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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université de Lorraine – Ecole doctorale EMMA

Laboratoire des Technologies de la Biomasse – CEA/LITEN Grenoble

Institut Jean Lamour

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Thèse

présentée par

JIMENEZ Lucia

pour obtenir le grade de docteur de

l'université de Lorraine

École doctorale EMMA

Comportement et stratégies de gestion des espèces inorganiques dans une installation de gazéification de la biomasse

soutenue le 27 janvier 2015 devant le jury composé de

Yann Rogaume	**Président du jury**
Alfred P. Weber	**Rapporteur**
Jacques Poirier	**Rapporteur**
Sylvain Salvador	**Membre du jury**
Gilles Ratel	**Membre du jury invité**
Fabrice Patisson	**Directeur de thèse**
Karine Froment	**Co-directrice de thèse**

Remerciements

Tout d'abord je voudrais remercier mes parents et mon frère : sans eux rien de tout cela n'aurait été possible : vous êtes toujours là pour m'écouter, pour m'aider, pour me conseiller, pour rire et pour pleurer. A si quiero daros las gracias a vosotros en primer lugar porque os lo mereceis !Cada vez mas pienso que vous êtes à l'origine de mes réussites ! el texto aqui se queda muy muy corto para expresaros mis agradecimientos …pero bueno…creo o espero que ya lo sabeis !Os quiero.
Et aussi, dans un premier temps, une dédicace spéciale à mon José qui a toujours été à mes cotes dans les moments heureux et difficiles de ces années de thèse….et qui continue à l'être aujourd'hui…. Merci pour ta patiente et ta compréhension quand j'étais stressée (ce qui arrive assez souvent et encore plus en fin de thèse) ! Merci pour me rendre aussi heureuse et pour faire que la vie soit aussi belle et simple avec toi! Tu as su me rassurer, me protéger, me faire rire et me faire rêver ! Merci d'exister tout simplement…Je t'aime

J'adresse un grand merci à Karine FROMENT et Fabrice PATISSON, mes directeurs de thèse.
Merci de m'avoir encadré au cours de ces trois années de thèse et de m'avoir fait confiance. Merci aussi pour le temps que vous m'avez consacré malgré votre planning chargé. J'ai beaucoup appris sur le plan professionnel et personnel. Aujourd'hui je ne suis plus la même personne qu'il y a trois ans, je pense avoir progressé énormément et ceci en partie grâce à vous : vos conseils, vos compétences, nos discussions, votre patience, votre compréhension…

Je voudrais remercier aussi Serge RAVEL, qui était le chef du laboratoire des technologies de la biomasse quand j'ai commencé ma thèse, d'avoir accepté ce sujet de thèse et de m'voir accueillie au sein du Laboratoire.

Un grand merci à Gilles RATEL qui a réussi à rendre la modélisation avec SOPHAEROS quelque chose de plus simple, intéressante et motivante de ce qui était au moment de commencer. Tu m'as aidé énormément Gilles et je te remercie vraiment beaucoup pour ta gentillesse, ta disponibilité et tout le temps que tu m'as consacré !c'est en grande partie grâce à toi que j'ai réussi à bien mener ce travail de modélisation jusqu'au bout. C'était vraiment très agréable de travailler avec toi.

Merci aussi à Jean Marie SEILER pour ses conseils et remarques toujours très pertinentes et enrichissantes. Merci aussi pour ta participation aux réunions, points …et pour tout les connaissances et compétences que tu nous as apportées.

Un grand merci aussi à Hélène MILLER. Tu es adorable Hélène, tu es géniale…. aussi humaine, gentille et compréhensive, j'ai beaucoup apprécié tes conseils, nos discussions que ce soit sur le travail ou la vie …nos discussions en « espagnol » hahaha j'ai eu vraiment trop de chance d'avoir pu travailler avec toi. Ne change jamais !j'espère que l'on se recroisera un jour...

Je voudrais remercier aussi Thierry CHATAING. Je n'ai jamais connu une personne aussi souriante, optimiste et joyeuse !!tu donnes envie de vivre tout simplement…c'était vraiment un plaisir de discuter avec toi, toujours aussi gentil, accueillant et attentionné. Merci beaucoup pour ton aide.

Un grand merci aussi à Pierre CASTELLI car tu as été la première personne du labo avec laquelle j'ai eu la chance de travailler. Et c'est en partie grâce à toi (ta gentillesse, ta disponibilité, tes conseils…) que j'ai eu envie de continuer après en thèse. Et même si pendant la thèse j'ai eu moins de temps pour parler avec toi, à chaque fois que je suis passée te voir tu as été là pour m'écouter, m'aider et me conseiller ! Merci beaucoup Pierre.

Merci aussi à Sylvie VALIN, toujours très gentille, très intéressée et très disponible pour parler avec moi sur la thèse, les conférences, les entretiens, le travail. Merci beaucoup Sylvie, j'ai vraiment beaucoup apprécié nos discussions.

Merci Jacques GUILLAUDEAU !!Merci d'avoir assisté à ma présentation de thèse au CEA de Grenoble en étant déjà retraité !!!!Mais merci surtout pour ton bon humeur et tes blagues pdt ces trois années de thèse !!On a bien rigolé !! hahaha …et merci pour tes conseils aussi …quand j'avais un problème ou besoin de discuter sur quelque chose tu as été là pour m'écouter aussi !...ah !! et n'inquiètes pas tu me verras un jour ou l'autre habillée en fille au final on habite tous les deux dans la même ville !!hahah

Merci également à Capucine DUPONT. J'ai eu surtout l'opportunité de discuter avec toi quand j'ai eu la conférence au Brésil (tu m'as donné très envie de découvrir ce pays !!et je n'ai pas été déçue ….c'était vraiment génial) mais aussi quand j'ai commencé à chercher du travail !!!Merci beaucoup pour tes conseils sur le CV et les lettres de motivation et pour le temps que tu as consacré à tout cela ! Bon courage pour cet année avec trois thésards qui partent en même temps !j'espère que tu ne seras pas débordée !

Un grand merci aussi à Sébastien Thiery toujours très disponible pour m'aider sur n'importe quel problème et quelle manip... et merci à Maguelone GRATEAU, Marine PEYROT et
Françoise DEFOORT pour leur aide, leurs conseils et leur gentillesse.

Je voudrais remercier aussi mes amis :

Muchas gracias Elvira, creo que ya sabes lo que pienso de ti y que tp hace falta que te lo escriba de nuevo pero recordarte simplemente lo importante que eres y seras siempre para mi. Se que sin ti esta aventura no hubiera sido lo mismo porque has estado ahi para reir , para llorar , para apoyarme, para ayudarme, para aconsejarme, pour me rassurer y ….para sacar siempre lo mejor de mi gracias a todo lo que me aprecias .Muchas gracias tambien por entender siempre y aceptar las cosas que pienso. Et … peut être que la vie nous fera prendre des chemins différents, mais tu sais que tu pourras compter toujours sur moi …Suerte en la redaccion de tesis y ya sabes que estoy y estare siempre aqui para lo que necesites.

Miren , muchas gracias por tu apoyo inconditionnel, y por la lluvia de mails que han servido para motivarme durante estos tres anos de tesis !jajajaj enfin que gracias por todo Miren : por tu ayuda , tus consejos y por aguantarme a veces haciendo de « madre » jajajaja . Anque ahora estes lejos se que seguiremos manteniando esta relacion mucho tiempo , hasta que seamos viejas (aunq alguna llegue antes a serlo que la otra ! jajajajaj) besos gordos y ya sabes que me tienes y tendras siempre ahi para lo que necesites!

Guillaume ou mon grand frère (comme je t'appelle) …merci beaucoup pour tout : merci pour ta gentillesse, ta disponibilité….toujours là pour m'écouter, pour m'aider, pour me conseiller…toujours très compréhensif et patient avec moi…tu as su me soutenir dans les moments ou j'en avais besoin. Juste un vrai ami..je ne trouve même pas les mots pour te décrire au mieux. Ne change pas Guillaume !!!!Tu es le meilleur)

Je voudrais remercier aussi Joseph, qui a commence en étant mon collègue de bureau et qui est devenu un ami pour moi. Je pense que si tu ne m'aurais pas aidé comme tu l'as fait je n'aurai peut être pas fini dans le temps. Merci pour tous tes conseils, pour répondre toujours à mes questions (je suis désolée car je sais que des fois je t'en posais peut être trop ! heureusement que je suis partie pour que tu puisses écrire ta thèse tranquillement hahaha), pour t'intéresser à mes problèmes de la même manière que moi et m'aider à chercher des solutions, pour t'intéresser même à ma recherche de travail !!!et merci aussi pour nos multiples débats toujours aussi enrichissants ! Merci Joseph .Bonne chance et courage pour ta rédaction et pour la suite. Je te souhaite tout le bonheur que tu mérites. A très bientôt. Ah et merci pour le pain le jour de ma soutenance de thèse !!!hahaha

Un grand merci à Céline, ma prof de cuisine xD merci beaucoup Céline de m'avoir introduit dans ce monde) Merci pour me laisser prendre les livres de recettes avec ta carte xD mais merci surtout pour ta gentillesse, nos discussions, tes conseils, toujours à l'écoute de ce que je te racontais …et merci aussi pour les super soirées que vous nous préparez (Alex et toi) : c'est en partie grâce à ça

que l'on peut continuer à se voir régulièrement .Merci beaucoup Céline et à très bientôt (cette fois ci sur Grenoble)

Merci également à Michael BALLAND, Marion HUET et Maxime DENIEL ainsi qu'aux autres personnes du Laboratoire des Technologies de la Biomasse : Merci à Boris GRANGIER pour son bon humeur et pour son aide tout au long de la thèse (surtout pour résoudre les problèmes de la manip), Merci à Thierry MELKIOR, Christelle VERNE-TOURNON, Marc PEREZ, Carmelo TRIPOLI, Pierre-Alexandre SETIER, Anne ROBAUD, Muriel MARCHAND, Isabelle PAMART, Muriel MARCHAND, Julien ROUSSELY, Guillaume BOISSONET , Geert HAARLEMMER …j'espère n'avoir oublié personne !

Merci aussi aux stagiaires que j'ai connus au sein du laboratoire pendant ces trois années. Une spéciale dédicace à Marion et Julie.

Merci également aux membres de mon jury de thèse : M. Sylvain SALVADOR, M. Yann ROGAUME, M. Jacques POIRIER, et particulièrement M.Alfred WEBER qui est quand même venu d'Allemagne ! J'espère que j'aurai l'occasion de vous rencontrer à nouveau.

Et pour finir un grand merci à mon oncle Maxime RODRIGUEZ qui a été mon « père français » car il m'a adopté comme sa fille quand je suis arrivée en France, à Toulouse. Merci de m'avoir accueillie aussi chaleureusement au sein de votre famille, merci vraiment pour tout ce que tu as fait pour moi : merci de m'avoir conseillé aussi bien et merci de m'avoir consacré autant de temps !!!

