phase gaz  $\phi_v$  qui s'exprime en kg/s.

$$\phi_v(i-1) = \phi_v(i) + \phi_v^{\text{dépôts}}(i) + \phi_v^{\text{croissance}}(i) + \phi_v^{\text{nucléation}}(i) \quad (3.48)$$

Dans une cellule, la quantité de vapeur va diminuer du fait de la nucléation,  $\phi_v^{\text{nucléation}}(i)$  est le flux de vapeur qui se condense par nucléation, de la croissance,  $\phi_v^{\text{croissance}}(i)$  est le flux de vapeur

qui se condense sur des particules, et des dépôts,  $\phi_v^{\text{dépôts}}(i)$  est le flux de vapeur qui se condense aux parois. Les flux de masse liées aux phénomènes de la condensation seront décrits dans la suite de manière précise. Une fois ce bilan établi, nous allons établir, pour la phase solide, le bilan de population des particules qui permet d'exprimer le flux numéral  $\phi_p$  de particules entrant dans le volume de contrôle en  $s^{-1}$ .

$$\phi_p(i-1) + \phi_p^{\text{nucléation}}(i) = \phi_p(i) + \phi_p^{\text{dépôts}}(i) + \phi_p^{\text{agglomération}}(i) \quad (3.49)$$

La quantité de particules va augmenter au niveau d'une cellule par la nucléation,  $\phi_p^{\text{nucléation}}(i)$  flux de particules créées par nucléation, mais elle va diminuer du fait de l'agglomération,  $\phi_p^{\text{agglomération}}(i)$  flux de particules qui disparaissent du fait de la nucléation, et des dépôts,  $\phi_p^{\text{dépôts}}(i)$  flux de particules qui se déposent en paroi. Ensuite nous exprimons le bilan de masse sur la phase solide :

$$\phi_p(i-1)m_p(i-1) + \phi_v^{\text{croissance}}(i) + \phi_v^{\text{nucléation}}(i) = (\phi_p(i) + \phi_p^{\text{dépôts}}(i)) m_p(i) \quad (3.50)$$

Ce bilan permet de calculer le flux massique de solide qui entre dans le volume  $i+1$  à partir du flux massique issu des particules présentes dans le volume  $i$  et de la masse de vapeur qui se condense sur les particules du volume  $i$ . Le paramètre  $m_p(i)$  est la masse d'une particule dans le volume  $i$ . L'agglomération n'intervient pas dans ce bilan car elle ne modifie pas la masse de solide. Un bilan analogue écrit en volume va permettre de calculer le volume moyen massique des particules  $v_p(i)$ . On a :

$$\phi_p(i-1)v_p(i-1) + \frac{\phi_v^{\text{croissance}}(i) + \phi_v^{\text{nucléation}}(i)}{\rho_{\text{KCl}}} = (\phi_p(i) + \phi_p^{\text{dépôts}}(i)) v_p(i) \quad (3.51)$$

D'où :

$$v_p(i) = \frac{1}{\phi_p(i) + \phi_p^{\text{dépôts}}(i)} \left( \phi_p(i-1)v_p(i-1) + \frac{\phi_v^{\text{croissance}}(i) + \phi_v^{\text{nucléation}}(i)}{\rho_{\text{KCl}}} \right) \quad (3.52)$$

De l'équation (3.52), il ressort qu'en absence de nucléation et d'agglomération, le volume des particules ne change pas. Ce qui est logique car le dépôt ne modifie pas le diamètre des particules. S'il y a uniquement agglomération, on trouve  $\phi_p(i-1) > \phi_p(i)$ , car l'agglomération diminue le nombre de particules et le diamètre des particules augmente. Enfin, s'il y a seulement nucléation, le volume  $v_p(i)$  est le volume moyen des particules qui entrent dans  $i$ ,  $v_p(i-1)$ , et des particules nucléées,  $v_p^*(i)$  dont le diamètre est le diamètre critique  $d_p^*$  selon (3.2). On peut alors calculer le diamètre correspondant à ce volume.

$$d_p(i) = \left( \frac{6v_p(i)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.53)$$

Les inconnues de ce problème sont ainsi au nombre de 3 :

- $\phi_p$
- $\phi_v$
- $d_p$

On connaît les valeurs initiales  $\phi_p(0)$ ,  $\phi_v(0)$  et  $d_p(0)$ . L'ensemble des flux correspondant aux processus de la condensation des aérosols est calculable à partir de ces valeurs. Nous allons maintenant détailler les expressions des lois constitutives découlant des modèles phénoménologiques.

### 3.6.2 Vitesse de croissance.

Nous choisissons une cinétique de croissance prenant en compte le régime libre à la surface de la particule et le régime diffusif loin de la particule. Nous utiliserons donc l'approche de Fuchs (1964) utilisant le coefficient d'interpolation de Dahneke (3.10).

$$\frac{dm_p}{dt} = \frac{2\pi d_p P_A^S D_A M_A (S^\infty - S^{surf})}{RT} F(Kn_D) \quad (3.54)$$

De l'équation (3.54), on peut déduire la vitesse volumique de réaction de croissance et donc le flux de masse de vapeur dû à la croissance pour une vapeur de KCl.

$$\phi_v^{croissance}(i) = \frac{\phi_p(i)}{Q_v(i)} \frac{2\pi d_p(i) D_{KCl}(i) M_{KCl} \left( \frac{\phi_v RT(i)}{Q_v M_{KCl}} - P_{KCl}^S(i) \right)}{RT(i)} F(Kn(i)) dV \quad (3.55)$$

Dans cette expression,  $dV$  est le volume d'une cellule,  $Q_v$  le débit volumique dans la cellule.

### 3.6.3 Modélisation de la nucléation

Pour décrire la nucléation, nous devons établir la vitesse de nucléation pour le bilan de population d'une part mais aussi pour le bilan de matière en phase vapeur d'autre part. Nous allons utiliser l'expression de Girshick *et al.* (1990); Girshick & Chiu (1990) notée  $J_{Gi}$ . Elle est couramment utilisée dans les logiciels de calculs décrivant la condensation des aérosols comme dans Pyykönen (2002), Pyykonen & Jokiniemi (2000), et dans le logiciel de calcul de l'IRSN Sophaeros par Cousin (2006). Son expression est indiquée dans le tableau 3.1.

$$J_{Gi} = \frac{1}{S} \exp \left[ \frac{4\pi\sigma \left( \frac{3v_1}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}}}{kT} \right] \frac{\pi d_p^{*2} P_A}{\sqrt{2\pi m_1 kT}} \frac{2\sigma^{1/2} v_1}{\pi d_p^{*2} \sqrt{kT}} \frac{P_A}{kT} \exp \left[ -\frac{\pi d_p^{*2} \sigma}{3kT} \right] \quad (3.56)$$

On trouve alors l'expression du flux de particules issues de la nucléation  $\phi_p^{\text{nucléation}}$

$$\phi_p^{\text{nucléation}} = J_{Gi} dV \quad (3.57)$$

Lors de la nucléation, les particules formées ont un diamètre critique indiqué plus tôt (3.2),  $d_p^*$ . Ce diamètre est utilisé lors du calcul du diamètre moyen des particules.

$$d_p^* = \frac{4\sigma v_1}{kT \ln S} \quad (3.58)$$

Le phénomène de nucléation monopolise une partie des molécules de vapeur présentes dans le milieu. Cette quantité de molécules se calcule à l'aide de l'équation (3.56). On multiplie la vitesse de réaction par la masse d'un noyau ainsi formé.

$$\phi_v^{\text{nucléation}} = J_{Gi} \cdot dV \cdot \frac{1}{6} \pi d_p^{*3} \cdot \rho_{KCl} \quad (3.59)$$

### 3.6.4 Modélisation simplifiée de l'agglomération

Pour modéliser l'agglomération, on considère une population de particules monodispersée. En utilisant l'expression (3.27), il est possible de calculer le flux de particules qui disparaissent par agglomération  $\phi_p^{\text{agglomération}}$  :

$$\phi_p^{\text{agglomération}}(i) = K_{diff} \left( \frac{\phi_p(i)}{Q_v} \right)^2 dV \quad (3.60)$$

Dans le cas de ce modèle on se contentera de prendre en compte uniquement l'agglomération diffusive donnée par l'équation (3.26).

### 3.6.5 Modélisation des dépôts

#### 3.6.5.1 Condensation directe de la vapeur aux parois

Nous avons vu précédemment (3.5.1) une expression permettant d'évaluer les dépôts par condensation d'espèces gazeuses à la paroi (3.31) et ainsi la perte de masse de vapeur due aux condensations en paroi.

$$\phi_v^{\text{dépôts}}(i) = j_v^{\text{wall}} \Sigma^{\text{lat}}(i) = h_{massique} \left( \frac{\phi_v(i)}{Q_v} - \frac{M_A P_A^S(T_p)}{RT_p} \right) \Sigma^{\text{lat}}(i) \quad (3.61)$$

Dans cette expression  $P_{sat}^{wall}(i)$  est calculée à la température  $T_p(i)$ .  $\Sigma^{lat}(i)$  est la surface latérale du volume  $i$ .

### 3.6.5.2 Dépôt de particules aux parois

Comme nous l'avons vu précédemment (3.5.2), les particules qui transportent des espèces condensées peuvent elles aussi se déposer aux parois. Les lois présentées précédemment nous indiquent la quantité de particules perdues par ces dépôts en fonction des caractéristiques de l'écoulement. On peut donc connaître par ces expressions les quantités de particules présentes dans l'écoulement. Nous allons nous contenter des dépôts thermophorétiques en utilisant la formulation de Talbot du tableau 3.6.

$$\phi_p^{\text{dépôts}} = j_p \Sigma_{lat} = k_{th} \nu \frac{T_p(i) - T(i)}{T(i) d_t} \phi_p(i) \frac{\Sigma_{lat}}{Q_v} = U_{th} \frac{\phi_p(i)}{Q_v} \Sigma_{lat} \quad (3.62)$$

Cette expression sous-estime le gradient et donc les transferts thermophorétiques mais permet de les évaluer dans le cas d'un écoulement turbulent ou dans le cas d'un écoulement laminaire. Cependant le bilan de matière sur l'espèce condensable est plus délicat car il faut désormais connaître la quantité de vapeur condensée sur les particules qui se déposent. De ce fait il est nécessaire de connaître la quantité moyenne de vapeur condensée présente sur les particules dans chaque cellule. Cette vapeur condensée est constituée uniquement de la vapeur perdue par le gaz par le phénomène de croissance.

Il est alors possible de calculer la quantité totale de KCl présent sur une particule.

$$m_p^v(i) = \frac{m_p^v(i-1) \phi_p(i-1) + \phi_v^{\text{croissance}}(i)}{\phi_p(i)} \quad (3.63)$$

Ainsi en utilisant les expressions (3.62) et (3.63), on peut connaître pour chaque cellule la quantité de particules perdues sur les parois et en connaissant la quantité de KCl sur chaque particule, on peut en déduire la quantité de KCl perdue par ce phénomène de dépôt aux parois.

### 3.6.6 Résolution numérique

Afin de résoudre ces équations, il est nécessaire de réaliser plusieurs itérations calculant  $\phi_p(i)$  et  $\phi_v(i)$  et de calculer les constantes et les flux correspondant à ces valeurs après chaque itération. Les itérations s'arrêtent une fois un point fixe atteint. Des expressions précédentes, on peut tirer deux équations permettant de calculer  $\phi_p(i)$  et  $\phi_v(i)$ .

$$\phi_p(i) = \frac{1}{a_p} (\phi_p(i-1) + S_p(i)) \quad (3.64)$$

$$\phi_v(i) = \frac{1}{a_v} (\phi_v(i-1) + S_v(i)) \quad (3.65)$$

Dans ces expressions, on exprime simplement les flux de masse de vapeur et de particules de la cellule  $i$  en fonction du flux dans la cellule  $i-1$  et d'un terme source. Lors de l'expression du flux de disparition de particules par agglomération, on fait apparaître un terme non linéaire dans le bilan. Ce terme peut être source de divergence lors de la résolution numérique. Nous allons linéariser ce terme en utilisant la valeur du flux de particule trouvée à l'itération précédente  $\phi_p^*(i)$ .

$$\phi_p^{\text{agglomération}}(i) = \frac{K_{diff} dV}{Q_v^2} [\phi_p^*(i)^2 + 2(\phi_p(i) - \phi_p^*(i))\phi_p^*(i)] \quad (3.66)$$

De ce fait, les constantes  $a_p$  et  $a_v$  sont définies ainsi :

$$a_p = 1 + U_{th} \frac{\Sigma_{lat}}{Q_v} + 2 \frac{K_{diff} \phi_p^*(i)}{Q_v^2} dV \quad (3.67)$$

$$a_v = 1 + k_v^{wall}(i) \left( \frac{\Sigma_{lat}}{Q_v} \right) + \frac{\phi_p(i)}{Q_v(i)} 2\pi d_p(i) D_{KCl}(i) F(Kn(i)) dV \quad (3.68)$$

Les termes sources  $S_p(i)$  et  $S_v(i)$  s'expriment alors ainsi :

$$S_p(i) = J_{G_i} dV + \frac{K_{diff} \phi_p^*(i)^2}{Q_v^2} dV \quad (3.69)$$

$$S_v(i) = -J_{G_i} dV \frac{\pi}{6} \rho_{KCl} d_p^{*3} + k_v^{wall}(i) \left( \frac{P_s^{wall} M_{KCl} dV}{RT_p(i)} \right) + \frac{\phi_p(i)}{Q_v(i)} \frac{2\pi d_p(i) D_{KCl}(i) M_{KCl} P_{KCl}(i)^S \exp\left(\frac{4\sigma v_1}{Rt_p(i)}\right)}{RT(i)} F(Kn(i)) dV \quad (3.70)$$

Dans ces équations, les termes étoilés correspondent aux valeurs calculées à l'itération précédente. Il est nécessaire d'initialiser le problème. On choisit pour toutes les cellules d'appliquer le flux de particules initial et le flux de vapeur initial. Ensuite, comme le processus est itératif, il faut définir une condition de convergence. Pour cela nous allons définir les résidus  $R_p$  et  $R_v$  qui sont définis par

$$R_p = \sum_{i=1}^n \frac{|\phi_p(i) - \phi_p(i-1) - \phi_p^{\text{nucléation}}(i) + \phi_p^{\text{dépôts}}(i) + \phi_p^{\text{agglomération}}(i)|}{\phi_p(i)} \quad (3.71)$$

$$R_v = \sum_{i=1}^n \frac{|\phi_v(i) - \phi_v(i-1) + \phi_v^{\text{nucléation}}(i) + \phi_v^{\text{dépôts}}(i) + \phi_v^{\text{croissance}}(i)|}{\phi_v(i)} \quad (3.72)$$

Les itérations sont arrêtées quand les résidus sont inférieurs à  $10^{-4}$ .

### 3.6.7 Cas tests

Pour vérifier le fonctionnement de ce modèle simplifié, nous allons réaliser une série de calculs. Les conditions seront proches de celles qui seront mises en œuvre dans le dispositif expérimental qui sera décrit ultérieurement. Nous examinerons les résultats que fournit le modèle sur la concentration de particules et la répartition du KCl entre les particules, les dépôts et le gaz.

#### 3.6.7.1 Démarche

On considère un écoulement initialement à 1073 K dans un tube cylindrique de 2 cm de diamètre se refroidissant à une vitesse uniforme. Les profils de température en paroi et dans le gaz sont imposés afin de satisfaire cette vitesse de refroidissement.

On peut ainsi tracer les profils de température qui seront utilisés ensuite pour évaluer ce modèle. Ces profils de température permettent d'obtenir des vitesses de refroidissement de 300, 500 et 1000 K/s.

La figure 3.10 fait apparaître suivant les vitesses de refroidissement souhaitées, des gradients radiaux de température variables entre la paroi et le gaz. En particulier dans le cas du refroidissement le plus fort, la différence de température entre la paroi et le gaz est de l'ordre de 200°C.

Nous allons réaliser une étude paramétrique succincte afin d'observer le fonctionnement général du modèle global. Les paramètres que nous utiliserons dans ces cas tests permettent de simuler un écoulement à 30 NL/min contenant  $10^6$  p./m<sup>3</sup> puis  $10^{12}$  p./m<sup>3</sup> de carbone de diamètre 1 μm, 10 Pa de KCl en entrée et un refroidissement de 300, 500 puis 1000 K/s.

#### 3.6.7.2 Évolution du nombre de particules

Le flux de particules  $\phi_p$  permet dans un premier temps de suivre le long du tube, la concentration en particules. Sur la figure 3.11 et la figure 3.12, sont indiqués les profils de concentrations en particules calculés.

Pour les faibles concentrations de particules en entrée (figure 3.11), la concentration augmente brusquement jusque respectivement  $10^{13}$  p./m<sup>3</sup>,  $2.5 \cdot 10^{13}$  p./m<sup>3</sup>,  $10^{14}$  p./m<sup>3</sup> pour 300 K, 500 K et 1000 K. Ensuite, elle diminue graduellement. Le pic de particules s'explique par l'apparition de nombreuses particules par nucléation qui sont ensuite agglomérées et déposées produisant la baisse du nombre de particules. Comme il avait été signalé précédemment dans la section 3.2, plus la vitesse de refroidissement est élevée plus la quantité de particules nucléée est importante.

---



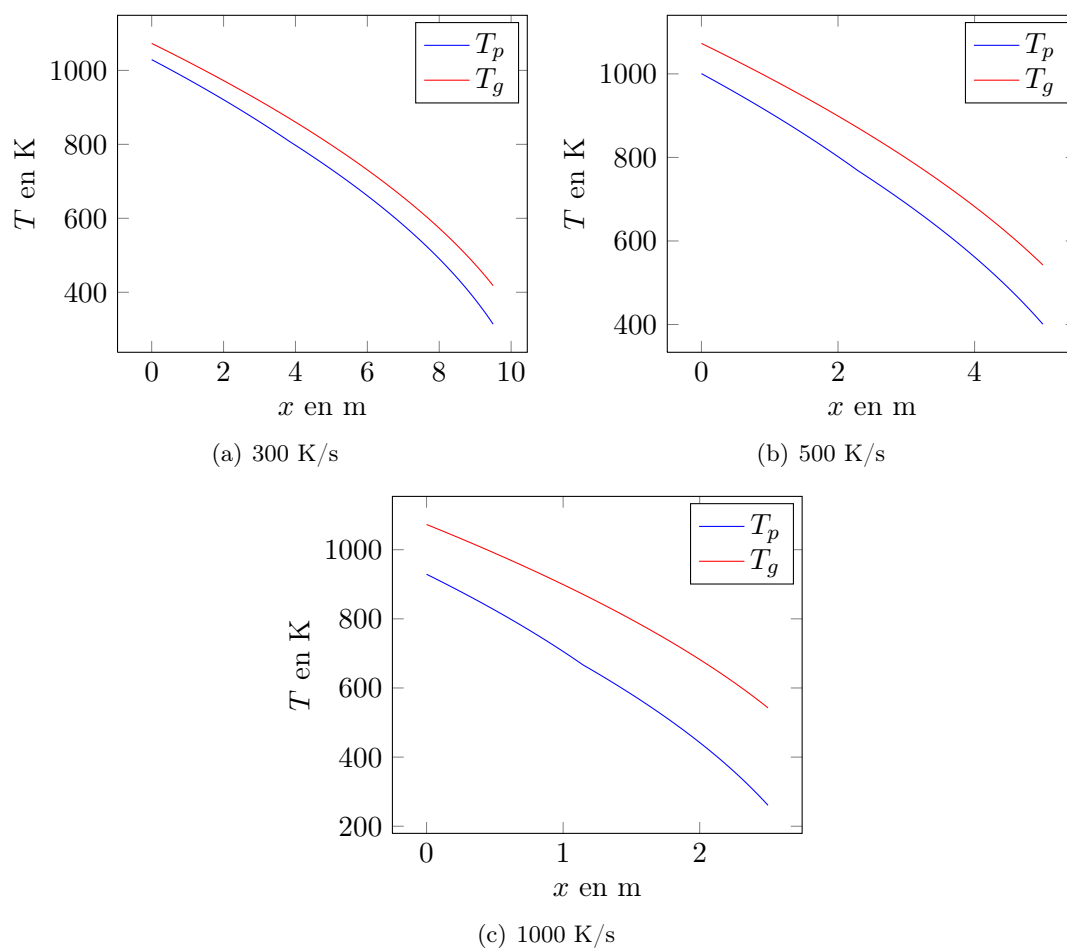


FIG. 3.10 – Profils théoriques imposés de températures gaz et paroi

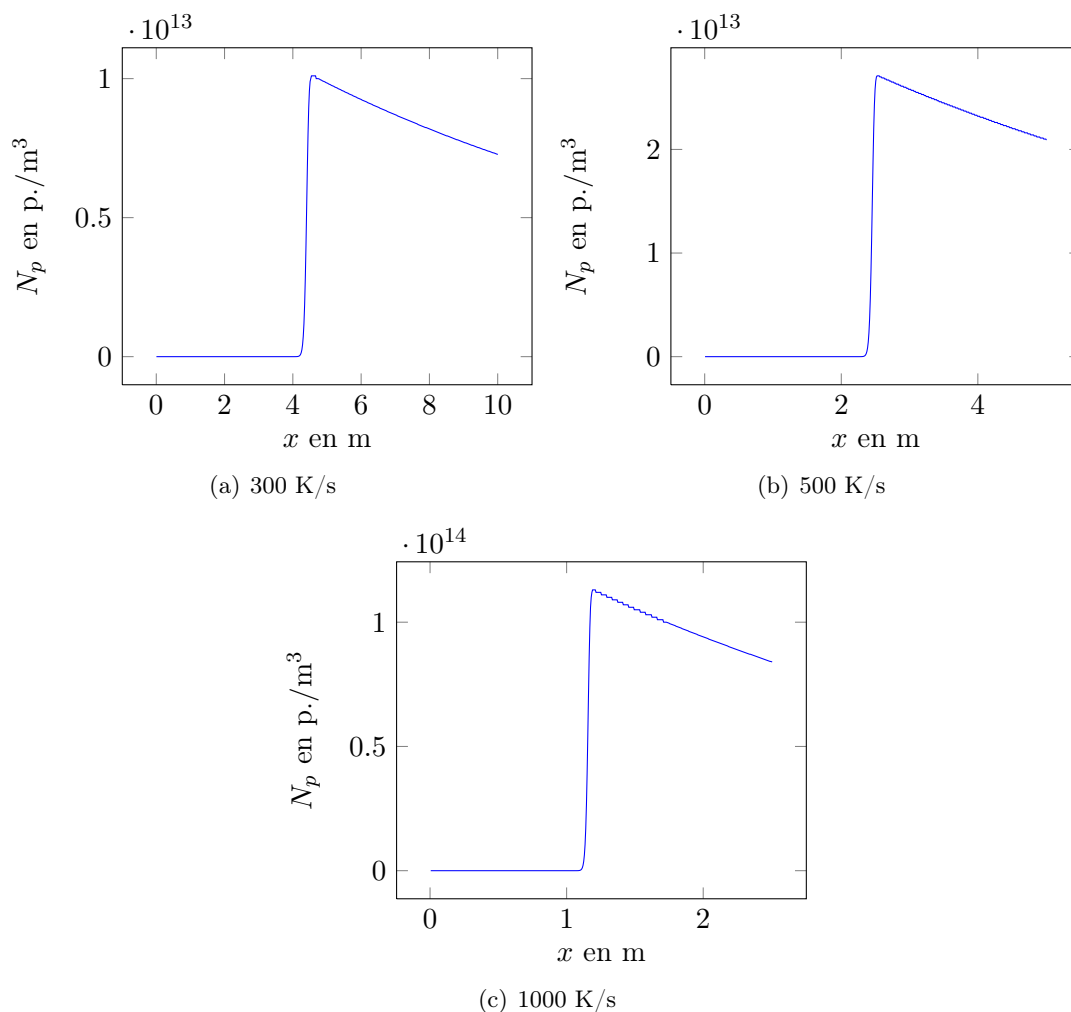


FIG. 3.11 – Concentration en particules en fonction de la position dans le tube pour une concentration initiale de  $10^6$  p./m<sup>3</sup>

Dans le cas de la figure 3.12, la concentration en particules n'augmente pas. On constate pour chaque cas une diminution graduelle du nombre de particules principalement liée aux dépôts. Dans ces circonstances, la vapeur va disparaître par croissance ou dépôts avant que la nucléation homogène puisse avoir lieu. Pour observer ce phénomène nous allons tracer la répartition du KCl en fonction de la position.

### 3.6.7.3 Répartition du KCl

Nous allons tracer pour une vitesse de refroidissement de 1000 K/s la répartition du KCl entre le KCl condensé aux parois, le KCl condensé sur les particules déposées aux parois, le KCl condensé sur les particules en suspension et le KCl sous forme vapeur non condensé.

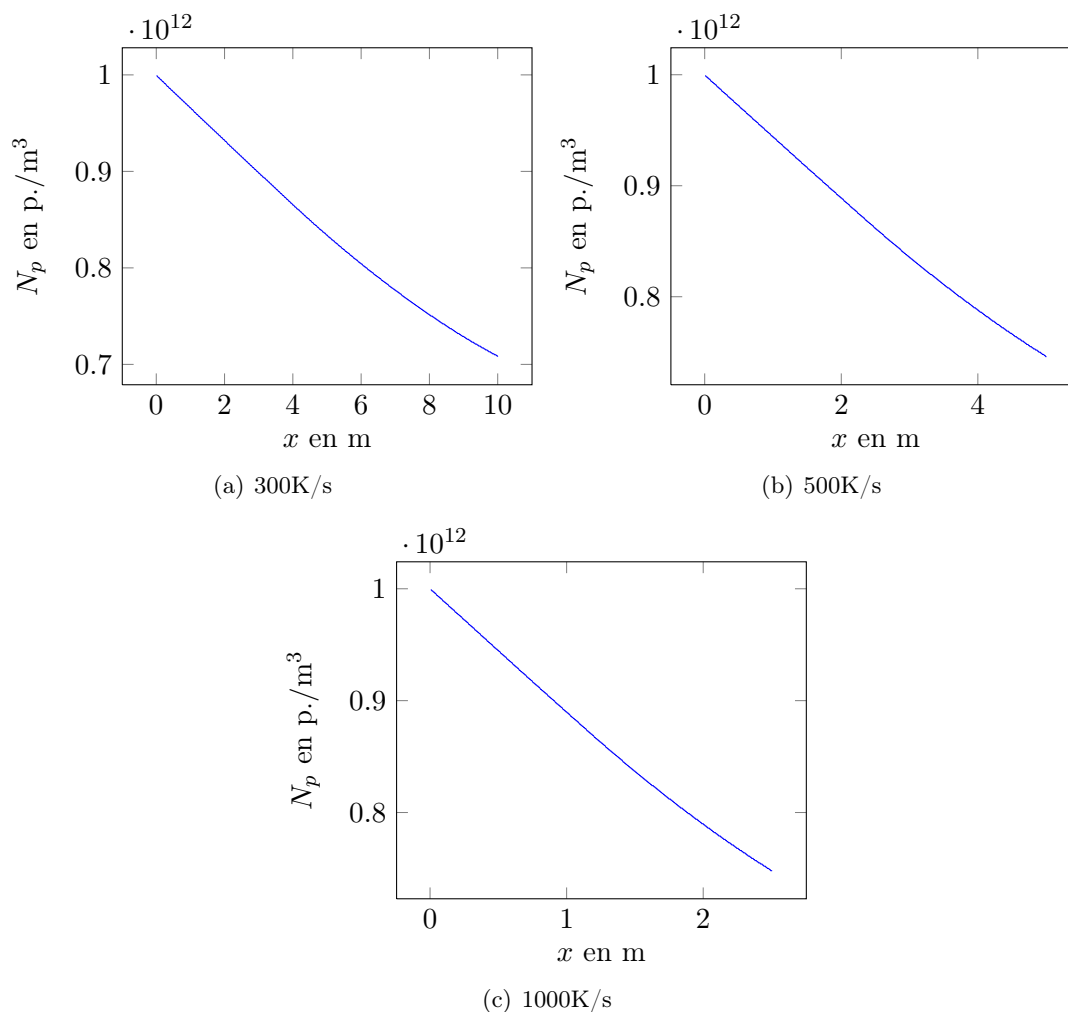


FIG. 3.12 – Concentration en particules en fonction de la position dans le tube pour une concentration initiale de  $10^{12}$  p./m<sup>3</sup>

La figure 3.13 représente ces répartitions pour les deux concentrations initiales choisies. En comparant ces deux répartitions il apparaît qu’une plus grande partie du KCl se fixe sur les particules si le nombre de particules initialement présentes dans l’écoulement est plus grand. Comme nous l’avons mentionné dans le paragraphe précédent, cela suffit, en diminuant la sur-saturation, à empêcher la nucléation de nouvelles particules. On peut ainsi voir que pour la plus forte concentration, après 1,5 m, la totalité de la vapeur est condensée.

La quantité de KCl qui se dépose aux parois, toutes formes confondues est supérieure s’il y a peu de particules en entrée par rapport à un écoulement riche en particules d’ensemencement. Le KCl se condense sur les particules préexistantes et sur les parois. S’il trouve des particules plus facilement, il se condensera de manière préférentielle sur les particules.

Les résultats concernant les vitesses de refroidissement plus faibles ne sont pas indiqués ici mais ils permettent de dégager les mêmes observations. De plus, plus la vitesse de refroidissement est

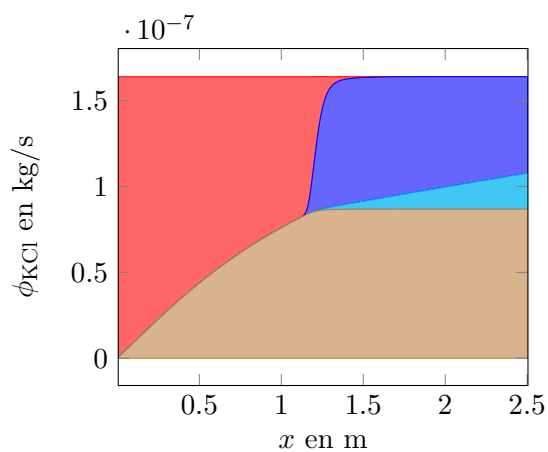
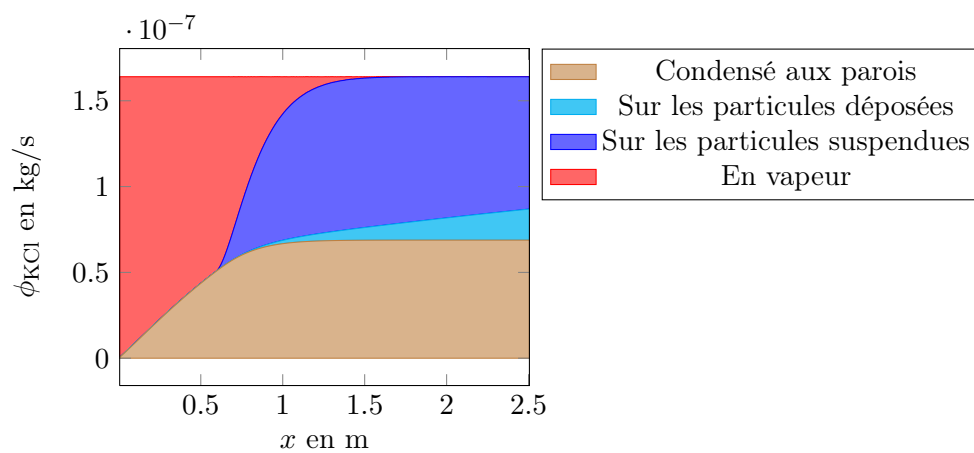
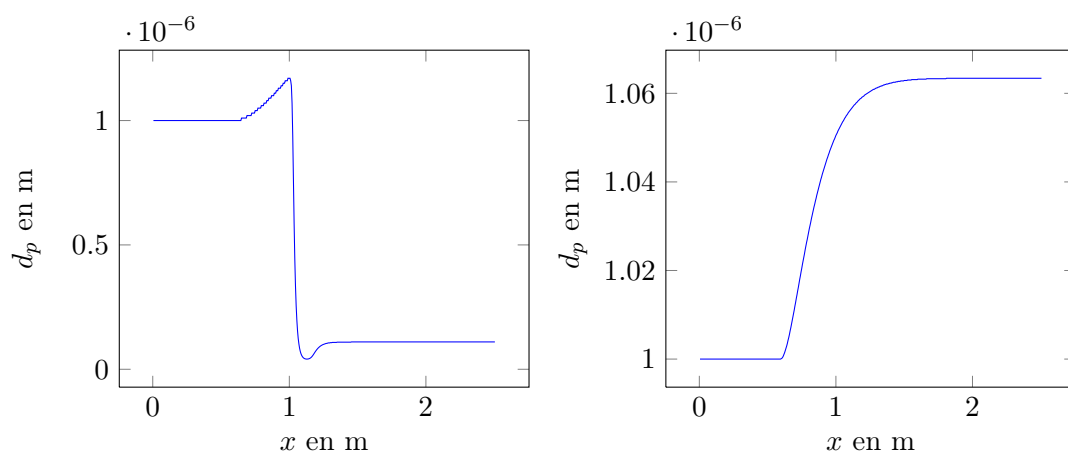
(a) Concentration initiale en particules  $10^6 /\text{m}^3$ (b) Concentration initiale en particules  $10^{12}/\text{m}^3$ 

FIG. 3.13 – Répartition du flux massique de KCl entre les vapeurs déposées, les particules déposées, les particules en suspension et la phase vapeur

faible, plus les dépôts aux parois seront importants.

### 3.6.7.4 Variation du diamètre des particules

Lors des calculs, le diamètre des particules est évalué en calculant le diamètre moyen massique résultant de la croissance, de l'agglomération et de la nucléation. Sur la figure 3.14 est représenté la variation du diamètre moyen massique des particules en fonction de la position dans le tube.



(a) Concentration initiale en particules  $10^6 /m^3$  (b) Concentration initiale en particules  $10^{12}/m^3$

FIG. 3.14 – Variation du diamètre des particules lors du refroidissement à 1000 K/s

Sur la figure 3.14-b, dans le cas d'une concentration initiale élevée ( $10^{12}$  particules/ $m^3$ ) on voit apparaître l'augmentation du diamètre des particules à cause du phénomène de croissance. Cette augmentation ne dépasse pas 6%.

Pour les écoulements avec peu de particules ( $10^6$  particules/ $m^3$ ), on peut observer une augmentation initiale importante du diamètre des particules (30%). La vapeur se répartit sur peu de particules et crée ainsi une croûte plus importante autour de la particule originale. La nucléation qui se produit ensuite fait apparaître de nombreuses petites particules. Cela fait brutalement chuter le diamètre moyen des particules. Les petites particules qui s'agglomèrent et grossissent pour finalement atteindre un diamètre d'une centaine de nanomètres.