Table des matières

Remerciements ... **iii**
Table des matières ... **vii**
Liste des figures ... **x**
Liste des tableaux ... **xiii**
Définitions et nomenclature ... **xiv**
Introduction générale ... **1**
Chapitre 1 : Contexte ... **3**
Chapitre 2 : Etude du comportement des espèces inorganiques ... **8**
2.1 Composition en éléments inorganiques : teneur en cendres ... 9
2.1.1 La teneur en cendres dans la biomasse ... 11
2.1.2 Problèmes liés à la présence des cendres en fonction de la technologie de gazéification ... 14
2.2 Spéciation des espèces inorganiques au cours des procédés de conversion thermique de la biomasse ... 14
2.2.1 Le Chlore ... 15
2.2.2 Alcalins K, Na ... 16
2.2.3 Soufre ... 17
2.2.4 Azote ... 17
2.2.5 Les alcalino-terreux (Ca, Mg) le silicium et le phosphore ... 17
2.3 Condensation des espèces volatilisées ... 18
Conclusion des études thermodynamiques ... **20**
2.4 La problématique industrielle liée au comportement des espèces inorganiques ... 22
Chapitre 3 : Matériels et méthodes ... **24**
3.1 Dispositif expérimental ANACONDA ... 24
3.1.1 Module de préparation de l'écoulement ... 27
3.1.2 Zone chaude : les fours ... 27
3.1.3 Système de refroidissement ... 28
3.1.4 La dilution et le prélèvement de particules ... 29
3.2 Analyse thermique du système de refroidissement du dispositif ANACONDA ... 32

3.2.1 Détermination de la température de la paroi par des thermocouples 33
3.2.2 Calcul du profil de température dans le gaz 35
Chapitre 4 : Modélisation de la condensation des aérosols inorganiques 41
4.1 Les logiciels pour la modélisation de la condensation des vapeurs et le transport des aérosols 41
4.2 La phénoménologie des aérosols et sa prise en compte dans le logiciel SOPHAEROS 43
4.2.1 Phénomènes relatifs à la phase aérosol 51
4.2.2 Phénomènes relatifs à la phase gaz 60
4.2.3 Phénomènes relatifs à la phase gaz et aérosol 61
Conclusion 68
Chapitre 5 : Étude expérimentale 69
5.1 Description des essais 69
5.2 Analyse des résultats des essais: Distribution granulométrique en nombre et en masse des aérosols et quantification des dépôts 72
5.2.1 Exemple de résultat détaillé 73
5.2.2 Caractéristiques des particules de carbone 74
5.3 Résultats des essais de condensation de KCl et NaCl 77
5.3.1 Caractéristiques des particules générées et comportement dans l'écoulement à froid 77
5.3.2 Etude de la condensation d'aérosols en absence de particules pré-existantes 83
5.3.3 Etude de la condensation d'aérosols en présence de particules de carbone 96
Conclusion 108
Chapitre 6 : Application industrielle 111
6.1 Rappel des phénomènes principaux à l'origine des dépôts 111
6.2 Effet de la vitesse de refroidissement sur la condensation directe de la vapeur aux parois et la nucléation homogène. 112
6.3 Effet de la taille et de la densité des particules préexistantes sur la sédimentation gravitaire 113
6.4 Effet de la taille des particules sur la filtration 114
Conclusion 116
Conclusion générale et perspectives 117
Références 121
Annexes 128
Annexe 1 : Bilans pour chacune des classes d'aérosols 129
Annexe 2 : L'agglomération par diffusion turbulente et gravitaire 132

Annexe 3 : Etude de sensibilité des dépôts aux valeurs de la conductivité thermique des aérosols 134
Annexe 4 : Diffusiophorèse 135
Annexe 5 : Dépôts par impaction 136
Annexe 6 : Dépôts expérimentaux des essais à froid 137
Annexe 7 : Distribution massique des particules sur les différents étages de l'ELPI 138
Annexe 8 : Méthodologie du calcul SOPHAEROS 139
Annexe 9 : Etude paramétrique de la condensation de NaCl 0.5% (calculs SOPHAEROS) . 142
Résumé 143
Abstract 145

Liste des figures

Figure 1. Filières « biocarburants » de deuxième génération (source : IFP énergies nouvelles) 5
Figure 2. Teneurs en cendres de plusieurs types de biomasse en % massique de la matière sèche 6
Figure 3. Schéma simplifié d'une installation de gazéification de la biomasse en réacteur à flux entraîné (RFE). 7
Figure 4. Composition en éléments inorganiques des différentes biomasses (Defoort and Durruty, 2012). 10
Figure 5. Teneur en cendres des différentes biomasses 12
Figure 6. Composition des cendres en fraction massique d'oxydes (Defoort and Durruty, 2012) 13
Figure 7. Pourcentage massique moyenne des matières inorganiques contenues dans les boues d'épuration. (Boigelot, 2012) 13
Figure 8. Masse de solide déposée lorsque la température diminue de 850°C à 25°C dans le cas du bois. 19
Figure 9. Composition de la phase gazeuse lorsque la température diminue de 850°C à 25°C dans le cas du bois. 19
Figure 10. Masse de solide déposée lorsque la température diminue de 850°C à 25°C dans le cas de la paille de blé 20
Figure 11. Composition de la phase gazeuse lorsque la température diminue de 850°C à 25°C dans le cas de la paille de blé. 20
Figure 12. Schéma de principe et photographie du dispositif expérimental ANACONDA 26
Figure 13. Tube de refroidissement pour une cinétique de 1000K/s. 29
Figure 14. Tube de refroidissement pour une cinétique de 300K/s. 29
Figure 15. Schéma de fonctionnement de l'ELPI (Dekati, 2008) 30
Figure 16. Emplacement des points de prélèvements sur le dispositif ANACONDA 31
Figure 17. Isolation Kerlane du tube de refroidissement 300K/s 33
Figure 18. Thermocouples fixés sur la section d'essai 34
Figure 19. Profil de température longitudinal de la paroi T_w pour la vitesse de refroidissement moyenne de 300K/s 34
Figure 20. Schéma de calcul de la température du gaz 35
Figure 21. Profils de température longitudinaux calculés du gaz (T_f) et de la paroi (T_w) pour la configuration 300K/s 38
Figure 22. Profils de température longitudinaux calculés du gaz (T_f) et de la paroi (T_w) pour la configuration 1000K/s 38
Figure 23. Vitesse de refroidissement du gaz calculé 40

Figure 24. Principaux phénomènes mis en jeu lors du refroidissement d'un aérosol condensable. 44
Figure 25. Géométrie du système dans SOPHAEROS 45
Figure 26. Dépôts d'aérosols dans les conduits de l'installation expérimentale ANACONDA 54
Figure 27. Schéma de principe de la thermophorèse d'apres (Montassier, 1990) 57
Figure 28. Evolution de la pression de la vapeur saturante de KCl en fonction de la température d'après (Linstrom and Mallard, 2011) donnée par (Petit, 2011). 63
Figure 29. Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe en fonction du rayon du germe pour une sursaturation S d'après (Bricard, 1977) 65
Figure 30. Comparaison nucléation homogène et hétérogène 66
Figure 31. Exemple de résultat détaillé 74
Figure 32. Répétabilité des mesures ELPI 74
Figure 33. Distribution de taille en nombre des particules de carbone à froid (essai 13) 75
Figure 34.Distribution de taille en nombre des particules de C à chaud (essai 14) 75
Figure 35. Morphologie des particules de C à chaud (gauche) et à froid (droite) déterminée par microscopie électronique à balayage 76
Figure 36. Distribution des particules récoltées pour les écoulements à froid en nombre (36(a) à 36(d)) et en masse (36(e) à 36(h)) 78
Figure 37. Hauteur initiale de la particule pour le calcul de la vitesse de sédimentation gravitaire. 81
Figure 38. Distributions en nombre (37(a) à 37(d)) et en masse (37(e) à 37(h)) de la condensation d'aérosols en l'absence de particules de C 84
Figure 39. Résultat calcul SOPHAEROS KCl 1% à chaud, à 1000K/s et en l'absence de particules de C 88
Figure 40. Résultat calcul SOPHAEROS NaCl 0.5% à chaud, à 1000K/s et en l'absence de particules de C 89
Figure 41. Résultats calcul SOPHAEROS NaCl 1% à chaud, à 1000K/s et en l'absence de particules de C. 90
Figure 42. Variation du diamètre critique et force motrice de la nucléation homogène en fonction du $\boldsymbol{\Delta T}$ 91
Figure 43. Résultat calcul SOPHAEROS KCl 1% à chaud, à 300K/s et en l'absence de particules de C. 93
Figure 44. Résultat calcul SOPHAEROS NaCl 0.5% à chaud, à 300K/s et en l'absence de particules de C. 94
Figure 45. Distributions en nombre (44(a) à 44(d)) et en masse (44(e) à 44(h)) de la condensation d'aérosols en présence de particules de C 98
Figure 46. Résultats du calcul SOPHAEROS en KCl 1% à chaud, à 1000K/s et en présence de particules de C 102
Figure 47. Résultats du calcul SOPHAEROS en NaCl 0.5% à chaud, à 1000K/s et en l'absence de particules de C 104

Figure 48. Résultats du calcul SOPHAEROS en KCl1% à chaud, à 300K/s et en présence de particules de C 105
Figure 49. Résultats du calcul SOPHAEROS en NaCl 0,5% à chaud, à 300K/s et en présence de particules de C 107
Figure 50. Filtre à particules 115
Figure 51. Systèmes de filtration des chaufferies au bois 116

Liste des tableaux

Tableau 1. Consommation d'énergies primaires en France en 2012 par filières 3
Tableau 2. Pourcentage massique de cendres pour différents types de bois. 12
Tableau 3. Température de fusion des principaux oxydes 14
Tableau 4. Résumé des résultats des études thermodynamiques 21
Tableau 5. Gamme de variation des paramètres expérimentaux 25
Tableau 6. Pression de saturation et pression partielle des sels inorganiques à 963K. 28
Tableau 7. Correspondance diamètre aérodynamique - étage ELPI 31
Tableau 8. Processus d'évolution d'une population d'aérosols 44
Tableau 9. Correspondance entre les principaux états et phénomènes physiques décrits dans SOPHAEROS et les grandeurs expérimentales pour des essais de condensation de KCl et/ou NaCl. 46
Tableau 10. Données d'entrée d'un calcul type 47
Tableau 11. Différentes théories liées aux mouvements des aérosols sous l'action de la pesanteur 58
Tableau 12. Ensemble d'essais 70
Tableau 13. Diamètres des particules initiales. 79
Tableau 14. Masse des particules collectées par étage de l'ELPI pour les essais à froid 80
Tableau 15. Calcul de la vitesse de sédimentation des particules initiales 82
Tableau 16. Quantification des dépôts expérimentaux à chaud et en l'absence de particules de C 85
Tableau 17. Comparaison des dépôts en NaCl 1% et KCl 1% 90
Tableau 18. Vitesse de nucléation J (en noyaux formés par s et m^3) et taille des noyaux i* (en nombre de molécules de KCl par noyaux) en fonction de la sursaturation S. 92
Tableau 19. Résultats calculs SOPHAEROS KCl 1% à chaud, en l'absence de particules de C et aux deux vitesses de refroidissement (1000K/s et 300K/s). 95
Tableau 20. Quantification des dépôts expérimentaux à chaud et en présence de particules de C 99
Tableau 21. Pourcentage de particules (du total récupéré) déposé sur chacun des étages de l'ELPI 101
Tableau 22. Comparaison de la condensation du KCl 1% à 1000K/s en présence ou pas de particules préexistantes 103
Tableau 23 . Comparaison de la condensation du KCl 1% à 300K/s en présence ou pas de particules préexistantes 106
Tableau 24. Comparaison de la condensation du NaCl 0.5% à 300K/s avec ou sans particules préexistantes 106
Tableau 25 . Étude de sensibilité de la masse volumique 114

Définitions et nomenclature

Définitions et abréviations

Aérosol : ensemble multiphasique composé de d'une phase condensée dispersée dans un écoulement gazeux.

ELPI : Electrical Low Pressure Impactor **(**Impacteur électrique à basse pression).

Gaz porteur : gaz qui transporte l'aérosol et qui n'intervient pas dans la composition chimique de la phase condensée.

Gouttelette : composé aérosol présent sous forme condensée liquide.

ms : matière sèche.

Nm³ : volume de gaz pris dans les conditions normales de température et de pression (1 atm et 273K).

Particule : ensemble de molécules sous forme condensée dont la taille est supérieure à la taille critique.

Lettres grecques

ΔG : variation d l'enthalpie libre [J]

λ_g : libre parcours moyen des molécules du gaz porteur [m]

μ_f : viscosité dynamique du fluide porteur [kg/m·s]

ν : viscosité cinématique [m^2/s]

ρ_g : masse volumique du gaz [kg/m^3]

ρ_p : masse volumique des particules [kg/m^3]

σ : tension surfacique du solide à l'interface avec le gaz [N/m]

τ : taux [s^{-1}]

Ω : valeur du volume de contrôle [m^3]

Lettres latines

A_t **:** surface interne totale de la paroi du volume de contrôle [m^2]

$\bar{C}$: concentration moyenne de particules [particule·m^{-3}]

C_n : facteur de correction de glissement de Cunningham [-]

C_p : capacité calorifique [J/kg·K]

D : diamètre du tube de refroidissement [m]

D_B : coefficient de diffusion brownienne des particules [m^2/s]

D_h: diamètre hydraulique du tube [m]

F : flux surfacique de dépôt de particules [$m^{-2}s^{-3}$]

k_B : constante de Boltzmann [$1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K]

k : conductivité thermique [W/m·K]

$K_{i,j}^b$: coefficient agglomération thermique [m^3/s]

K_n : nombre de Knudsen [-]

K_{th} : coefficient thermophorétique [-]

L_c : longueur caractéristique [10^{-4} m]

m : masse [kg]

n_{inl} : densité des particules en entrée [m^{-3}]

n_{out} : densité des particules en sortie [m^{-3}]

Nu : nombre de Nusselt [-]

P : pression [Pa]

P_P : pression partielle [Pa]

P_r : nombre de Prandtl [-]

P_{sat} : pression de vapeur saturante [Pa]

Q_m : débit massique [kg/s]

Q_v : débit volumique [m^3/s]

R_e : nombre de Reynolds [-]

r_p : rayon des particules [m]

S : coefficient de sursaturation [-]

T : température [K]

V : vitesse [m/s]

V_d^X : vitesse de dépôt lié au phénomène X [m/s]

V_d^{bd} : vitesse de dépôt par diffusion brownienne [m/s]

V_d^{th} : vitesse de dépôt par thermophorèse [m/s]

V_d^S : vitesse de dépôt par sédimentation gravitaire [m/s]

w_{sel} : concentration massique du sel dans la solution initiale [-]

Indices

a : valeur relative aux aérosols suspendus

condensation : valeur relative à la condensation

cw : relatif à la condensation de la vapeur aux parois

cp : relatif à la condensation de la vapeur sur les particules

d : relatif aux dépôts

f : valeur relative au fluide

g : valeur relative au gaz

i : valeur relative aux particules de la classe (ou taille) « i »

j : valeur relative aux particules de la classe (ou taille) « j »

p : valeur relative aux particules solides

rm : valeur relative à la resuspension mécanique

sat : relatif aux conditions de saturation

ν : valeur relative à la vapeur suspendue

w : valeur relative à la paroi

1 : valeur relative à l'état 1 dans SOPHAEROS

2 : valeur relative à l'état 2 dans SOPHAEROS

3 : valeur relative à l'état 3 dans SOPHAEROS

4 : valeur relative à l'état 4 dans SOPHAEROS

Exposants

* : valeur correspondant à la taille critique des germes

f : valeur relative à la température du fluide

up : relatif au volume de contrôle précédent à celui que l'on considère

w : valeur relative à la température de la paroi

bd : valeur relative à la diffusion brownienne

th : valeur relative à la thermophorèse

S : valeur relative à la sédimentation gravitaire

Introduction générale

Le réchauffement climatique, l'instabilité des prix du pétrole et l'incertitude de la sécurité d'approvisionnement en énergie ou matières premières sont des enjeux actuels majeurs qui poussent vers une diversification des sources énergétiques et vers le développement et la promotion des énergies renouvelables.