### 3.6.7.5 Premières constatations sur les cas tests.

Le modèle simplifié présenté permet de rendre compte a priori correctement des phénomènes conduisant à la formation et à l'évolution d'aérosols. On peut ainsi observer l'influence de la vitesse de refroidissement et du nombre de particules sur la nucléation. On peut par ailleurs dégager les processus les plus importants qui interviennent dans le phénomène global.

La condensation aux paroi est très importante et concerne plus de 50% de la quantité totale de vapeur injectée dans le tube. Une plus forte concentration de particules d'ensemencement permet de réduire ces dépôts. Les particules d'ensemencement permettent aux espèces en phase vapeur de se condenser de manière préférentielle sur ces particules et évitent le dépôt.

Lors de la condensation, le diamètre moyen massique des particules est fortement impacté par la nucléation qui forme de petites particules. La croissance ne provoque qu'une augmentation marginale du diamètre des particules.

Ces observations faites à partir de ce modèle simplifié doivent à présent être vérifiées expérimentalement dans des conditions proches de ces calculs.

---

## Chapitre 4

# Dispositif expérimental ANACONDA

Afin d'obtenir des données expérimentales sur les phénomènes de condensations d'aérosols inorganiques lors de la vapogazéification de la biomasse, nous avons réalisé la conception et mis au point le dispositif d'ANALYse de la CONDensation des Aérosols (ANACONDA). Ce dispositif devait répondre à un cahier des charges précis qui est explicité ici dans un premier temps. Ensuite nous décrirons le dispositif permettant de répondre à ce cahier des charges.

### 4.1 Fonctionnalités générales du dispositif expérimental ANACONDA

#### 4.1.1 Description générale du fonctionnement d'ANACONDA

Le principe général du dispositif expérimental est indiqué sur la figure 4.1. Il se compose de 3 parties distinctes :

- la préparation de l'écoulement : des particules de KCl et de carbone sont produites et injectées dans un écoulement gazeux,
- la zone chaude : l'écoulement est chauffé afin de vaporiser le KCl puis refroidi à une vitesse de refroidissement connue et mesurée afin de condenser le KCl.
- la dilution : l'écoulement est ramené à température ambiante afin de quantifier la population de particules qui s'est formée lors du refroidissement.

#### 4.1.2 Objectifs du dispositif

Le dispositif ANACONDA doit permettre de mettre en avant les phénomènes principaux intervenant lors de la condensation du KCl dans des conditions expérimentales données, mais aussi de valider expérimentalement les choix qui ont été faits pour construire le modèle de condensation des aérosols dans le cadre de la gazéification de la biomasse. Il doit donc répondre à des critères précis vis-à-vis du modèle décrit précédemment, dans des conditions expérimentales représentatives des conditions industrielles (voir paragraphe 4.1.2.2). Enfin, les mesures effectuées sur le

---

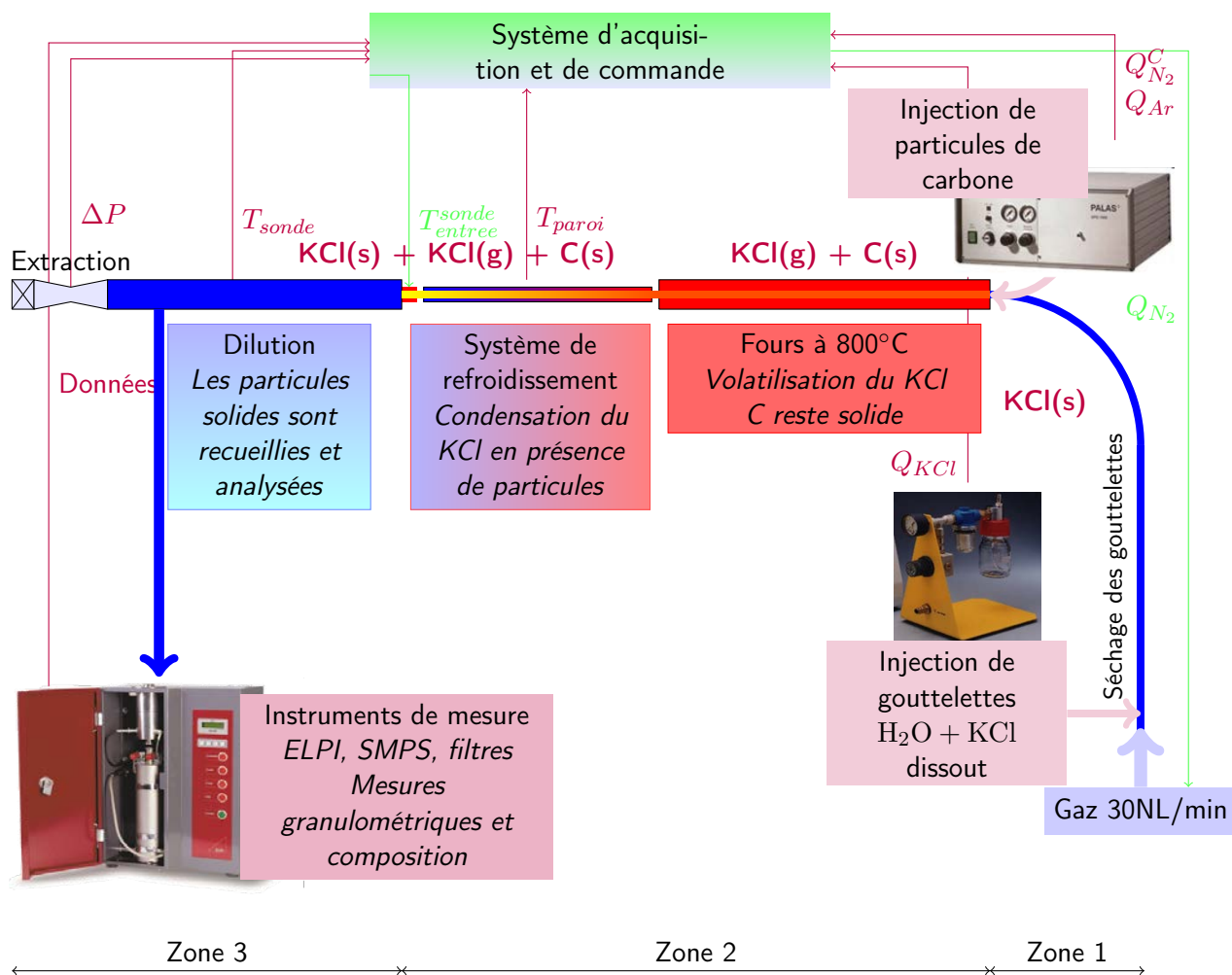


FIG. 4.1 – ANACONDA

dispositif doivent permettre une comparaison avec des résultats issus de simulations numériques.

#### 4.1.2.1 Validation des choix du modèle

Dans le chapitre 3, les différents modèles phénoménologiques existant décrivant la condensation des aérosols ont été décrits. Pour construire un modèle global optimisé pour notre application, il est nécessaire de choisir les modèles phénoménologiques les plus adaptés.

Le dispositif ANACONDA a donc été construit afin d'obtenir un ensemble de données expérimentales afin de conforter ces choix et de valider ce modèle global. Cette validation doit bien entendu être effectuée dans des conditions expérimentales simulées proches de celles présentes dans les installations réelles.



Cependant, il a été choisi dans ce travail d'adopter une démarche plus systématique au plan des paramètres expérimentaux afin de privilégier spécifiquement l'un ou l'autre des phénomènes intervenant lors de la condensation dans des conditions représentatives.

	Nucléation	Croissance	Agglomération	Dépôt
Température			✓	✓
Vitesse du gaz			✓	✓
Vitesse de refroidissement	✓	✓		✓
Taille des particules de carbone		✓	✓	✓
Quantité de particules de carbone	✓	✓		✓
Temps de séjour		✓	✓	✓
Concentration en vapeur de KCl	✓	✓		✓

TAB. 4.1 – Influence des paramètres expérimentaux sur les phénomènes

Sur le tableau 4.1 sont indiqués les principaux paramètres que l'on peut faire varier et les phénomènes qui seront influencés par ces variations. Par exemple, la vitesse de refroidissement va jouer un rôle sur la limite entre nucléation et croissance, la nucléation apparaissant si la vitesse de refroidissement est suffisamment élevée. De plus, une vitesse de refroidissement élevée conduira à des gradients radiaux de température élevés dans le cas d'un refroidissement par les parois, augmentant ainsi le phénomène de thermophorèse et donc les dépôts aux parois.

#### 4.1.2.2 Conditions industrielles

Dans un réacteur industriel, comme un réacteur à flux entraîné, les températures maximales atteintes sont de l'ordre de 1300 à 1500°C. La pression est de l'ordre de 30 bar. Le gaz produit est ensuite refroidi jusque 300°C. Le refroidissement que le gaz subit pourra atteindre plus de 1000 K/s lors d'une trempe et des vitesses de l'ordre de 100 K/s lors de refroidissement en échangeur.

Lors de la gazéification à haute température, les inorganiques se retrouvent en partie en phase vapeur. Les pressions partielles calculées à l'équilibre thermodynamique donnent des valeurs inférieures à une dizaine de pascal pour les espèces condensables (NaCl, KCl...). Des particules observées sont aussi composées majoritairement de carbone. La concentration en particules mesurée est de l'ordre de  $10^{11}$  particules/m<sup>3</sup>. La gamme granulométrique des particules est comprise entre 500 nm et 5 µm.

Ce sont l'ensemble de ces valeurs que l'on tentera de conserver sur l'installation ANACONDA.

#### 4.1.2.3 Gamme de variation des paramètres expérimentaux

Les gammes de variation des paramètres sont indiquées sur le tableau 4.2. Cette gamme de variation doit être réalisable pour un dispositif expérimental de petite taille mais représentatif

Paramètre	Installation de référence	ANACONDA
Température	1300-1500 °C	800 °C
Vitesse de refroidissement	100-1000 K/s	1000 K/s
Taille des particules de carbone initiales	500 nm - 5 µm	1 - 10 µm
Quantité de particules de carbone initiales	$10^{12}$ p./m <sup>3</sup>	$< 3 \cdot 10^{13}$ p./m <sup>3</sup>
Temps de séjour	plusieurs secondes	$< 1$ s
Pression partielles des vapeurs	de l'ordre de 5 Pa	$< 5$ Pa
Aérosols	Suies + KCl, NaCl, K <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> ...	Suies + KCl

TAB. 4.2 – Gamme de variation des paramètres expérimentaux

des paramètres caractérisant une installation réelle que l'on a détaillés au paragraphe précédent.

Pour simplifier les conditions expérimentales, nous nous contenterons d'étudier dans ce dispositif la condensation d'une seule vapeur, celle de KCl. La condensation du KCl a l'avantage de s'effectuer à une température inférieure à 1000°C et c'est aussi un des aérosols majoritaires observés dans un réacteur industriel. De même nous utiliserons un seul type de particules réfractaires, les particules de carbone, représentant les particules de suies.

Afin de tester les différentes vitesses de refroidissement, 3 systèmes de refroidissement ont été prévus afin d'atteindre des vitesses de 300, 500 et 1000 K/s. Cependant par manque de temps, seul le refroidissement de 1000 K/s a été testé sur le dispositif.

Le choix de la température maximale dans le dispositif dépend de la quantité et de la composition de la vapeur que l'on veut obtenir. Ainsi pour obtenir une vapeur de KCl de pression partielle 1 Pa, il faut une température minimale de 885 K. Pour obtenir une vapeur de KCl de pression partielle 10 Pa, la température doit être égale à 972 K. Pour des raisons techniques, il convient de se limiter à une température maximale inférieure à 1000°C.

Enfin, autre contrainte importante, les instruments de mesure des aérosols fonctionnent à température ambiante. La température des mesures doit donc être inférieure à 30°C.

#### 4.1.2.4 Mesures nécessaires

Il est nécessaire de connaître les conditions aux limites précises du dispositif expérimental de manière à connaître la quantité de vapeur à l'entrée de la section d'essai, le nombre et la granulométrie des particules réfractaires et le débit de gaz porteur en entrée du dispositif.

Pour connaître le profil de température dans le gaz, on mesure le profil de température le long de la paroi. La température du gaz est calculée à partir de ce profil.

Il est enfin nécessaire de connaître l'état final du système. Il faut donc analyser ce qui sort de la section d'essai. On veut connaître la distribution des particules en sortie, leur composition, leur

morphologie. Il peut rester de la vapeur non condensée qu'il faut aussi quantifier.

## 4.2 Conception

Pour répondre au cahier des charges qui a été établi, il est nécessaire de proposer des solutions technologiques adaptées. Dans cette partie nous allons détailler, pour chaque zone du dispositif, les choix qui ont été faits.

### 4.2.1 Préparation de l'écoulement

Le but de cette zone est de former avant l'entrée dans la zone chaude un écoulement gazeux connu comportant des particules volatiles de KCl et des particules solides de carbone, réparties de manière homogène.

Le débit global de gaz dans la veine de préparation de l'écoulement est de l'ordre de 30 NI/min en azote afin d'assurer un nombre de Reynolds supérieur à 2500 nécessaire à un mélange homogène des particules d'après Charuau (1982).

Les particules de KCl et de carbone sont générées séparément et injectées dans le débit de gaz porteur. L'écoulement va suivre alors un virage de rayon de l'ordre de 20 D pour éviter les dépôts (Charuau (1982)). On va décrire chacun des éléments dans la suite du paragraphe.

#### 4.2.1.1 Générateur d'aérosols

Le générateur d'aérosols est un générateur pneumatique qui produit des gouttelettes d'eau dans lesquelles est dissout le KCl. La dilution de ce nuage de gouttelettes dans un gaz sec (ici de l'azote) permet l'évaporation de l'eau à température constante et la formation de particules de KCl solides et sèches. La partie en aval du générateur est d'une longueur d'environ 2 m afin d'assurer un séchage complet des particules.

Ce système permet la formation de particules solides de KCl de distribution unimodale, et génère un écoulement régulier pouvant fonctionner pendant plusieurs heures, voire jours.

Il est possible de modifier les caractéristiques de la génération en modifiant la pression de gaz à l'entrée du générateur ainsi que le titre massique du KCl dans la solution génératrice. La modification du titre massique,  $[KCl]$ , va modifier le diamètre médian des particules solides formées après séchage suivant l'équation 4.1. Le diamètre des gouttes initiales, lui, reste constant.

$$d_p([KCl]) = d_{gouttes} \cdot \sqrt[3]{[KCl]} \quad (4.1)$$

Dans le cadre de l'utilisation sur ANACONDA, la pression du gaz dans le générateur sera fixée à 4 bar (absolus) et seule la concentration en KCl dans la solution de génération va varier. Afin d'éviter un bouchage du générateur, la concentration massique en KCl variera entre 0,1% et 10%. Cela permettra de faire varier la concentration en KCl dans l'écoulement.

#### 4.2.1.2 Générateur de carbone

le générateur de carbone, dont le fonctionnement est décrit de manière plus détaillée en annexe, produit de fines particules de carbone à partir d'électrodes en graphite. Ces électrodes sont vaporisées par des décharges électriques et de nouvelles particules sont nucléées et agglomérées avant de sortir du générateur.

#### Paramètres de fonctionnement

Les paramètres de fonctionnement de ce générateur sont :

- le débit d'azote primaire qui permet d'entraîner les particules hors de la chambre de génération.
- le débit d'azote secondaire qui permet de modifier la taille des particules en favorisant ou en limitant l'agglomération.
- la fréquence des décharges qui contrôle la quantité de graphite vaporisé.

Comme ces réglages sont délicats, et que nous ne pouvions suivre en temps réel les effets des changements apportés de ces paramètres, nous avons choisi de ne pas les modifier.

#### Fractionnement du débit de carbone

Afin de modifier la quantité de particules de carbone dans l'écoulement tout en la connaissant précisément, un diviseur de débit total a été conçu. L'objectif de ce dispositif est de maintenir la granulométrie des particules produites par le générateur tout en faisant varier la quantité de particules produites. Le générateur de carbone produit des particules nanométriques qui sont peu influencées par les phénomènes d'impactions dans les coudes, d'autant que les débits de gaz issus du générateur restent souvent faibles.

Grâce à ce dispositif, l'écoulement est ainsi divisé en deux parties. Une partie de l'écoulement est injecté dans la section d'essai et l'autre partie (fuite) est filtrée et le débit est mesuré. Les paramètres liés au diviseur de débit sont le débit total de gaz porteur qui sort du générateur  $Q_{total}$  et le débit volumique de fuite  $Q_{fuite}$ . Il a été vérifié que la division du débit permet bien une division équivalente des particules produites par le générateur (pas d'accumulation de particules).

---

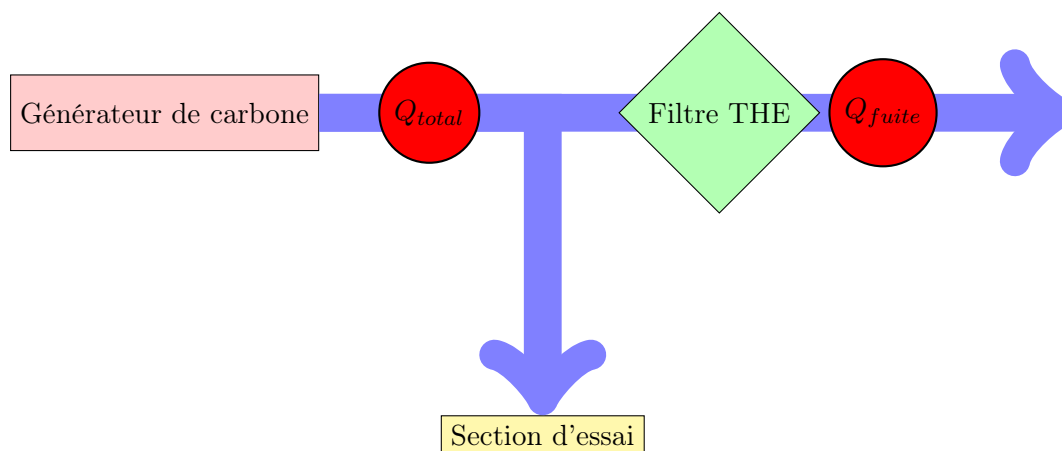


FIG. 4.2 – Schéma du diviseur de débit

### 4.2.2 Zone chaude

La zone chaude permet, une fois l'écoulement préparé, de vaporiser le KCl tout en gardant le carbone solide. La zone chaude comprend le dispositif d'évaporation et celui de condensation.

#### 4.2.2.1 Fours

L'objectif des fours est de porter le gaz à une température suffisante pour permettre l'évaporation du KCl. Il a été décidé de viser une température de four maximale de  $950^{\circ}\text{C}$  qui est la plus haute température à laquelle ont été étalonnés les thermocouples pour une température de gaz et donc une pression partielle de KCl la plus élevée possible. L'écoulement au niveau des fours est dans un premier temps turbulent, puis, du fait du chauffage du gaz, devient laminaire. Pour évaluer les transferts thermiques entre le gaz et la paroi du tube, nous prendrons une corrélation de type Dittus-Boelter (4.2).

$$Nu = \max(0,0243Re^{0,8}Pr^{0,3}; 3,66) \quad (4.2)$$

A partir de cette corrélation, en imposant la température de la paroi, il est possible de calculer la température maximale dans la zone chaude atteinte par le gaz. On choisit un débit de  $30 \text{ NL/min}$ . En supposant la température de paroi constante de  $800^{\circ}\text{C}$  sur  $1,5 \text{ m}$ , les calculs montrent qu'on peut atteindre une température de  $770^{\circ}\text{C}$  en sortie du tube donc après  $1,5 \text{ m}$ . En supposant une température de paroi de  $900^{\circ}\text{C}$ , on peut atteindre la température de  $800^{\circ}\text{C}$  après  $1 \text{ m}$ .

#### 4.2.2.2 Système de refroidissement

Le système de refroidissement doit permettre de reproduire en ordre de grandeur les gradients de température des procédés industriels (trempe à environ  $1000 \text{ K/s}$  ou des refroidissements plus lents en échangeurs de l'ordre de  $100 \text{ K/s}$ ).

Les mesures de température dans un gaz chaud sont délicates du fait des échanges thermiques par rayonnement des parois qui perturbent les mesures des thermocouples. Le fait que l'écoulement comporte en plus des particules rend ces mesures encore plus difficiles. Il a donc été décidé de mesurer précisément la température en paroi externe du tube pour en déduire par le calcul le profil de température dans le gaz.

### Calcul préliminaire du refroidissement d'un gaz dans un tube rayonnant

Nous avons cherché à dimensionner le tube à gradient pour obtenir dans le gaz les gradients représentatifs d'une trempe. pour cela, des calculs thermiques simples ont été réalisés. Ainsi, nous avons calculé un profil 1D de température dans un cylindre qui rayonne et échange avec l'extérieur et dans lequel un écoulement d'azote chaud se refroidit en échangeant avec les parois internes. Les hypothèses du calcul sont :

- le diamètre interne du tube mesure 20 mm, son épaisseur est de 2 mm.
- la conductivité thermique du tube est  $30 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ , son émissivité est de 0,9
- le gaz est de l'azote circulant à 30 NL/min
- la température d'entrée du tube et du gaz sont de 1073 K
- la température du gaz est radialement uniforme
- le Nusselt à la paroi interne suit une loi de type Dittus-Boelter (4.2)
- le coefficient d'échange avec le milieu extérieur est choisi égal à  $5 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$  et tient compte des échanges par rayonnement.

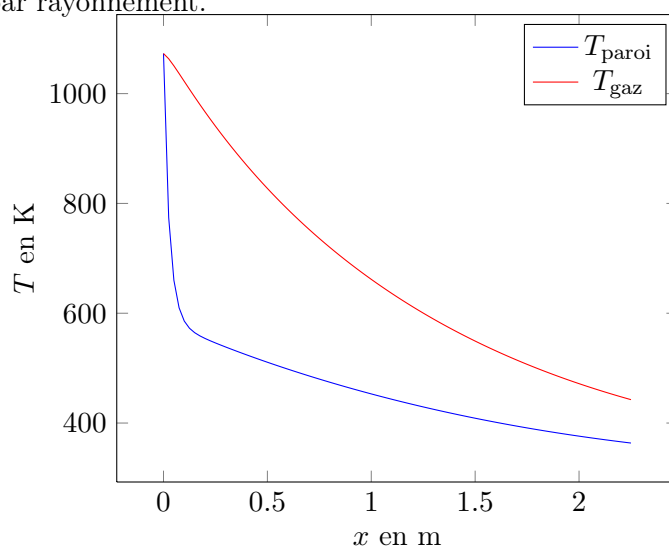


FIG. 4.3 – Profils de température longitudinaux du gaz  $T_g$  et des parois  $T_p$  en 1D

Sur la figure 4.3, on peut voir les profils de température de parois et de gaz calculés dans les conditions énoncées ci-dessus. Il apparaît que la différence entre température du gaz et température de paroi est très élevée du fait du mauvais transfert d'énergie du gaz vers la paroi. De plus, le gradient longitudinal de température le long du tube est très élevé en début de refroidissement.

Sur la figure 4.4 est représentée la vitesse de refroidissement du gaz obtenue dans les mêmes conditions. On peut voir que celle-ci varie le long de la section d'essai en passant par un maximum de l'ordre de 5000 K/s au début du refroidissement. On observe ensuite une vitesse de

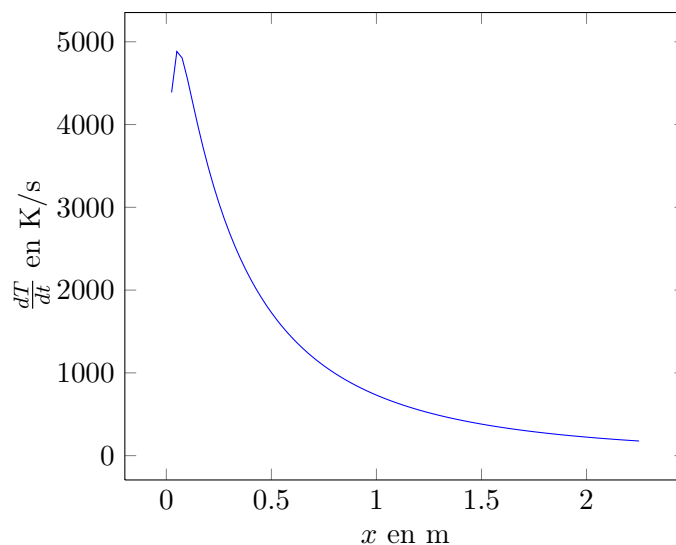


FIG. 4.4 – Vitesse de refroidissement du gaz calculée en 1D

refroidissement de 1000 K/s à 80 cm après l'entrée du tube à gradient.

On confirme par ces premiers calculs simples qu'il est possible d'atteindre des vitesses de refroidissement élevées mais non uniformes dans un tube similaire à celui étudié. Cependant en rayonnement, les échanges thermiques sont trop importants et conduisent à un refroidissement trop rapide : il est nécessaire de réduire l'échange thermique subit par la section d'essai, en positionnant un isolant constitué d'une lame d'air statique entre la section d'essai et un clinquant métallique placé autour du tube.

#### 4.2.2.3 Mesure de température par thermocouples

Afin de connaître précisément les gradients thermiques, l'ensemble du tube de refroidissement est équipé de thermocouples dont la température est enregistrée. Sur la figure 4.5, on peut voir un détail des thermocouples installés sur le tube chaud. Ces thermocouples mesurent la température extérieure de la paroi chaude.

On cherche ici à déterminer si une mesure de la température externe du tube par des thermocouples idéalement espacés permettra effectivement une bonne évaluation du profil de température en surface intérieure du tube. Nous allons calculer le nombre de Biot,  $Bi$ , du tube. Ce nombre adimensionnel permet d'évaluer l'homogénéité de la température de la paroi sur l'épaisseur du tube par rapport à l'écart de température entre paroi et gaz.

$$Bi = \frac{h_{paroi \rightarrow gaz} e}{\lambda_{tube}} \quad (4.3)$$



FIG. 4.5 – Thermocouples fixés sur la section d'essai

Cette formule fait intervenir le coefficient de transfert thermique gaz/paroi  $h_{paroi \rightarrow gaz}$ , l'épaisseur du tube  $e$  et la conductivité thermique du matériau du tube,  $\lambda_{tube}$ . Dans les conditions du calcul précédent, on trouve un nombre de Biot compris entre  $9 \cdot 10^{-4}$  et  $1,1 \cdot 10^{-3}$ . On peut donc supposer que la température de paroi interne est égale à la température de paroi externe mesurée par le thermocouple.

Nous allons vérifier que les mesures données par 16 thermocouples permettent de calculer avec suffisamment de précision la température du gaz. Pour cela nous allons utiliser les profils de température de paroi et de gaz calculés précédemment. A partir des valeurs de température de paroi calculées, on fixe les températures de 16 thermocouples placés en paroi. Enfin, à partir de ces données discrètes, on calcule le profil de température de la même manière que précédemment pour un écoulement de 30 NI/min, et de température initiale de 800°C.

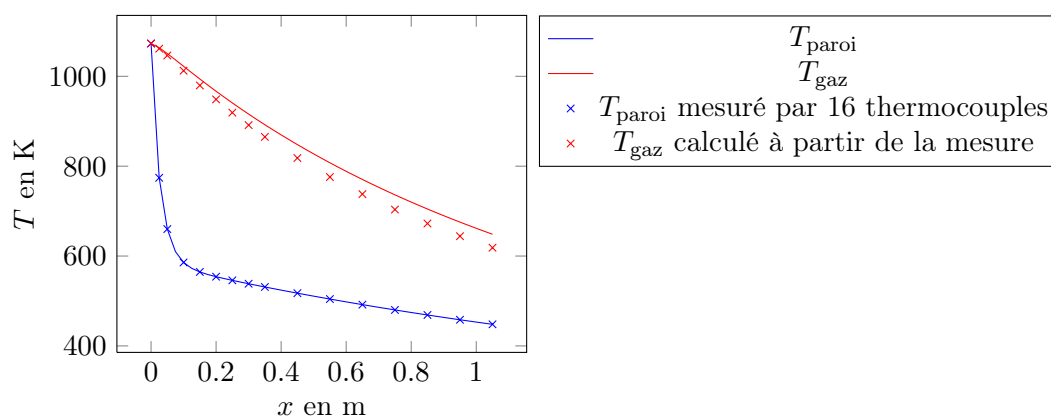


FIG. 4.6 – Simulation d'un calcul de température de gaz à partir d'une acquisition de 16 thermocouples comparée aux données initiales

Sur la figure 4.6, est représenté le résultat de ce calcul (avec des croix) ainsi que le profil calculé précédemment. On peut ainsi observer que malgré le fort gradient présent en début de refroidissement, l'utilisation de plusieurs thermocouples peu espacés à ce niveau permet de rendre compte,



en utilisant une fonction affine par morceaux, de la variation longitudinale de la température de manière précise. Un maillage d'une vingtaine de thermocouples est suffisant pour mesurer la température de paroi du système de refroidissement. Des thermocouples ont aussi été installés au niveau des fours afin de connaître le profil de température dans l'intégralité de la zone chaude.

### 4.2.3 Dilution et prélèvement des particules

En sortie de la zone de refroidissement, la température du gaz est encore à plus de 300°C. Pour refroidir l'ensemble gaz/particules sans en modifier les caractéristiques, on utilise une sonde à dilution qui permet une «trempe» : la forte dilution à l'air effectuée (rapport de dilution de 100) va empêcher la poursuite de l'agglomération et la croissance.

#### 4.2.3.1 Sonde à dilution

La sonde à dilution a pour rôle de tremper l'écoulement jusqu'à la température ambiante tout en minimisant les phénomènes de condensation des aérosols. Pour cela, l'écoulement est dilué 100 fois instantanément, comme indiqué par Strand *et al.* (2004), dans un gaz froid puis conduit jusqu'au point de mesure.

#### Gaz de dilution

Pour des raisons pratiques, et après avoir vérifié qu'il ne se produisait pas de combustion des particules de carbone lors de la dilution, nous avons utilisé de l'air filtré afin de ne pas ajouter de particules externes au dispositif expérimental.

#### Géométrie de la sonde

La sonde est cylindrique de diamètre 10 cm. Sur la figure 4.7, est représentée une coupe de la sonde à dilution avec les emplacements de l'entrée de l'air de dilution, du mélange issu de la section d'essai et du prélèvement pour la mesure.

Dans un premier temps, après filtration, l'air de dilution est amené dans un cylindre de diamètre 10 cm et de longueur de 1 m afin d'homogénéiser l'écoulement avant la dilution. Ensuite vient la dilution à proprement parler où l'écoulement issu de la section d'essai est mélangé à l'air de dilution.

Afin d'assurer un mélange simultané au refroidissement, la sortie de la section d'essai présente, à l'endroit où elle rejoint l'admission d'air, un léger convergent assurant une vitesse de sortie de la section d'essai supérieure à la vitesse de l'air dans la sonde. Il a été vérifié par calcul que cette géométrie permet d'éviter des recirculations d'air de l'écoulement de dilution vers la section d'essai afin d'éviter la combustion du carbone.

---

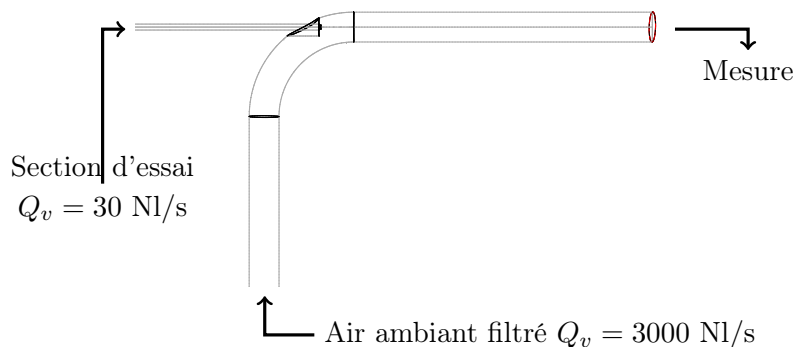


FIG. 4.7 – Schéma de la sonde à dilution

Dans ces conditions, on peut calculer le nombre de Reynolds de l'écoulement, l'air ayant une viscosité cinématique  $\nu$  de  $1,57 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ , la vitesse étant imposée par le débit et le diamètre  $D_{sonde}$  de la sonde. On trouve

$$Re_{sonde} = \frac{UD}{\nu} = \frac{4Q}{\pi D_{sonde} \nu} > 40000 \quad (4.4)$$

L'écoulement est donc fortement turbulent dans la sonde. En aval de la dilution, on trouve une nouvelle zone d'homogénéisation de 2 m (20 fois le diamètre de la sonde) qui permet d'avoir un mélange homogène au moment du prélèvement.

### Prélèvement du mélange gaz/particules

Le prélèvement du gaz est réalisé de manière isocinétique au milieu du tube de sortie de la sonde. Le tube de prélèvement est dimensionné en fonction du débit qui alimente l'ELPI soit 10 NL/min et du débit dans la sonde soit 3000 NL/min. Le diamètre de ce tube est donc de 0,57 cm.

### Mesure de la dilution

La mesure de la dilution nécessite la mesure du débit de gaz total qui circule à l'intérieur de la sonde. Il faut mesurer un débit circulant dans une conduite de 10 cm de diamètre et comportant des particules de carbone et de KCl. Nous avons opté, en raison des risques d'encrassement des débitmètres classiques par les particules, pour l'utilisation d'un diaphragme aux bornes duquel est mesurée la variation de pression  $\Delta P_{mes}$ . Un schéma de description est représenté sur la figure 4.8.