Parmi les sources d'énergie renouvelables, la biomasse est la seule qui permet de produire des biocarburants. Elle constitue aujourd'hui l'alternative renouvelable principale capable de diminuer significativement la consommation de carburants fossiles et ainsi de réduire la production de gaz à effet de serre, dont le secteur des transports est le premier émetteur. Plusieurs filières se développent à partir des biomasses non valorisées par l'industrie agro-alimentaire. On les classe généralement en deux catégories correspondant aux deux voies principales de transformation de ces ressources : biochimiques et thermochimiques. Le contexte de notre étude est celui de la voie dite thermochimique et concerne la technologie de gazéification. Le procédé de gazéification, qui consiste à transformer la biomasse en un gaz de synthèse riche en CO et H_2, est suivi d'une étape de traitement du gaz de synthèse obtenu afin d'atteindre les spécifications exigées pour les applications ultérieures. Dans cette étape, le gaz de synthèse va se refroidir progressivement, et certaines espèces volatilisées au cours de la gazéification peuvent se condenser sur les parois aux points froids ou sous la forme d'aérosols dans le gaz. Ces composés peuvent provoquer ensuite des difficultés technologiques dans les procédés industriels (corrosion, bouchage…) et polluer les catalyseurs des synthèses ultérieures. Ils doivent donc être éliminés ou piégés avant celles-ci, il est donc essentiel de connaître leur comportement afin d'adapter le système d'épuration.

L'objectif final de nos travaux de recherche est de valider un outil de simulation des phénomènes de condensation et dépôts de ces espèces inorganiques, grâce à des résultats expérimentaux obtenus dans les conditions proches de celles du procédé de gazéification en RFE (réacteur à flux entrainé). Le caractère prédictif de l'outil aidera à proposer des stratégies de gestion des espèces inorganiques.

L'exposé de nos travaux s'articulera de la manière suivante. Le chapitre 1 présentera le contexte de l'étude. Cela nous permettra d'établir le cadre de nos travaux de recherche et d'en donner les motivations.

Le chapitre 2 décrira sous quelle forme se trouvent les espèces inorganiques dans la biomasse ainsi que la spéciation de ces espèces au cours du procédé de gazéification, en particulier en phase

gaz, ce qui constituera le terme source pour leur comportement ultérieur. On évoquera également les difficultés technologiques liées à la présence de ces espèces, ainsi que les solutions quand cela sera possible.

Dans le chapitre 3, on se focalisera principalement sur le dispositif expérimental ANACONDA, conçu et qualifié au laboratoire, qui nous a permis d'étudier la condensation d'aérosols inorganiques dans des conditions proches de celles rencontrées dans un réacteur à flux entrainé (RFE).

Dans le chapitre 4, nous nous concentrerons sur la description du logiciel SOPHAEROS utilisé pour simuler les expériences de condensation et dépôts d'aérosols inorganiques.

Le chapitre 5 sera consacré à l'étude expérimentale. En utilisant les résultats expérimentaux obtenus sur le dispositif expérimental ANACONDA, nous décrirons, à l'aide de résultats de calculs réalisés avec le logiciel SOPHAEROS, déjà validé, le rôle respectif des différents phénomènes de condensation et dépôt des aérosols.

Enfin, en nous basant sur les analyses effectues dans le chapitre précédent, et sur des calculs prévisionnels réalisés avec le logiciel SOPHAEROS, nous proposerons, dans le sixième chapitre, des solutions permettant de limiter les dépôts lors du refroidissement du gaz dans une installation industrielle. La dernière partie du document présentera les conclusions générales et les perspectives de ce travail.

Chapitre 1 : Contexte

Les combustibles fossiles constituent la principale source d'énergie en France. Le seul domaine des transports consomme de l'ordre de 50 Mtep, avec une contribution pour les biocarburants de l'ordre de seulement 1% en 2012 (voir Tableau 1) (Moreau and Bottin, 2013).

Tableau 1. Consommation d'énergies primaires en France en 2012 par filières
(Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, 2013)

	Filières	**Mtep**	**%**
Energies fossiles et nucléaires	Charbon	10,89	4,2
	Pétrole	78,60	30,3
	Gaz naturel	38,39	14,8
	Electricité non renouvelable (essentiellement nucléaire)	107,65	41,5
	Déchets non renouvelables	1,04	0,4
	Sous total énergies fossiles et nucléaires	236,57	91,2
Energies renouvelables	Bois énergie	10,12	3,9
	Biocarburants	2 ,59	1
	Autres ressources énergétiques	9,86	3,8
	Sous total énergies renouvelables	22,83	8,8
	Total	259,4	100

A l'échelle planétaire et d'ici 2050, il est prévu que les transports de personnes doublent et que ceux de marchandises triplent, ce qui s'accompagnera d'un accroissement de la consommation d'énergie. Aujourd'hui, le secteur des transports est étroitement lié au pétrole : les produits pétroliers (essence, gazole et kérosène) fournissent actuellement 93% des besoins mondiaux en énergie pour les transports mais, dans un contexte de prix des carburants élevés et de lutte contre les émissions de gaz à effet de serre, les énergies alternatives se multiplient. De nombreuses solutions sont envisagées pour remplacer les produits pétroliers dans le secteur des transports. Entre autres, les biocarburants couvrent l'ensemble des carburants liquides, solides ou gazeux produits à partir de la biomasse et destinés à une valorisation énergétique dans le transport. La

Commission européenne a proposé, dès 2001, un plan d'action pour la promotion de biocarburants et de carburants de substitution dans les transports routiers. L'objectif est, d'ici 2020, le remplacement de 20% de carburants traditionnels par des produits de substitution.

Il existe trois générations de biocarburants :

- Biocarburants de 1ère génération, basés sur la valorisation de la partie oléagineuse des plantes. Leur exploitation se fait sur des terres cultivables, les procédés utilisent la graine de la plante, ces carburants de 1ère génération font une concurrence directe aux produits destinés à l'alimentation. D'autre part, leur rendement est très faible à l'hectare ; 10% de substitution des consommations d'essence et de gazole en Europe nécessiterait 20% des terres arables.
- Biocarburants de 2ème génération, basés sur la valorisation de toute biomasse terrestre non alimentaire. C'est dans ce contexte particulier que s'inscrivent nos travaux de recherche. Les principaux gains attendus de la seconde génération sont de meilleurs bilans environnementaux (réduction des émissions de gaz à effet serre), des rendements à l'hectare plus élevés et la mobilisation de ressources qui n'entrent pas en compétition avec les usages alimentaires.
- Biocarburants de 3ème génération, basés sur la valorisation de la biomasse micro-algale ou directement synthétisés par des micro-algues. Nous n'en parlerons pas dans ce travail.

Les ressources en biomasse de la deuxième génération peuvent être regroupées en plusieurs catégories, selon leurs origines et leurs compositions élémentaires, en particulier taux et nature des cendres et humidité, qui auront un effet important sur les procédés ultérieurs (Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, 2013) :

- le bois (1% de la matière sèche (ms) de cendres), sous forme de bûches, granulés et plaquettes ;
- les sous-produits du bois qui recouvrent l'ensemble des déchets produits par l'exploitation forestière (branchages, écorces, sciures…), par les scieries (sciures, plaquettes…), par les industries de transformation du bois (menuiseries, fabricants de meubles, parquets) et par les fabricants de panneaux ainsi que les emballages tels que les palettes (0,5% ms de cendres) ;
- les sous-produits de l'industrie tels les boues issues de la pâte à papier (liqueur noire ; 15% ms de cendres) et les déchets des industries agroalimentaires (marcs de raisin et de café, pulpes et pépins de raisin etc.) ;

- les produits issus de l'agriculture traditionnelle (hors graines de céréales, et d'oléagineux), résidus tels que la paille, la bagasse (résidus ligneux de la canne à sucre) et les nouvelles plantations à vocation énergétique telles que les taillis à courte rotation TCR (saules, miscanthus, etc) ou très courte rotation (TTCR) (6 à 10% ms de cendres) ;
- les déchets organiques tels que les déchets urbains comprenant les boues d'épuration, les ordures ménagères, et les déchets en provenance de l'agriculture tels que les effluents agricoles (35 à 50% ms de cendres).

Il existe deux voies principales permettant la transformation de ces ressources (voir Figure 1), pour les transformer en biocarburants utilisables en additifs ou en substitution des carburants fossiles:

- la voie dite sèche ou thermochimique qui permet la liquéfaction ou la gazéification de la biomasse, puis la conversion des intermédiaires en produits valorisables (combustibles liquides, carburants liquides ou gazeux, produits chimiques),
- la voie dite humide, biologique ou enzymatique, qui produit essentiellement des alcools (du type éthanol) par hydrolyse puis fermentation de la lignocellulose.

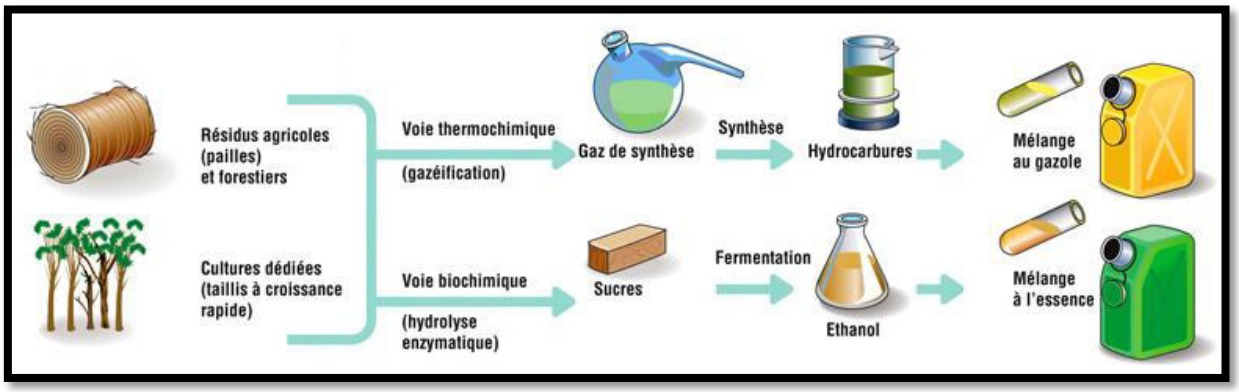


Figure 1. Filières « biocarburants » de deuxième génération (source : IFP énergies nouvelles)

Le contexte de notre étude est celui de la voie dite sèche ou thermochimique impliquant la technologie de gazéification. Dans ces procédés, la biomasse lignocellulosique, de composition équivalente, pour le bois, proche de $C_6H_9O_4$, en présence de vapeur d'eau, peut réagir et se transformer entre 800°C à 1500°C, en un mélange gazeux dit gaz de synthèse, composé de CO et H_2, pour les plus hautes températures, selon la réaction globale idéale :

$$C_6H_9O_4 + 2\ H_2O = 6\ CO + 6{,}5\ H_2$$

C'est ce gaz de synthèse ($CO + H_2$) qui est ensuite utilisé pour les synthèses d'alcools ou de carburants (Basu, 2010).

Parmi les synthèses les mieux connues, on peut noter la production de méthanol ou de diméthyléther, mais aussi, la synthèse de Fischer-Tropsch, qui permet d'obtenir un hydrocarbure liquide, directement utilisable dans les moteurs diesel existants. Les difficultés particulières à l'utilisation de la ressource lignocellulosique tiennent, entre autres, à la composition de la biomasse, et à la présence de minéraux contenus dans les cendres. La Figure 2 présente le pourcentage massique de cendres de la matière sèche de différentes biomasses fourni par la base de données PHYLLIS construite par le centre de recherche ECN aux Pays-Bas. Il est faible dans le bois brut (0,5%), plus élevé dans des cultures annuelles comme la paille (de 6 à 10%) et importante dans les boues d'épuration (de 35 à 50%) qui sont les biomasses les plus chargées en matières inorganiques.

Les problèmes liés à la présence des minéraux (cendres) varient en fonction de la technologie de gazéification. Parmi les différents types de gazéifieurs on peut distinguer les réacteurs à lit fluidisé et à flux entrainé.

Dans les réacteurs à lit fluidisé, la température varie entre 700 et 1000°C. Au cours du procédé de gazéification, les espèces inorganiques vont former pour partie des phases liquides qui vont favoriser la formation d'agglomérats. Ces agglomérats font diminuer les rendements de production, perturbent l'hydrodynamique du lit et à terme, peuvent provoquer la défluidisation du lit (Bartels et al., 2008; Fryda et al., 2008).

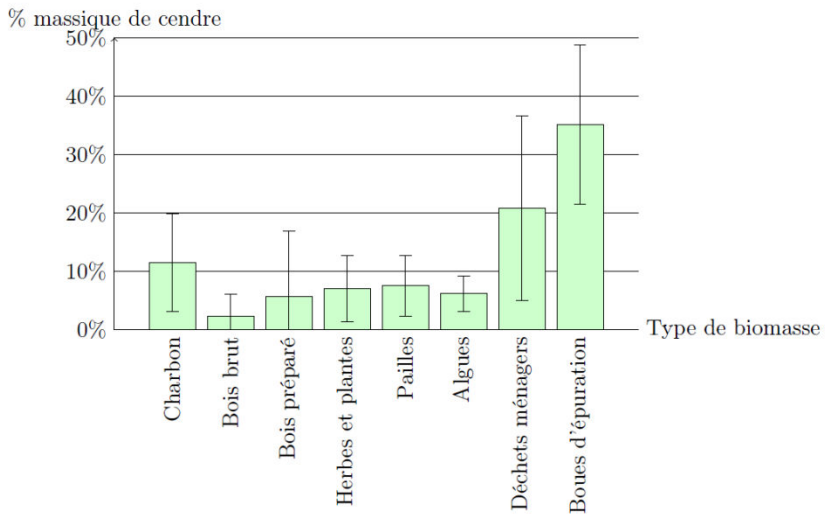


Figure 2. Teneurs en cendres de plusieurs types de biomasse en % massique de la matière sèche

Dans les réacteurs à flux entrainé (RFE) (voir Figure 3) auxquels nous nous intéressons plus particulièrement, on atteint des températures de gazéification allant jusqu'à 1500°C. En sortie de la zone de gazéification, le gaz subit une trempe entre 800 et 1000°C. Il est ensuite refroidi jusqu'à 200-300°C dans des échangeurs. La cinétique de refroidissement du gaz peut atteindre plus de

1000K/s lors de la trempe et de l'ordre de quelques 100K/s lors d'un refroidissement en échangeur.

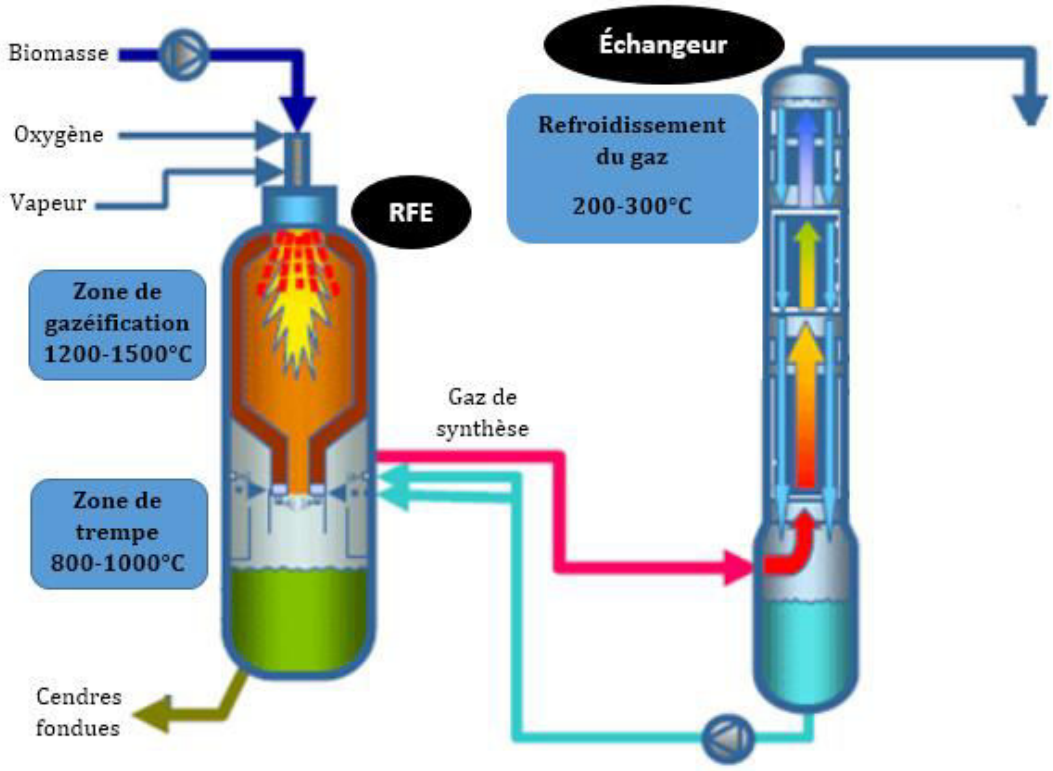


Figure 3. Schéma simplifié d'une installation de gazéification de la biomasse en réacteur à flux entraîné (RFE).

Au cours du procédé de gazéification, les espèces inorganiques contenues dans les cendres, sont en partie, volatilisées en particulier sous forme de chlorures (KCl, NaCl), et peuvent ensuite se condenser lors du refroidissement du gaz de synthèse. Ces composés peuvent provoquer corrosion, bouchage et polluer les catalyseurs utilisés lors des synthèses ultérieures. Ils doivent donc être éliminés ou piégés avant celles-ci, pour permettre une synthèse de qualité.

L'analyse théorique et expérimentale de la condensation de ces espèces inorganiques dans une installation de gazéification de la biomasse (RFE) constitue l'objectif principal de nos travaux de recherche.

Chapitre 2 : Etude du comportement des espèces inorganiques

En sortie d'un réacteur de gazéification de biomasse, le gaz contient des espèces majeures CO, H_2, CH_4, CO_2, H_2O… mais présente aussi des polluants, dont les espèces inorganiques font partie. Ces espèces présentent un large spectre en composition et quantités, dépendant de la nature et l'origine de la biomasse (essence, lieux et conditions de croissance, etc.). Dans le cas des boues d'épuration, la fraction inorganique (qui peut atteindre 50% en masse) est aussi très variable et dépend de plusieurs facteurs comme l'origine des eaux résiduaires (urbaines, pluviales, industrielles), le type de traitement que les eaux ont subi, les réactifs de traitement utilisés notamment pour la déphosphatation des eaux (polymère, $AlCl_3$ ou $FeCl_3$), la saison, et le séchage des boues.

Les différents procédés de conversion de la biomasse (combustion, pyrolyse, gazéification, etc.) et les différentes technologies associées (lits fixes ou fluidisés, réacteurs à flux entraîné, etc.) fournissent des conditions opératoires très variées en atmosphère, température, pression, etc. Au cours de chacun de ces procédés thermiques de conversion, en fonction de la composition initiale de la biomasse, de l'atmosphère, de la pression et de la température du procédé, certaines espèces inorganiques réagissent pour former des composés liquides ou gazeux, seuls ou combinés à d'autres espèces : celles-ci peuvent être soit piégées à différents endroits dans le procédé, soit relâchées avec le gaz. Les interactions potentielles de ces espèces inorganiques avec les parois des réacteurs, les matériaux de lits (en réacteurs à lits fluidisés), les canalisations et l'aval du procédé ne sont pas toujours bien connues. Le comportement de ces espèces inorganiques et les conséquences technologiques et économiques sont des sujets qui vont probablement prendre de l'importance dans un futur proche en raison de :

– La tension sur le marché du bois à cause de l'augmentation de la demande et donc des prix. Une solution est de remplacer la ressource bois, « noble et propre », par une ressource plus riche en cendres : déchets de bois, paille, cultures énergétiques dédiées, déchets agricoles et ménagers. Aller plus loin dans l'utilisation de ces ressources (conversion thermochimique) riches en cendres

augmentera leur potentiel de réutilisation mais également les difficultés techniques à surmonter pour rentabiliser les procédés.

– L'enrichissement des sols pour l'agriculture dépend aujourd'hui de la possibilité de réemploi des cendres de biomasse, auxquelles il faut ajouter des fertilisants artificiels. La question de comment réutiliser la matière inorganique de la biomasse après conversion thermochimique devient un sujet important.

Dans les paragraphes suivants, les sujets qui seront développés sont :

- inventaires des espèces inorganiques de différentes ressources ;
- spéciation des espèces inorganiques au cours de la gazéification de la biomasse. Cette synthèse est basée sur les résultats de deux études thermodynamiques avec quelques comparaisons à des résultats expérimentaux si disponibles ;
- les difficultés technologiques liées à la présence de ces espèces inorganiques (corrosion, bouchages, etc.) ainsi que les solutions quand cela est possible.

2.1 Composition en éléments inorganiques : teneur en cendres

Les éléments inorganiques présents dans la biomasse brute et ayant une teneur pouvant dépasser 100 ppm sont les suivants (classés par ordre décroissant de présence (% massique)): N, K, Si, Ca, Cl, S, P, Mg, Na, Al, Mn, et Fe. La Figure 4 présente la teneur en éléments inorganiques principaux de 8 biomasses différentes d'après (Defoort and Durruty, 2012). Ces biomasses sont : le triticale, qui est un hybride entre le blé et le seigle, la Calys qui est une marque déposée d'un granulé de combustible végétal, le miscanthus et la fétuque qui sont des biomasses de type « plante herbacée », et un bois résineux appelé S12, l'eucalyptus et le TCR (Taillis à Courte Rotation) Peuplier qui sont des biomasses de type « arbre » et, enfin la paille de blé qui est un coproduit agricole.

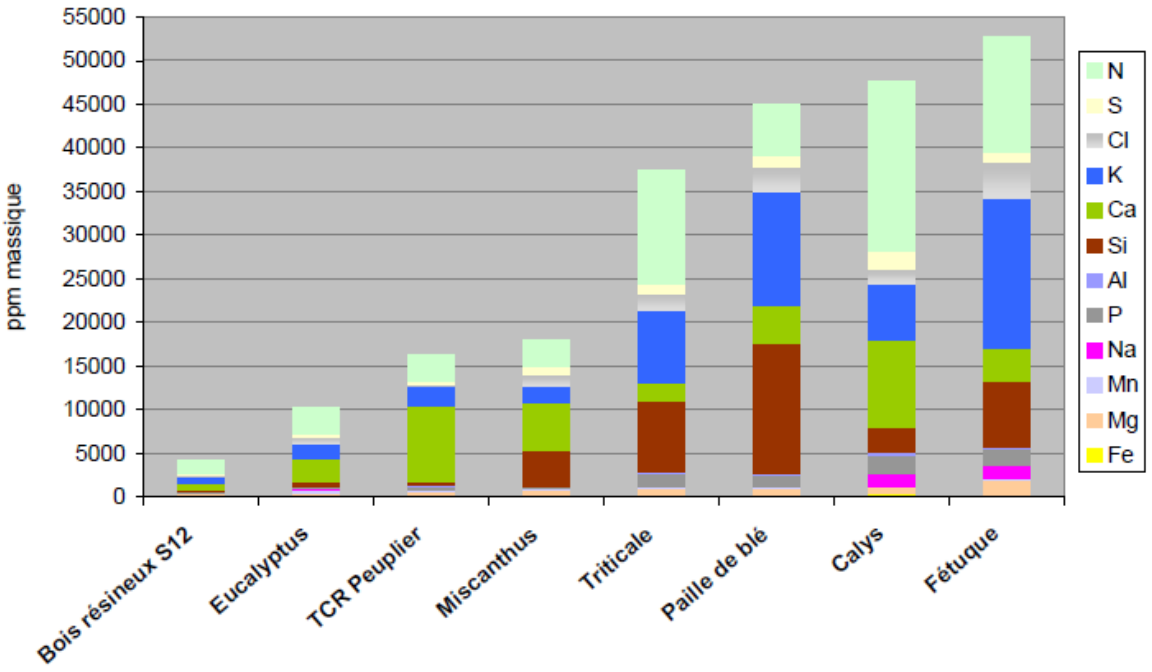


Figure 4. Composition en éléments inorganiques des différentes biomasses (Defoort and Durruty, 2012).