Comme indiqué dans l'article de Gailledreau (2002), la présence d'un diaphragme provoque une perte de charge locale notée  $\Delta P_{mes}$  qui sera mesurée et une perte de charge globale sur l'écoulement,  $\Delta P_{\infty}$ , plus faible que la première. Pour assurer un débit d'air de dilution suffisant dans la sonde, la pompe installée doit supporter la perte de charge totale créée par la sonde dont fait partie le diaphragme. La méthode permettant de calculer la perte de charge aux bornes du diaphragme est indiquée par l'expression (4.5). Elle permet, connaissant le débit massique de

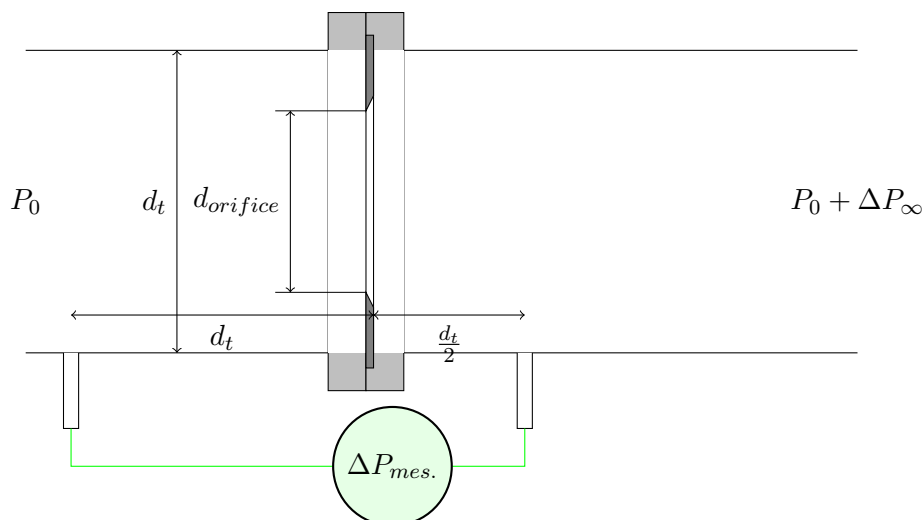


FIG. 4.8 – Schéma du diaphragme de mesure du débit

gaz  $Q_m$  passant par le diaphragme qui fixe le débit de la pompe, de majorer la perte de charge globale engendrée par ce débitmètre.

$$Q_m = C \cdot E \cdot \epsilon \left( \pi \frac{d_{orifice}^2}{4} \sqrt{2 \Delta P_{mes} \cdot \rho_{gaz}} \right) \quad (4.5)$$

- $Q_m$  est le débit massique qui circule dans le diaphragme
- $\epsilon$  est un coefficient qualifiant la compressibilité du fluide.  $\epsilon$  vaut 1 pour les fluides incompressibles et est fonction du facteur isentropique pour les gaz ;
- $C$  est une constante appelée le coefficient de décharge qui qualifie l'objet créant la perte de charge, dans le cas d'un diaphragme.  $C = 0,615$  ;
- $E$  est le coefficient de vitesse d'approche qui est fonction des vitesses de l'écoulement en amont de la décharge au centre du diaphragme.

Cette formule permet non seulement de connaître la perte de charge  $\Delta P$  occasionnée par le diaphragme mais aussi dans un premier temps de dimensionner le diaphragme afin d'optimiser sa construction à la mesure des débits qui nous intéressent. Dans notre cas, le diamètre de l'orifice choisi est de 6,4 cm et il conduit à une perte de charge de 13,25 mbar pour un débit volumique de 3000 l/min.

Un étalonnage a été nécessaire afin d'obtenir une corrélation expérimentale liant le débit de dilution et la perte de charge mesurée pour le diaphragme utilisé. Cet étalonnage sera présenté ultérieurement.

### Alimentation en air de dilution

Pour dimensionner la pompe permettant de faire circuler le débit d'air nécessaire à la dilution, il faut prendre en compte les pertes de charge associées aux différents filtres et au diaphragme. Le schéma des pertes de charges est indiqué sur la figure 4.9.

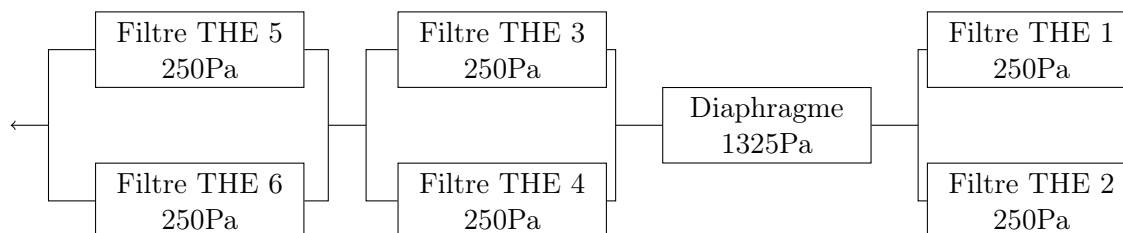


FIG. 4.9 – Schéma des pertes de charges produites sur l'écoulement de dilution

Les filtres très haute efficacité (THE) assurent la qualité de l'air injecté dans la sonde à dilution ainsi que la qualité de l'air rejeté dans l'environnement.

- Les filtres 1 et 2 sont installés en parallèle et filtrent l'air entrant dans la sonde en minimisant les pertes de charge.
- les filtres 3, 4 et 5, 6 sont installés deux par deux en parallèle et filtrent l'air avant la pompe.

Ainsi d'après cette figure, pour obtenir une dilution de 100 sur un débit initial de 30 l/min tout en filtrant l'air entrant dans la sonde et en plaçant un diaphragme pour mesurer le débit de dilution, il faut une aspiration permettant d'assurer un débit de 3000 l/min avec une perte de charge de 17 mbar après les filtres 5 et 6.

De plus pour permettre une variation et un ajustement du débit de dilution, une vanne ajoutant une perte de charge variable et réglable est placée en aval des filtres.

#### 4.2.3.2 ELPI

L'Electical Low Pressure Impactor (ELPI) permet de mesurer la distribution granulométrique d'un aérosol en temps réel. Son fonctionnement est détaillé en annexe. Il classe et compte ainsi les particules en fonction de leur diamètre aérodynamique en les recueillant sur les plateaux correspondant à des diamètre aérodynamiques de plus en plus fins. Le dernier plateau est remplacé par un filtre total et on l'appelle étage de filtration.

L'ELPI mesure en réalité les courants recueillis sur les plateaux lors de l'impaction des particules. Des lois de charge des particules en fonction de leur diamètre géométrique sont connues ce qui permet alors, en fonction des plateaux d'impaction et du diamètre aérodynamique qui leur correspond, de convertir les signaux électriques en nombre de particules. A partir de ces valeurs, il est possible de calculer la masse des particules par plateaux moyennant des hypothèse de sphéricité des particules et de masse volumique souvent mal connues (voir annexe D.2.2).

Étage	Nombre de jets	Diamètre de coupure ( $\mu\text{m}$ )	Pression (kPa)	Temps de séjour en s
Filtre		0,004		
1	69	0,0280	10,00	0.0170
2	58	0,0555	22,23	0,0299
3	21	0,0934	38,75	0,0530
4	19	0,155	68,64	0,0693
5	27	0,261	89,01	0,0757
6	50	0,381	97,21	0,0776
7	48	0,611	99,61	0,0782
8	20	0,945	100,50	0,1000
9	17	1,59	101,01	0,1000
10	14	2,38	101,18	0,1100
11	3	3,98	101,25	0,1200
12	1	6,67	101,30	0,1400
13	1	9,89	101,32	0.0000
Entrée			101,33	

TAB. 4.3 – Diamètres de coupures et autres données de l'ELPI

L'ELPI possède 12 plateaux et un étage de filtration. Sur le tableau 4.3 sont indiqués les diamètres de coupure des différents plateaux de l'ELPI. Ces valeurs imposent la définition de la distribution granulométrique pouvant être fournie par l'ELPI.

Il est aussi possible de faire des mesures pondérales en mesurant la masse totale déposée sur chaque étage après expérience. Les dépôts de ces étages peuvent être analysés de manière plus spécifique en les diluant et en les analysant par chromatographie ionique, ou encore en les observant en microscopie électronique.

### Exemples de mesures obtenues

L'ELPI nous permet d'obtenir deux types de mesures : les mesures directes obtenues par mesure des courants électriques récoltés sur les différents étages ou les masses déposées sur les plateaux de l'impacteur qui sont mesurées par chromatographie ionique après dilution. La première mesure nous donnera une concentration en nombre des particules qui ont impacté les différents étages et la seconde une concentration en masse de ces mêmes particules. Il faut par ailleurs noter que ces mesures ne peuvent être simultanées car pour une bonne précision des mesures de masse il faut que le chargeur soit éteint. Dans le cas contraire, des particules sont piégées par le chargeur et la mesure de masse déposée est faussée.

Sur la figure 4.10, nous pouvons observer des exemples de résultats fournis par l'ELPI avec une distribution en nombre donnée en particules/cm<sup>3</sup> et une distribution en masse donnée en g/l. Sur la figure 4.10-b, les particules sont classées suivant les différents étages de l'ELPI sur lesquelles elles se sont déposées. Ces étages sont représentés sur la figure 4.11. L'étage 0 est l'étage de filtration et les particules sont de diamètres aérodynamiques croissants en fonction du nombre identifiant l'étage.

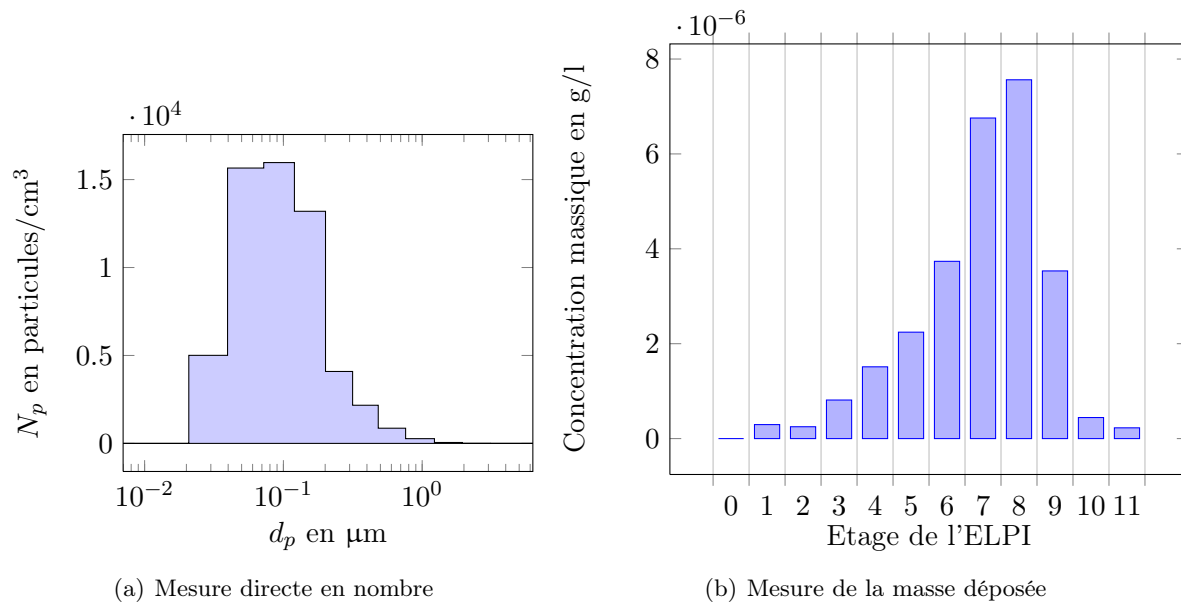


FIG. 4.10 – Exemples des mesures réalisées avec l'ELPI de la granulométrie du KCl froid.

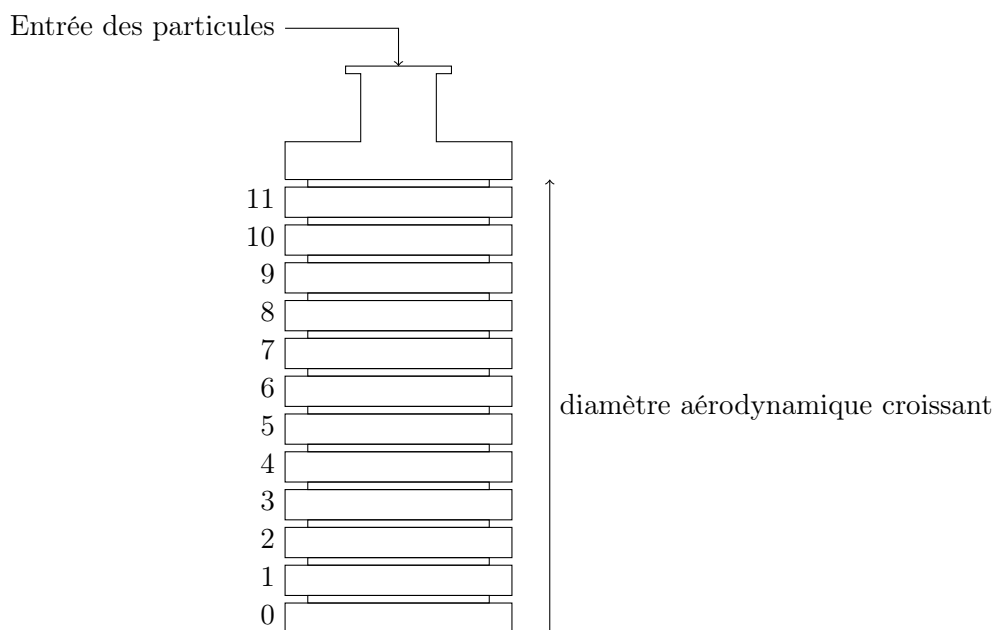


FIG. 4.11 – Schéma du dépôt des particules sur l'impacteur de l'ELPI

### 4.2.3.3 Le SMPS

Le Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) permet principalement de classer une population polydispersée en fonction du diamètre de mobilité électrique équivalent et de compter ensuite le nombre de particules pour chaque classe de taille. Le fonctionnement détaillé de cet instrument de mesure est indiqué en annexe.

Le SMPS utilisé dans le cadre de la thèse permet de classer des particules de diamètres de mobilité électrique équivalente compris entre 5,4 et 358 nm. Comme il faut balayer une gamme de tension pour obtenir un spectre granulométrique, le temps de mesure est long (3 minutes environ) et ne permet pas d'observer des variations rapides de la granulométrie de l'aérosol.

Cependant, la méthode de quantification des particules et la méthode de classement permettent une classification bien plus précise qu'un impacteur. Le spectre granulométrique est ainsi divisé en 44 classes au lieu de 13 pour l'ELPI.

Enfin, il n'est pas possible de collecter les particules analysées pour une étude spécifique ultérieure avec ce système.

### 4.2.3.4 Prélèvements sur filtre

Afin de suivre les concentrations de particules dans le dispositif, deux points de prélèvements sur filtre ont été positionnés à plusieurs emplacements. Ces points sont indiqués sur la figure 4.12. Ces prélèvements sont effectués sur des filtres très haute efficacité (THE) qui permettent par pesée de connaître la masse de particules contenues dans le volume de gaz filtré. En mesurant le volume de gaz filtré, on peut en déduire la concentration massique des particules dans le gaz en g/l.

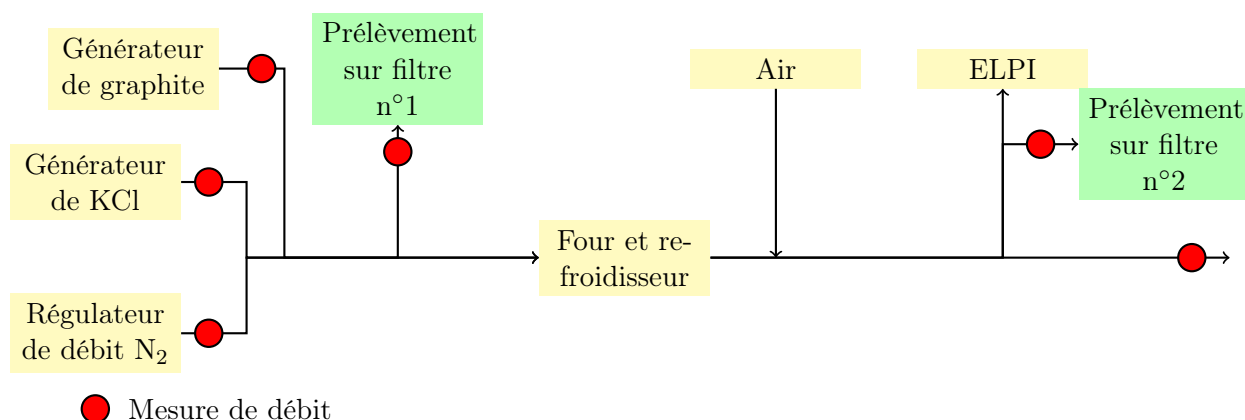


FIG. 4.12 – Emplacement des points de prélèvements sur le dispositif ANACONDA

Le prélèvement sur filtre n°1 peut être total ou partiel (avec sonde de prélèvement isocinétique) et permet de connaître la concentration massique en KCl et en carbone avant l'entrée dans les fours. Le prélèvement sur filtre n°2 utilise la pompe de l'ELPI pour effectuer l'échantillonnage sur le filtre.

Les filtres utilisés sont des filtres en fibre de verre sans liant. Ces filtres présentent l'avantage de contenir moins d'alcalins à la fabrication que les filtres contenant des liants.

#### 4.2.3.5 Quantification du KCl

Une fois les particules recueillies sur les filtres il est nécessaire de mesurer la masse des dépôts. Dans le cas du KCl, il est possible d'utiliser un dispositif de mesure chimique, la chromatographie ionique. Ce dispositif est un système de chromatographie en phase liquide qui sépare les ions en solution et permet de quantifier leur concentration.

Ainsi il est nécessaire de dissoudre les filtrats dans de l'eau déionisée. Ensuite, on peut doser soit le chlore soit le potassium afin de connaître la masse de KCl déposée sur le filtre puis dissoute. Nous avons choisi de ne mesurer que le potassium. Ce système de mesure permet de quantifier de très petites quantités de KCl.

On voit sur le tableau 4.4 les limites de quantités minimales et maximales de KCl mesurables en fonction des limites de détection de l'appareil et de la dilution. On peut mesurer des masses déposées allant de  $9,55 \cdot 10^{-4}$  à 76,4 mg. De plus il est possible, si la quantité de KCl en solution est supérieure à 76mg de diluer à nouveau la solution.

Minimum de détection K en ppm massiques	Maximum de détection K en ppm massiques	Masse de l'eau de dilution en g	Mesure de masse en KCl minimum en mg	Mesure de masse en KCl maximum en mg
0,05	200	10	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,8
0,05	200	50	$4,77 \cdot 10^{-3}$	19,1
0,05	200	100	$9,55 \cdot 10^{-3}$	38,2
0,05	200	200	$19,1 \cdot 10^{-3}$	76,4

TAB. 4.4 – Gamme de mesure de la chromatographie ionique.

#### 4.2.3.6 Quantification du carbone

Contrairement au KCl, il n'est pas possible de diluer le carbone dans l'eau. Le seul moyen de mesurer le carbone déposé sur les filtres ou les plateaux est donc de mesurer la variation de masse des supports. L'incertitude sur la pesée et la manipulation des filtres rend la mesure moins précise :



- La sensibilité de la balance est inférieure à celle de la méthode par chromatographie ionique (précision de 0,6 mg)
- lors de la manipulation des filtres les résultats peuvent être facilement faussés :
  - erreurs liées à la reprise d'humidité lors de la pesée
  - perte de particules lors des transports (de l'ELPI jusqu'à balance)
  - perte de l'intégrité du filtre lors de sa manipulation

#### 4.2.4 Incertitudes des mesures

##### 4.2.4.1 Incertitudes des mesures granulométriques

Les instruments de mesure granulométrique sont conçus pour calculer un nombre de particules. Ils permettent donc de quantifier la population mesurée précisément en nombre. Cependant, pour réaliser des bilans de masse, il est nécessaire de convertir ces mesures en concentrations massiques. C'est alors que les incertitudes augmentent énormément. La documentation de l'ELPI (Dekati (2008)) donne ainsi une mesure de l'incertitude de l'ELPI à 10L/min. Cette incertitude est indiquée sur la figure 4.13 et varie en fonction du diamètre mesuré.

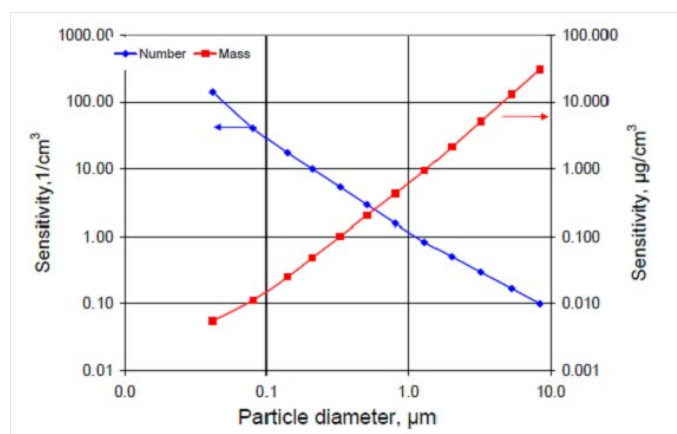


FIG. 4.13 – Incertitudes des mesures de l'ELPI Dekati (2008)

Pour le SMPS, la documentation indique une incertitude de comptage de 2% en nombre. Comme pour l'ELPI, cette incertitude est variable en fonction du diamètre des particules sélectionnées par le SMPS. Ainsi l'incertitude sur la concentration massique en fonction du diamètre varie de 50% pour les plus fines à 75% pour les plus grosses comme on peut le voir sur la figure 4.14.

On remarque aussi que pour ces deux mesures, les incertitudes sur la masse des particules les plus grosses sont très importantes. Les mesures de ces masses (qui concernent notamment les 2 plus hauts plateaux de l'ELPI) ne sont donc pas fiables.

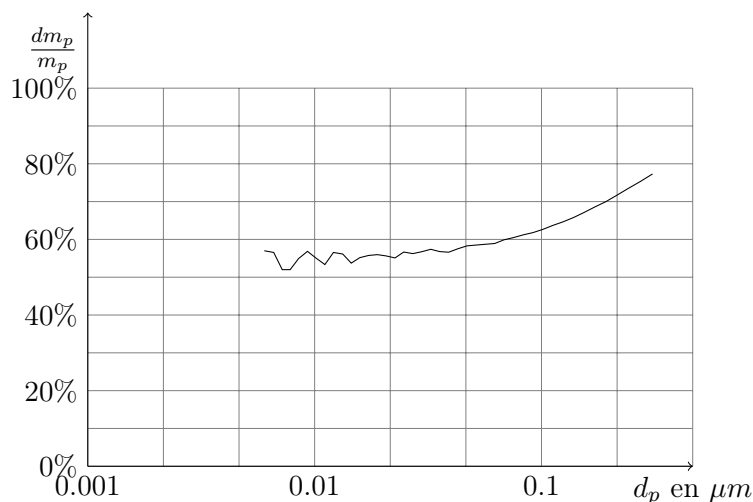


FIG. 4.14 – Incertitudes des mesures du SMPS

#### 4.2.4.2 Incertitudes des mesures de masse

##### Mesure par balance

La mesure par pesée des échantillons est directement limitée par la précision des balances utilisées. La balance utilisée lors des essais a une précision de 0,6 mg. Ainsi il est nécessaire d'avoir des échantillons de poids supérieur à 6 mg pour avoir une précision inférieure à 10%.

En outre, une autre incertitude de mesure apparaît lors de la pesée due au séchage ou à l'humidification des échantillons. Ainsi on peut voir la masse varier au cours de la pesée ce qui rend la mesure plus imprécise encore. Ce type de mesure a été évité dans la mesure du possible.

##### Mesure par chromatographie ionique

Le dispositif de quantification des ions potassium par chromatographie ionique permet de connaître la concentration en potassium à 10% près, d'après la fiche d'étalonnage de la colonne. Une autre incertitude s'ajoute à la précédente puisque la dilution des filtres dans l'eau s'effectue à quantité d'eau donnée, mesurée par pesée : en pratique cette incertitude est négligeable pour 10 g d'eau ajoutés devant celle liée à la mesure elle-même.

## 4.3 Qualification

Afin de connaître précisément le fonctionnement du matériel utilisé sur le dispositif ANACONDA, il est nécessaire de qualifier les différents éléments du dispositif.

### 4.3.1 Générateurs

Les générateurs doivent être correctement qualifiés afin de connaître précisément la quantité de particules produites ainsi que leur granulométrie. Dans cette partie nous présenterons la qualification du générateur de carbone et du générateur de KCl

#### 4.3.1.1 Générateur de carbone

##### Mesure du débit de particules injectées

Il a été nécessaire d'étalonner le générateur de carbone pour connaître le débit de particules de carbone injectées, aucune relation ne liant, a priori, les paramètres de fonctionnement à cette valeur. Des mesures du débit massique des particules produites ont donc été effectuées en plaçant un filtre total avant l'entrée dans les fours, afin de prélever l'intégralité des particules transportées dans le gaz. Les paramètres réglables sur le générateur sont les suivants :

- fréquence de décharge : 800 Hz
- pression du gaz de protection : 2,4 bar produisant un débit de gaz porteur de 6 L/min
- débit du gaz de dilution : 0 l/min

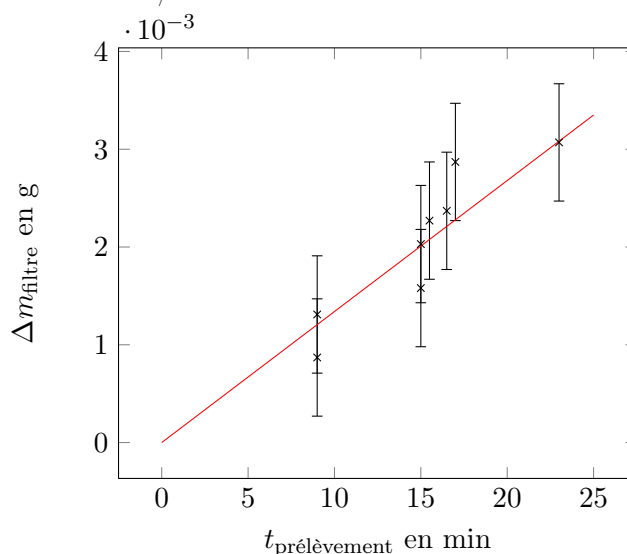
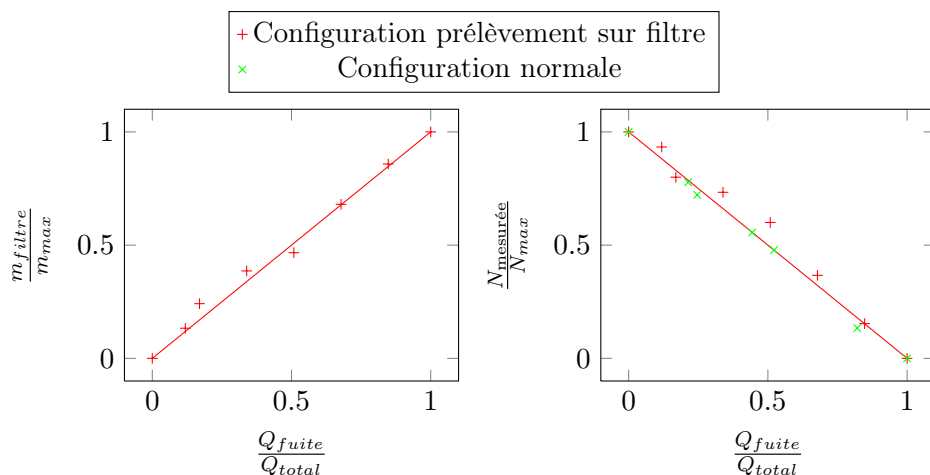


FIG. 4.15 – Variation de la masse des filtres en fonction du temps

Sur la figure 4.15, chaque point représente la masse de carbone mesurée sur un filtre pendant une durée donnée. L'ensemble de ces valeurs permet de déduire le débit massique de carbone pour ces paramètres de réglage. Le débit est donné par la pente de la droite tracée sur la figure. Il est de 0,134 mg/min.

##### Division du débit

Afin de diminuer la concentration en particules de carbone sans modifier les réglages sur le générateur de carbone, un système de division du débit de sortie du générateur a été mis en place. Il a été décrit sur la figure 4.2. Afin de vérifier qu'en divisant le débit par  $x$ , la quantité de particules injectée est aussi divisée par  $x$ , la masse des particules produites a été mesurée en fonction du rapport entre débit de fuite  $Q_{fuite}$  et débit total  $Q_{total}$  réglé sur le système de fractionnement. La mesure sur filtre imposant une perte de charge importante, la mesure de masse sur filtre a été réalisée sur la veine de fuite.



(a) Division de la masse de particules mesurée par pesée d'un prélèvement sur filtre (b) Division du nombre de particules mesuré par l'ELPI

FIG. 4.16 – Division du débit de particules par le système de division

Les résultats de ces mesures sont indiqués sur la figure 4.16(a). Pendant cette mesure sur filtre dans la veine de fuite, le nombre de particules mesuré par l'ELPI est indiqué par des croix rouges sur la figure 4.16(b). Afin de vérifier que la modification du système de division du débit n'influe pas sur les résultats (indiqués par les +), les mêmes mesures ont également été réalisées sans le prélèvement sur filtre dans la veine de fuite. Elles sont représentées par les croix vertes de la figure 4.16(b).

On constate que :

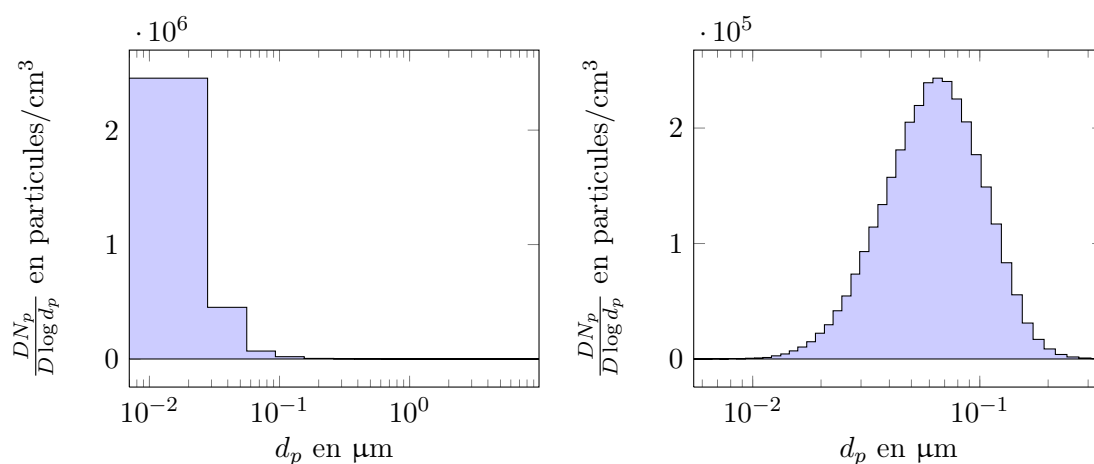
- les valeurs mesurées par pesée des filtres sur la veine de fuite et les valeurs données par l'ELPI sur la partie complémentaire du débit injecté sans la section d'essai mènent aux mêmes conclusions.
- les valeurs mesurées par l'ELPI sont identiques avec et sans présence du filtre sur la veine de fuite.
- toutes les mesures montrent que la division du débit sortant du générateur permet de faire varier de manière proportionnelle le nombre de particules injectées.

#### 4.3.1.2 Caractéristiques des particules de carbone

Une caractérisation des particules est nécessaire pour en connaître la granulométrie et la forme. Des mesures par ELPI et SMPS ont permis de définir la granulométrie des particules et des obser-

vations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont permis de connaître la morphologie de ces particules.

L'étude de la granulométrie par ELPI et SMPS a, dans un premier temps, révélé que ces particules présentaient des diamètres aérodynamique et de mobilité électrique équivalente très éloignés. Ceci a été mis en évidence par les diamètres fournis respectivement par le SMPS et l'ELPI.



(a) Donnée par l'ELPI (diamètre aérodynamique) (b) Donnée par le SMPS (diamètre de mobilité électrique équivalente)

FIG. 4.17 – Granulométries du carbone mesurées par l'ELPI et le SMPS

Sur la figure 4.17, sont indiquées les granulométries obtenues sur les 2 appareils. L'impacteur collecte les particules de graphite principalement au niveau de l'étage de filtration, ce qui signifie que le diamètre aérodynamique des particules est très faible, inférieur à 20 nm. Par contre le SMPS donne un diamètre médian numéral de mobilité électrique équivalente de l'ordre de 40 nm et un diamètre médian massique de mobilité électrique équivalente de 83 nm, ce qui correspond à un diamètre de volume équivalent de 60 nm. Or comme la densité du graphite est supérieure à 1, le diamètre aérodynamique devrait être plus grand que le diamètre de mobilité électrique équivalente. De même, les quantités de particules mesurées par l'ELPI et le SMPS sont respectivement de  $1,6 \cdot 10^6 \text{p./cm}^3$  et de  $3,3 \cdot 10^5 \text{p./cm}^3$ .

Ces différences sont dues au fait que les particules produites par ce générateur sont des agglomérats très peu denses. Leur densité apparente est de l'ordre de 0,5. Ceci explique que leurs diamètres aérodynamique et de mobilité électrique équivalente sont très faibles par rapport à leur taille réelle. Ainsi on peut comparer les diamètres moyens des particules déduits de ces mesures à l'observation directe au microscope électronique à balayage (MEB). Ces observations peuvent être visualisées sur la figure 4.18.

Sur la figure 4.18(a) et la figure 4.18(b), on peut observer que les particules produites par le générateur ne sont pas nanométriques mais micrométriques avec des diamètres allant de 1 à 10  $\mu\text{m}$ . On peut observer, figure 4.18(c) et 4.18(d), que ces particules sont des agglomérats très peu denses composés de petites sphères agglomérées, chacune d'elle ayant un diamètre d'une

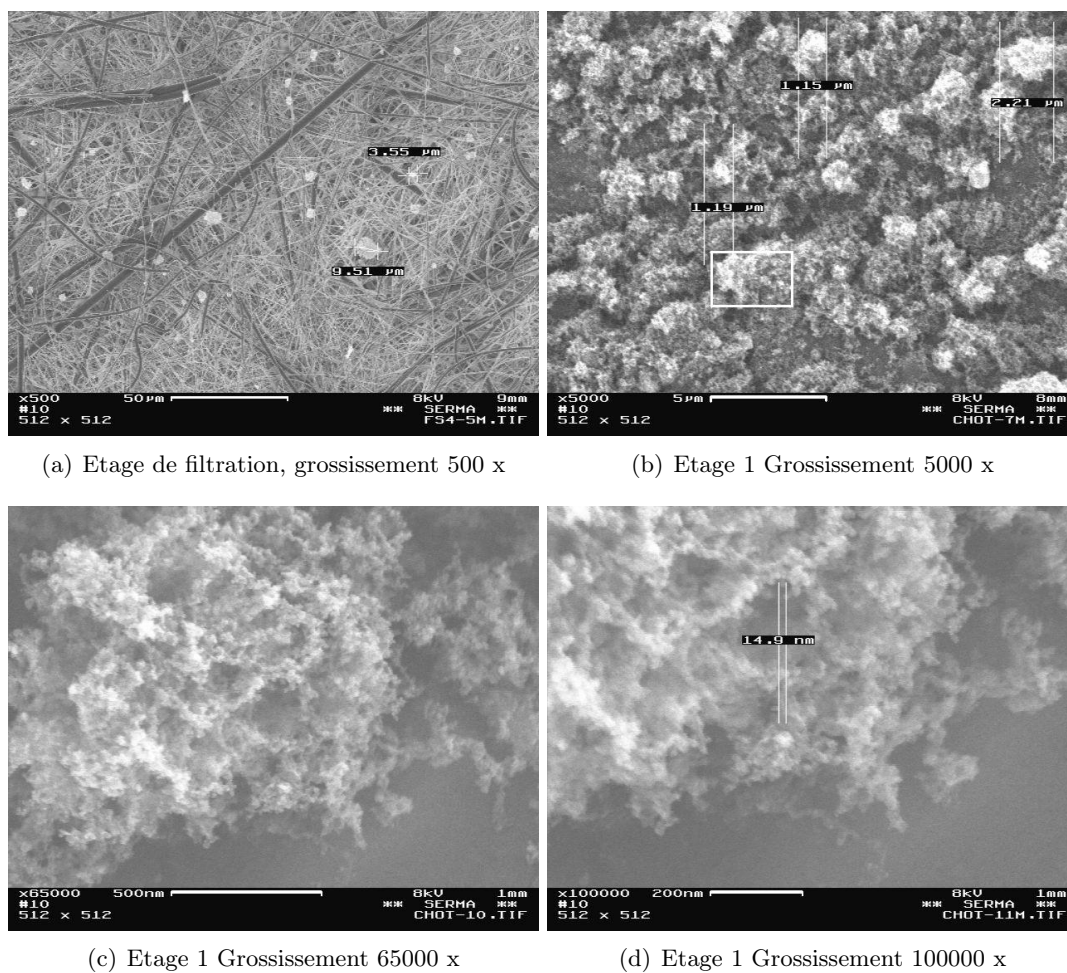


FIG. 4.18 – Observation au MEB de particules de carbone prélevées sur l'ELPI

dizaine de nanomètres. Ainsi, les mesures des caractéristiques physiques des particules données par l'ELPI et le SMPS sont très éloignées des mesures géométriques du fait de leur morphologie spécifique.

### 4.3.1.3 Générateur d'aérosols

#### Débit de particules de KCl formées

La valeur intéressante concernant le KCl est la concentration en masse de KCl produite par le générateur en fonction de la concentration en KCl dans la solution de génération. Pour cela, des mesures ont été effectuées en prélevant sur les filtres les particules présentes dans l'écoulement avant les fours et juste avant l'ELPI le tout à température ambiante. Les dépôts ont ensuite été analysés par chromatographie ionique.

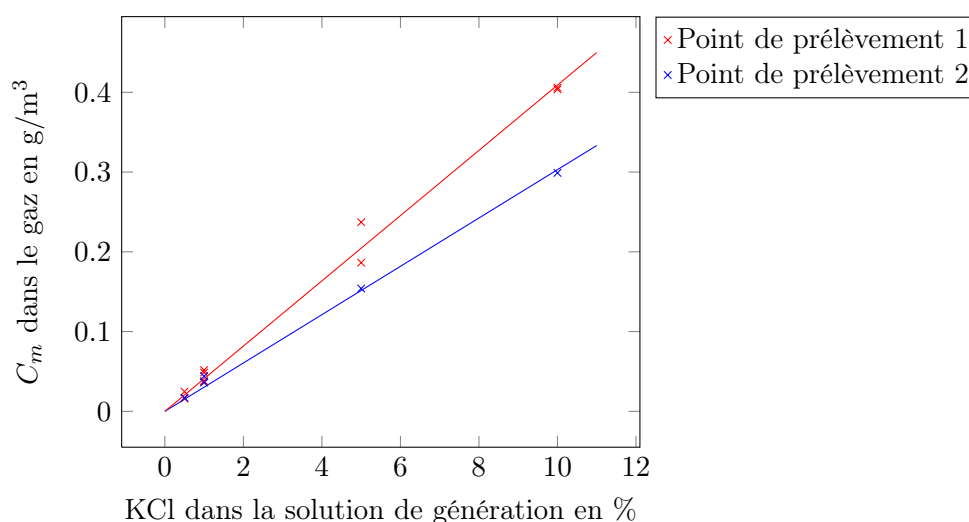


FIG. 4.19 – Concentration massique de KCl dans le gaz mesurée avant le four et avant l'ELPI

Sur la figure 4.19, sont représentées les concentrations massiques de KCl mesurées au point de prélèvement 1 et au point de prélèvement 2 en fonction du titre massique de KCl dans la solution de génération. Le KCl est transporté dans un écoulement de 30 Nl/min. Au niveau de la sonde une dilution de 100 est appliquée et un prélèvement du mélange à un débit de 8,35 Nl/min est effectué sur un filtre par l'intermédiaire de la pompe de l'ELPI.

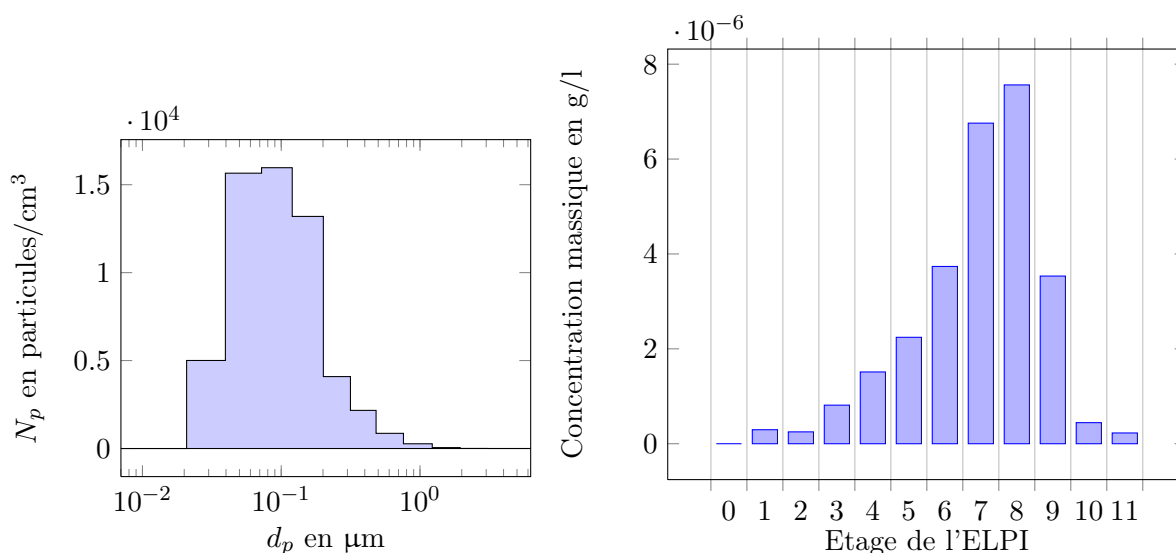
Sur cette figure, la concentration en sortie a donc été multipliée par le facteur de dilution mesuré aux bornes du diaphragme. On peut voir que la concentration massique de KCl est bien proportionnelle au pourcentage massique présent en solution initialement. Au point de prélèvement 1, la concentration massique de KCl dans le gaz,  $C_m(KCl)$  est :

$$C_m(KCl) = 0,0409 \cdot \%_{KCl} \text{ g/m}^3 \quad (4.6)$$

On peut aussi remarquer que la concentration mesurée en sortie est plus faible que celle d'entrée. Cette diminution de la concentration est due à des dépôts le long de la section d'essai. Le pourcentage de perte mesuré est croissant en fonction de la quantité de KCl présent dans la solution pulvérisée. On passe de 11% pour 0,5% de KCl dans la solution, à 25% pour la solution concentrée à 10% de KCl.

### Granulométrie et morphologie des particules formées

Nous allons qualifier les particules produites par le générateur pneumatique pour une solution de génération concentrée à 1% en masse. Dans un premier temps nous allons nous intéresser à la granulométrie de ces particules donnée par l'ELPI.



(a) Distribution numérique du KCl donnée par l'ELPI (b) Distribution massique du KCl donnée par l'ELPI mesurée par chromatographie ionique

FIG. 4.20 – Distributions du KCl données par l'ELPI

Sur la figure 4.20 sont données la distribution numérique du KCl après dilution donnée par l'ELPI ainsi que la distribution massique du KCl après dilution déduite de l'analyse des dépôts sur les plateaux de l'ELPI par chromatographie ionique. Ces distributions sont unimodales. Le mode est centré sur le 3<sup>ème</sup> plateau de l'ELPI pour la distribution numérique. Ce plateau a un diamètre de coupure de 93 nm. Le mode en masse est situé au 8<sup>ème</sup> plateau qui a un diamètre de coupure de 611 nm. Le diamètre médian numérique est de l'ordre de 120 nm, le diamètre médian massique de 380 nm. Nous allons alors observer les dépôts sur ce 8<sup>ème</sup> plateau pour connaître la morphologie des particules.

La figure 4.21 représente le dépôt du 8<sup>ème</sup> plateau grossi 10 000 fois. On peut voir que les particules observables sur ce plateau mesurent à peu près 1 µm. Elles sont de formes très arrondies et pleines contrairement aux particules de carbone observées plus tôt. On peut par ailleurs



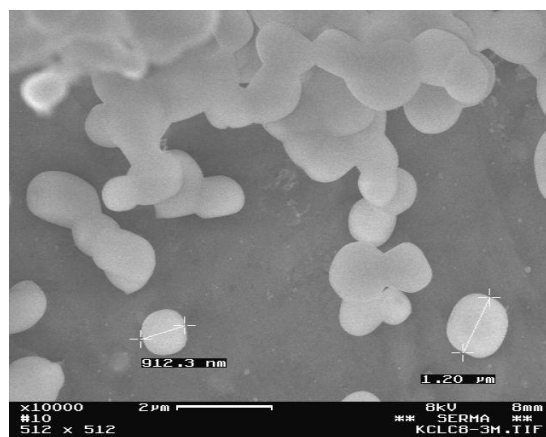


FIG. 4.21 – Particules de KCl recueillies sur l'étage 8 de l'ELPI observées au MEB (grossissement 10000x)

observer que le spectre granulométrique des particules de KCl (centré au plateau 3 ou 8) est disjoint de celui des particules de carbone, centré sur l'étage de filtration (plateau 0).

### 4.3.2 Zone chaude

La qualification de la zone chaude permettra de connaître les profils de température présents en paroi et dans le gaz entre l'entrée des fours jusqu'à la sonde à dilution.

#### 4.3.2.1 Profil de température

Le profil de chauffe est donné par les thermocouples placés tout au long de la paroi. Ils permettent de mesurer la température de paroi à partir de l'entrée dans les fours jusqu'à l'arrivée dans la sonde à dilution. À partir de ces mesures, il est possible de calculer le profil de température moyen dans le gaz.

Sur la figure 4.22, est représenté le profil de la température des parois mesuré lors d'un essai. Les températures de consigne des 3 fours étaient, de l'amont de l'écoulement vers l'aval, de 950, 850 et 800°C. La température de paroi mesurée est différente de la température de consigne des fours. On observe une température maximale sur la paroi externe de la section d'essai au niveau de chaque four respectivement égale à 829, 823 et 800°C. Les 3 fours présentent des profils de température avec des zones plus froides à chaque extrémité : on observe ainsi des points froids au niveau de la paroi de la section d'essai entre les fours 1 et 2 puis 2 et 3 à 710°C et 510°C.

A la sortie des fours, la température de la paroi descend très rapidement jusque vers 400°C puis remonte à 434°C avant de chuter complètement. Ce comportement peut s'expliquer par l'absence d'isolant thermique en sortie immédiate des fours.

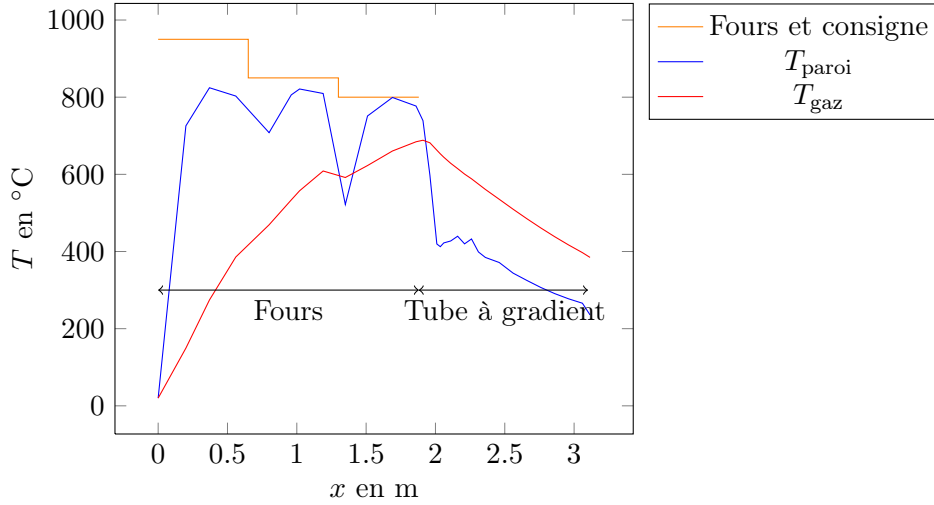


FIG. 4.22 – Profil de température mesuré à la paroi et calculé dans le gaz dans le dispositif ANACONDA

#### 4.3.2.2 Calcul de la température du gaz et vitesse de refroidissement

A partir de ces mesures de températures de paroi, ont été calculées des températures moyennes du gaz. Pour cela, il est nécessaire de définir un coefficient de transfert thermique paroi-gaz. L'écoulement est turbulent en début de zone chaude puis devient laminaire à cause du chauffage. Le calcul des distances d'établissement thermique d'écoulements laminaires comme défini par Cengel (2003) donnent dans le cas du chauffage 1,72 m et pour le refroidissement 0,73 m. La corrélation de Dittus-Boelter permettant de calculer le nombre de Nusselt a été choisie avec  $n$  égal à 0,4 en échauffement et à 0,3 en refroidissement.

$$Nu = \max(0,0243Re^{0,8}Pr^n; 3,66) \quad (4.7)$$

Si on calcule la température du gaz en utilisant le coefficient de transfert  $h$  correspondant au nombre de Nusselt  $Nu$  donné par (4.7), on peut observer (figure 4.22) que la température maximale calculée dans la section chaude est inférieure à la température souhaitée initialement. On n'atteint ainsi que 690°C alors que la température visée était de 800 °C. Cette température est néanmoins suffisante pour réussir à atteindre une pression partielle de KCl de 5 Pa soit une concentration massique de  $16 \cdot 10^{-2} \text{g/m}^3$ . Ceci correspond d'après la figure 4.19 à une concentration en KCl dans la solution de génération de 4%.

En utilisant la température du gaz calculée figure 4.22, il est possible de calculer une vitesse de refroidissement du gaz. Cette vitesse est représentée sur la figure 4.23. On remarque ainsi que le refroidissement est bien de l'ordre de grandeur de celui attendu avec une vitesse de refroidissement qui présente un maximum au tout début de refroidissement à 1200 K/s puis qui se stabilise aux alentours de 850 K/s.

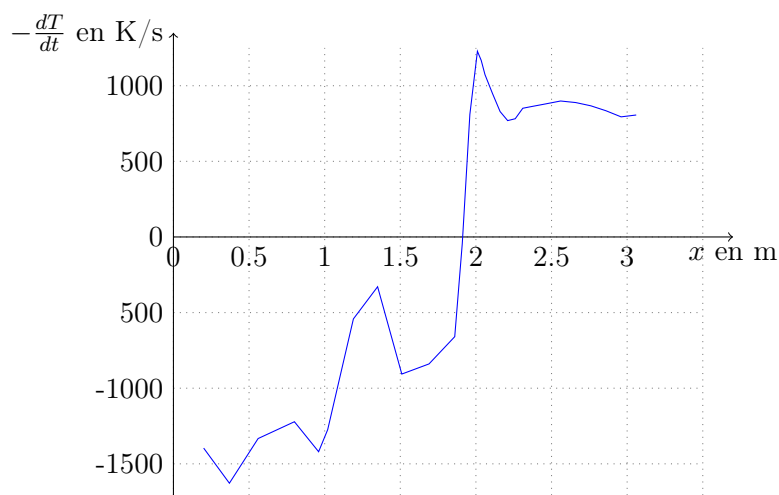


FIG. 4.23 – Vitesse de refroidissement calculée dans le gaz en fonction de la position dans la section d’essai

### 4.3.3 Sonde à dilution

La sonde à dilution doit permettre de refroidir l’écoulement sans modifier les particules présentes. Sa caractérisation consiste à étalonner le diaphragme et à vérifier que les particules de carbone ne subissent pas de combustion lors de la dilution.

#### 4.3.3.1 Etalonnage du diaphragme

Il est nécessaire de tracer la caractéristique du diaphragme afin de connaître le débit de gaz qui circule en fonction de la perte de charge mesurée aux bornes du diaphragme.

Pour cela, on utilise de l’hélium comme traceur. Un débit constant et connu d’hélium est injecté dans l’écoulement grâce à un régulateur de débit massique. On mesure ensuite la concentration massique d’hélium dans la sonde à dilution pour plusieurs valeurs de la perte de charge aux bornes du diaphragme. En connaissant la concentration massique dans la sonde et le débit massique total d’hélium injecté, il est possible d’en déduire le débit de gaz circulant dans la sonde suivant l’équation :

$$\frac{Q_m(\text{He})}{Q_m(\text{N}_2)} = C_m(\text{He}) \quad (4.8)$$

On peut alors tracer la caractéristique du diaphragme qui exprime le débit massique de gaz qui circule dans la sonde en fonction de la perte de charge aux bornes du diaphragme. D’après l’équation du débit volumique dans un diaphragme, il est possible d’exprimer ce débit par une fonction du type  $Q_v = k\sqrt{\Delta P}$ . L’étalonnage grâce au gaz traceur hélium a permis d’évaluer la constante  $k$  à  $58,279 \text{ m}^3\sqrt{\text{m/kg}}$ .

### 4.3.3.2 Mélange et dilution

La sonde à dilution doit être conçue de telle manière que la dilution soit la plus brutale possible et que le refroidissement de l'écoulement s'effectue en même temps que la dilution. Pour s'en assurer des simulations de mécanique des fluides numériques ont été réalisées. Celles-ci ont permis d'améliorer la conception de la sonde. Par ailleurs il a été vérifié expérimentalement que la dilution à l'air ne provoquait pas la combustion des particules de carbone.

Des mesures ont donc été effectuées lors des premières expériences pour comparer la quantité de particules de carbone présentes dans la sonde à dilution après être passées dans la section d'essai à chaud et à froid. Les résultats sont indiqués sur la figure 4.24

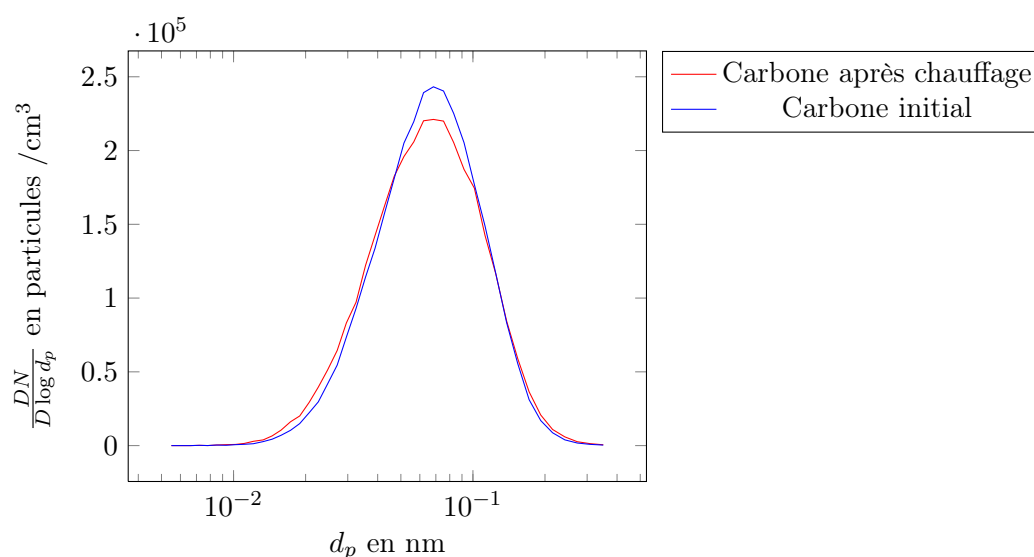


FIG. 4.24 – Granulométries du graphite mesurées au SMPS après chauffage et dilution (en rouge) ou simplement après dilution (en bleu)

Ainsi il apparaît que la granulométrie est très peu influencée par le chauffage au cours du passage dans la section d'essai. Plus précisément, la quantité de particules passe de  $3,07 \cdot 10^5 \text{cm}^{-3}$  à froid à  $3,08 \cdot 10^5 \text{cm}^{-3}$  après chauffage et le diamètre moyen géométrique passe de 64,8 à 64,2 nm . La faible variation observée sur la figure 4.24 peut s'expliquer par un dépôt des particules de carbone sur les parois du tube par thermophorèse lors du refroidissement de l'écoulement.

**Résumé :** Le dispositif expérimental ANACONDA a été conçu, construit et mis au point. Chacune des 3 zones a été caractérisée pour permettre l'obtention de points expérimentaux rigoureux.

Ainsi, à partir de cette qualification nous pouvons définir les conditions expérimentales qui seront utilisées dans notre modèle :

- le profil de température de paroi est obtenu pour des températures de fours de 950, 850 et 800°C de la figure 4.22.
- la concentration maximale des particules de carbone est celle donnée par le SMPS :  $3 \cdot 10^{13}$  particules/m<sup>3</sup>
- le diamètre des particules de carbone est de 60 nm
- la concentration du KCl solide dans le gaz est de 0,04 g/m<sup>3</sup>
- le diamètre des particules initiales de KCl est de 800 nm.

On a pu vérifier que les particules de carbone et de KCl étaient bien transportées de leur formation jusqu'aux points de mesure. Une perte par dépôts aux parois par thermophorèse (graphite lors d'un essai à chaud) a pu être observée.



## Chapitre 5

# Résultats expérimentaux et confrontation au modèle.

### 5.1 Grille d'essais

Un dispositif expérimental décrit dans le chapitre précédent a été conçu et mis au point afin de comprendre les phénomènes importants pilotant le processus de condensation, et en particulier la répartition des dépôts aux parois et la formation de particules à partir d'un gaz comportant du KCl en phase vapeur. Les résultats des essais seront également utilisés pour valider un modèle développé dans le cadre de ce travail et présenté au chapitre 3.6. Nous allons dans cette partie décrire les principaux essais réalisés et leur interprétation

On rappelle que les paramètres variables des essais sont les suivants :

- la quantité de carbone injectée
- la quantité de KCl injectée
- le chauffage de la section d'essai

Par manque d'une mesure précise de la granulométrie du carbone, nous ne modifierons pas les réglages du générateur de graphite. Et par manque de temps, la vitesse de refroidissement n'est pas modifiée.

On résume également les différentes mesures qui sont réalisées, soit directement sur le dispositif expérimental en cours d'essai, soit en examen post-mortem , que nous avons détaillés au chapitre 4.2.3 :

- prélèvements sur filtres, permettant de mesurer les masses de particules par pesée ou par dilution et mesure des concentrations par chromatographie ionique.
  - mesure granulométrique sur l'ELPI ou sur le SMPS permettant d'accéder aux diamètres aérodynamiques et de mobilité électrique équivalente ainsi qu'à une évaluation de la concentration de particules dans le gaz.
-

Les mesures effectuées sur les particules permettent d'obtenir les données suivantes :

- le diamètre réel par observation directe au MEB.
- le diamètre aérodynamique médian par détermination du diamètre médian massique des observations effectuées sur l'ELPI
- le diamètre de mobilité électrique équivalente médian par détermination du diamètre médian massique des particules sur le SMPS.
- le nombre de particules par les mesures SMPS ou ELPI
- la masse de KCl aux deux points de prélèvements (figure 4.12) par filtration et analyse des filtrats.

La définition des différents diamètres est rappelée dans l'annexe D.2.1. Certaines valeurs expérimentales ne peuvent pas être mesurées sur le même essai. Par exemple, il n'est pas possible de mesurer simultanément sur l'ELPI et de faire des prélèvements sur filtre, ou de réaliser des mesures de masses sur les plateaux de l'ELPI simultanément à des mesures électriques.

La validation du modèle présenté en 3.6 nécessite pour un même jeu de conditions expérimentales de réaliser des mesures lors de différents essais qui sont présentées dans le tableau 5.1. Chaque série d'essais est caractérisée par la proportion du débit de carbone injecté dans le dispositif par rapport au débit maximum de carbone qui donne une concentration initiale de  $3 \cdot 10^{13}$  particules/ $\text{Sm}^3$ , la concentration de KCl dans le gaz donnée en  $\text{mg}/\text{Sm}^3$  (soit à 1 atm et  $20^\circ\text{C}$ ), la température des fours et les objectifs visés par ces essais. La vitesse de refroidissement est de 1000 K/s pour tous les essais où il y a évaporation du KCl.

Série	Carbone	[KCl]	$T$ des fours	Objectif
1	Pas de carbone	20 à $400 \text{ mg}/\text{Sm}^3$	$T_{\text{ambiante}}$	Quantification des dépôts gravitaires
2	0 ou 100% du carbone	$40 \text{ mg}/\text{Sm}^3$	$T_{\text{ambiante}}$ puis $950\text{-}850\text{-}800^\circ\text{C}$	Observation de la répartition du KCl lors de la recondensation
3	0 à 100% du carbone	$40 \text{ mg}/\text{Sm}^3$	$950\text{-}850\text{-}800^\circ\text{C}$	Observation de la variation du diamètre géométrique des particules par MEB
4	0 à 100% du carbone	$40 \text{ mg}/\text{Sm}^3$	$950\text{-}850\text{-}800^\circ\text{C}$	Observation de la variation du diamètre aérodynamique des particules
5	0 à 100% du carbone	$40 \text{ mg}/\text{Sm}^3$	$950\text{-}850\text{-}800^\circ\text{C}$	Observation de la variation de la quantité de KCl déposée aux parois

TAB. 5.1 – Grille d'essais réalisés sur le dispositif ANACONDA

Pour chaque série représentée par un jeu de conditions expérimentales, nous avons donc réalisé plusieurs essais, qui figurent dans des tableaux détaillés. Les résultats de la série 1 ont déjà été discutés lors de la qualification du dispositif. Sans évaporation, les dépôts aux parois sont croissants en fonction de la concentration de KCl dans la solution de génération. Ces dépôts seraient négligeables lors des essais avec chauffe. La série 2 doit permettre de quantifier la répartition du KCl entre les particules ou les dépôts. La série 3 permettra de comparer les particules initiales de carbone observées lors de la qualification aux particules obtenues après la condensation du KCl. La série 4 permettra d'observer la variation du diamètre aérodynamique mesuré par l'ELPI



lors de la condensation de KCl sur des particules de carbone. De cette variation de diamètre aérodynamique sera déduite une variation de la densité apparente des particules, elle-même liée à la quantité de KCl condensée sur les particules. Enfin la série 5 permettra de quantifier les dépôts de KCl en fonction de la concentration initiale de particules solides.

## 5.2 Résultats des essais

### 5.2.1 Observations générales

#### 5.2.1.1 Description des essais

Ces observations générales ont été tirées des essais de la série 2. Nous allons ci-après détailler les conditions expérimentales des essais constituant cette série ainsi que les mesures effectuées.

Série	Carbone	[KCl] en mg/Sm <sup>3</sup>	$T$ des fours	Mesures
2A	100% carbone	sans KCl	$T_{\text{ambiante}}$	Mesures de granulométrie sur le SMPS
2B	100% du carbone	5	950-850- 800°C	Mesures de granulométrie sur le SMPS
2C	0% du carbone	5	950-850- 800°C	Mesures de granulométrie sur le SMPS
2D	0% du carbone	40	$T_{\text{ambiante}}$	Mesure de la masse collectée sur les étages de l'ELPI par dilution des dépôts et dosage par chromatographie ionique (1h)
2E	0% du carbone	40	950-850- 800°C	Mesure de la masse collectée sur les étages de l'ELPI par dilution des dépôts et dosage par chromatographie ionique (1h)
2F	100% du carbone	40	950-850- 800°C	Mesure de la masse collectée sur les étages de l'ELPI par dilution des dépôts et dosage par chromatographie ionique (1h)

TAB. 5.2 – Description des essais de la série 2

Cette série comprend 6 essais. Le but de ces essais est d'observer l'effet de la condensation du KCl sur des particules de carbone. Les 3 premiers essais permettent d'observer la variation de la granulométrie du carbone et du KCl. Les mesures du SMPS permettent d'obtenir le diamètre de mobilité équivalente ainsi que le nombre de particules. Les 3 derniers essais permettent de quantifier la répartition de la masse du KCl après condensation en fonction des diamètres aérodynamiques des particules.

## 5.2.1.2 Résultats

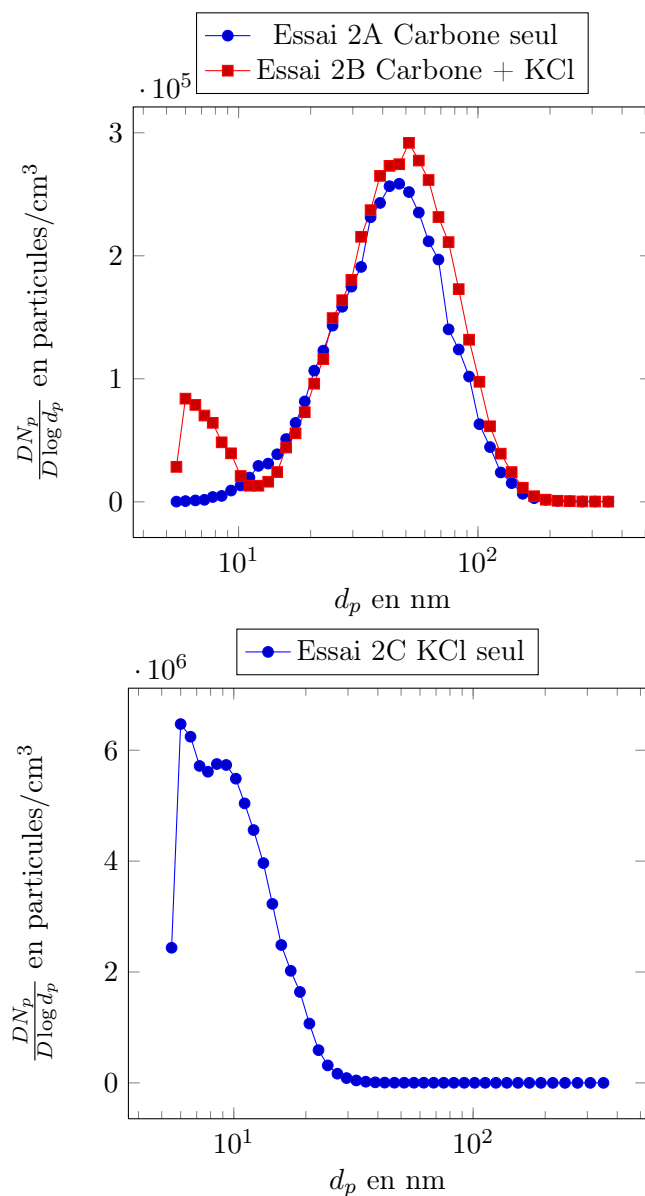


FIG. 5.1 – Granulométries en diamètres de mobilité équivalente mesurées lors des essais 2A, 2B et 2C par SMPS

Sur la figure 5.1, on peut observer la granulométrie de l'aérosol mesuré après évaporation puis condensation du KCl avec et sans particules de carbone. On observe ainsi deux comportements distincts. Dans le cas de recondensation de KCl sur particules de carbone, on remarque que les spectres granulométriques du carbone seul et du carbone sur lequel s'est condensé le KCl sont très proches. Le nombre de particules et le maximum sont du même ordre de grandeur. On note une faible augmentation du diamètre de mobilité équivalente médian massique de 83 nm à 86,3 nm. Le diamètre de volume équivalent est donc de l'ordre de 55nm. Nous observons aussi des particules fines de l'ordre du nanomètre mais en nombre inférieur au mode principal.

Dans le cas de la condensation de KCl seul, sans carbone, seul le mode fin est observé. La quantité de particules mesurée est très importante. On passe d'une concentration totale de  $3 \cdot 10^5$  particules/cm<sup>3</sup> à  $2 \cdot 10^6$  particules/cm<sup>3</sup>. Le diamètre de mobilité équivalente mesuré est de l'ordre de 5 nm.

Ces premières observations de condensation montrent clairement qu'en absence de particules de carbone dans l'écoulement, la condensation du KCl fait intervenir le processus de nucléation homogène. La sursaturation dans la section de refroidissement atteint donc des valeurs élevées permettant la nucléation. La présence de particules de carbone permet une condensation sans ou avec très peu de nucléation.

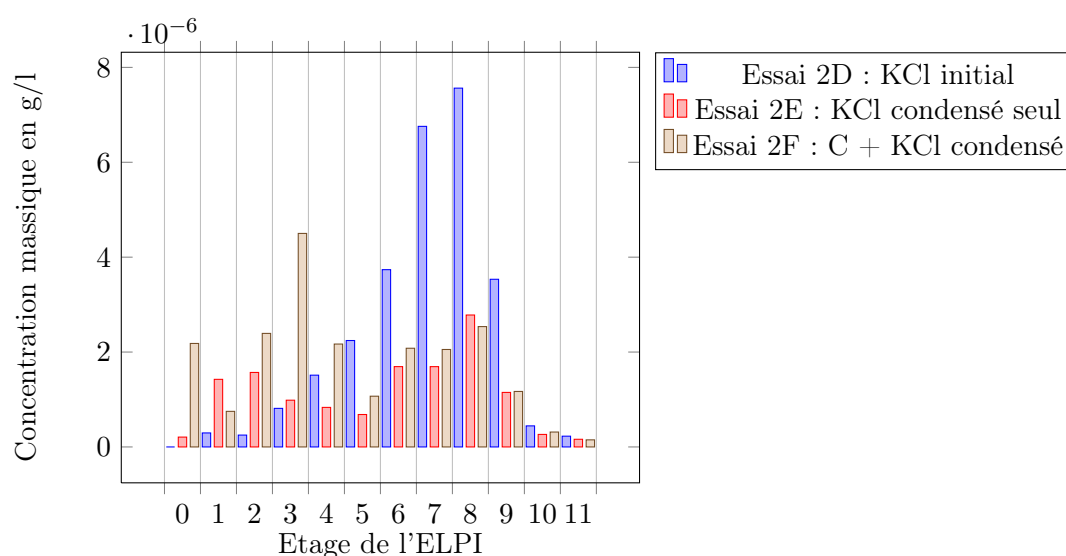


FIG. 5.2 – Concentration massique dans le gaz du KCl condensé sur les particules déposées sur chaque plateau de l'ELPI

La figure 5.2 donne pour les essais 2C, 2D et 2F, la masse collectée sur chaque étage de l'ELPI, le 0 correspondant aux diamètres aérodynamiques les plus faibles (<20 nm) et le 11 aux plus grands (>5 μm).

Pour l'essai 2D, où le KCl est transporté dans l'écoulement sans carbone et sans chauffage, on constate que la distribution granulométrique était centrée sur les plateaux 7 et 8 : c'est la signature des particules de KCl initiales non transformées.

Pour l'essai 2E, la distribution possède 2 maxima : l'un est centré sur le plateau 2 et le second est centré sur le plateau 8. Pour l'essai 2F, la distribution fait apparaître 3 maxima respectivement sur les étages 0, 3 et 8.