On voit sur cette figure que, pour l'ensemble des biomasses, la concentration en éléments inorganiques principaux ne dépasse pas 55 000 ppm (soit 5.5% de la masse totale). La Fétuque est l'espèce la plus riche en inorganiques suivie par la Calys et la Paille de blé. Le Bois résineux reste l'espèce la « plus propre ».

La Calys et le Triticale sont les biomasses les plus riches en éléments volatils N, S et Cl (>43% des inorganiques). La Fétuque et la Paille de blé sont les plus riches en éléments les moins volatils (K, Ca et Si) qui auront tendance à rester en phase solide.

Le Miscanthus, à la différence des autres biomasses de type « plante herbacée», est relativement plus pauvre en éléments inorganiques.

La Fétuque et la Calys présentent une relative forte concentration en sodium (>1000ppm) par rapport aux autres biomasses.

Le TCR Peuplier se distingue fortement du bois résineux S12 dans sa concentration en calcium qui est près de dix fois plus importante que celle du bois.

Il est important de noter que des facteurs externes peuvent modifier la composition en éléments inorganiques des biomasses. A titre d'exemple, quelques plantes ont tendance à absorber les éléments lourds (comme le plomb) contenus dans le sol au niveau de la racine. Il est ensuite stocké sous la forme de pyrophosphate de plomb dans les parois cellulaires. Le degré d'absorption dépend de l'espèce de la plante (Obernberger et al., 1997). En plus de cette absorption naturelle, les processus de fabrication de copeaux ou granulés de bois peuvent provoquer aussi une contamination de la biomasse. Une étude récente concernant la composition chimique des

copeaux et des granulés de bois menée aux Etats-Unis et Canada a montré des variations très importantes dans les concentrations en éléments lourds tels que le Cu, Cr, As et Pb. Bien que les éléments lourds se trouvent naturellement dans le bois et l'écorce, les échantillons de granulés présentaient des concentrations anormalement élevées de ces éléments (Chandrasekaran et al., 2012) : la teneur en certains éléments métalliques dépend aussi du mode de manutention et du degré de nettoyage lors de sa préparation. Elle peut varier fortement pour un même type de biomasse.

2.1.1 La teneur en cendres dans la biomasse

La teneur en matières inorganiques non-combustibles (minérales) de la biomasse correspond à ce qu'on appelle aussi la « teneur en cendres ou taux de cendres ». Elle est importante à déterminer puisqu'elle influence les procédés de gazéification et ceci de manière différente en fonction des conditions au sein des différents réacteurs considérés.

Le taux de cendre est mesuré par combustion sous air à 550°C et sur produit sec. Les éléments volatils (N, S et Cl) ne sont alors plus présents tandis que les inorganiques restant sous forme solide, se trouvent sous forme oxydes, carbonates, sulfates, etc. Les ressources présentant un fort taux de cendres sont donc, en général, celles qui contiennent le plus d'espèces peu ou non volatiles en milieu oxydant. La partie « minérale » des cendres est normalement donnée sous forme d'oxydes élémentaires même si leur forme chimique réelle est plus complexe (Vassilev et al., 2012). Sur la Figure 5 et la Figure 6 sont représentées la teneur en cendres et la composition des cendres pour chacune des biomasses citées dans le paragraphe précédent : ces teneurs sont mesurées après combustion, à la différence de la Figure 4 qui donne les compositions élémentaires dans les biomasses initiales. Il ne reste donc, sur la Figure 6, que les espèces les moins volatiles sous forme oxydée.

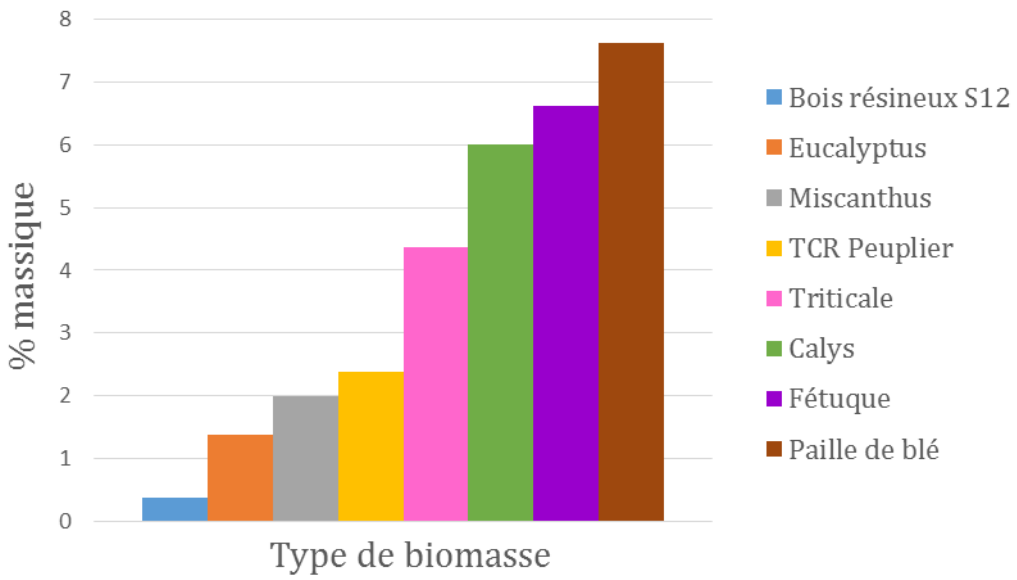


Figure 5. Teneur en cendres des différentes biomasses

On observe sur la Figure 5, que la paille de blé et la fétuque sont les espèces les plus riches en cendres, devant la Calys qui a pourtant une concentration totale en éléments inorganiques plus importante (voir Figure 4) : elle a libéré, au cours de l'oxydation, d'avantage d'éléments inorganiques volatils que la paille de blé et la fétuque.

Le bois se révèle être l'espèce la moins riche en cendres, ceci étant cohérent avec la faible concentration totale en éléments inorganiques. Cependant, comme décrit au point précédent, cette teneur en cendres dépend de la provenance de la biomasse, du mode de manutention et du degré de nettoyage lors de sa préparation. A titre d'exemple le Tableau 2 montre le taux de cendres pour différents produits issus du bois d'après (ADEME, 2001).

Tableau 2. Pourcentage massique de cendres pour différents types de bois.

Type de biomasse	**Teneur en cendres (% massique sur produit sec)**
Plaquettes forestières	1 à 2
Ecorce broyée	5 à 10
Copeau-sciure	1
Granulés de bois	1 à 2
Sciure humide	1 à 2

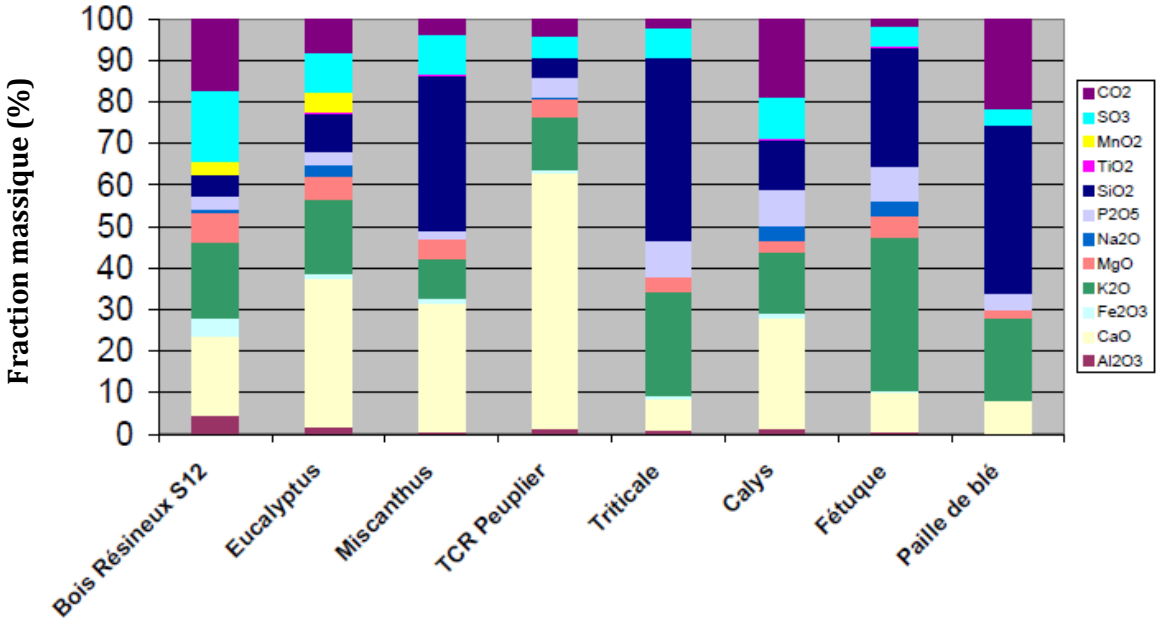


Figure 6. Composition des cendres en fraction massique d'oxydes (Defoort and Durruty, 2012).

Sur la Figure 6, on peut observer que les oxydes SiO_2, CaO et K_2O représentent une fraction importante (> 50%) pour l'ensemble des ressources présentées.

Dans le cas des boues d'épuration, la fraction inorganique est principalement constituée de silice, d'oxyde de fer, d'alumine, de chaux et d'oxyde de phosphore. Ces 5 oxydes constituent en moyenne 90% de la phase minérale des boues (Boigelot, 2012). La Figure 7 présente le pourcentage massique moyen des matières inorganiques contenues dans les boues étudiées, pouvant varier de manière importante selon leur provenance.

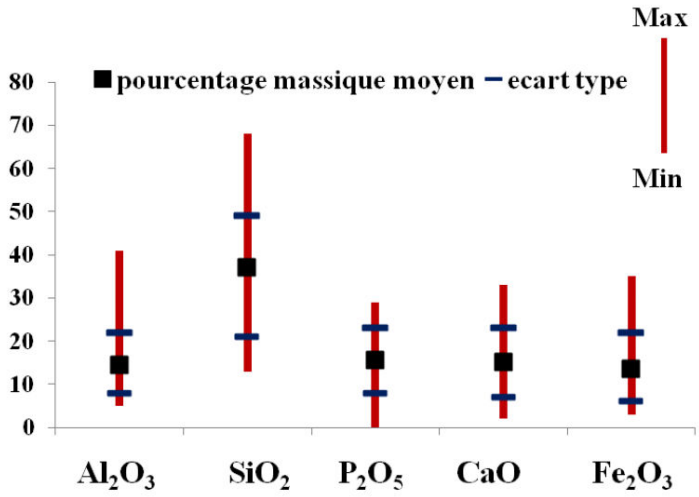


Figure 7. Pourcentage massique moyenne des matières inorganiques contenues dans les boues d'épuration. (Boigelot, 2012)

2.1.2 Problèmes liés à la présence des cendres en fonction de la technologie de gazéification

La quantité et la composition des cendres influencent le fonctionnement du réacteur de gazéification. Une étude récente montre que la température de fonctionnement d'un réacteur à flux entraîné est reliée à la température de liquidus des cendres de la ressource gazéifiée (Seiler, Froment à paraitre).

Tableau 3. Température de fusion des principaux oxydes

Espèce	SiO_2	P_2O_5	Na_2O	MgO	K_2O	Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3
T fusion (°C)	1650	563	1132	2800	610	1565	2521	2040

Dans la suite du document, nous présentons une synthèse de la spéciation des éléments inorganiques de différentes biomasses en fonction de la température. Il s'agit de prévisions thermodynamiques qui nous serviront par la suite à identifier les composés inorganiques gazeux présents dans le gaz de synthèse, susceptibles de se condenser pendant le refroidissement du gaz.