En comparant ces distributions, il est possible d'en déduire un ordre de grandeur de la répartition des flux de KCl entre la condensation sur les particules de carbone, les dépôts en paroi, la nucléation. On suppose, en se basant sur les modes de la distribution 2F, que le KCl collecté sur l'étage 0 correspond uniquement aux particules issues de la nucléation, que le KCl collecté

sur les étages 1, 2, 3 et 4 est uniquement celui qui s'est condensé sur des particules de carbone et que le KCl collecté sur les autres plateaux ne s'est pas évaporé. Dans le cas de l'essai 2F, le premier maximum (étage 0) correspond à 10% de la masse totale de KCl collectée, le second maximum (étages 1,2,3 et 4) correspond à 50% de la masse de KCl collectée et le reste du KCl collecté (dont le maximum est sur la taille 8) correspond au KCl non évaporé. La comparaison entre le KCl injecté dans le dispositif et le KCl collecté sur l'impacteur indique que 49% du KCl injecté est collecté. La flux de KCl condensé sur les particules qui correspond aux deux premiers maxima est donc de l'ordre de 0,4 mg/min.

On peut enfin déduire de cette mesure la proportion de KCl qui s'est évaporé. Les hauteurs des pics aux niveaux 7, 8 et 9 qui correspondent au KCl qui n'a pas été transformé sont du même ordre de grandeur pour les essais 2E et 2F. Les hauteurs des pics sont également du même ordre de grandeur, voisin de  $2,5 \cdot 10^{-6}$  g/l, qui comparées à celle de l'essai 2D, de l'ordre  $7 \cdot 10^{-6}$ g/l, indiquent de 25 à 35% du KCl initial n'est pas vaporisé lors des essais. En supposant que ce rapport est représentatif de l'ensemble du KCl (déposé ou non) on peut en déduire que la concentration de KCl en phase gazeuse en entrée du refroidissement est de l'ordre de 70% de la quantité totale de KCl injectée soit une concentration dans le gaz de  $3,05 \cdot 10^{-5}$ g/Sl.

### 5.2.1.3 Evaporation du KCl dans le four.

Nous allons comparer cette valeur à celle attendue lors de la qualification du dispositif. Nous avons évalué une pression partielle maximale susceptible d'être atteinte dans le dispositif du fait du chauffage de l'écoulement. La température maximale calculée dans l'écoulement est de 691°C. A cette température, la pression de vapeur saturante du KCl est de 8 Pa. C'est la pression partielle maximale qui était attendue dans le dispositif. D'après les mesures représentées sur la figure 5.2, la quantité de KCl vaporisée correspond à 70% de la totalité du KCl injecté. Cette quantité correspond à un débit de KCl en phase vapeur de  $1,54 \cdot 10^{-8}$  kg/s, soit une concentration de KCl de  $3,05 \cdot 10^{-5}$ g/Sl dans l'écoulement. Cela correspond à une pression maximale de KCl mesurée de 3,27 Pa.

Pour expliquer cette différence, nous allons calculer le temps caractéristique d'évaporation du KCl. D'après Renoux & Boulaud (1998), le temps d'évaporation des particules sphériques de diamètre initial  $d_p^0$  pour une température  $T$  et une sursaturation  $S$  est :

$$t = \frac{\rho_p R T d_p^0{}^2}{8 D_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}} P_{\text{KCl}}^S (1 - S)} \quad (5.1)$$

Lors de la qualification du générateur de KCl, nous avons mesuré le diamètre des particules de KCl initiales qui est de 800nm. Nous allons calculer le temps nécessaire à l'évaporation de particules sphériques de 800 nm, à une pression partielle de KCl de 3,27 Pa. Cette pression partielle est inférieure à la pression de vapeur saturante de KCl si la température est supérieure à 660°C. D'après les calculs de température qui ont été réalisés et représentés sur la figure 4.22, la température du gaz est supérieure à 660°C pendant 0,09s. Dans le volume du tube où le gaz

est plus chaud que  $660^{\circ}\text{C}$ , le temps moyen nécessaire estimé à la vaporisation des particules de KCl est de 0,23 s.

Le temps de passage dans la zone permettant l'évaporation est donc trop court pour permettre l'évaporation totale du KCl. C'est pourquoi il reste des particules non transformées après le passage dans les fours.

## 5.2.2 Variation du diamètre géométrique des particules

### 5.2.2.1 Description des essais

Ces essais correspondent à la série 3 du tableau 5.1. Le but de ces essais est d'observer directement au MEB les particules formées et collectées et d'en déduire la variation de diamètre due à la condensation du KCl sur le carbone.

Série	Carbone	[KCl] en $\text{mg}/\text{Sm}^3$	$T$ des fours	Mesures
3A	100% carbone	sans KCl	$T_{\text{ambiante}}$	Prélèvement des particules sur les plateaux de l'ELPI et observation au MEB
3B	100% du carbone	40	950-850-800°C	Prélèvement des particules sur les plateaux de l'ELPI et observation au MEB
3C	0% du carbone	40	950-850-800°C	Prélèvement des particules sur les plateaux de l'ELPI et observation au MEB
3D-c	$\frac{c}{6}$ du carbone	40	950-850-800°C	Prélèvement sur un filtre au point de prélèvement n°2 (1h pour chaque débit de carbone) et observation au MEB

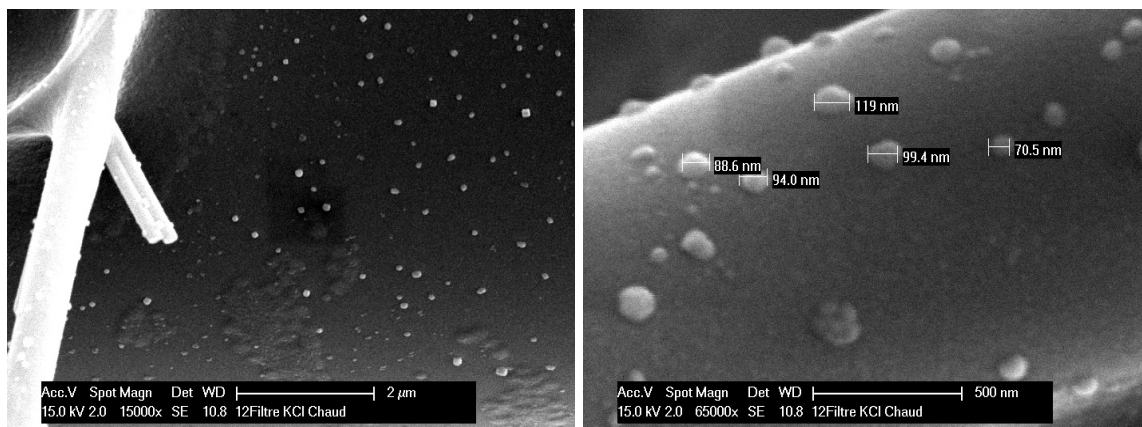
TAB. 5.3 – Description des essais de la série 3

L'essai 3D comporte en réalité 6 sous-essais pour lesquels le débit de carbone injecté est différent. Grâce à ces mesures, il a été possible d'observer les particules issues de la nucléation ainsi que les particules de carbone recouvertes de KCl.

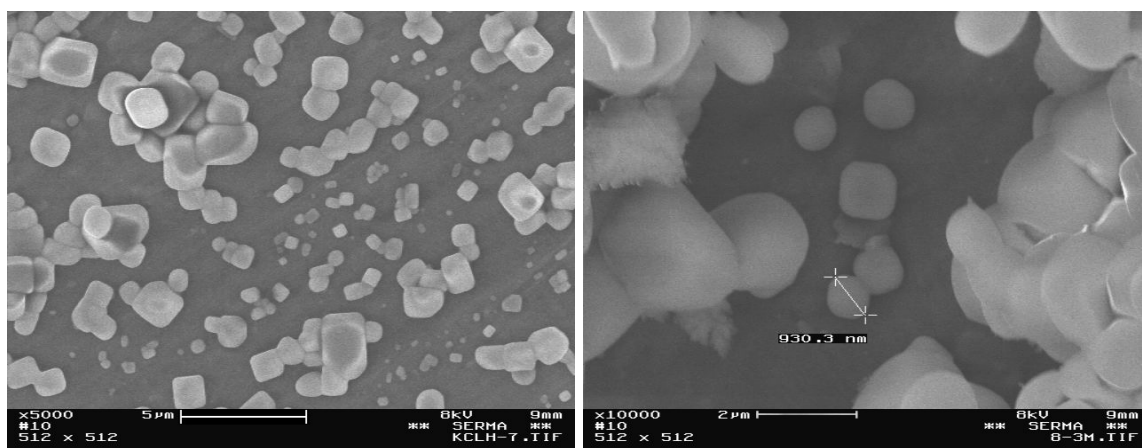
### 5.2.2.2 Observation des particules nucléées

On peut observer les particules de KCl collectées sur un filtre en sortie ou sur les différents étages de l'ELPI en absence de particule de carbone dans l'écoulement.

Sur la figure 5.3 sont représentées les observations au MEB des particules de KCl recueillies. On observe deux types de particules : de fines particules de formes polyédriques (figures 5.3-a,b



(a) Particules nucléées pendant l'essai 3D-0 (15000 x) (b) Particules nucléées pendant l'essai 3D-0 (65000 x)



(c) Particules polyédriques collectées sur le plateau 1 de l'ELPI essai 3C (d) Particules arrondies collectées sur le plateau 8 de l'ELPI essai 3C

FIG. 5.3 – Observation au MEB de particules de KCl.

et c) et de plus grosses particules de forme arrondie (figure 5.3-d).

Les grosses particules de forme arrondie sont présentes sur le plateau 8 de l'ELPI. On peut donc en conclure qu'il s'agit des particules initiales qui n'ont pas été entièrement évaporées lors du chauffage conformément à notre hypothèse du paragraphe 5.2.1.2. Elles présentent la même forme et le même diamètre (800-1000 nm) que les particules initiales que l'on avait observées sur la figure 4.21.

Les particules les plus fines, quant à elles, sont de forme polyédrique ou cubique et d'un diamètre d'environ 90 nm (figure 5.3-b) plus faible que celui des particules initiales. Il s'agit des nouvelles particules issues de la nucléation.

**Conclusion :** L'évaporation condensation de KCl en absence de particules de carbone mène à la formation de fines particules issues de la nucléation. Ces particules ont une morphologie spécifique qui permet de les distinguer des particules de carbone et des particules de KCl initiales. Cette

morphologie spécifique avait aussi été observée par Jensen *et al.* (2000a) lors de l'étude de la nucléation du KCl.

### 5.2.3 Observations de particules de carbone avec condensation de KCl

#### 5.2.3.1 Observations expérimentales

La condensation de KCl sur des particules de carbone va modifier leur morphologie et leur diamètre. Nous avons donc réalisé des essais spécifiques (série 3D) en faisant varier la quantité de carbone injectée destinés à observer l'influence du nombre de particules de carbone sur le diamètre final des particules récupérées en sortie du dispositif expérimental.

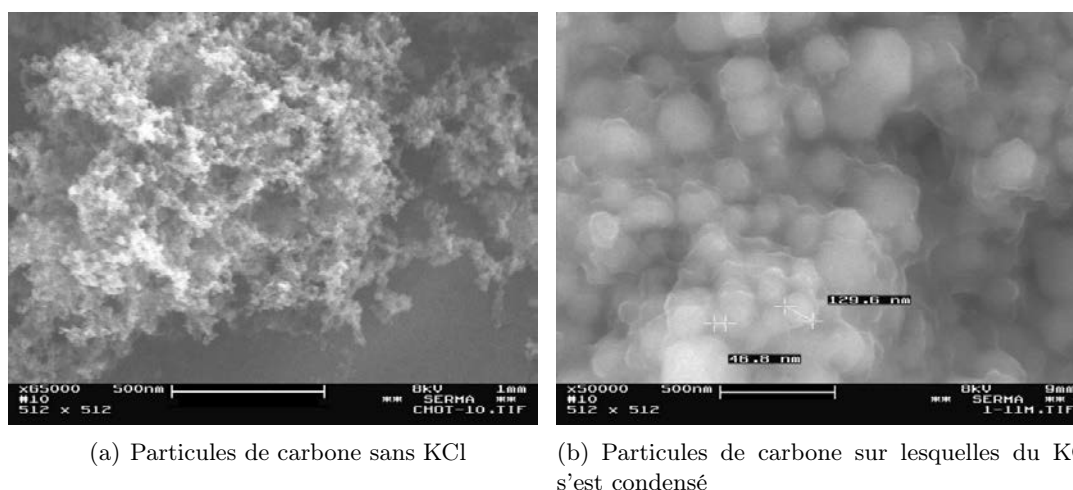


FIG. 5.4 – Modification morphologique des particules de carbone à cause de la condensation du KCl

La comparaison des particules que l'on peut observer sur la figure 5.4, montre que les particules de carbone sont recouvertes par une couche de KCl (figure 5.4-b). Nous avons vu au paragraphe 4.3.1.2 que les particules de carbone sont constituées d'agglomérats de sphérules dont les diamètres sont de l'ordre de 14nm (figure 5.4-a). Les particules recouvertes de KCl gardent une structure semblable aux particules initiales. Mais une couche de KCl recouvre maintenant les sphérules. Les particules recouvertes laissent apparaître des structures plus grosses qu'initialement ayant des diamètres atteignant 129 nm comme on peut le voir sur la figure 5.4-b. Cependant les particules de carbone étant des agglomérats de ces sphérules, une observation directe de la variation du diamètre global n'est pas possible. Nous allons donc l'évaluer par le calcul.

#### 5.2.3.2 Calcul de la variation du diamètre des particules

On peut évaluer la variation du diamètre équivalent en volume des particules après condensation du KCl en supposant que le KCl se dépose de manière homogène sur des particules sphériques

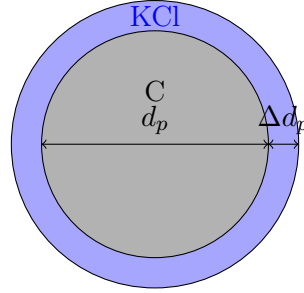


FIG. 5.5 – Variation du diamètre des particules

de diamètre de volume équivalent  $d_p$  comme indiqué sur la figure 5.5. Le flux de KCl  $\phi_v^{\text{croissance}}$  se condense sur le flux  $\phi_p$  de particules de carbone et provoque une variation de volume des particules telle que :

$$\phi_v^{\text{croissance}} = \phi_p \rho_{\text{KCl}} \left[ \frac{1}{6} \pi ((d_p + \Delta d_p)^3 - d_p^3) \right] \quad (5.2)$$

On en déduit la variation relative du diamètre des particules du fait de la croissance :

$$\frac{\Delta d_p}{d_p} = \left( \frac{6 \phi_v^{\text{croissance}}}{\phi_p \rho_{\text{KCl}} \pi d_p^3} + 1 \right)^{1/3} - 1 \quad (5.3)$$

Ainsi des particules de diamètre initial de 60 nm, qui est le diamètre équivalent en volume des particules de carbone, et de concentration  $3 \cdot 10^{13}$  particules/m<sup>3</sup>, comme mesuré par le SMPS, sur lesquelles se condense  $1,53 \cdot 10^{-8}$  kg/s de KCl verront leur diamètre augmenter de 75%. Leur diamètre de volume équivalent atteint alors 100 nm. C'est l'ordre de grandeur des diamètres des particules observées sur la figure 5.4-b.

Si le diamètre initial des particules est de 80 nm, la croissance avec une même concentration de particules de carbone et un même débit de KCl ne provoquera qu'une augmentation du diamètre de 40%. Plus le volume initial offert par le carbone sera élevé moindre sera la couche de KCl pour des débits massiques de KCl identiques.

#### 5.2.4 Effet de la condensation de KCl sur le diamètre aérodynamique des particules

Lors de la qualification du générateur de carbone, nous avons souligné que le diamètre aérodynamique des particules était très petit (figure 4.17), inférieur à 20 nm. Ceci s'explique par le fait les particules produites sont très peu denses. La masse volumique du KCl est par contre bien plus grande que celle des particules de graphite (1987 kg/m<sup>3</sup>). Par conséquent la condensation de KCl sur les particules de carbone pourrait entraîner une variation importante de la densité apparente des particules et donc entraîne une modification du diamètre aérodynamique des particules.



Nous allons considérer la série d'essais 4 décrite sur le tableau 5.4. Cette série d'essais permettra d'étudier le diamètre aérodynamique. L'ensemble des essais de la série 4 est détaillé dans le tableau 5.4. Comme pour l'essai 3D, l'essai 4A regroupe en réalité 6 essais : la quantité de carbone injectée dans le dispositif est différente pour chaque essai. Les essais 4B, 4C, 4D et 4E permettent d'observer directement le carbone. Cette observation donnera une information sur la localisation du graphite sur les différents étages de l'ELPI même s'il ne peut être quantifié. Les dépôts sur les étages de l'ELPI sont blanc ou noir selon qu'ils contiennent du KCl ou du carbone. Enfin, lors de l'essai 4F, la quantité de carbone sera variable mais limitée à une plage dans laquelle on ne voit pas apparaître la nucléation afin de faciliter la détermination du diamètre aérodynamique des particules de carbone.

Série	Carbone	[KCl] en mg/Sm <sup>3</sup>	$T$ des fours	Mesures
4A-c	$\frac{c}{6}$ du carbone	40	950-850-800°C	Mesures sur l'ELPI
4B	0% du carbone	40	$T_{\text{ambiante}}$	Prélèvement des particules sur les plateaux de l'ELPI pendant 1h et photographie des dépôts
4C	100% du carbone	sans KCl	$T_{\text{ambiante}}$	Prélèvement des particules sur les plateaux de l'ELPI pendant 1h et photographie des dépôts
4D	0% du carbone	40	950-850-800°C	Prélèvement des particules sur les plateaux de l'ELPI pendant 1h pendant 1h et photographie des dépôts
4E	100% du carbone	40	950-850-800°C	Prélèvement des particules sur les plateaux de l'ELPI pendant 1h et photographie des dépôts
4F-c	$\frac{c}{6}$ du carbone avec $c > 3,5$	40	950-850-800°C	Mesures sur l'ELPI

TAB. 5.4 – Description des essais de la série 4

#### 5.2.4.1 Mesures de la granulométrie des particules sur l'ELPI.

Les essais 4A permettent de tracer les granulométries mesurées par l'ELPI pour chaque débit de carbone injecté. Les résultats sont indiqués sur la figure 5.6.

Sur cette figure, on peut observer que la distribution en diamètre aérodynamique des particules dépend de la quantité de carbone qui est injectée. En absence de carbone (a), des particules fines (de diamètre aérodynamique inférieur à 20 nm) très nombreuses sont observées. Il s'agit de la nucléation homogène qui avait déjà été observée auparavant.

En augmentant la quantité de particules de carbone de (a) à (g), on constate que la concentration en particules décroît pour la classe correspondant aux particules les plus fines. On passe ainsi d'une concentration de particules fines de  $4 \cdot 10^5$  particules/cm<sup>3</sup> pour la condensation du KCl sans

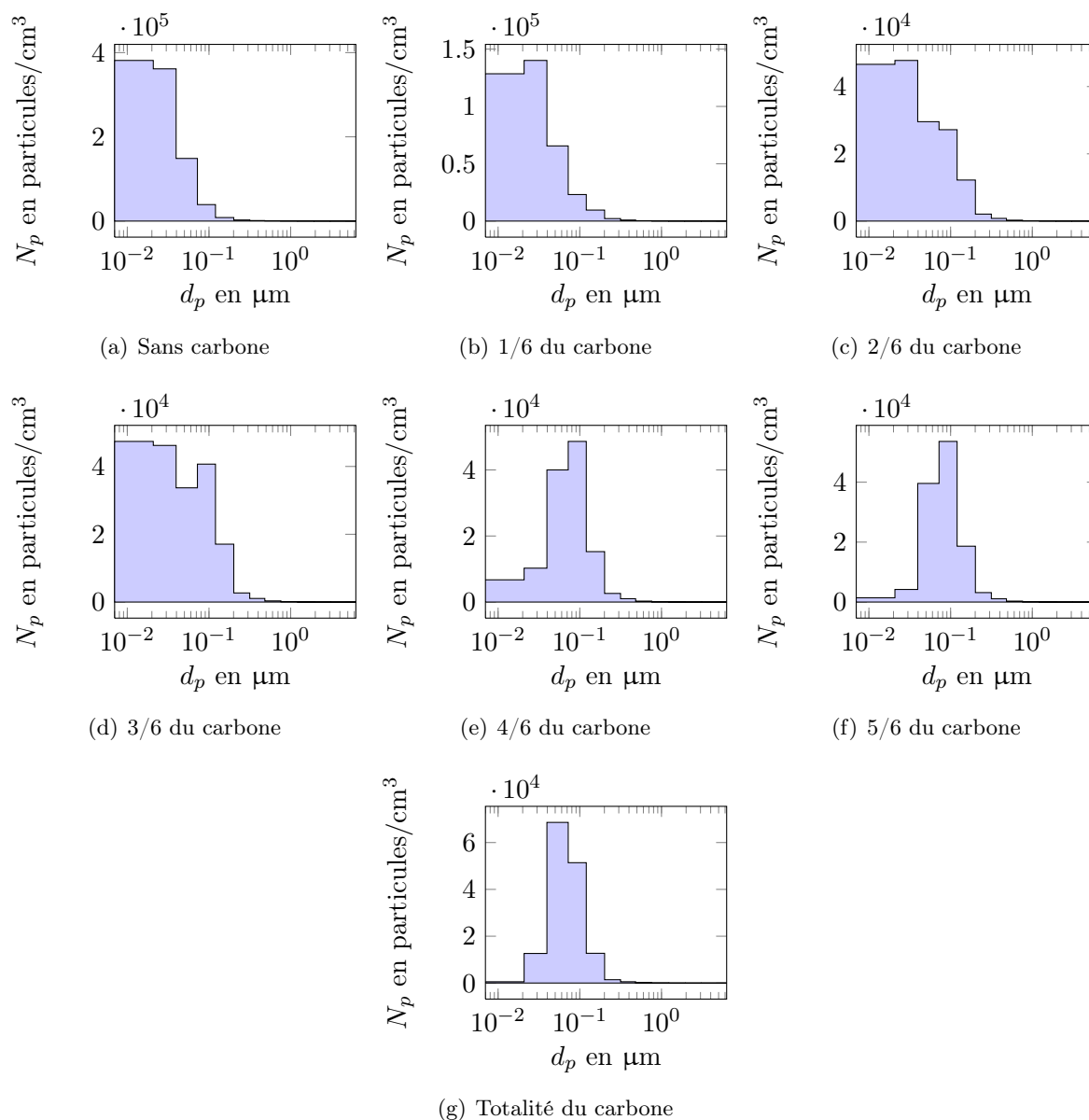


FIG. 5.6 – Granulométries en diamètres aérodynamiques des particules mesurés sur l'ELPI lors de l'essai 4A (condensation du KCl sur une quantité variable de particules de carbone)

carbone à  $1,3 \cdot 10^5$  particules/cm<sup>3</sup> avec 1/6 du débit de carbone total. Le mode fin a totalement disparu pour 5/6 et la totalité du débit de carbone. Entre ces deux dernières mesures on note une faible augmentation de la concentration totale en particules de  $1,2 \cdot 10^5$  à  $1,5 \cdot 10^5$  particules/cm<sup>3</sup>. Cette augmentation est logique car elle correspond à l'augmentation du débit initial de particules. La concentration initiale en particules est plus grande et, comme on ne crée pas de nouvelles particules par nucléation lors de ces essais, le nombre de particules en sortie augmente aussi.

A la diminution du mode le plus fin correspond au fur et à mesure de l'augmentation du débit de carbone, l'apparition d'un autre maximum de la distribution de particules centré autour de 100 nm.

Plus la concentration de particules de carbone est grande, plus KCl pourra se condenser sur ces particules et la sursaturation restera faible. Quand la concentration de particules de carbone est trop faible ( $< 1,5 \cdot 10^{13}$  particules/Sm<sup>3</sup>) pour l'essai 4A, la condensation sur les particules présentes n'est plus suffisante et la sursaturation augmente fortement au point de permettre une nucléation comme cela avait été observé lors des essais de la série 2.

En observant les photographies des plateaux de l'ELPI obtenues lors des essais 4B, 4C, 4D et 4E, on peut observer l'influence de la condensation du KCl sur le diamètre aérodynamique des particules de carbone. On se souvient que le diamètre aérodynamique des particules était inférieur à 20 nm avec une distribution centrée sur les étages fins en particulier l'étage de filtration. Le fait de condenser du KCl sur ces particules décale le spectre granulométrique des particules vers les étages 2 ou 3. Ce phénomène peut être relié à l'observation des dépôts collectés sur les différents étages (essais 4B, 4C, 4D et 4E) dont les photographies sont représentées sur la figure 5.7. Sur cette figure seules certaines images représentatives des résultats ont été représentées. Les observations ont été effectuées en utilisant l'ensemble des photographies.

On voit sur ces photographies deux types de dépôts qui forment des figures d'impactions sur les plateaux collecteurs de l'ELPI caractéristiques des étages où se situent ces plateaux : les figures blanches correspondent au KCl et les noires au carbone. Dans l'essai 4B, les dépôts que l'on observe sont principalement situés sur les plateaux supérieurs à 6 (comme le plateau 8 représenté ici). Sur les photos de l'essai 4C, les dépôts observés se situent sur les étages correspondants aux particules les plus fines (1-2-3) et on remarque un léger disque gris sur le filtre.

Pour les essais après évaporation (essais 4D et 4E), on remarque que le KCl seul (essai 4D) se retrouve aussi sur les plateaux correspondant aux particules les plus fines (1-2). Le plateau 8 présente un dépôt moins prononcé que le plateau 8 de l'essai 4B. Dans l'essai 4E, on ne voit plus le disque grisé sur le filtre et le dépôt de carbone le plus marqué est visible sur le plateau 3. Les dépôts des plateaux 1 et 2 sont bien moins visibles que pour l'essai 4C.

---

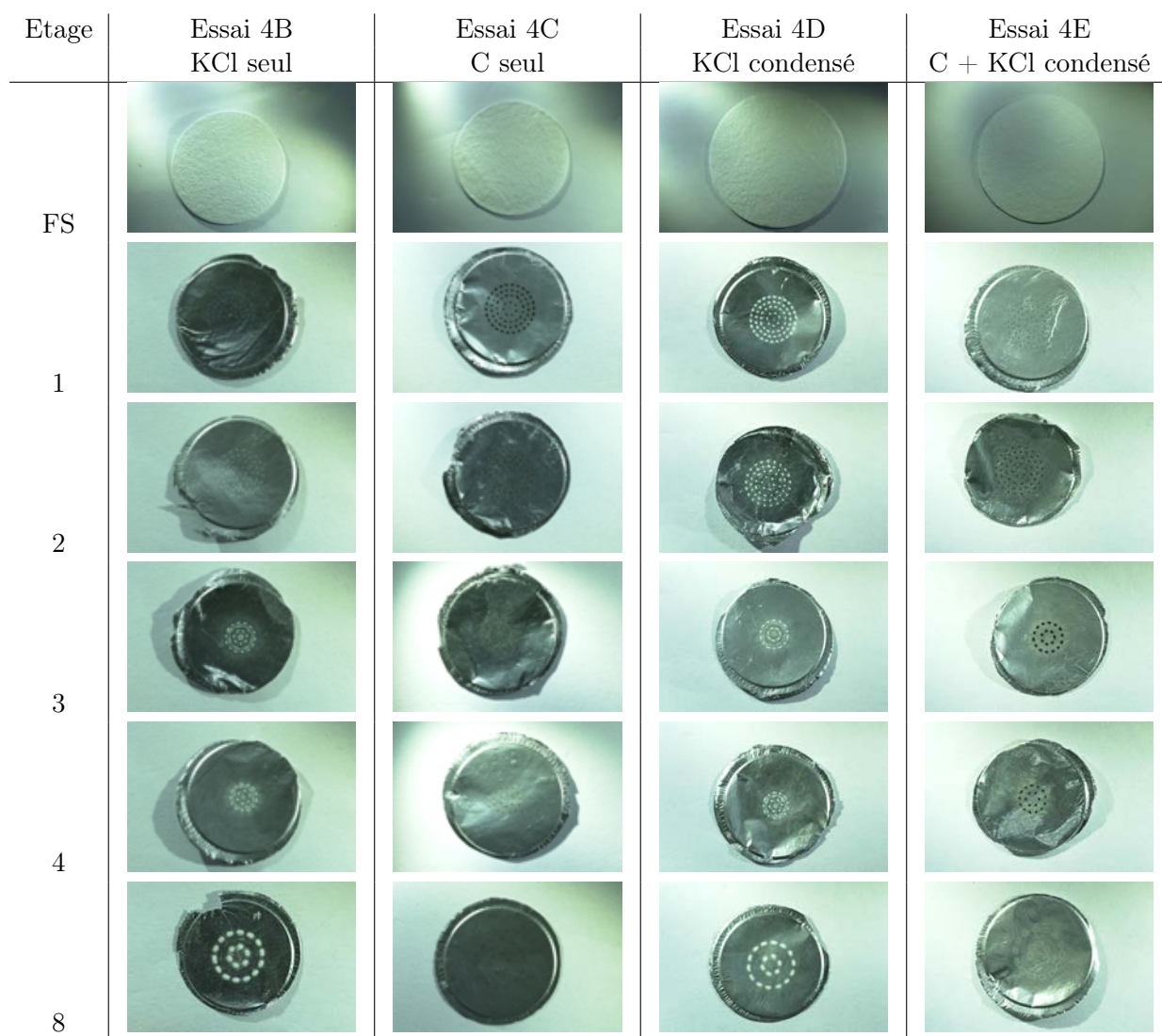


FIG. 5.7 – Observation des dépôts de particules sur les différents étages de l'ELPI

### 5.2.4.2 Variation du diamètre aérodynamique et quantité de KCl condensée sur les particules

La mesure granulométrique de l'ELPI donne accès au diamètre médian aérodynamique des particules. Cette valeur est basée sur l'hypothèse que le signal correspond à la signature d'une particule sphérique de densité 1. Ce diamètre est distinct du diamètre géométrique des particules (voir annexe).

Ceci est bien confirmé par les observations que nous réalisons : le diamètre géométrique des particules en sortie varie peu entre les différentes expériences de l'essai 4F alors que le diamètre aérodynamique varie. Nous allons tenter de relier la variation du diamètre aérodynamique des particules à la quantité de KCl condensée sur ces mêmes particules. Le diamètre aérodynamique,  $d_p^a$ , est lié au diamètre géométrique (diamètre de volume équivalent),  $d_p$ , par la relation (Dekati (2008)) :

$$d_p^a \propto \sqrt{\frac{\rho_p C_c(d_p)}{\rho_0 C_c(d_p^a)}} d_p \quad (5.4)$$

Dans cette expression,  $\rho_0$  est la masse volumique de référence  $1000 \text{ kg/m}^3$  et  $C_c$  est le coefficient de Cunningham. Entre les différentes expériences de l'essai 4F, Le diamètre équivalent en volume des particules est supposé constant. Dans cette equation, hormis le diamètre aérodynamique, seule la masse volumique apparente de la particule  $\rho_p$  varie suivant l'équation :

$$\frac{1}{\rho_p} = \frac{x_{\text{KCl}}}{\rho_{\text{KCl}}} + \frac{1 - x_{\text{KCl}}}{\rho_C} \quad (5.5)$$

Dans cette expression, la fraction massique de KCl,  $x_{\text{KCl}}$ , s'exprime en fonction de la quantité de carbone injectée :

$$x_{\text{KCl}} = \frac{\dot{m}_{\text{KCl}}}{\dot{m}_{\text{KCl}} + \dot{m}_C} \quad (5.6)$$

Où  $\dot{m}_{\text{KCl}}$  est le débit massique de KCl qui se condense sur les particules et  $\dot{m}_C$  le débit massique de carbone injecté. Supposons que la masse de KCl qui se condense sur les particules est constante. On peut alors exprimer la variation du diamètre aérodynamique en fonction du débit de carbone injecté dans le dispositif  $\dot{m}_C$ .

$$d_p^a \sqrt{C_c(d_p^{aero})} = d \sqrt{\frac{1}{\frac{\rho_{\text{KCl}}}{\rho_{\text{KCl}} - \rho_C} - \frac{\dot{m}_{\text{KCl}}}{\dot{m}_{\text{KCl}} + \dot{m}_C}}} \quad (5.7)$$

Dans cette expression,  $d$  est une constante positive proportionnelle au diamètre géométrique des particules. A partir des résultats obtenus par les mesures de l'ELPI des essai 4F, il est possible de calculer un diamètre aérodynamique médian massique. On a supposé  $\dot{m}_{\text{KCl}}$  constant ; on peut calculer les paramètres  $d$ ,  $\dot{m}_{\text{KCl}}$  et  $\rho_C$  afin de faire concorder les points expérimentaux avec le résultat du calcul donné par l'équation (5.7).

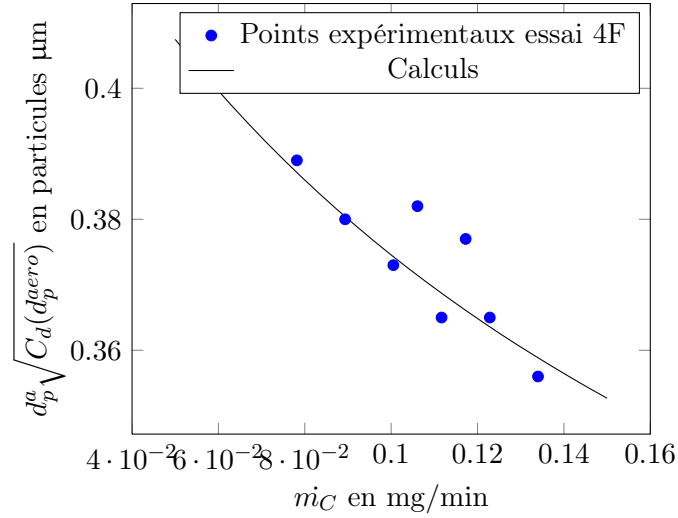


FIG. 5.8 – Variation du diamètre aérodynamique en fonction de la quantité de carbone injectée

Sur la figure 5.8, on peut voir que les points expérimentaux permettent de retrouver la variation indiquée par le calcul effectué ci-dessus. On trouve les paramètres suivants  $\frac{\rho_{KCl}}{\rho_{KCl} - \rho_C} = 1,35$ ,  $\dot{m}_{KCl} = 0,427$  mg/min et  $d = 0,278$ .

De ces paramètres, on peut déduire la masse volumique des particules de carbone. Elle vaut  $515$  kg/m<sup>3</sup>. C'est l'ordre de grandeur de la masse volumique apparente des particules produites par un générateur à décharges. Ainsi Spencer & Prather (2006) ont trouvé des valeurs de masse volumique apparente comprises entre  $700$  et  $900$  kg/m<sup>3</sup>. De même, on en déduit le flux de KCl qui s'est condensé sur ces particules  $\dot{m}_{KCl} = 0,427$  mg/min. Cette valeur est conforme à ce qui avait été déduit de la figure 5.2 qui était  $0,390$  mg/min.

**Conclusion :** L'étude de la variation du diamètre aérodynamique permet de retrouver des valeurs du flux de KCl qui s'est condensé sur les particules de carbone et de la masse volumique apparente des particules produites par le générateur GFG de Palas. On peut bien relier la variation du diamètre aérodynamique des particules de carbone à la variation de la masse volumique effective des particules de carbone due à la condensation du KCl sur ces particules.

### 5.2.5 Bilan des mesures de diamètre

Ces premiers essais permettent de calculer les différents diamètres caractéristiques des particules produites dans le dispositif. Ces diamètres sont résumés dans le tableau 5.5.

Type d'essai	Diamètre réel	Diamètre aérodynamique	Diamètre de mobilité équivalente
Carbone seul	60 nm	< 20 nm	83 nm
KCl initial	800 nm	550 nm	
KCl nucléé	100 nm	20 nm	15 nm
Carbone + KCl	63 nm	100 nm	86 nm

TAB. 5.5 – Diamètres des particules mesurées sur le dispositif expérimental

## 5.2.6 Dépôts de KCl aux parois

### 5.2.6.1 Description des essais

Pour quantifier le flux de KCl qui se dépose aux parois, nous avons réalisé les essais 5A-c décrits sur le tableau 5.6. Les mesures des filtrats permettent de calculer les quantités de KCl qui se sont déposées dans le tube.

Série	Carbone	[KCl]	$T$ des fours	Mesures
5A-c	$\frac{c}{6}$ du carbone	40mg/Sm <sup>3</sup>	950-850-800°C	Prélèvements sur filtre au point de prélèvement n°1 (5 minutes) et au point de prélèvement n°2 (1h) et mesure des masses filtrées par chromatographie ionique.

TAB. 5.6 – Description des essais de la série 5

### 5.2.6.2 Dépôts aux parois

Les mesures réalisées au point de prélèvement n°1, en entrée, ont donné des résultats stables pour l'ensemble des mesures de l'ordre de 40 mg/Sm<sup>3</sup>. Les masses mesurées au point de prélèvement n°2 (figure 4.12), en sortie, permettent alors de calculer le débit massique de KCl dans la sonde qui, multiplié par le facteur de dilution, permet de connaître la concentration de KCl qui sort de la section d'essai. Les rapports entre ces concentrations de sortie du refroidisseur et la concentration de KCl en entrée (40mg/Sm<sup>3</sup>) en fonction de la quantité de carbone injectée sont indiqués sur la figure 5.9.

Plus la quantité de carbone injectée augmente, plus le rapport sortie/entrée augmente. On passe ainsi de 62% en absence de carbone à 75% pour la concentration maximale de carbone. On peut alors en déduire le flux de KCl déposé aux parois qui est compris entre 0,3 et 0,47 mg/min.

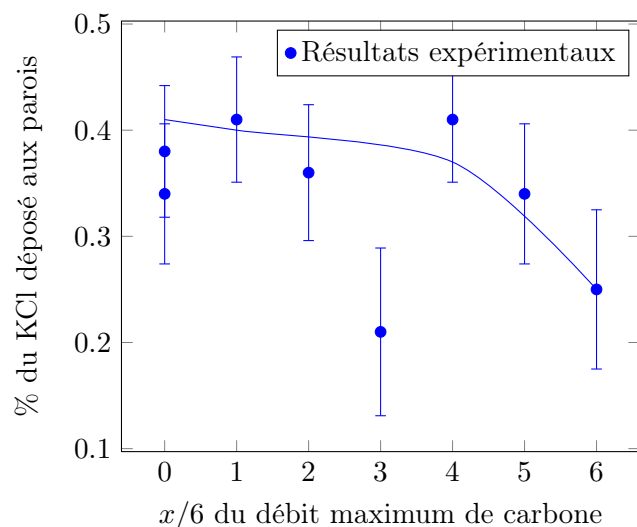


FIG. 5.9 – Evolution de la proportion du débit de KCl déposé aux parois en fonction de la quantité de carbone injectée

### 5.3 Simulation des essais en utilisant le modèle

Nous allons utiliser le modèle construit précédemment afin de simuler les expériences réalisées sur le dispositif.

Nous allons nous baser sur les paramètres de l'essai 5A. Le débit de KCl sera constant et de  $1,54 \cdot 10^{-8}$  kg/s. Cela correspond à la quantité de KCl évaporée selon les mesures effectuées sur la figure 5.2.

Le profil de température utilisé pour les calculs est celui présenté sur la figure 4.22 en ne prenant en compte que le refroidissement du gaz. On ne cherchera pas à modéliser l'évaporation, ce phénomène n'étant pas décrit par le modèle développé dans le cadre de ce travail qui s'intéresse à la condensation du KCl. Le profil de température utilisé pour les calculs est donné sur la figure 5.10.

Nous allons faire varier la quantité de carbone comme dans les expériences en prenant une concentration maximale de  $3 \cdot 10^5$  particules/cm<sup>3</sup>. Le diamètre initial des particules de carbone est de 60 nm. Les calculs sont alors réalisés en prenant une concentration en particules de carbone initiale injectée égale à  $0, \frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \dots, \frac{6}{6}$  de la concentration maximale.

#### 5.3.1 Répartition du flux de KCl entre phases condensées et phase vapeur

Nous allons d'abord représenter les résultats concernant la répartition du KCl le long du tube entre les particules solides en suspension dans le gaz, les particules solides déposées, le KCl condensé directement à la paroi et enfin le KCl restant sous forme vapeur.



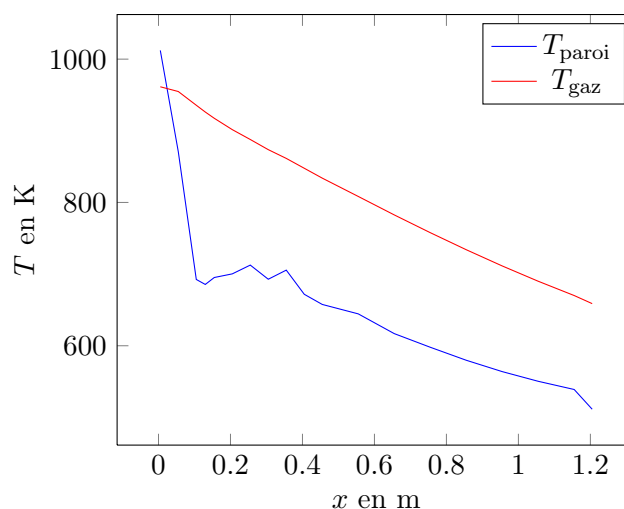


FIG. 5.10 – Profil de température utilisé pour le calcul

Sur la figure 5.11, on peut observer l'évolution de la répartition du KCl le long de la section d'essai représentée en abscisse par la cote en mètres, entre la phase vapeur et la phase condensée (aux parois, sur les particules suspendues et sur les particules déposées). La fraction de KCl notée en ordonnée représente le rapport entre le flux de KCl et le flux massique de KCl en entrée de la section.

On peut observer ainsi que le KCl se retrouve intégralement en phase condensée avant la sortie de la section d'essai. Le KCl initialement en phase vapeur commence par se condenser dans un premier temps sur les parois qui sont plus froides que le gaz. Quand le gaz devient suffisamment froid, le KCl se condense sur les particules qui peuvent alors aussi se déposer aux parois. Pour les grandes concentrations de carbone, la condensation du KCl sur les particules commence assez tôt dans le tube vers 30 cm. Plus la concentration initiale en carbone est faible, plus la condensation du KCl apparaît loin dans le tube. Ainsi sans carbone injecté, la condensation sur les particules nucléées commence après 60 cm. Cela s'explique par le fait que le peu de particules présentes ne permet pas une condensation efficace. Une nucléation pour les concentrations initiales en carbone les plus faibles est nécessaire.

Le flux de KCl qui se dépose sur les particules de carbone varie peu pour les 3 plus hautes valeurs de concentrations initiales de carbone. Il est compris entre  $1 \cdot 10^{-8}$  et  $1,2 \cdot 10^{-8}$  kg/s. Ceci correspond à environ 0,6 mg/min, soit environ 70% du KCl initialement en phase vapeur. C'est l'ordre de grandeur du flux de KCl qui avait été déduit de la figure 5.2, 0,4 mg/min et lors de l'étude de la variation du diamètre aérodynamique des particules qui avait donné une valeur de 0,5 mg/min.

### 5.3.2 Nombre de particules

Nous avons aussi tracé la concentration de particules calculée en fonction de l'abscisse dans la section d'essai. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.12.

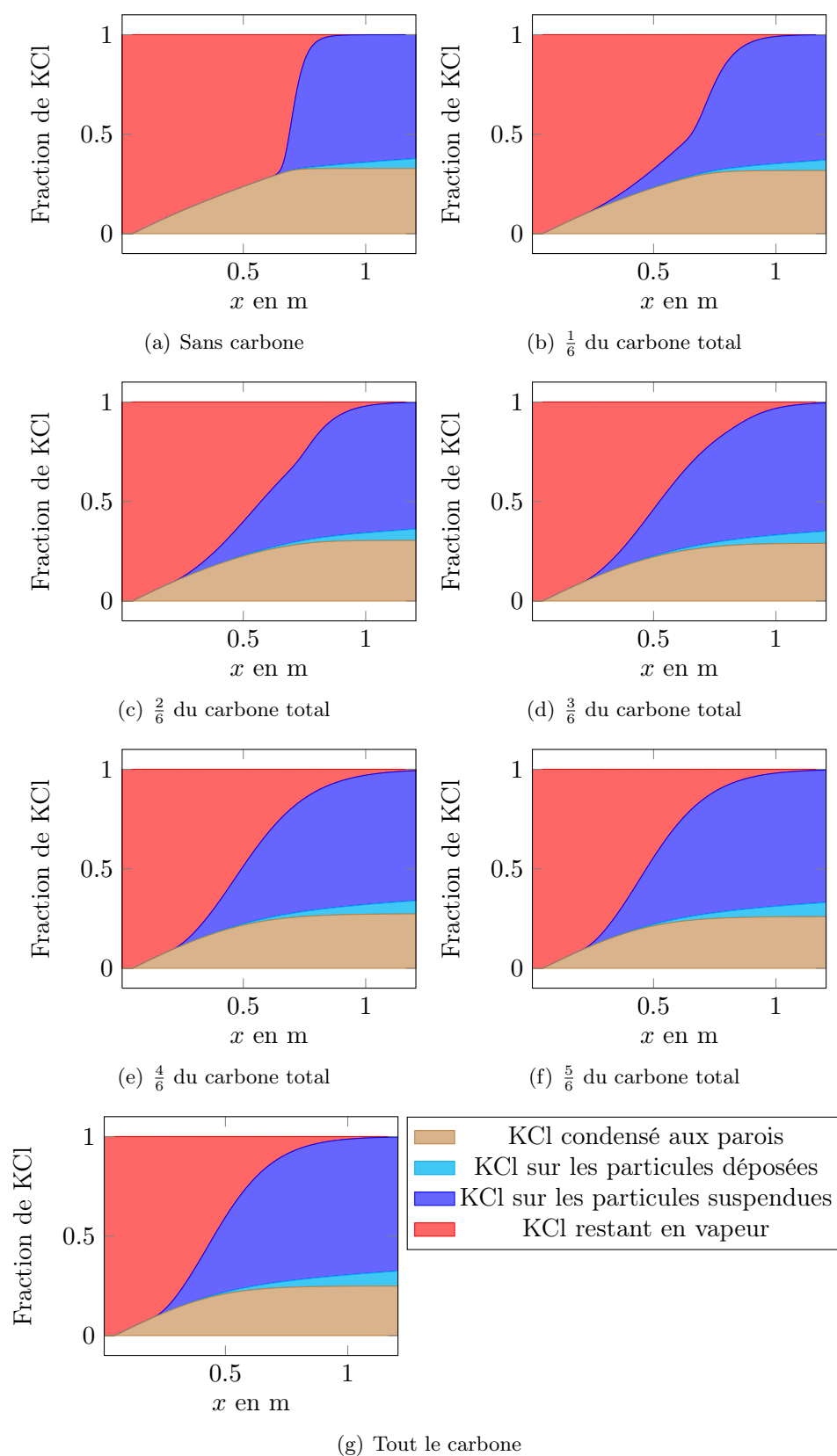


FIG. 5.11 – Répartition du KCl selon le modèle pour un débit de KCl de  $1,54 \cdot 10^{-8}$  kg/s pour plusieurs concentrations de particules initiales.

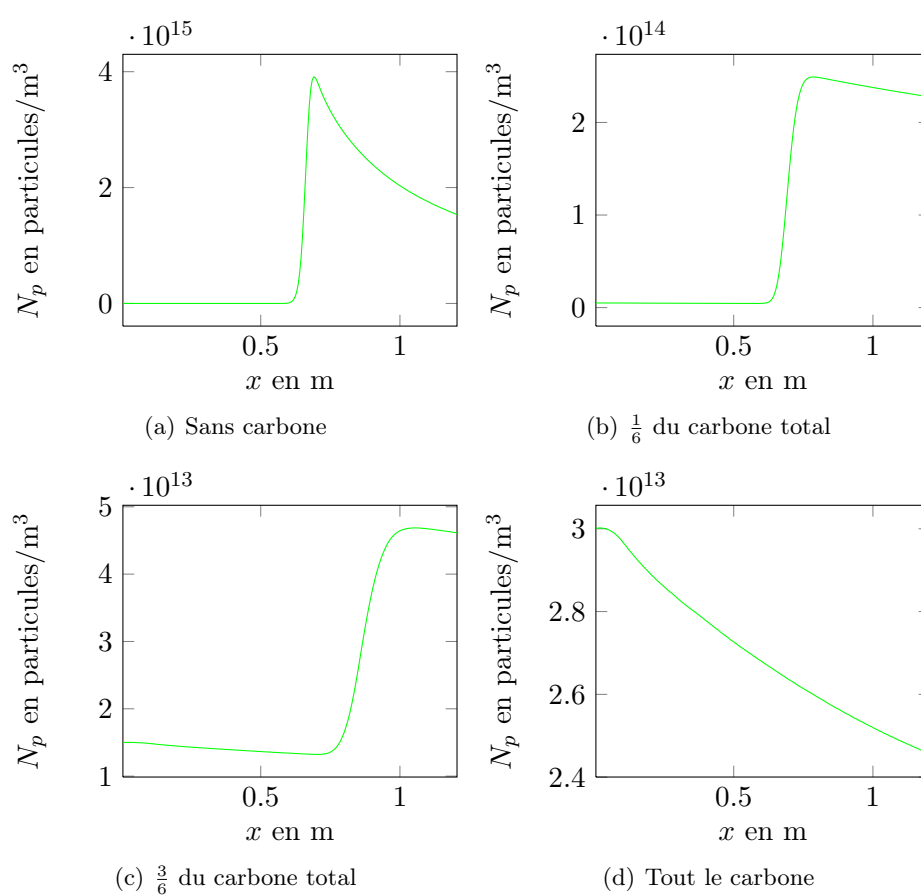


FIG. 5.12 – Evolution de la concentration de particules selon le modèle

Sur cette figure, il apparaît que, selon la quantité initiale de particules, on pourra voir apparaître de nouvelles particules par nucléation : c'est le décrochement que l'on peut observer sur les figures 5.12-a, 5.12-b et 5.12-c et qui n'est plus visible sur la figure 5.12-d. Ces nouvelles particules apparaissent selon ces calculs pour des quantités de carbone injectées inférieures à la moitié de la quantité maximale. Plus la quantité de carbone est importante, plus l'apparition de nouvelles particules se produira tard. En absence de particules de carbone, la concentration en particules passe par un maximum, 60 cm après l'entrée du tube à  $4 \cdot 10^{15}$  particules/m<sup>3</sup>. Les particules nucléées ont un diamètre compris entre 1 et 1,5 nm.

Avant la nucléation, la concentration de particules baisse progressivement à cause des dépôts comme on peut le voir sur la figure 5.12-c et 5.12-d où il n'y a pas de nucléation. On observe aussi une baisse de la concentration dans les autres calculs où il y a des particules initialement. La concentration baisse par exemple de  $10^{13}$  à  $9 \cdot 10^{12}$  particules/m<sup>3</sup> dans le cas où on injecte 1/3 du débit maximal de carbone.

Dans le cas où aucune particule de carbone n'a été injectée, la concentration de particules baisse fortement après la nucléation à cause de l'agglomération et des dépôts. La concentration dans ce cas passe de  $4 \cdot 10^{15}$  à  $1,5 \cdot 10^{15}$  particules/m<sup>3</sup>. Le diamètre calculé des particules augmente alors jusqu'à 20 nm. Hormis ce cas, l'agglomération ne joue pas un rôle important dans nos conditions.

On peut aussi remarquer que l'apparition de nouvelles particules par nucléation est semblable à ce qui a été observé sur la figure 5.7 avec une nucléation qui devient négligeable pour une concentration initiale en particules de carbone supérieure à 4/6 de la concentration maximale soit  $2 \cdot 10^{13}$  particules/Sm<sup>3</sup>. On peut ainsi comparer les concentrations en sortie mesurées sur le dispositif avec les concentrations calculées.

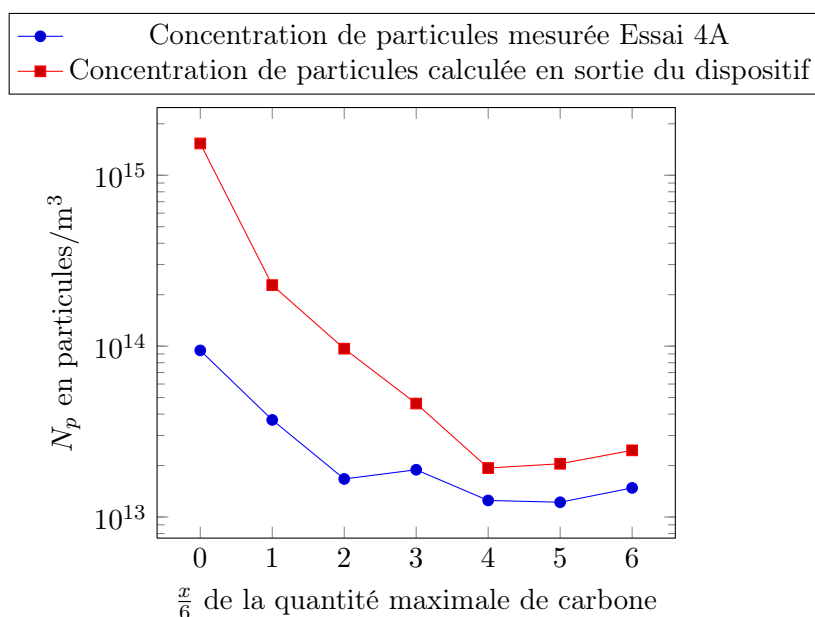


FIG. 5.13 – Comparaison de la concentration de particules à la sortie d'après le calcul et mesurée sur le dispositif.

Sur la figure 5.13, on peut voir que les résultats des calculs et l'expérience présentent les mêmes tendances concernant la concentration de particules en sortie. On observe tout d'abord une grande concentration en particules ( $2 \cdot 10^{15}$  particules /Nm<sup>3</sup>) pour les concentrations en entrée faibles ou nulle. Cette concentration importante est due à la nucléation qui crée de nombreuses petites particules. Elle est bien plus importante dans le calcul que dans les mesures. Cela peut s'expliquer par le fait que dans nos calculs, on ne prend pas en compte les particules de KCl qui n'ont pas été évaporées et qui constituent des sites de condensation pour le KCl gazeux. En ajoutant des particules de 800 nm dans le calcul, il est possible de réduire le nombre de particules en sortie (cf. paragraphe 5.3.4).

Cette concentration en sortie va baisser jusqu'à un minimum pour une concentration initiale de  $2 \cdot 10^{13}$  particules/Nm<sup>3</sup>, pour lequel il n'y a plus de formation notable de particules par nucléation. La nucléation apparaît si l'on regarde de plus près le flux  $\phi_p^{\text{nucléation}}$  mais ce flux reste négligeable devant le flux de particule qui est transporté.

Enfin, pour les plus fortes concentrations où il n'y a pas de nucléation, le nombre de particules augmente en fonction du nombre de particules initial. Le dépôt aux parois est le mécanisme principal impactant le nombre de particules dans ces cas.

### 5.3.3 Dépôts

Sur la figure 5.11, on peut évaluer la proportion de KCl qui se dépose sur les parois. Ces dépôts sont constitués par le KCl condensé directement à la paroi et par le KCl qui s'est condensé sur des particules qui se sont elles-mêmes déposées.

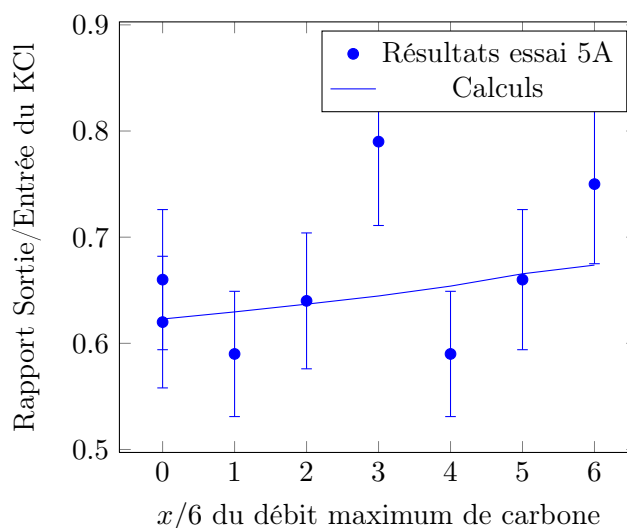


FIG. 5.14 – Comparaison entre les bilans sortie/entrée expérimentaux et calculés.

La condensation de KCl en paroi est la première source de dépôt. Elle apparaît avant même la croissance dès que la température de paroi est suffisamment faible pour permettre une condensa-

tion. Cette condensation s'arrête dès que la quantité de KCl en phase vapeur devient trop faible à cause notamment de la condensation sur des particules solides. Ensuite, la condensation de KCl étant terminée, les pertes de KCl aux parois sont dues au dépôt de particules sur lesquelles du KCl s'est condensé aux parois.

Le bilan sortie/entrée de la figure 5.14 montre que les résultats expérimentaux ont la même tendance que le calcul. La quantité de KCl transmise à la sortie est croissante avec le nombre de particules de carbone injectées. On déduit donc que les dépôts de KCl baissent quand on augmente le nombre de particules de carbone.

Grâce aux résultats expérimentaux, nous avons pu vérifier que le modèle construit permettait bien de retrouver le comportement du KCl observé dans les expériences en ce qui concerne la quantité de KCl qui se condense sur les particules, le nombre de particules et les dépôts qui se produisent lors du refroidissement. Il peut donc être utilisé pour prédire le comportement du KCl dans des installations expérimentales.

#### 5.3.4 Influence de la présence des particules de KCl résiduelles.

Lors des calculs, nous n'avons pas pris en compte les particules de KCl qui n'ont pas été évaporées lors du chauffage de l'écoulement. Ces particules sont peu nombreuses, car la concentration initiale globale des particules de KCl est 6 fois inférieure à celles des particules de carbone, et d'un diamètre d'environ 800 nm, plus grand que les particules de carbone (60 nm). Pour un nombre équivalent de particules, des particules de plus fort diamètres conduisent à une concentration massique plus élevée et une surface offerte plus importante. Cela facilite la croissance. Par contre, pour une concentration en particules plus faible, on ne connaît pas a priori l'effet d'une augmentation du diamètre. Il est donc nécessaire d'évaluer le nombre de particules de KCl résiduelles.

Nous avons évalué qu'environ 30% de la concentration massique de KCl initiale n'est pas évaporée, ce qui conduit à une concentration massique de l'ordre de  $12 \text{ mg/m}^3$ . On trouve ainsi pour un diamètre de volume équivalent de 800 nm une concentration de particules de KCl résiduelles de  $2,25 \cdot 10^{10}$  particules/ $\text{m}^3$ .

Comparée à la valeur de la concentration en carbone pour le débit maximum injecté ( $3 \cdot 10^{13}$  particules/ $\text{m}^3$ ), cette quantité de KCl résiduelle est faible et leur effet sur la condensation peut probablement être négligé. Par contre, quand le débit de particules de carbone injecté diminue, et pour des valeurs faibles voire nulles de ce dernier, ces particules non évaporées de KCl peuvent jouer un rôle, d'autant plus que la croissance sera facilitée par le diamètre plus grand de ces particules comparé à celui des particules de carbone injectées.

Le modèle développé est de type monodispersé, et donc ne permet pas de prendre en compte en même temps la population carbone et deux populations de particules de KCl de diamètres différents. Toutefois, on peut remplacer dans le modèle la population de particules de carbone par une population moyenne prenant en compte des particules de carbone et les particules de KCl

---

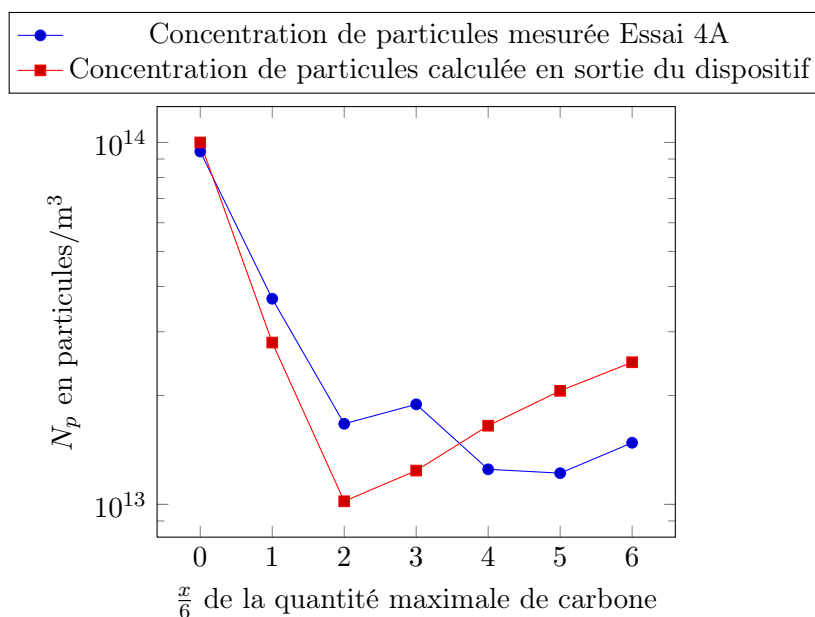


FIG. 5.15 – Comparaison de la concentration de particules à la sortie d’après le calcul et mesurée sur le dispositif.

de diamètre 800 nm et de concentration de  $2,25 \cdot 10^{10}$  particules/ $\text{m}^3$ . Les résultats des calculs de concentrations de particules en sortie de la section d’essai sont indiqués sur la figure 5.15. La concentration de particules en sortie du dispositif calculée est alors plus petite que celle calculée sur la figure 5.13 et se rapproche des concentrations mesurées sur le dispositif expérimental.

Cette valeur montre que la concentration initiale en particules de KCl résiduelles ne suffit pas pour condenser l’ensemble de la vapeur et n’évite pas la condensation par nucléation homogène. L’effet de ces particules de KCl peut donc bien être négligé sur le plan du rôle des phénomènes physiques mis en jeu en l’absence de carbone. On conclut donc que, de cette manière, le modèle est capable de prendre en compte l’effet d’une deuxième population de plus gros diamètre et que les résultats sont cohérents avec les résultats des essais. Cependant la prise en compte de cette population résiduelle permet une meilleure précision des calculs réalisés avec le modèle.

Une évolution du modèle, prenant en compte une population bimodale de KCl permettrait de vérifier que cette population de KCl résiduel peut bien être négligée, y compris dans les essais avec carbone.

**Résumé :** Le dispositif expérimental ANACONDA a permis d'obtenir des points expérimentaux permettant d'appréhender les rôles des différents phénomènes intervenant lors de la condensation de KCl et de valider les choix qui ont été faits pour construire le modèle global de condensation des aérosols de KCl.

Les essais ont été conduits pour une vitesse de refroidissement visée de 1000 K/s. Ces essais ont permis d'observer :

- la nucléation homogène du KCl sans carbone injecté dans la section d'essai sous la forme de fines particules de l'ordre de la dizaine de nm.
- la répartition du KCl entre le KCl condensé sur les particules de carbone 0,3mg/min, le KCl qui ne s'est pas évaporé (30% du KCl initial) et enfin le KCl qui a subi une nucléation homogène.
- les particules formées après condensation du KCl qui présentaient une croûte de KCl autour d'un noyau de graphite. Cette observation n'a pas permis d'en déduire la variation du diamètre des particules en raison de la morphologie très dispersée du graphite. La variation du diamètre a alors été calculée.
- les diamètres aérodynamiques enregistrés par l'ELPI. De cette valeur a été déduit un flux de KCl qui se condense sur les particules de carbone de 0,5mg/s.
- les dépôts de KCl aux parois en fonction de la quantité de carbone injectée. Ces dépôts diminuent quand la quantité de carbone augmente de 40 à 25%.

Des calculs ont ensuite été effectués en utilisant le modèle global construit. Ces calculs simulent la condensation d'un flux de  $1,53 \cdot 10^{-8}$  kg/s sur une quantité variable de particules de 60 nm de diamètre initial. Le maximum de concentration initiale de particules de carbone est de  $3 \cdot 10^{13}$  particules/m<sup>3</sup>. Ces calculs ont permis d'observer :

- la répartition du KCl entre la phase gazeuse, les particules en suspension ou les dépôts aux parois le long du tube
- la concentration en particules le long de la section d'essai
- les dépôts aux parois.

Il a été ainsi possible de comprendre les étapes de la formation des aérosols lors des essais :

- au début du refroidissement, la paroi plus froide que le gaz va permettre une condensation directe de vapeur aux parois.
- Lorsque la sursaturation est suffisamment élevée dans le gaz, suivant la concentration de particules présentes dans l'écoulement, soit la vapeur va se condenser par croissance, soit la sursaturation élevée permettra une nucléation de nouvelles particules fines et nombreuses qui vont s'agglomérer. Ensuite, le reste du KCl se condense rapidement sur les particules nucléées par croissance.
- La concentration de KCl en phase vapeur baisse et il n'y a plus de condensation aux parois. Cependant, la quantité de KCl déposé aux parois augmente encore du fait du dépôt des particules contenant désormais du KCl.
- la présence des particules résiduelles ne peut pas être pris en compte de manière générale dans le modèle mais leur prise en compte dans le cas où il n'y a pas de graphite montre un meilleur accord entre les calculs et les mesures.

Les résultats expérimentaux et les calculs donnent les mêmes tendances en ce qui concerne le nombre de particules et les dépôts. De même le flux calculé de KCl déposé sur les particules est de 0,6 mg/min.

Ainsi, les points expérimentaux permettent de valider les choix faits pour construire le modèle ainsi que de valider certains des résultats du modèle. Ce modèle peut donc être utilisé afin de réaliser des calculs et en tirer des conclusions quant à l'application industrielle du procédé.



## Chapitre 6

# Application industrielle et perspectives

### 6.1 Amélioration des procédés industriels : minimisation des dépôts aux parois

Un des points importants concernant les inorganiques dans les procédés industriels concerne les dépôts aux parois qui provoquent corrosion et bouchage des conduites. Il est donc intéressant de trouver des solutions permettant de limiter ces dépôts. Nous allons en présenter en nous appuyant sur les résultats de modélisation et résultats expérimentaux obtenus.

#### 6.1.1 Origine des dépôts

Lors de la comparaison des résultats expérimentaux aux résultats issus de la modélisation, nous avons vu que les dépôts aux parois étaient dus en grande partie à la condensation directe de vapeurs aux parois.

Ce phénomène est le premier intervenant lors de la condensation de vapeur dans un tube. En effet, le refroidissement de l'écoulement est assuré comme dans un échangeur par la paroi du tube. Lors du refroidissement, la paroi est plus froide que le gaz. Lorsque la température de la paroi est suffisamment basse, elle permet une condensation directe de la vapeur sur la paroi alors que le gaz est encore trop chaud pour permettre cette condensation à cœur. C'est ce que l'on observe sur les graphiques de répartition du KCl (figure 5.11).

Lorsque la température du gaz permet une sursaturation supérieure 1, la condensation peut aussi se produire sur des particules éventuellement présentes; en l'absence de particules dans l'écoulement il faut attendre que la nucléation homogène se produise, pour créer à son tour des particules et par conséquent permettre la condensation par croissance limitant ainsi les dépôts aux parois.

---

## 6.1.2 Limitation des dépôts

On conclut qu'une des solutions permettant de limiter les dépôts est de faciliter la condensation sur les particules du gaz au détriment de la condensation aux parois.

### 6.1.2.1 Injection de particules solides

La première solution est donc d'utiliser des particules solides d'ensemencement dans l'écoulement. On peut utiliser les particules déjà présentes dans l'écoulement (suies, poussières, gouttelettes...) donc ne pas filtrer l'écoulement avant la condensation de l'ensemble des vapeurs.

Cependant, la présence d'un trop grand nombre de particules va entraîner des dépôts aux parois et une agglomération plus importants qui limiteront l'effet bénéfique attendu de la présence de ces particules. Nous allons comparer des calculs de condensation réalisés en augmentant la concentration de particule d'ensemencement à  $10^{13}$  et  $3 \cdot 10^{13}$  particules/m<sup>3</sup>, concentrations atteintes lors des essais ANACONDA, puis,  $10^{14}$ ,  $10^{15}$  et  $10^{16}$  particules/m<sup>3</sup>, afin d'observer les différents effets possibles décrits par le modèle.

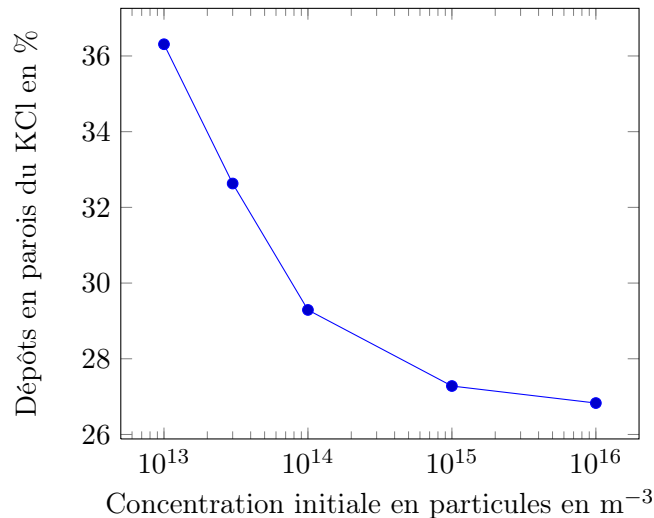


FIG. 6.1 – Pourcentage de pertes aux parois en fonction de la quantité de particules d'ensemencement.