2.2 Spéciation des espèces inorganiques au cours des procédés de conversion thermique de la biomasse

L'objectif est ici de :

- donner un aperçu des espèces qui peuvent être relâchées pendant le traitement thermique de la biomasse,
- identifier les principaux éléments et les espèces qui peuvent être considérées comme problématiques pour le procédé de gazéification de la biomasse:
    - les chlorures qui peuvent provoquer de la corrosion ;
    - les espèces qui peuvent se condenser donnant lieu à des aérosols liquides ou solides et qui peuvent provoquer le bouchage des canalisations ;
    - les espèces qui peuvent interagir avec les supports des catalyseurs (inhibant leur effet catalytique) utilisés lors des synthèses ultérieures.

La spéciation des espèces inorganiques dans les différents procédés de conversion thermique dépend principalement de :

- l'atmosphère, en particulier de la pression partielle d'oxygène; la gazéification consiste en une combustion partielle de la biomasse, donc en présence d'une quantité d'oxygène réduite et inférieure à la réaction stœchiométrique de combustion totale. Les espèces volatilisées n'ont donc pas forcément la même forme chimique en gazéification et en combustion.

- la composition initiale de la biomasse; en fonction de la composition initiale en éléments inorganiques de la biomasse, différentes espèces gazeuses et condensées vont pouvoir se former.
- la température du procédé.
- la pression, qui est un paramètre de second ordre par rapport aux précédents d'après les calculs réalisés. Nous n'en parlerons donc pas dans la suite.

Les calculs thermodynamiques peuvent aider à faire des prédictions concernant la spéciation de toutes ces espèces en fonction de la température et de la pression. Cette approche est d'autant plus proche de la réalité que la température est élevée (cinétiques rapides, équilibre thermodynamique pratiquement atteint) ce qui est le cas pour la gazéification en RFE puisque la température atteint entre 1200 et 1400°C (Qin, 2012)(Hernández et al., 2010).

Dans la suite, on présente une synthèse des études de (Petit, 2011) et de (Defoort and Durruty, 2012) sur la gazéification de plusieurs biomasses. Élément chimique par élément chimique, on présente les espèces principales calculées lors de la vaporisation et/ou de la condensation, ainsi que les températures caractéristiques associées. On ajoutera quelques comparaisons à des données expérimentales quand ce sera possible.

2.2.1 Le Chlore

L'étude thermodynamique de la gazéification de biomasse montre que le chlore se trouve essentiellement en phase gazeuse dès 800°C. On le retrouve sous trois formes (pour le bois dans l'ordre KCl, NaCl, et HCl) qui dépendent des quantités relatives de K, Na et H disponibles dans la ressource ou l'atmosphère du procédé. Selon les calculs thermodynamiques la présence de HCl devrait être favorisée par la température (deuxième espèce la plus abondante contenant du chlore à 1400°C).

D'autres auteurs ont également réalisé des calculs thermodynamiques pour prédire le comportement du chlore de différentes biomasses dans la réaction de gazéification : (Wei et al., 2005), (Kuramochi et al., 2005), [Zevenhoven-Onderwater, 2001], (Porbatzki et al., 2011) et (Dayton et al., 1995).

(Wei et al. 2005) ont travaillé sur le relâchement du chlore et des espèces alcalines en pyrolyse, gazéification à l'air et combustion de deux types de biomasse (bois et paille de blé) ainsi que de boues d'épuration pour réaliser une étude thermodynamique du même type que celles de (Petit, 2011) et (Defoort and Durruty, 2012). Ils ont observé un relâchement de HCl plus important pour la paille et les boues d'épuration que pour le bois quelles que soient les conditions d'atmosphère et de température (pyrolyse, gazéification, combustion).

(Kuramochi et al., 2005) ont comparé le relâchement de H_2S et HCl gazeux lors de la gazéification à l'air de cinq biomasses différentes (déchets du bois, «mauvaises herbes », bois bio-séché par compostage , bois de traverse et cabosses de cacao) et de boues d'épuration. Ils ont estimé que les différences de relâchement de HCl, moins important pour les cabosses de cacao et le bois de traverse, étaient liées à la présence d'aluminium.

(Zevenhoven-Onderwater et al. 2001) ont réalisé des calculs thermodynamiques sur la gazéification à l'air de biomasses (saule, résidus forestiers de la forêt scandinave, miscanthus, millet, eucalyptus, Arundo Donax (espèce de plante herbacée) et luzerne) en utilisant une base de données différente de celle utilisée par (Petit, 2011) et (Defoort and Durruty, 2012) . Ils se sont aussi intéressés à la phase gazeuse et ont observé un relâchement de HCl plus important pour certaines biomasses et ont présenté des analyses proches de ceux de (Defoort and Durruty, 2012).

Enfin (Porbatzki et al., 2011) et (Dayton et al., 1995) ont explicitement mis en évidence la présence de HCl en plus grande quantité pour la paille de blé que pour le bois par spectrométrie de masse à jet moléculaire (MBMS).

2.2.2 Alcalins K, Na

On peut regrouper l'analyse du comportement des alcalins K et Na, qui constituent les espèces inorganiques choisies comme modèles dans le cadre de nos travaux de recherche, pour la proximité de leur réactivité chimique. La quantité de K et Na relâchée au cours du procédé augmente de manière significative avec la température. A 800°C et en atmosphère de gazéification, la majeure partie des alcalins est sous forme dissoute dans les cendres liquides : à 750°C, on trouve 10 à 30 % molaire des alcalins en phase vapeur. Pour les hautes températures (T > 1000°C), la quasi-totalité des alcalins se trouve en phase gazeuse (Gabra et al., 2001)(Petit, 2011). Quelques mesures expérimentales réalisées à 700 et 900°C ne sont pas en bon accord avec ces calculs (les mesures des quantités relâchées sont toujours plus petites que celles calculées) (Wahab Mojtahedi, 1990)(Turn et al., 1998).

(Defoort and Durruty, 2012) ont montré qu'à 1400°C (température caractéristique de la gazéification en réacteur à flux entraîné), les espèces en phase gazeuse sont essentiellement XCl (X=K,Na), XOH (X=K,Na) et HCl,

En combustion, donc à fort potentiel chimique d'oxygène (pression partielle d'oxygène de l'ordre de 0.1 bar), et en présence de soufre, les alcalins se trouvent sous forme de sulfates X_2SO_4 (X représente Na ou K), en phase condensée en dessous de 1000°C, contrairement à la gazéification, milieu plus réducteur, où on trouve plutôt des chlorures.

Comme pour le chlore, on s'intéresse ici à d'autres auteurs qui ont également réalisé des calculs thermodynamiques pour prédire le comportement des espèces alcalines lors de la gazéification de différentes biomasses : [Bjorkman, 1997] et [Jensen, 2000].

(Björkman and Strömberg, 1997) et (Jensen et al., 2000) ont tous les deux étudié expérimentalement le relâchement du Cl et du K par le biais de l'analyse du résidu après pyrolyse entre 200 et 1000°C (en réacteur batch) de la paille de blé. Ils ont tous les deux observé que pour des températures inférieures à 500°C environ, HCl(g) est l'espèce préférentiellement relâchée (pas de K en phase gazeuse). Au-dessus de 500°C, KCl(g) apparaît.

2.2.3 Soufre

Comme on vient de le voir dans le paragraphe précédent, les sulfates sont formés principalement au cours de la combustion. Le soufre se combine avec différents éléments (Na, K, Mg, Ca, etc.) donnant lieu à des espèces majoritairement solides (faible pression partielle de vapeur à haute température). Toutefois, lorsque la disponibilité en oxygène diminue (dans le cas d'une combustion partielle ou gazéification par exemple), le soufre peut se trouver sous la forme de vapeur H_2S, COS (dépendant de la pression partielle d'oxygène) quelle que soit la biomasse. La concentration de ces espèces est directement proportionnelle à la teneur en soufre de la biomasse d'origine (Defoort and Durruty, 2012). (Jacob N. Knudsen, 2004) et Petit (2011) ont calculé qu'environ 50% du soufre peut être relâché dans le gaz à 800°C en gazéification. (Valin et al. 2010) ont mesuré jusqu'à 50-70% molaire de soufre pouvant être relâché en phase gazeuse entre 800 et 950°, ce qui est cohérent avec les calculs des auteurs précédents.

2.2.4 Azote

D'après l'étude thermodynamique de (Defoort and Durruty, 2012), en gazéification, l'azote contenu dans la biomasse d'origine serait entièrement volatilisé à partir de 850°C. N_2 (g) est l'espèce majoritaire puis NH_3 (g) suivi de traces de HCN(g) (faible teneur inferieure au ppm).

D'un point de vue expérimental, NH_3 est l'espèce gazeuse azotée principalement mesurée pour toutes les biomasses (Zhou et al., 2000)(Defoort and Durruty, 2012). Ce relâchement de NH_3 est directement proportionnel à la quantité de N initiale dans la biomasse. (Defoort and Durruty, 2012) ont expliqué les écarts qui sont rencontrés entre calculs à l'équilibre et mesures, par des raisons de limitation cinétique de la réaction de formation de NH_3.

2.2.5 Les alcalino-terreux (Ca, Mg) le silicium et le phosphore

Ces éléments se trouvent généralement sous forme solide oxyde, sulfate, phosphate ou silicate (Vassilev et al., 2012), même en gazéification(Coda et al., 2007).

Le calcium se retrouve essentiellement en phase oxyde. Les formes sous lesquelles le calcium est présent sont très variées. Il est notamment lié aux nombreuses autres espèces inorganiques Mg, K, Si, Al, Ti, S, Fe et P, en phase solide présentant souvent des températures de fusion élevées. 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). L'ajout de CaO fait varier les concentrations et compositions relatives des phases liquide, solide et gazeuse.

Le magnésium se trouve en majorité sous deux formes solides oxydes à 800 et 1000°C, MgO (solide ou dissous dans la solution liquide oxyde) et $Ca_3MgSi_2O_8$. A 1400°C, on trouve que MgO et CaO sont les espèces majoritaires en phase solide dans le domaine de gazéification. Ces espèces proviennent de la décomposition des carbonates de calcium $CaCO_3$ et de magnésium $MgCO_3$.

2.3 Condensation des espèces volatilisées

On présente ici une synthèse des résultats de calculs thermodynamiques de condensation de (Defoort and Durruty, 2012). Ces calculs sont réalisés à partir de la composition élémentaire de la phase gazeuse en équilibre à 850°C (température à partir de laquelle les espèces inorganiques commencent à se condenser) du bois et celle de la paille de blé. La masse initiale est mise égale à 500 g.

L'objectif est de connaître les phases solides ou liquides formées en fonction de la température à partir de cette phase gazeuse. Pour simuler le procédé, les phases condensées sont retirées de l'inventaire initial à chaque pas de calcul à partir de la température la plus élevée, 850°C, jusqu'à 50°C par pas décroissants de 25°C.

Les Figure 8 et 9 présentent pour le bois, l'évolution des masses des phases condensées et de la phase gazeuse calculées selon le protocole précédemment décrit.

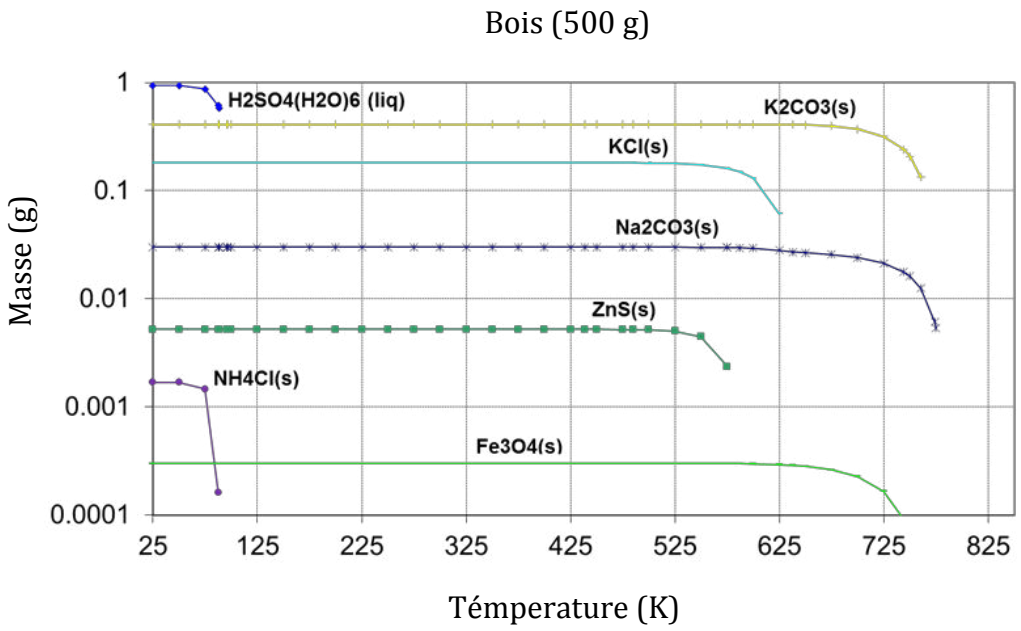


Figure 8. Masse de solide déposée lorsque la température diminue de 850°C à 25°C dans le cas du bois.