Sur la figure 6.1, sont représentés les résultats de ces calculs, en reprenant les résultats des calculs initiaux réalisés à  $10^{13}$  et  $3 \cdot 10^{13}$  particules/m<sup>3</sup>. On peut voir que si les dépôts diminuent fortement entre  $10^{13}$  et  $10^{15}$  particules/m<sup>3</sup>, malgré la forte augmentation du nombre de particules initiales, la décroissance se ralentit fortement entre  $10^{15}$  et  $10^{16}$  particules/m<sup>3</sup>. Pour cette dernière concentration, l'analyse détaillée des résultats montre que ce ralentissement des dépôts aux parois est en grande partie due aux termes d'agglomération et de dépôts de particules aux parois qui augmentent. L'agglomération crée des particules plus grosses mais deux particules forment alors une seule particule de diamètre augmenté par  $\sqrt[3]{2}$ . La surface de croissance offerte par deux particules qui en forment une seule passe alors de  $2\pi d_p^2$  à  $\pi(\sqrt[3]{2}d_p)^2$ . Ceci correspond à une baisse

d'environ 20% de la surface sur laquelle peut se condenser le KCl. En sortie, il ne reste selon les calculs que  $2 \cdot 10^{15}$  particules/m<sup>3</sup>.

### 6.1.2.2 Effet de la variation du diamètre des particules d'ensemencement sur les dépôts aux parois

L'augmentation du diamètre des particules d'ensemencement permet elle aussi de faciliter la condensation des vapeurs sur ces particules. En effet, un plus grand diamètre de particules implique une surface de particule plus grande offerte à la condensation du KCl pour une même concentration en nombre de particules.

Nous allons réaliser des calculs dans les conditions thermiques de nos expériences mais en modifiant le diamètre des particules. On se place dans le cas où on n'injecte que la moitié du débit maximal de carbone. A ce débit commence à apparaître la nucléation en fin de condensation. Dans les conditions de nos expériences, les particules présentes sont donc trop peu nombreuses pour éviter la nucléation et les dépôts aux parois de KCl sont importants.

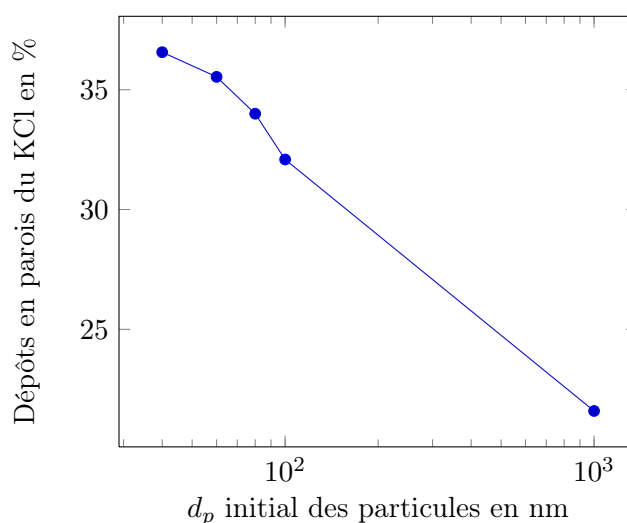


FIG. 6.2 – Influence du diamètre initial sur les dépôts de KCl

Sur la figure 6.2, les dépôts de KCl aux parois sont représentés en fonction du diamètre initial des particules de carbone. Plus ce diamètre est grand, moins il y a de dépôts dans le tube.

Quand le diamètre initial des particules est supérieur à 100 nm, on ne voit plus apparaître de nucléation homogène dans le tube. La concentration de KCl en phase vapeur baisse suffisamment pour que la valeur de la sursaturation soit faible et que la nucléation ne se produise pas.

Il faut cependant veiller à ne pas trop augmenter la taille des particules sous peine d'augmenter les phénomènes de dépôts gravitaires. Ces phénomènes ne sont pas décrits dans le modèle et pourraient vraisemblablement se produire pour des particules de diamètre supérieur à 1  $\mu\text{m}$ . C'est la raison pour laquelle nous avons limité ces calculs à des particules plus petites que 1  $\mu\text{m}$ .

### 6.1.2.3 Vitesse de refroidissement

Le moteur principal des dépôts est le gradient de température entre le gaz et la paroi. Ceci est vrai pour la condensation directe du KCl qui dépend de la sursaturation du KCl en paroi, mais aussi pour les dépôts thermophorétiques qui dépendent du gradient de température entre le gaz et la paroi. Ce gradient entre le gaz et la paroi est lié à la vitesse de refroidissement du gaz : plus vite le gaz se refroidit plus ce gradient de température sera important.

Lors des cas tests utilisés pour analyser le fonctionnement du modèle et pour dimensionner le dispositif expérimental, plusieurs vitesses de refroidissement avaient été envisagées mais une seule pu être testée sur le dispositif ANACONDA faute de temps. Nous allons reprendre ces résultats de calcul afin d'observer l'influence du gradient de température sur les dépôts.

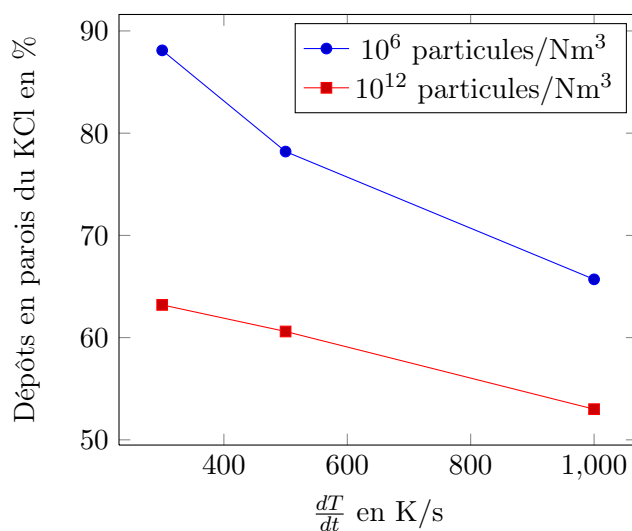


FIG. 6.3 – Influence de la vitesse de refroidissement sur les dépôts, pour un écoulement à 30NL/min et une pression partielle initiale de KCl de 10 Pa.

Sur la figure 6.3, sont représentés les pourcentages de dépôts aux parois pour plusieurs vitesses de refroidissement comprises entre 300 et 1000 K/s pour 2 valeurs de la concentration initiales de particules de carbone,  $10^6$  particules/Nm<sup>3</sup> correspondant au cas où il n'y a pas de particules d'ensemencement et  $10^{12}$  particules/Nm<sup>3</sup> correspondant au cas avec des particules d'ensemencement. Les tubes sont dimensionnés afin d'obtenir la même température de sortie pour les 3 vitesses de refroidissement, 600 K. On observe ainsi que plus la vitesse de refroidissement est faible plus les dépôts sont importants que ce soit avec ou sans graphite.

Cela s'explique par le fait que plus le refroidissement est lent, plus la longueur de refroidissement sera grande, et donc plus la surface de dépôts sera importante. Ainsi les dépôts sont favorisés par l'augmentation de la surface de dépôt alors que les constantes de dépôts sont, elles, plus faibles. C'est ce que l'on peut voir dans le tableau 6.1. La longueur est bien plus faible à 1000 K/s, 2,3 m, qu'à 300 K/s, 7,7 m. Cependant si la moyenne des dépôts aux parois par longueur de tube est plus faible à basse vitesse de refroidissement, les dépôts aux parois sont plus globalement importants dans ce cas car la longueur du tube est trop grande.

Vitesse de refroidissement	Longueur de refroidissement	Dépôts moyens par unité de longueur sans particules de carbone	Dépôts moyens par unité de longueur avec particules de carbone
300 K/s	7,7 m	$1,91 \cdot 10^{-8}$ kg/m/s	$1,37 \cdot 10^{-8}$ kg/m/s
500 K/s	5,6 m	$2,33 \cdot 10^{-8}$ kg/m/s	$1,81 \cdot 10^{-8}$ kg/m/s
1000 K/s	2,3 m	$4,77 \cdot 10^{-8}$ kg/m/s	$3,85 \cdot 10^{-8}$ kg/m/s

TAB. 6.1 – Longueur de refroidissement pour des écoulements à 30 l/min en fonction de la vitesse de refroidissement.

## 6.2 Perspectives

Ce travail a permis de construire un dispositif expérimental et un modèle simplifié permettant d'obtenir des résultats décrivant la condensation des aérosols dans des conditions représentatives d'une installation industrielle. Il constitue une première approche du comportement des inorganiques dans une installation de gazéification de la biomasse et ouvre la voie à des perspectives expérimentales et pour la modélisation.

### 6.2.1 Perspectives expérimentales

Par manque de temps toutes les possibilités expérimentales du dispositif ANACONDA n'ont pu être exploitées. De plus d'autres essais dans ce même dispositif sont aussi évoqués dans le paragraphe suivant.

#### 6.2.1.1 Obtention de nouvelles données expérimentales

**Variation de la vitesse de refroidissement :** Lors de la mise au point du dispositif, il avait été prévu de pouvoir modifier la vitesse de refroidissement. Ainsi la longueur de la section d'essai a été dimensionnée afin d'obtenir des vitesses de refroidissement de 300 et 500 K/s. Cette modification implique le changement de l'isolant thermique. On pourrait donc évaluer l'influence de cette vitesse de refroidissement et comparer aux résultats obtenus dans le paragraphe 6.1.2.3.

**Amélioration des mesures de carbone :** Les mesures réalisées sur le dispositif ne permettent pas de quantifier la masse de carbone en sortie du dispositif et l'ELPI n'est pas suffisant pour mesurer correctement la distribution granulométrique du graphite. Des outils expérimentaux permettent de mesurer la concentration en carbone élémentaire par la méthode d'absorption d'un rayonnement infrarouge. Ces mesures permettraient d'obtenir des bilans sortie/entrée sur les particules de carbone.

**Injections de mélanges NaCl/KCl :** Enfin, en utilisant le générateur pneumatique, il est possible d'injecter plusieurs sels différents simultanément. Ainsi, il serait possible d'obtenir des données expérimentales de condensation simultanée de KCl et NaCl.

### 6.2.1.2 Autres applications

La production de particules représentatives de particules obtenues dans une installation industrielle pourrait être utile afin de tester des systèmes de filtration ou encore pour tester le comportement de matériaux ou de catalyseurs lors de leur exposition à des aérosols de gazéification aux caractéristiques connues et maîtrisées.

## 6.2.2 Amélioration du modèle

### 6.2.2.1 Utilisation d'une distribution bidispersée

Le modèle actuel suppose que les particules sont monodispersées, c'est-à-dire qu'il n'y a qu'un seul diamètre de particules dans chaque zone de calcul. Cependant, la nucléation crée de nombreuses particules fines dont le diamètre est bien plus faible que celui des particules initiales.

Si le nombre de particules nucléées est petit ou alors très grand par rapport au nombre de particules initiales, l'utilisation d'un diamètre moyen massique permet de négliger respectivement les particules nucléées ou les grosses particules. En fait, nos calculs montrent (figure 5.12-c) que le nombre de particules nucléées est du même ordre de grandeur que le nombre de particules de carbone. Il n'est donc pas possible de calculer un diamètre moyen significatif dans ce cas. En utilisant une population de particules bidispersées, il serait possible de séparer et donc d'appréhender les deux types de particules : particules fines issues de la nucléation et grosses particules initiales.

Pour modifier le modèle, il faudrait ajouter les inconnues  $\phi_p^N$  et  $d_p^N$  qui sont respectivement le flux de particules de petit diamètre («nucléées») et le diamètre moyen massique de ces mêmes particules. Le flux  $\phi_p^N$  est modifié par les dépôts de fines particules aux parois, l'agglomération (entre petites particules ( $p \rightarrow p$ ) et entre une grosse particule et une fine particule ( $p \rightarrow g$ )) et la nucléation. Le flux de grosses particules  $\phi_p$  est modifié par l'agglomération entre grosses particules ( $g \rightarrow g$ ) et les dépôts. L'agglomération entre une grosse particule et une fine particule ( $g \rightarrow p$ ) ne modifie pas le nombre de grosses particules.

$$\phi_p(i-1) = \phi_p(i) + \phi_p^{\text{dépôts}}(i) + \phi_p^{\text{agglomération } g \rightarrow g}(i) \quad (6.1)$$

$$\phi_p^N(i-1) + \phi_p^{\text{nucléation}}(i) = \phi_p^N(i) + (\phi_p^N)^{\text{dépôts}}(i) + \phi_p^{\text{agglomération } p \rightarrow g}(i) + \phi_p^{\text{agglomération } p \rightarrow p}(i) \quad (6.2)$$

En additionnant les équations (6.1) et (6.2) on retrouve l'équation du modèle simplifié initial (3.49). Le bilan de masse sur le KCl en phase vapeur n'est pas modifié, seule l'expression du terme de croissance doit prendre en compte les deux composantes (fines particules et grosses particules). Le bilan de masse sur les deux populations de particules permet de calculer les volumes respectifs des particules de ces populations.

$$v_p(i) = \frac{1}{\phi_p(i) + \phi_p^{\text{dépôts}}(i)} \left( \phi_p(i-1)v_p(i-1) + \frac{\phi_v^{\text{croissance} \rightarrow g}(i)}{\rho_{\text{KCl}}} \right) \quad (6.3)$$

$$v_p^N(i) = \frac{1}{\phi_p^N(i) + \phi_p^N(i)^{\text{dépôts}}} \left( \phi_p(i-1)v_p(i-1) + \frac{\phi_v^{\text{croissance} \rightarrow N}(i) + \phi_v^{\text{nucléation}}(i)}{\rho_{\text{KCl}}} \right) \quad (6.4)$$

$\phi_v^{\text{croissance} \rightarrow N}$  est le flux de vapeur par croissance sur les fines particules et  $\phi_p^N(i)^{\text{dépôts}}$  est le flux de fines particules déposées à la paroi.

### 6.2.2.2 Autres améliorations du modèle

Le modèle actuel est monodimensionnel dans le sens de l'écoulement. Il ne permet pas de prendre en compte les gradients radiaux notamment thermiques qui peuvent intervenir dans un écoulement se refroidissant. Cependant, en utilisant un logiciel de mécanique des fluides numérique, il est possible d'obtenir les champs de température et de vitesse dans l'écoulement. En supposant le non glissement entre les particules et le gaz, il serait possible de calculer plus précisément les flux de particules qui traversent les différentes surfaces des volumes de contrôle.

Pour chaque volume de contrôle, il faudrait définir des surfaces d'entrée et de sortie de l'écoulement (qui auront une contribution respectivement positive et négative aux bilans de matière et de population).

Les contributions radiales à la vitesse du gaz seront dues aux mouvements de convection liés au refroidissement du gaz et à la diffusion, et les contributions radiales au bilan de population seront, en plus des mouvements de convection, liées à la diffusion des particules et aux effets thermophorétiques.

Enfin, il serait possible de prendre en compte plusieurs espèces condensables dans le modèle. Pour chaque espèce, il faudrait définir un bilan de masse sur la phase gazeuse.

**Résumé :** Grâce au modèle partiellement validé par les données expérimentales il a été possible de réaliser des calculs appliqués à une problématique industrielle : la minimisation des dépôts aux parois dans les échangeurs.

Les résultats de ces calculs ont montré que

- les dépôts pourraient être limités en injectant des particules de gros diamètre ( $1\mu\text{m}$ ) avant le refroidissement,
- des vitesses de refroidissement plus faibles permettraient de limiter les dépôts par unité de longueur de tube mais pour une même température de sortie, la surface de dépôt augmente en raison de l'augmentation de la longueur du tube. Ainsi, plus la vitesse de refroidissement diminue, pour une même température de sortie, plus les dépôts aux parois sont importants.

Ce travail ouvre également la voie à de nombreuses possibilités d'évolution tant sur le plan expérimental qu'au niveau du modèle.

- le dispositif expérimental pourrait être modifié afin d'obtenir des données à des vitesses de refroidissement plus faibles,
- l'utilisation d'autres instruments de mesure permettrait de calculer les bilan de masse sur le carbone,
- afin d'améliorer le modèle, il serait possible de faire l'hypothèse d'une population de particules bidispersée ; ainsi on pourrait alors rendre compte séparément du comportement des particules initiales et de celui des particules fines issues de la nucléation
- il serait aussi possible d'utiliser ce modèle dans le cadre de calculs 2D voire 3D.



## Conclusion générale

Le but de ce travail était de comprendre le comportement des espèces inorganiques dans les installations de gazéification de la biomasse et plus particulièrement la condensation des aérosols inorganiques lors du refroidissement du gaz.

Les inorganiques sont des espèces minoritaires de la biomasse qui se retrouvent en concentrations variées suivant les ressources utilisées et même au sein d'un même type de ressource. Lors de la transformation thermo-chimique de la biomasse, une partie de ces espèces est volatilisée en phase vapeur et est transportée avec le gaz de synthèse puis condensée dans les zones plus froides des installations.

Si des études et des modèles du comportement de ces espèces ont déjà été réalisés dans le cadre de la combustion de biomasse, il n'en est pas de même en ce qui concerne la gazéification. De plus, les études expérimentales qui ont été réalisées l'ont été dans des conditions opératoires très variées et pour différents types de gazéification.

Nous avons voulu dans un premier temps comparer entre eux les différents résultats de la littérature et en particulier les résultats issus de la combustion avec ceux issus de la gazéification à l'aide d'une étude thermodynamique de la volatilisation et condensation des espèces inorganiques. Cette étude a permis d'établir que la volatilisation des espèces pouvait être liée à la pression partielle en oxygène à l'équilibre. Cette pression partielle est de l'ordre de  $10^{-20}$  à  $10^{-10}$  Pa en combustion partielle ou gazéification et de l'ordre de 0,1 Pa en combustion. On en déduit que les études concernant la combustion ne sont pas directement extrapolables à la gazéification. Une modélisation spécifique à la gazéification est donc nécessaire. De plus, les calculs thermodynamiques nous ont permis de déterminer l'ordre de grandeur des pressions partielles des espèces inorganiques que l'on peut atteindre lors de la gazéification à haute température.

Nous avons dans un second temps construit un modèle global simplifié de la condensation des espèces inorganiques à partir des modèles phénoménologiques de la condensation des aérosols (nucléation, croissance, agglomération, dépôts). Ce modèle suppose des particules sphériques et monodispersées. Il ne prend en compte qu'une seule vapeur condensable, KCl.

Nous avons fait un choix a priori des modèles phénoménologiques qui nous semblaient les mieux adaptés pour être intégrés au modèle global de condensation, en tenant compte des travaux antérieurs relatifs à la combustion de biomasse. Il est nécessaire de valider le modèle établi dans

---

les conditions spécifiques liées à la gazéification. Le modèle de nucléation est ainsi le modèle de Girshick et Chiu, celui de croissance est le modèle utilisant le coefficient d'interpolation de Dahneke. Nous avons choisi de ne prendre en compte que l'agglomération diffusive. Les dépôts de particules sont dus uniquement à la thermophorèse (expression de Talbot). Enfin, la condensation de KCl à la paroi est modélisée par un coefficient de transfert de masse déduit du coefficient de transfert de chaleur.

Le modèle simplifié que nous avons développé permet de calculer le nombre de particules formées, la taille de ces particules et la répartition du KCl entre phase condensée, phase gazeuse et dépôts aux parois à partir des paramètres d'entrée qui sont :

- le flux initial de particule
- le flux initial de KCl en phase vapeur
- le diamètre initial des particules
- les profils de température du gaz et des parois.

Des cas-tests ont été sélectionnés pour simuler des refroidissements de 300, 500 et 1000 K/s d'un gaz contenant, ou non, des particules solides et des vapeurs de KCl.

Pour appréhender les phénomènes importants intervenant dans la condensation des aérosols et valider les choix faits lors de la construction modèle, un dispositif expérimental dénommé ANACONDA a été mis au point et construit. Il consiste en un tube à gradient permettant un refroidissement d'un écoulement comprenant des particules de carbone et une vapeur de KCl à 1000 K/s. En fin de refroidissement, l'écoulement est trempé dans une sonde à dilution afin de stopper les phénomènes de condensation. Les particules présentes sont alors mesurées par un ELPI ou un SMPS. De plus, des prélèvements par filtration peuvent aussi être réalisés en entrée de la zone chaude et en sortie de la sonde à dilution.

Le dispositif a ensuite été qualifié. Les températures de paroi ont été mesurées et ont permis de calculer la température du gaz. Les particules initiales de carbone et de KCl ont été observées afin de connaître leurs diamètres et leurs concentrations. Enfin il a été vérifié que la dilution des particules de carbone n'entraînaient pas leur combustion dans l'air de dilution.

Les essais effectifs ont alors pu être réalisés sur le dispositif. Ceux-ci ont mis en évidence la possibilité de l'apparition d'une nucléation homogène du KCl en absence de particules de carbone, faisant apparaître de fines particules polyédriques d'un diamètre de l'ordre de 10 nm. En présence de particules de carbone, l'observation des particules finales au MEB a montré que le KCl condensé forme une couche autour des sphérules qui constituent les particules de carbone initiales. Cette condensation provoque une augmentation du diamètre aérodynamique des particules liée à la variation de la masse volumique apparente des particules. Enfin les dépôts aux parois du KCl ont été évalués. Ces dépôts représentent environ 25 à 40% du flux total de KCl.

Les expériences réalisées ont ensuite été simulées en utilisant le modèle. On a utilisé les champs de températures et les concentrations de KCl et de carbone mesurés lors des essais. Cela a permis de mettre en évidence les rôles respectifs de la condensation aux parois, des dépôts, de la croissance et de la nucléation lors de la formation des aérosols. Ainsi, en début de refroidissement, les parois froides permettent une première condensation sur les parois du tube. En fonction de la quantité de particules présentes dans l'écoulement, les vapeurs se condensent par croissance

directement ou, si le nombre de particules de carbone est insuffisant, suite à une nucléation formant de nombreuses fines particules. Suite à la croissance sur les particules présentes ou nucléées, la quantité d'espèces condensables étant faible, il n'y a plus de condensation directe de la vapeur aux parois. Les dépôts de KCl augmentent néanmoins à cause des dépôts de particules comportant du KCl.

Le modèle permet de simuler les expériences réalisées et de retrouver les mêmes tendances concernant les dépôts, le nombre de particules ou les diamètres des particules formées et prélevées en sortie de la section d'essai. Peut considérer que cette confrontation modèle/expérience valide à la fois les choix d'hypothèse et de représentation fait pour la construction du modèle de condensation et les résultats de ce modèle.

En utilisant le modèle ainsi validé, nous avons cherché à explorer des pistes de solutions à déployer pour limiter la quantité de KCl qui se dépose aux parois dans les installations de gazéifications. Le nombre de particules d'ensemencement dans l'écoulement ou l'augmentation du diamètre des particules permettraient de réduire les dépôts aux parois d'environ de 37 à 22 %. Le ralentissement de la vitesse de refroidissement ne permet pas quant à lui de réduire ces dépôts.

Ce travail est une première approche de la modélisation du comportement des espèces inorganiques dans les installations de gazéification de la biomasse. Il ouvre la voie à d'autres approfondissements aussi bien sur le plan expérimental que sur celui de la modélisation.

Le dispositif expérimental a été conçu pour permettre une variation de la vitesse de refroidissement à des vitesses plus faibles que 1000 K/s afin de vérifier l'influence de la vitesse de refroidissement sur les dépôts. De même, il est possible d'ajouter d'autres espèces condensables comme par exemple NaCl dans l'écoulement. Une amélioration des mesures serait utile en particulier pour caractériser les particules de carbone injectées dans l'écoulement (qui ne sont pas quantifiables par l'ELPI).

Le modèle de condensation construit est un modèle simplifié. Il ne prend en compte qu'une seule espèce, KCl, et un seul diamètre, le diamètre moyen massique. Les perspectives d'amélioration sont multiples :

- prise en compte plusieurs espèces. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter un bilan de masse pour chacune de ces espèces.
- prenant en compte plusieurs classes de particules. En prenant au moins deux classes de taille de particules, il peut être possible de traiter séparément les particules nucléées et les particules initiales plus grosses.
- introduisant ce modèle dans un logiciel de mécanique des fluides numérique. Ceci permettrait de simuler de manière plus fine la condensation et de modéliser les effets des gradients thermiques dans l'écoulement.

En conclusion, un dispositif expérimental et une approche de modélisation physique simplifiée ont été développés dans le cadre de ce travail, avec l'objectif de déterminer les phénomènes pilotant la condensation des aérosols dans une installation de gazéification : il s'agit, pour le laboratoire, d'un développement de compétence appliqué à un domaine scientifique nouveau,

---

avec une approche couplant une expérience originale et modélisation. Les résultats, qui devront être complétés par des études ultérieures, ont déjà permis de proposer des pistes de solutions industrielles permettant de limiter les dépôts, à l'origine de difficultés technologiques importantes dans les installations (bouchage, corrosion, désactivation de catalyseurs). Ces solutions pourraient être testées sur des installations à plus grande échelle, soit au laboratoire soit sur des pilotes de le cadre d'autres projets. Des études complémentaires ont été suggérées pour enrichir le modèle et étendre sa gamme de validation pour couvrir des situations plus représentatives de la complexité de la gazéification de biomasse, mais le dispositif expérimental conçu pourrait également être utilisé pour d'autres thématiques relatives à la génération maîtrisée de particules, par exemple pour tester des méthodes originales de filtration à chaud de particules inorganiques.

---

# Annexes

---



## Annexe A

# Description du fonctionnement des outils de qualification des aérosols

### A.1 ELPI

#### A.1.1 Principe de fonctionnement

L'ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) est un instrument de mesure de granulométrie des aérosols en temps réel. Sur la figure A.1, on peut voir un schéma général de son fonctionnement. Il est composé d'un impacteur à basse pression, d'un chargeur électrique à effet Corona et d'un système d'électromètres mesurant les courants sur chacun des étages de l'impacteur.

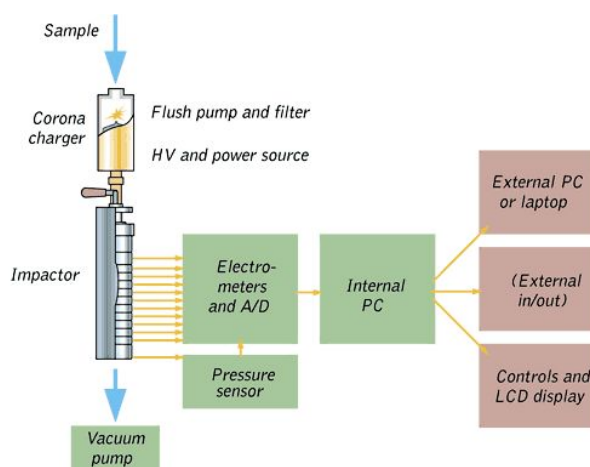


FIG. A.1 – Schéma de fonctionnement de l'ELPI Dekati (2008)

L'impacteur à basse pression (voir la figure A.2) permet de classer les particules en fonction de leur diamètre aérodynamique. En effet, il se compose d'une dizaine d'étages. À chaque étage,

l'écoulement est accéléré puis défléchi violemment par un plateau. Suivant le diamètre aérodynamique des particules, il leur sera possible d'éviter l'impact sur ce plateau ou non. Les particules dont le diamètre aérodynamique est le plus grand impacteront ainsi sur les plateaux les plus hauts tandis que les plus fines continueront plus loin dans l'impacteur. Le dernier étage (le plus fin) est équipé d'un filtre THE afin de récolter les plus fines particules qui ne l'ont pas été avant ; il est appelé «étage de filtration».

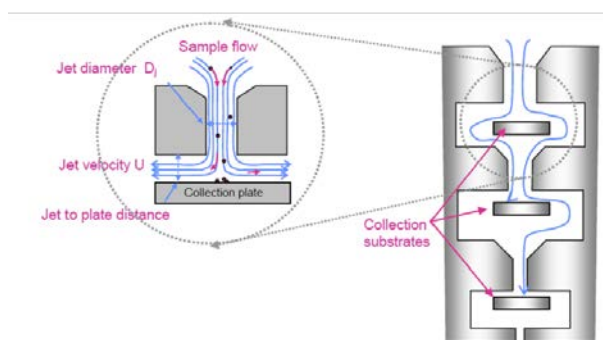


FIG. A.2 – Schéma de fonctionnement de l'impacteur Dekati (2008)

Afin d'assurer un fonctionnement uniforme de l'impacteur d'une expérience à une autre, la pression en bas de l'impacteur est fixée à une valeur constante de 100 mbar. Cette basse pression conditionne l'écoulement au sein de l'impacteur et donc impose par la même occasion les diamètres des particules collectées sur les différents plateaux.

Pour mesurer en temps réel les dépôts sur chaque plateau, les particules sont préalablement chargées par un chargeur à effet Corona. Lors de l'impact sur les plateaux, elles se déchargent et créent un courant. Ce courant peut alors être mesuré par des électromètres et est analysé par la suite.

## A.2 SMPS

Le Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) est un instrument permettant de classer les particules en fonction de leur diamètre de mobilité électrique équivalente. Il se compose de deux parties distinctes. Un analyseur de mobilité différentielle (DMA) et d'un compteur de noyaux de condensation.

### A.2.1 L'analyseur de mobilité différentiel

Le DMA est un dispositif permettant à partir d'une population de particules polydispersées de sélectionner un ensemble de particules monodispersées. Le principe de fonctionnement est indiqué sur la figure A.3. L'aérosol passe dans un premier temps dans un impacteur afin d'éliminer les plus grosses particules. Une distribution de charge bien définie est alors imposée aux particules qui sont ensuite injectées dans l'espace annulaire créé par deux électrodes cylindriques.



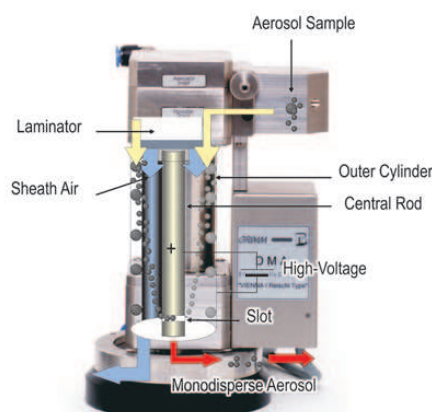


FIG. A.3 – Fonctionnement du DMA

Ces deux électrodes imposent dans l'espace annulaire un champ électrostatique qui va dévier les particules chargées. En bas du cylindre, une ouverture permet de collecter les particules qui sont déviées jusque là. En sortie du DMA on ne retrouve ainsi que les particules dont la mobilité électrique, c'est-à-dire la capacité à être déviées par un champ électrique, est telle que le champ imposé dans l'espace annulaire permet d'atteindre la sortie du DMA. On obtient ainsi une population monodispersée de mobilité électrique connue. En balayant une gamme de tension aux bornes de l'espace annulaire, il est possible de sélectionner consécutivement une gamme de tailles équivalentes des particules.

### A.2.2 Compteur de noyaux de condensation

Le DMA n'étant qu'un outil de sélection d'une taille de particule, il est nécessaire d'y adjoindre un dispositif de quantification afin de mesurer la quantité de particules présente pour chaque taille sélectionnée. Dans le cas du SMPS utilisé ici, on utilise un compteur de noyaux de condensation Renoux & Boulaud (1998).

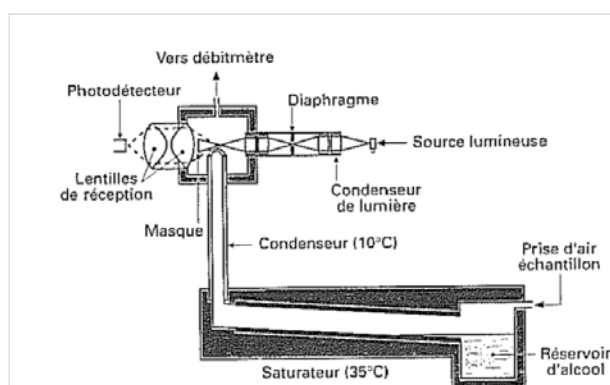


FIG. A.4 – Schéma de principe d'un compteur de noyaux de condensation Renoux &amp; Boulaud (1998)

Le compteur de noyaux de condensation compte les particules présentes dans le gaz en faisant condenser sur ces particules une fine couche de butanol. Ainsi les particules sont conduites dans une chambre où le butanol est maintenu à une pression légèrement supérieure à la pression de vapeur saturante. Cela conduit à une sursaturation trop faible pour permettre la nucléation mais suffisante pour permettre la croissance hétérogène du butanol gazeux sur les noyaux de condensation que constituent les particules présentes dans l'écoulement.

La croissance permet la formation de particules d'une taille uniforme de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$  à  $15\ \mu\text{m}$ . Les gouttelettes sont ensuite dénombrées par un capteur optique. L'écoulement passe à travers un faisceau lumineux et la quantité de lumière absorbée est ensuite mesurée. L'absorbance est alors convertie en nombre de particules qui passent devant le détecteur.

---

## Annexe B

# Description du fonctionnement des outils de génération des aérosols

### B.1 Générateur pneumatique

Un générateur pneumatique permet de produire un brouillard de gouttelettes. Le but est de créer une population de gouttelettes peu dispersées. Sur la figure B.1 est schématisé un générateur pneumatique.

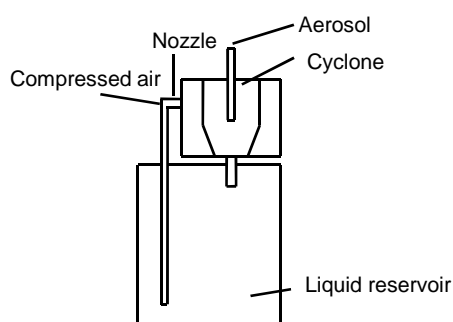


FIG. B.1 – Schéma d'un générateur pneumatique

Du liquide est prélevé à partir de la solution de génération puis il est dispersé dans un écoulement gazeux. Ensuite, l'écoulement traverse un cyclone afin d'éliminer les plus grosses gouttes. Une seule population peu dispersée de gouttelettes est ainsi sélectionnée.

En diluant des sels dans la solution de génération, les gouttelettes formées contiennent du sel. En les séchant, seules des particules solides de sel seront formées.

---

## B.2 Générateur de graphite

Le générateur d'aérosol PALAS GFG 1000 permet la génération de particules de carbone simulant des suies. Il a été qualifié par Helsper *et al.* (1993).

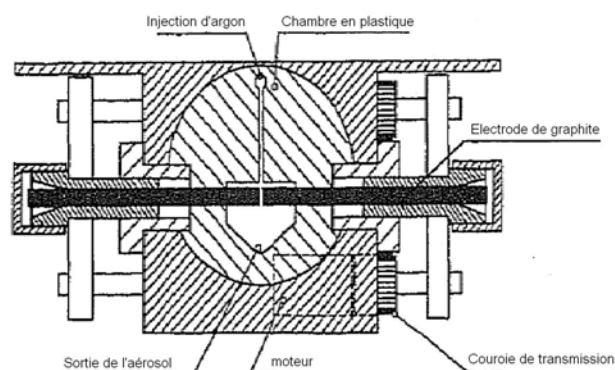


FIG. B.2 – Schéma de la chambre de génération des particules du GFG.