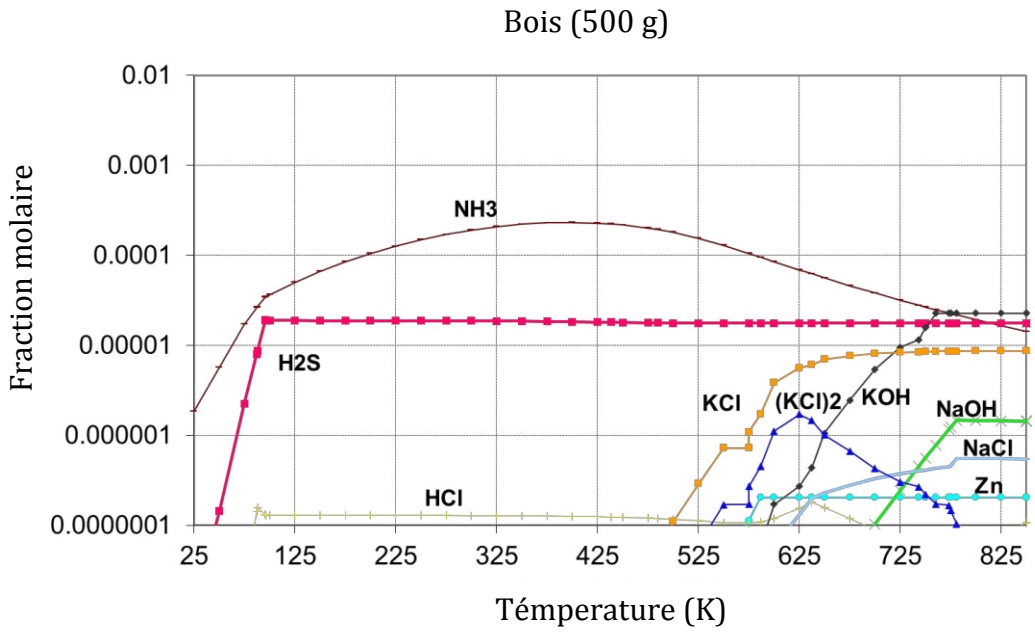


Figure 9. Composition de la phase gazeuse lorsque la température diminue de 850°C à 25°C dans le cas du bois.

On observe que le KCl(s) provenant de la condensation du KCl gazeux est, parmi toutes les espèces condensées, une des plus abondantes. Au-dessous de 500°C, il n'y a plus d'espèces alcalines en phase gazeuse. Le KCl commence à se condenser au-dessous de 700°C.

Les Figure 10 et 11 présentent les mêmes évolutions des phases condensées et gazeuses pour la paille de blé. On observe que, comme pour le bois, les espèces KCl (s) et NaCl(s) sont parmi les plus abondantes.

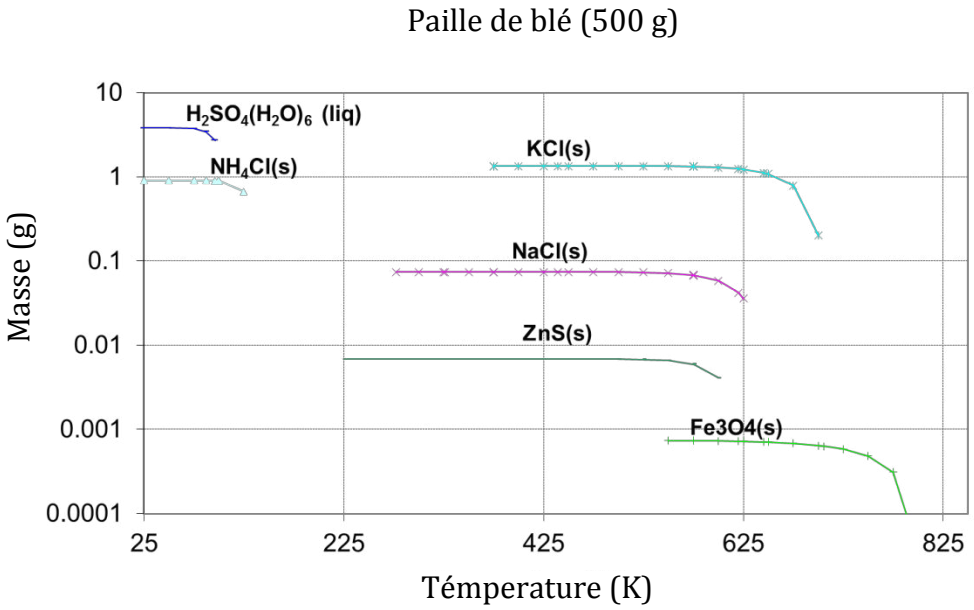


Figure 10. Masse de solide déposée lorsque la température diminue de 850°C à 25°C dans le cas de la paille de blé.

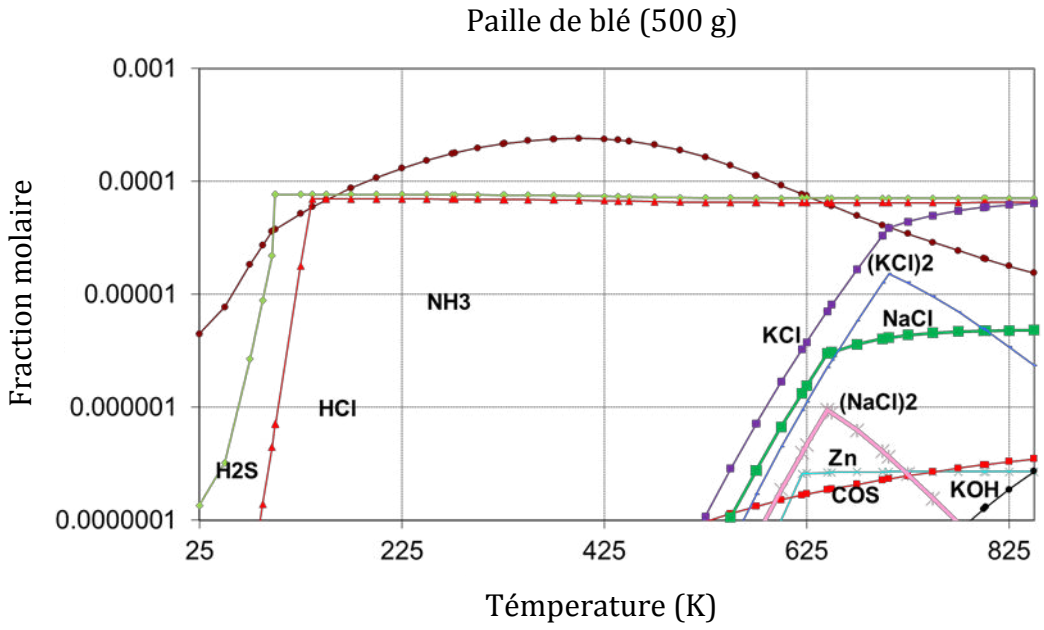


Figure 11. Composition de la phase gazeuse lorsque la température diminue de 850°C à 25°C dans le cas de la paille de blé.

Conclusion des études thermodynamiques

La synthèse des calculs thermodynamiques de (Petit, 2011) et (Defoort and Durruty, 2012), a permis d'identifier la nature des espèces gazeuses inorganiques majoritaires attendues en sortie de réacteur lors de la gazéification de différentes biomasses.

A partir de cette composition de la phase gazeuse, les calculs ont permis de déterminer les espèces condensées entre 850°C et 25°C, ainsi que les températures de condensation de ces espèces. On a calculé et observé expérimentalement pour le bois et la paille de blé la formation de KCl(s) et NaCl (s) en abondance par condensation du KCl et NaCl gazeux. Ces deux espèces seront donc utilisées comme espèces inorganiques modèles dans le cadre de nos travaux ultérieurs. Les teneurs en KCl et NaCl sont cependant très variables selon les variétés de biomasse (la fétuque est l'une des espèces la plus chargée en cendres et génère une quantité importante de phases condensées contenant du potassium par exemple).

Les pressions partielles de KCl et NaCl en phase gazeuse peuvent donc également être très variables, et on verra que c'est un paramètre important pour la condensation.

Le Tableau 4 donne un résumé des résultats des études thermodynamiques (volatilisation et condensation). Il réunit les trois familles d'éléments inorganiques identifiées comme étant à l'origine des espèces condensées les plus abondantes lors de la gazéification de la biomasse en RFE.

L'ensemble des résultats de calculs thermodynamiques reste théorique et peu validé dans les conditions de combustion partielle ou de gazéification pure, par manque de données expérimentales. Par conséquent, la volatilité et/ou la condensation détaillée des différentes espèces inorganiques, même à l'équilibre thermodynamique, reste un domaine pour lequel il serait utile d'acquérir des résultats expérimentaux nouveaux.

Tableau 4. Résumé des résultats des études thermodynamiques

Espèces inorganiques	Volatilisation	Condensation
Alcalins	Présents sous forme vapeur : - 10-30% à 750°C - 100% à 1400°C : XCl et XOH majoritairement en gazéification.	Condensation sous deux formes : -X2CO3 (s) et X2PO3 (s) à partir de 750°C (famille non émettrice de HCl) -XCl (s) de 700 à 300°C (l'ensemble des biomasses) Condensation totale à 100°C
Chlore	100% phase gazeuse à partir de 800°C : -KCl -NaCl -HCl : ▪ présent à hautes températures ~ 1400°C pour l'ensemble des biomasses ▪ à 850°C, il n'est produit que par la famille émettrice de HCl	Lié aux métaux alcalins entre 650°C et 300°C
Alcalino-terreux	Phase solide oxyde, sulfate, phosphate ou silicate	Condensation intégrale avant 1100°C

2.4 La problématique industrielle liée au comportement des espèces inorganiques

On aborde la problématique industrielle à l'aide de deux exemples, le premier illustrant les difficultés liées à la corrosion et le deuxième présentant la pollution des catalyseurs lors de synthèses réalisées avec le « syngaz »

Phénomènes de corrosion et bouchage des échangeurs de chaleur

Les espèces qui sortent de la zone à haute température du réacteur (zone de gazéification: 1200°C-1500°C) sous forme gazeuse peuvent se condenser à température plus basse, par exemple dans un échangeur de chaleur (200-300°C). On a vu, au paragraphe précédent, que pour le bois par exemple, les espèces chlorées telles que le KCl peuvent se condenser au-dessous de 700°C (ou 750°C pour NaCl). Il est bien connu que le KCl liquide (ainsi que le NaCl) corrode l'acier inoxydable de manière très efficace, ce qui peut conduire au percement de l'échangeur de chaleur (induisant des coûts de maintenance élevés). Certains alliages métalliques, tels que les aciers Hastelloys et Haynes (alliage d'acier au cobalt) présentent une résistance accrue à la corrosion pour des températures allant jusqu'à ~850°C et peuvent être utilisés dans les échangeurs, afin de limiter les effets négatifs de la corrosion, mais à des coûts d'investissements plus élevés. Il serait donc intéressant, pour des raisons de maintenance des échangeurs, de pouvoir rester en acier à coût « limité » mais à condition de réduire la quantité de chlorures pouvant se condenser dans cette zone, de manière à augmenter la durée de vie des pièces existantes.

Ces phénomènes de condensation peuvent aussi provoquer, outre la corrosion, le bouchage des conduites des échangeurs : en effet, ceux-ci présentent de nombreux tubes de petits diamètres (diamètres externes de l'ordre de 6 mm (Thulukkanam, 2000), pour favoriser les transferts de chaleur en augmentant les surfaces d'échange. Toutefois, même sans atteindre le bouchage, la formation d'une couche de dépôt à la paroi induit une résistance thermique supplémentaire qui dégrade l'échange de chaleur (Bryers, 1996), et diminue l'efficacité de l'échangeur.

Par conséquent, toute diminution des dépôts à la paroi permet de gagner en efficacité d'échanges thermiques et en durée de vie de l'échangeur.