Sur la figure B.2 est représentée la chambre de production des aérosols de carbone. Dans cette chambre sont situées deux électrodes de graphites éloignées de quelques millimètres. Un écoulement d'argon y circule, c'est ce qu'on appelle le gaz de protection qui va occuper l'espace présent entre les électrodes. Une tension est appliquée sur ces électrodes de sorte qu'une décharge électrique se produit entre elles. Lors de cette décharge, une partie de chaque électrode est vaporisée par l'énergie apportée et ce carbone sous forme vapeur va ensuite se condenser par nucléation dans l'argon pour former de fines particules.

Une fois ces noyaux formés, ils vont s'agglomérer dans la chambre et être emportés vers l'extérieur par l'écoulement gazeux. On peut alors, en faisant varier le débit de l'écoulement dans la chambre, modifier l'importance de l'agglomération que subissent les particules de carbone. Ceci s'effectue par un apport additionnel d'air au niveau de la sortie.

La tension entre les deux électrodes est maintenue constante grâce à un moteur qui ajuste la distance qui les sépare. La distance entre les deux électrodes dépend ainsi du gaz de protection utilisé. Initialement, il s'agit de l'argon mais celui-ci peut être remplacé par de l'azote. Un débit minimum de gaz de protection est nécessaire afin d'éviter que des particules ne s'accumulent dans la chambre de génération.

Les paramètres modifiables du générateur sont le débit de gaz protecteur, le débit d'air de dilution et enfin la fréquence des décharges. Helsper *et al.* (1993) a caractérisé l'influence des paramètres modifiables sur l'aérosol produit en mesurant soit le débit massique généré, soit la distribution granulométrique à l'aide d'un SMPS. Il a choisi pour cela un débit de gaz protecteur constant. L'influence des paramètres est la suivante :

**La fréquence des décharges :** – proportionnelle au débit massique de particules produites,

- plus elle est élevée plus le diamètre moyen en mobilité électrique équivalente des particules est grand et plus la concentration en nombre des particules est grand.

**Le débit de gaz de dilution :** plus ce débit est important, plus le diamètre moyen en mobilité électrique équivalente est petit et plus la concentration en nombre des particule est grande.



## Annexe C

# Donnée physiques choisies

### C.1 KCl

#### C.1.1 Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante de KCl est proposée par une corrélation obtenue par Linstrom & Mallard (2011).

$$\log(P_{\text{KCl}}^S/P_0) = -\frac{12150}{T} - 2,99 \log(T) + 17,25 \quad (\text{C.1})$$

$T$  s'exprimant en K.

#### C.1.2 Diffusivité moléculaire dans l'azote

La diffusivité du KCl est un paramètre essentiel dès que l'on cherche à établir les équations décrivant la croissance. Une corrélation a été donnée par Jensen *et al.* (2000a) en utilisant la théorie de Chapman-Enskog. Elle exprime le coefficient de diffusion ainsi :

$$D_{\text{KCl}} = Q \cdot A \cdot T^B \quad (\text{C.2})$$

$Q$ ,  $A$  et  $B$  sont trois constantes dépendant du composé étudié. Ici pour le KCl, Jensen *et al.* (2000a) les ont évaluées respectivement à 1,15,  $1,632 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s et 1,88.

---

### C.1.3 Tension surfacique du KCl à l'interface gaz/solide

Lors de l'étude de la nucléation, apparaît la tension de surface entre le KCl condensé et l'azote. Cette expression de la tension surfacique a été établie à partir de points expérimentaux par Jensen *et al.* (2000a).

$$\sigma = 0,2824 - 7,867 \cdot 10^{-5}T - 4,37 \cdot 10^{-8}T^2 \quad (\text{C.3})$$

Dans cette expression, la température  $T$  s'exprime en K et la tension surfacique en N/m.

### C.1.4 Autres constantes relatives au KCl

La masse volumique du KCl solide est prise égale à 1987 kg/m<sup>3</sup>. La masse molaire du KCl est de 74,5 g/mol.

## C.2 Azote

Les corrélations permettant de calculer les données relatives à l'azote ont été obtenues à partir des données de Linstrom & Mallard (2011).

**La viscosité dynamique**  $\eta_{\text{N}_2}$  en Pa·s s'exprime en fonction de  $T$  en K

$$\eta_{\text{N}_2} = 0,3577 \cdot 10^{-6}T^{0,6887} \quad (\text{C.4})$$

**La capacité calorifique massique** de l'azote  $C_p^m$  en J/kg·K s'exprime en fonction de la température  $T$  en K.

$$C_p^m(T) = -7,280 \cdot 10^{-16}T^6 + 3,614 \cdot 10^{-12}T^5 - 6,979 \cdot 10^{-9}T^4 + \\ 6,372 \cdot 10^{-6}T^3 - 2,567 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,396 \cdot 10^{-1}T + 1017 \quad (\text{C.5})$$

**La conductivité thermique**  $\lambda_{\text{gaz}}$  de l'azote en W/m·Ks'exprime en fonction de la température  $T$  en K.

$$\lambda_{\text{gaz}} = 2,968 \cdot 10^{-4}T^{0,782} \quad (\text{C.6})$$



## Annexe D

# Diamètres équivalents des particules

### D.1 Grandeurs statistiques

Pour une distribution granulométrique donnée, il est utile de définir des grandeurs statistiques qui permettent de la simplifier. Pour les indiquer nous allons utiliser une distribution granulométrique à titre d'exemple indiquée sur la figure D.1.

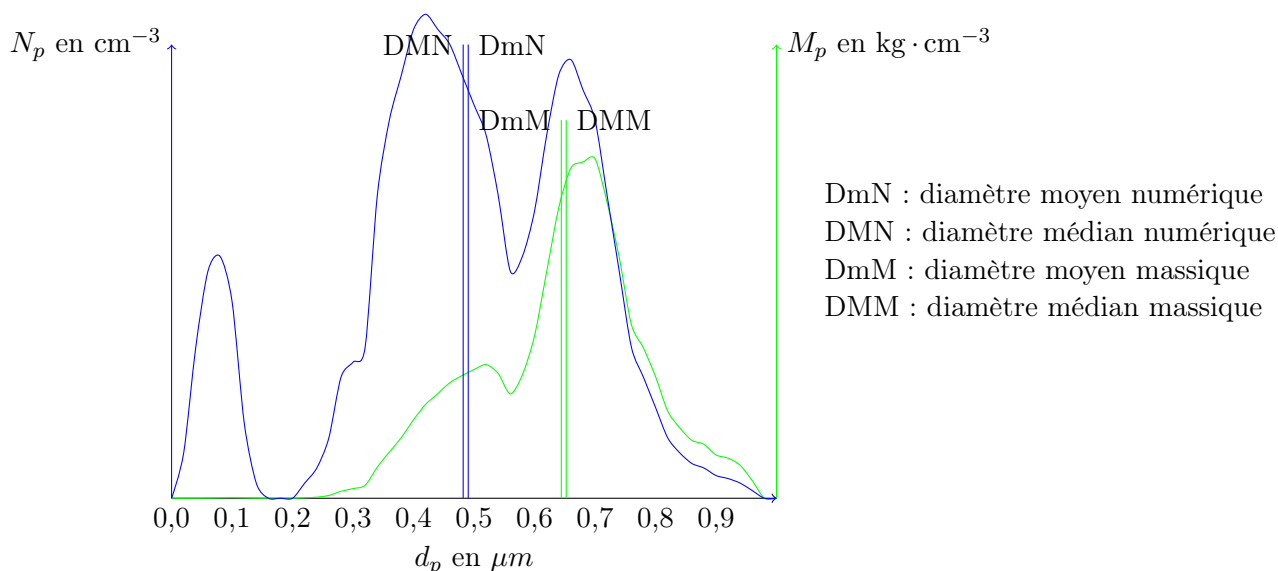


FIG. D.1 – Exemple de distribution granulométrique et grandeurs statistiques associées.

Les modes sont les maximum locaux de la distribution granulométrique. Une distribution peut être unimodale ou polymodale. La distribution sera monodispersée si il n'existe que des particules de la taille  $d_p$ . Sur la figure D.1 la distribution est tri-modale. Les modes sont 0,08, 0,42 et 0,66  $\mu\text{m}$ .

On peut ensuite définir les grandeurs moyennes. Suivant les mesures effectuées on peut avoir accès à un diamètre moyen numérique  $\bar{d}_p^n$  ou à un diamètre moyen massique  $\bar{d}_p^m$ .

$$\bar{d}_p^n = \frac{\sum N_i d_{p_i}}{\sum N_i} \quad (\text{D.1})$$

$$\bar{d}_p^m = \frac{\sum m_{p_i} d_{p_i}}{\sum m_{p_i}} \quad (\text{D.2})$$

Ces expressions caractérisent les diamètres moyens respectivement massique et numérique lorsqu'on observe respectivement un nombre  $N_i$  et une masse  $m_{p_i}$  de particules de taille  $d_{p_i}$ .

Ces valeurs ne sont pas des données statistiques robustes, c'est-à-dire qu'une petite fraction de particules très grosses peut par exemple suffire à modifier le diamètre moyen massique de la distribution. C'est pour cette raison que l'on préfère parler de valeur médiane qui est la valeur de la variable qui partage les observations par moitié. On parle alors de diamètres médians numériques ou massiques. Ils sont obtenus en traçant les distributions cumulées.

## D.2 Diamètres mesurés

Lors de la caractérisation des aérosols, plusieurs types de diamètres sont utilisés. Ces diamètres sont souvent liés à une utilisation spécifique des données récoltées (par exemple la filtration, l'épidémiologie) ou plus simplement liés à la méthode de mesure ayant permis de les obtenir. Nous allons présenter ci-après les diamètres généralement utilisés en métrologie des aérosols.

### D.2.1 Diamètres équivalents

Les théories décrivant la condensation des aérosols supposent la plupart du temps que les particules sont sphériques. Ce n'est pas le cas pour les particules réelles. Pour cela on utilise des diamètres équivalents permettant d'assimiler les particules à des particules sphériques ayant les mêmes propriétés physiques que la particule étudiée.

#### D.2.1.1 Diamètre de masse et de volume équivalent

Le **diamètre de masse équivalent**,  $d_p^M$ , est le diamètre d'une particule sphérique de même densité et de même masse que la particule étudiée.

Le **diamètre de volume équivalent**,  $d_p^v$ , est le diamètre d'une particule sphérique de même volume que la particule en prenant en compte le volume des pores ne communiquant pas avec le fluide extérieur. Dans le cas d'une particule composée d'un seul matériaux ce diamètre est égal au diamètre de masse équivalent.

### D.2.1.2 Diamètre de mobilité électrique équivalente :

Sous l'action d'une force  $\vec{f}$ , une particule est amenée à changer sa vitesse pour atteindre la vitesse  $\vec{V}$ . dans ces conditions on peut définir la mobilité dynamique comme :

$$B = \frac{\|\vec{V}\|}{\|\vec{f}\|} \quad (\text{D.3})$$

L'expression D.3 peut être utilisée quelle que soit la force extérieure qui s'applique sur la particule. La mobilité dynamique caractérise ainsi les forces exercées par le gaz porteur sur la particule en mouvement. Pour une particule sphérique elle s'exprime ainsi :

$$B = \frac{C_c}{3\pi\eta d_p} \quad (\text{D.4})$$

Dans cette expression,  $C_c$  est le coefficient de correction de Cunningham qui dépend du nombre de Knudsen et permet alors de prendre en compte le régime de l'écoulement (continu, moléculaire ou de transition). La mobilité électrique  $Z_p$  correspond à la vitesse acquise par une particule de charge  $N \cdot e$  dans un champ électrique  $E$ . Elle s'écrit alors :

$$Z_p = NeB = \frac{NeC_c}{3\pi\eta d_p} \quad (\text{D.5})$$

Le **diamètre de mobilité électrique équivalente**,  $d_p^{me}$ , est le diamètre d'une particule sphérique de charge élémentaire et ayant la même mobilité électrique que la particule étudiée.

L'utilisation d'un champ électrique présente l'avantage d'être facilement variable et peut ainsi permettre un classement des particules. Ainsi ce système est utilisé dans un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) qui classe les particules selon leur diamètre de mobilité électrique, qui se définit alors comme le diamètre d'une particule sphérique de même mobilité électrique que la particule considérée. On trouve alors l'expression du diamètre de mobilité électrique équivalente  $d_p^{me}$  :

$$d_p^{me} = \frac{C_c}{3\pi\eta B} \quad (\text{D.6})$$

Toutes les particules de mobilité électrique  $B$  donnée auront le même diamètre de mobilité équivalente.

### D.2.1.3 Diamètre de Stokes et diamètre aérodynamique :

Ces diamètres caractérisent la vitesse maximale en chute libre d'une particule. Le diamètre de Stokes,  $d_p^{St}$ , est défini comme le diamètre d'une particule sphérique de même masse volumique et de même vitesse que la particule étudiée.

Le diamètre aérodynamique,  $d_p^a$ , est le diamètre d'une particule sphérique de densité 1 ayant la même vitesse maximale de chute libre que la particule étudiée. Le diamètre aérodynamique pourra s'exprimer ainsi

$$d_p^a = \sqrt{\frac{18\eta\tau}{\rho_0 C_c}} \quad (\text{D.7})$$

$\tau$  est le temps de relaxation des particules.

## D.2.2 Comparaison des différents diamètres

Afin de comparer les résultats obtenus respectivement par un impacteur et par un analyseur de mobilité différentielle, il est nécessaire de convertir un diamètre de mobilité équivalente en diamètre aérodynamique. Pour cela utilisons les expressions (D.6) et (D.7).

Diamètre	Expression
Diamètre équivalent en masse	$d_p^m = \sqrt[3]{\frac{\rho_p}{\rho_M}} d_p^v$
Diamètre de mobilité électrique équivalente	$d_p^{me} = \frac{\chi C_C(d_p^v)}{C_C(d_p^{me})} d_p^v$
Diamètre de Stokes	$d_p^{St} = \sqrt{\frac{1}{\chi} \frac{C_C(d_p^v)}{C_C(d_p^a)}} d_p^v$
Diamètre aérodynamique	$d_p^a = \sqrt{\frac{\rho_p}{\chi \rho_0} \frac{C_C(d_p^v)}{C_C(d_p^a)}} d_p^v$

TAB. D.1 – Expression des différents diamètres équivalents en fonction du diamètre équivalent en volume

Dans ces expressions,  $C_C$  est le coefficient de Cunningham,  $\rho_p$  est la masse volumique effective de la particule,  $\rho_M$  est la masse volumique des matériaux qui constituent la particule<sup>1</sup>,  $\chi$  est un facteur de forme de la particule (c'est le rapport entre le coefficient de traînée de la particule et celui d'une particule sphérique) et  $\rho_0$  est la masse volumique de référence soit 1000 kg/m<sup>3</sup>.

1. une particule creuse aura une masse volumique effective plus faible que la masse volumique de ses matériaux.

---

# Bibliographie

- ANISIMOV, M. P. 2003 Nucleation : theory and experiment. *Russian Chemical Reviews* (7), 591.
- BALE, C. W., PELTON, A. D. & THOMPSON, W. T. 1999 *Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics software*. Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, Quebec, Canada.
- BALLERINI, D. 2006 *Les biocarburants. Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement*, technip edn. Paris : IFP publications.
- BAXTER, L. L., MILES, T. R., JENKINS, B. M., MILNE, T., DAYTON, D., BRYERS, R. W. & ODEN, L. L. 1998 The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers : field and laboratory experiences. *Fuel Processing Technology* **54** (1-3), 47–78.
- BJORKMAN, E. & STROMBERG, B. 1997 Release of Chlorine from Biomass at Pyrolysis and Gasification Conditions. *Energy Fuels* **11** (5), 1026–1032.
- BOERRIGTER, H., DEN UIL, H. & CALIS, H.-P. 2002 Green Diesel from Biomass via Fischer-Tropsch synthesis : New Insights in Gas Cleaning and Process Design. *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Expert Meeting*. Strasbourg.
- BOISSONNET, G. 2005 Comparaison de plusieurs procédés de gazéification de la biomasse en vue de produire des carburants liquides de type Fischer-Tropsch. *Tech. Rep.*. CEA.
- BOISSONNET, G., BAYLE, J., SEILER, J., CHATAING, T., ROUGÉ, S., BERTRAND, C. & CALZAVARA, Y. 2003 Comparison of several biomass steam gasification routes and technologies to produce hydrogen and syngas. *1st European Hydrogen Energy Conference*. Grenoble.
- BORG, Ø., ERI, S., BLEKKAN, E. A., STORSÆTER, S., WIGUM, H., RYTTER, E. & HOLMEN, A. 2007 Fischer-Tropsch synthesis over [gamma]-alumina-supported cobalt catalysts : Effect of support variables. *Journal of Catalysis* **248** (1), 89 – 100.
- BRICARD, J. 1977 Physique des aérosols. *Tech. Rep.* CEA-R-4831. CEA.
- BRYERS, R. W. 1996 Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* **22** (1), 29–120.
- CENGEL, Y. A. 2003 *Heat transfer : A practical approach*. McGraw Hill Professional.
- CHARUAU, J. 1982 Etude du dépôt des particules dans les conduits. Optimisation des tubes de prélèvement des aérosols radioactifs. PhD thesis, Institut de protection et de sûreté nucléaire.
-

- CHRISTENSEN, K. A. & LIVBJERG, H. 2000 A plug flow model for chemical reactions and aerosol nucleation and growth in an alkali-containing flue gas. *Aerosol Science and Technology* **33** (6), 470–489.
- CODA, B., CIEPLIK, M. K., DE WILD, P. J. & KIEL, J. H. A. 2007 Slagging Behavior of Wood Ash under Entrained-Flow Gasification Conditions. *Energy Fuels* **21** (6), 3644–3652.
- COURTNEY, WELBY, G. 1961 Remarks on Homogeneous Nucleation. *The Journal of Chemical Physics* **35** (6), 2249–2250.
- COUSIN, F. 2006 Astec VI.3 Sophaeros module : Theoretical manual rev.1. *Tech. Rep.*. IRSN.
- CUI, H., TURN, S. Q., KEFFER, V., EVANS, D., TRAN, T. & FOLEY, M. 2010 Contaminant Estimates and Removal in Product Gas from Biomass Steam Gasification. *ENERGY & FUELS* **24**, 1222–1233.
- DAVIES, C. N. 1966 *Aerosol Science*, first edition edn. Academic Press Inc.
- DAYTON, D. C., FRENCH, R. J. & MILNE, T. A. 1995 Direct Observation of Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification. 1. Application of Molecular Beam/Mass Spectrometry to Switchgrass Combustion. *Energy Fuels* **9** (5), 855–865.
- DAYTON, D. C., JENKINS, B. M., TURN, S. Q., BAKKER, R. R., WILLIAMS, R. B., BELLE-ODRY, D. & HILL, L. M. 1999 Release of Inorganic Constituents from Leached Biomass during Thermal Conversion. *Energy Fuels* **13** (4), 860–870.
- DEFOORT, F., BERTRAND, C. & BERJONNEAU, J. 2007 ANR-PNRB Convention n°0501C0125 : Projet « Inorganiques Biomasse » Tâche 1 : Calculs de concentration du gaz en espèces inorganiques et calculs de condensation. *Tech. Rep.*. CEA.
- DEKATI 2008 *ELPI User Manual Ver. 4.10*.
- ECN 2010 PHYLLIS, the composition of Biomass and waste.
- FRANDSEN, F. J., VAN LITH, S. C., KORBEE, R., YRJAS, P., BACKMAN, R., OBERNBERGER, I., BRUNNER, T. & JÖLLER, M. 2007 Quantification of the release of inorganic elements from biofuels. *Fuel Processing Technology* **88** (11/12), 1118–1128.
- FUCHS, N. 1964 *The mechanics of aerosols*, rev. and enl. ed. edn. New York : Dover Publications.
- GABRA, M., NORDIN, A., OHMAN, M. & KJELLSTROM, B. 2001 Alkali retention/separation during bagasse gasification : a comparison between a fluidised bed and a cyclone gasifier. *Biomass and Bioenergy* **21** (6), 461–476.
- GAILLEDREAU, C. 2002 *Débitmètres à pression différentielle*. Techniques de l'ingénieur, dossier R2220.
- GIRSHICK, STEVEN, L. & CHIU, C.-P. 1990 Kinetic nucleation theory : A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor. *The Journal of Chemical Physics* **93** (2), 1273–1277.
- GIRSHICK, S. L., CHIU, C. P. & MCMURRY, P. H. 1990 Time-dependant aerosol models and homogeneous nucleation rates. *Aerosol Science and Technology* **13** (4), 465–477.
-

- GLARBORG, P. & MARSHALL, P. 2005 Mechanism and modeling of the formation of gaseous alkali sulfates. *COMBUSTION AND FLAME* **141** (1-2), 22–39.
- GUHA, A. 2008 Transport and deposition of particles in turbulent and laminar flow. *Annual Review of Fluid Mechanics* **40**, 311–341.
- GUSTAFSSON, E., STRAND, M. & SANATI, M. 2007 Physical and Chemical Characterization of Aerosol Particles Formed during the Thermochemical Conversion of Wood Pellets Using a Bubbling Fluidized Bed Gasifier. *Energy Fuels* .
- HELSPER, C., MÖLTER, W., LÖFFLER, F., WADENPOHL, C., KAUFMANN, S. & WENNINGER, G. 1993 Investigations of a new aerosol generator for the production of carbon aggregate particles. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **27** (8), 1271 – 1275.
- HINDIYARTI, L., FRANDBEN, F., LIVBJERG, H., GLARBORG, P. & MARSHALL, P. 2008 An exploratory study of alkali sulfate aerosol formation during biomass combustion. *FUEL* **87** (8-9), 1591–1600.
- HINDS, W. 1999 *Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles*, 2nd edn. New York : Wiley.
- HINDSGAUL, C., SCHRAMM, J., GRATZ, L., HENRIKSEN, U. & DALL BENTZEN, J. 2000 Physical and chemical characterization of particles in producer gas from wood chips. *Bioresource Technology* **73** (2), 147–155.
- JENSEN, J. R., NIELSEN, L. B., SCHULTZ-MÜLLER, C., WEDEL, S. & LIVBJERG, H. 2000a The Nucleation of Aerosols in Flue Gases with a High Content of Alkali - A Laboratory Study. *Aerosol Science & Technology* **33** (6), 490–509.
- JENSEN, P. A., FRANDBEN, F. J., DAM-JOHANSEN, K. & SANDER, B. 2000b Experimental Investigation of the Transformation and Release to Gas Phase of Potassium and Chlorine during Straw Pyrolysis. *Energy Fuels* **14** (6), 1280–1285.
- JIMENEZ, S. & BALLESTER, J. 2004 Formation and Emission of Submicron Particles in Pulverized Olive Residue (Orujillo) Combustion. *Aerosol Science and Technology* **38** (7), 707 – 723.
- JIMENEZ, S. & BALLESTER, J. 2005 Influence of operating conditions and the role of sulfur in the formation of aerosols from biomass combustion. *Combustion and Flame* **140** (4), 346–358.
- JOLLER, M., BRUNNER, T. & OBERNBERGER, I. 2007 Modeling of aerosol formation during biomass combustion for various furnace and boiler types. *Fuel Processing Technology* **88** (11-12), 1136–1147.
- KEOWN, D. M., FAVAS, G., HAYASHI, J.-I. & LI, C.-Z. 2005 Volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass : differences between sugar cane bagasse and cane trash. *Bioresource Technology* **96** (14), 1570–1577.
- KNUDSEN, J. N., JENSEN, P. A., LIN, W., FRANDBEN, F. J. & DAM-JOHANSEN, K. 2004 Sulfur Transformations during Thermal Conversion of Herbaceous Biomass. *Energy Fuels* **18** (3), 810–819.
-

- LIAO, C., WU, C. & YAN, Y. 2007 The characteristics of inorganic elements in ashes from a 1 MW CFB biomass gasification power generation plant. *Fuel Processing Technology* **88** (2), 149–156.
- LINSTROM, P. J. & MALLARD, W. G. 2011 *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institut of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov>.
- MENARD, Y. 2003 Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds. PhD thesis, INPL.
- MESSERER, A., NIESSNER, R. & POSCHL, U. 2003 Thermophoretic deposition of soot aerosol particles under experimental conditions relevant for modern diesel engine exhaust gas systems. *Journal of Aerosol Science* **34** (8), 1009–1021.
- VAN DER NAT, K. V., SIEDLECKI, M., DE JONG, W., WOUDESTRA, N. & VERKOOIJEN, A. H. M. 2005 Particle size characterization of particles present in the producer gas of a steam and oxygen blown biomass circulating fluidized bed gasifier. *Proceedings of the 14th European Biomass Conference and Technology Exhibition : Biomass for Energy, Industry and Climate Protection* pp. 642–645.
- NIELSEN, H. P., FRANSEN, F. J., DAM-JOHANSEN, K. & BAXTER, L. L. 2000 The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. *Progress in Energy and Combustion Science* **26** (3), 283–298.
- NUTALAPATI, D., GUPTA, R., MOGHTADERI, B. & WALL, T. 2007 Assessing slagging and fouling during biomass combustion : A thermodynamic approach allowing for alkali/ash reactions. *Fuel Processing Technology* **88** (11-12), 1044 – 1052, impacts of Fuel Quality on Power Production.
- OHMAN, M., POMMER, L. & NORDIN, A. 2005 Bed Agglomeration Characteristics and Mechanisms during Gasification and Combustion of Biomass Fuels. *Energy Fuels* **19** (4), 1742–1748.
- OLSSON, J. G., PETTERSSON, J. B. C., PADBAN, N. & BJERLE, I. 1998 Alkali Metal Emission from Filter Ash and Fluidized Bed Material from PFB Gasification of Biomass. *Energy Fuels* **12** (3), 626–630.
- OTTO, E., FISSAN, H., PARK, S. H. & LEE, K. W. 1997 Brownian coagulation in the transition regime. *Journal of Aerosol Science* **28** (Supplement 1), S21–S22.
- PETIT, M. 2008 Comparaison entre la gazéification à l'oxygène et à la vapeur et influence de l'activité oxygène sur les émissions gazeuses en inorganiques à l'équilibre thermodynamique. *Tech. Rep. SE2T/LPTM/2008-272*. CEA.
- PETIT, M., FROMENT, K., PATISSON, F., SEILER, J.-M. & DEFOORT, F. 2009 Relation between oxygen partial pressure in the syngas and inorganic releases during biomass gasification. *17th European Biomass Conference & Exhibition*. Hambourg.
- PYYKONEN, J. & JOKINIEMI, J. 2000 Computational fluid dynamics based sectional aerosol modelling schemes. *Journal of Aerosol Science* **31** (5), 531–550.
- PYYKÖNEN, J. 2002 Computational simulation of aerosol behaviour. *VTT Publications* (461), 3–70.
-



- RENOUX, A. & BOULAUD, D. 1998 *Les Aérosols : Physique et métrologie*. Paris : Tech.& Doc. Lavoisier.
- RISNES, H., FJELLERUP, J., HENRIKSEN, U., MOILANEN, A., NORBY, P., PAPADAKIS, K., POSSELT, D. & SORENSEN, L. H. 2003 Calcium addition in straw gasification. *Fuel* **82** (6), 641–651.
- ROSNER, D. E. & KHALIL, Y. F. 2000 Particle morphology- and Knudsen transition-effects on thermophoretically dominated total mass deposition rates from "coagulation-aged" aerosol population. *Journal of Aerosol Science* **31** (3), 273–292.
- SEINFELD, J. & PANDIS, S. N. 2006 *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*, 2nd edn. Hoboken N.J. : J. Wiley.
- SKOULOU, V., KANTARELIS, E., ARVELAKIS, S., YANG, W. & ZABANIOTOU, A. 2009 Effect of biomass leaching on H<sub>2</sub> production, ash and tar behavior during high temperature steam gasification (HTSG) process. *International Journal of Hydrogen Energy* **34** (14), 5666 – 5673, 2nd International Conference on Hydrogen Safety, 2nd International Conference on Hydrogen Safety.
- SOUCHAY, P. 1968 *Thermodynamique Chimique*, 3rd edn. Paris.
- SPENCER, M. T. & PRATHER, K. A. 2006 Using ATOFMS to Determine OC/EC Mass Fractions in Particles. *Aerosol Science and Technology* **40** (8), 585–594.
- SPRINGER, G. S., THOMAS F. IRVINE, J. & JAMES, P. H. 1979 Homogeneous Nucleation. *Advances in Heat Transfer*, , vol. Volume 14, pp. 281–346. Elsevier.
- STRAND, M., BOHGARD, M., SWIETLICKI, E., GHARIBI, A. & SANATI, M. 2004 Laboratory and Field Test of a Sampling Method for Characterization of Combustion Aerosols at High Temperatures. *Aerosol Science and Technology* **38** (8), 757 – 765.
- SUNDQUIST, B. E. & ORIANI, R. A. 1962 Homogeneous Nucleation in a Miscibility Gap System. A Critical Test of Nucleation Theory. *The Journal of Chemical Physics* **36** (10), 2604–2615.
- TIJMENSEN, M. J. A., FAAIJ, A. P. C., HAMELINCK, C. N. & VAN HARDEVELD, M. R. M. 2002 Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* **23** (2), 129 – 152.
- TURN, S. Q. 2007 Chemical Equilibrium Prediction of Potassium, Sodium, and Chlorine Concentrations in the Product Gas from Biomass Gasification. *Ind. Eng. Chem. Res.* .
- TURN, S. Q., KINOSHITA, C. M., ISHIMURA, D. M. & ZHOU, J. 1998 The fate of inorganic constituents of biomass in fluidized bed gasification. *Fuel* **77** (3), 135–146.
- VISCONTI, C. G., LIETTI, L., FORZATTI, P. & ZENNARO, R. 2007 Fischer-Tropsch synthesis on sulphur poisoned Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Applied Catalysis A : General* **330**, 49–56.
- WIINIKKA, H., GEBART, R., BOMAN, C., BOSTROM, D., NORDIN, A. & O'HMAN, M. 2006 High-temperature aerosol formation in wood pellets flames : Spatially resolved measurements. *Combustion and Flame* **147** (4), 278–293, cited By (since 1996) : 1 Export Date : 21 February 2008 Source : Scopus.
-

- WILLIAMS, M. M. R. & LOYALKA, S. K. 1991 *Aerosol science : theory and practice : with special applications to the nuclear industry*, 1st edn. Oxford , New-York , Seoul, Tokyo : Pergamon Press.
- WORNAT, M. J., HURT, R. H., YANG, N. Y. C. & HEADLEY, T. J. 1995 Structural and compositional transformations of biomass chars during combustion. *Combustion and Flame* **100** (1-2), 131–143.
- ZEVENHOVEN, R. & KILPINEN, P. 2002 *Control of pollutants in flue gases and fuel gases*, 2nd edn. Helsinki : Helsinki University of Technology.
- ZHANG, P., ZHU, Y., ZHANG, G., ZOU, S., ZENG, G. & WU, Z. 2009 Sewage sludge bioleaching by indigenous sulfur-oxidizing bacteria : Effects of ratio of substrate dosage to solid content. *Bioresource Technology* **100** (3), 1394 – 1398.



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Denis BOULAUD, Chercheur, Institut de Recherche de Sureté Nucléaire, LE VESINET**

**Monsieur Jacques POIRIER, Professeur, CEMHTI-CNRS, Site Haute Température, Orléan cedex**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur PETIT Martin**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Etude du comportement des espèces inorganiques dans une installation de gazéification  
de la biomasse : condensation des aérosols et dépôts. "**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Mécanique et énergétique** »

Fait à Vandoeuvre, le 14 mars 2011

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT



## Résumé

L'objectif de ce travail est d'analyser théoriquement et expérimentalement la condensation des espèces inorganiques dans une installation de gazéification de la biomasse. Lors de la gazéification de la biomasse, des espèces inorganiques sont volatilisées et se condensent lors du refroidissement du gaz de synthèse. Ces espèces sont problématiques pour le procédé et doivent être éliminées avant la synthèse des biocarburants. Une étude thermodynamique a tout d'abord précisé la nature et la répartition des espèces inorganiques qui sont volatilisées lors de la gazéification ainsi que des espèces qui se condensent lors du refroidissement. Un modèle de condensation des aérosols issus de la gazéification de la biomasse a ensuite été construit à partir de d'une description mathématique des différents phénomènes mis en jeu (nucléation, croissance, agglomération et dépôts) Parallèlement un dispositif expérimental (ANACONDA) a été mis au point, construit et qualifié. Ce dispositif permet d'analyser la condensation d'une vapeur de KCl dans un écoulement pouvant comporter des particules de carbone se refroidissant à une vitesse de 1000 K/s. Les résultats expérimentaux obtenus ont mis en évidence une nucléation du KCl lors d'un refroidissement à 1000 K/s, la condensation de KCl sur les particules de carbone ainsi que le dépôt de KCl et des particules sur les parois. La condensation de KCl provoque une augmentation du diamètre aérodynamique des particules de carbone. La présence de particules dans l'écoulement permet de diminuer les dépôts de KCl aux parois de 25% à 40%. La comparaison de calculs simulant les expériences avec les données expérimentales a permis de quantifier les différents phénomènes et de valider le modèle. Enfin, le modèle a été utilisé afin de proposer des solutions pour limiter les dépôts de KCl aux parois des échangeurs dans une installation industrielle de gazéification de la biomasse.

**Mots clés :**

**Aérosols - Inorganiques - Gazéification - Biomasse - ELPI - Modélisation - Condensation**

---

## Abstract

The aim of this work is to analyse theoretically and experimentally inorganic species condensation in a biomass gasification facility. During biomass gasification, some inorganic species are volatilised and then condense when the syngas cools down. These species can spoil the facility and thus have to be removed before the biodiesel synthesis. First, a thermodynamic study described the nature and distribution of inorganic species either volatilised during biomass gasification or condensed during cooling. Then an aerosol condensation model for biomass gasification has been developed using a mathematical description of the different phenomena involved (nucleation, growth, agglomeration, deposition). Meanwhile, an experimental device (ANACONDA) has been built and qualified. This device was used to analyse KCl condensation on graphite particles as the gas cooled at 1000 K/s. Experimental results showed nucleation of new KCl particles during the cooling, KCl condensation on graphite particles and deposition of KCl and particles on walls. KCl condensation causes an increase in graphite particle aerodynamic diameter. Graphite particles prevent wall deposit of KCl, which decreased from 40% to 25%. From the comparison of simulation and experimental results, the various phenomena could be quantified and the model validated. Finally, the model was used to propose solutions for limiting inorganic deposit on exchanger walls in a biomass-gasification industrial facility.

**Keywords :**

**Aerosols - Inorganic species - Gasification - Biomass - ELPI - Modelling - Condensation**