Désactivation des catalyseurs

Le procédé de gazéification de la biomasse est souvent suivi par des réacteurs de synthèses catalytiques comme par exemple la synthèse Fischer Tropsch, qui permet de produire des carburants liquides à partir de gaz de synthèse. Les matériaux catalytiques sont généralement sensibles aux espèces minoritaires inorganiques encore contenues dans le gaz de synthèse, y compris après le lavage. En effet, la concentration dans le gaz, liée à la pression de vapeur à la

température ambiante, peut encore être suffisante pour polluer et désactiver les catalyseurs. Plusieurs études (Visconti et al., 2007) (Madon and Taylor, 1981) ont pu démontrer que le soufre est le principal responsable de l'empoisonnement des catalyseurs commerciaux de la réaction de synthèse de Fischer-Tropsch à base de fer, de cobalt ou de nickel. La réaction entre un catalyseur à base de Ni et H_2S (provenant d'un réacteur de gazéification) donne lieu à la formation de NiS sur la surface des particules de Ni catalytiques. Ce dépôt de surface de NiS inhibe l'effet catalytique du nickel. Le bois contient une faible teneur en soufre, mais certaines ressources en comportent des quantités plus importantes nuisibles aux catalyseurs.

Chaque type de catalyseur est sensible à une ou plusieurs espèces différentes. Cela impose la nécessité du nettoyage poussé du gaz de synthèse, parfois en dessous de 0.1ppm pour certaines espèces (soufre pour les catalyseurs base Nickel par exemple)(Anderson et al., 1965), avant de transformer le syngas dans un réacteur catalytique.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes focalisés sur les problématiques de corrosion et bouchage des échangeurs, desquelles la condensation et les dépôts des espèces alcalines (KCl et NaCl) sont majoritairement responsables.

Chapitre 3 : Matériels et méthodes

Comme on l'a constaté au chapitre précèdent de nombreuses phases solides ou liquides, composées d'espèces inorganiques, peuvent apparaître lors de la condensation du gaz de synthèse. La connaissance de la nature des espèces formées, de leur quantité, de leur taille et de leur comportement est importante pour la compréhension et la maitrise des phénomènes de condensation et dépôts. Un premier travail de thèse sur ce sujet (Petit, 2011) a consisté à concevoir et qualifier un dispositif expérimental analytique (ANACONDA : ANAlyse de la CONDensation des Aérosols) qui permet de générer puis de condenser l'aérosol inorganique KCl avec une vitesse de refroidissement imposée de l'ordre de 1000K/s. Dans le cadre du présent travail, nous avons étudié de manière plus approfondie la condensation du KCl, celle du NaCl et celle d'un mélange des deux, et également modifié le dispositif expérimental pour compléter l'étude avec une deuxième condition de vitesse de refroidissement. De très nombreux essais ont été réalisés sur ce dispositif :

- Des essais de condensation avec une cinétique de refroidissement de 1000K/s ont été réalisés avec KCl, NaCl et un mélange d'aérosols (KCl + NaCl), en présence ou pas de particules de carbone simulant les suies.
- Le dispositif expérimental a ensuite été modifié (longueur et isolation du tube de refroidissement) pour réaliser des essais de condensation avec une vitesse de refroidissement de 300K/s, afin d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur les phénomènes de condensation de manière expérimentale.

L'objectif de ce chapitre est donc de :

- présenter le dispositif expérimental ANACONDA qui nous a permis de réaliser les essais de condensation d'aérosols inorganiques, dont les résultats seront présentés, analysés et interprétés au Chapitre 5, ainsi que décrire ses différents modules.
- présenter l'analyse thermique du dispositif liée à la cinétique de refroidissement.

3.1 Dispositif expérimental ANACONDA

Lors de la gazéification à haute température en RFE, les températures maximales atteintes sont de l'ordre de 1300 à 1500°C. Dans ces conditions, les espèces inorganiques sont volatilisées

partiellement ou totalement, en particulier sous forme de chlorures (KCl, NaCl), pouvant ensuite se condenser lors du refroidissement du gaz produit jusqu'à 300°C. Les pressions partielles calculées à l'équilibre thermodynamique, à partir de compositions typiques de biomasse, ont des valeurs de l'ordre de 5Pa pour les espèces condensables (NaCl, KCl...).

Des particules composées majoritairement de carbone (suies) sont aussi présentes dans le gaz produit. La concentration en ces particules de C mesurée est de l'ordre de 10^{11} particules/m^3.

C'est l'ensemble de ces valeurs que l'on a cherché à conserver sur l'installation ANACONDA. La gamme de variation des paramètres expérimentaux est indiquée sur le Tableau 5, et comparée aux valeurs connues dans des installations de R&D de gazéification de la biomasse (Rudloff, 2005).

Tableau 5. Gamme de variation des paramètres expérimentaux

Paramètre	Installation de référence	ANACONDA
Température	1300-1500°C	850°C
Vitesse de refroidissement	100-1000K/s	1000 et 300K/s
Taille de particules de carbone initiales	500nm-5µm	3-5 nm (particules primaires) 20-150 nm (agglomérats)
Quantité de particules de C initiales	10^{12} p. /m^3	> 10^{13} p. /m^3
Temps de séjour	Plusieurs secondes	< 1 s
Pression partielle des vapeurs	De l'ordre de 5Pa	< 5 Pa (2,45 pour le KCl 1 % et 0.08 pour le NaCl 1 %)
Aérosols	Suies+ KCl, NaCl, K_2PO_3...	Particules de C + KCl, NaCl, mélange

Nous avons étudié dans ce dispositif la condensation de trois vapeurs, celle de KCl, celle de NaCl et celle du mélange des deux espèces (KCl+NaCl). Elles font partie des aérosols condensables majoritaires (en concentration) dans le gaz de synthèse obtenu par gazéification de bois.

- Les températures de condensation sont inférieures à 1000°C.
- Ce sont des espèces facilement manipulables.
- Elles se différencient par leurs températures de condensation à pression atmosphérique ($T_{condensation}$ KCl = 770°C ; $T_{condensation}$ NaCl = 801°C) et leurs pressions de vapeur saturante à une température donnée (P_{sat} KCl (963K)=8 Pa ; P_{sat} NaCl (963K)=3,3Pa)

Nous utiliserons un type de particules réfractaires, les particules de carbone, représentant les particules de suies. Le diamètre géométrique de ces particules est compris entre 300 nm et 5 µm : en effet les noyaux formés initialement dans la chambre de production d'aérosols de C peuvent ensuite s'agglomérer. Nous ne pouvons pas modifier la taille de ces particules. Ces paramètres, indiqués sur le Tableau 5, sont directement liés au générateur de nanoparticules de carbone (PALAS GFG 1000) qui sera décrit par la suite.

Deux systèmes de refroidissement ont été testés sur le dispositif afin d'atteindre des vitesses de 300 et 1000 K/s. Le temps de séjour dans ces systèmes de refroidissement est inférieur à une seconde.

Enfin, les instruments de mesure des aérosols fonctionnent à température ambiante. La température de mesure est inférieure à 30°C.

Le dispositif expérimental ANACONDA est schématisé dans la **Erreur ! Source du renvoi ntrouvable.**. Il s'agit d'un schéma de principe, complété par une photographie du dispositif ANACONDA. Il se compose de quatre modules distincts qui seront détaillés dans cette partie :

- Module de préparation de l'écoulement
- Les fours ou zone chaude
- Le refroidisseur
- Le module de mesure

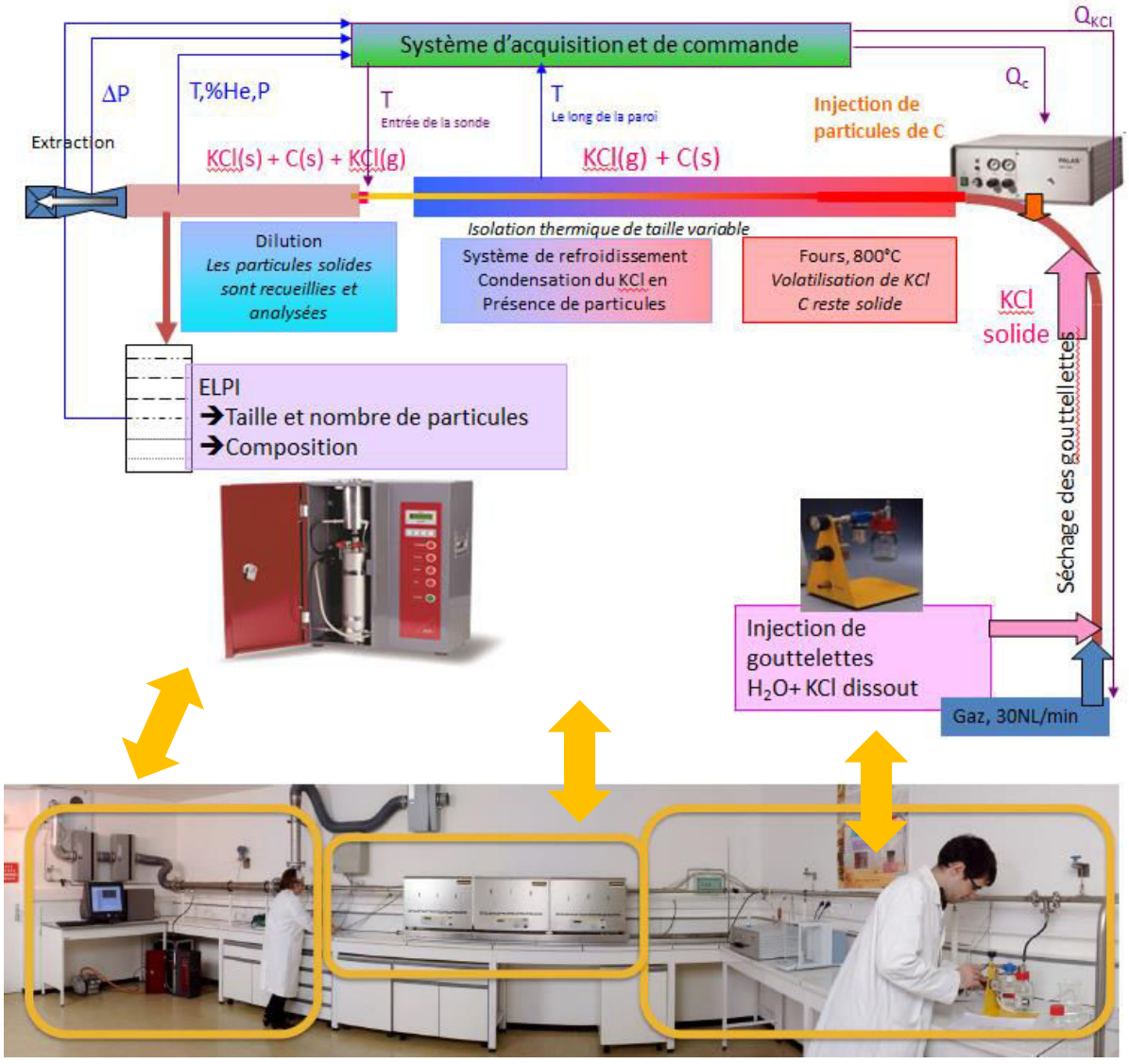


Figure 12. Schéma de principe et photographie du dispositif expérimental ANACONDA, (KCl peut être remplacé par NaCl ou un mélange des 2 espèces)

3.1.1 Module de préparation de l'écoulement

Le but de cette zone est de former un écoulement gazeux comportant des particules du sel inorganique volatil (KCl / NaCl ou un mélange des deux) ainsi que, pour certains essais, des particules solides de carbone simulant les suies, reparties de manière homogène dans le flux gazeux. Le débit global de gaz est de 30Nl/min. Les particules injectées sont formées par :

- un générateur de nanoparticules de carbone (PALAS GFG 1000), qui permet la génération et la mise en suspension des particules de carbone. Il est composé d'une chambre avec deux électrodes de graphites éloignées de quelques millimètres. Un écoulement d'argon y circule entre les électrodes et 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 dans l'argon pour former de fines particules qui vont ensuite s'agglomérer dans la chambre et être emportées vers l'extérieur par l'écoulement gazeux.
- un générateur d'aérosols (PALAS AGK 2000), qui produit un spray de gouttelettes de taille imposée par la concentration du sel d'une solution aqueuse de KCl/NaCl ou un mélange des deux sels. Lors de l'entrainement de ces gouttes dans l'écoulement de gaz sec (azote), l'eau s'évapore laissant alors des particules solides de sel calibrées. La variation de la concentration initiale de la solution conduit à des tailles différentes de particules solides, selon la relation suivante :

$$r_p = \frac{d_{gouttelettes}\sqrt[3]{w_{sel}}}{2} \qquad (1)$$

avec r_p, le diamètre des particules solides du sel et w_{sel} , le titre massique du sel dans la solution initiale.

3.1.2 Zone chaude : les fours

Le passage de l'écoulement dans le four est destiné à créer la phase vapeur d'espèce inorganique. Le four permet d'atteindre une température du gaz voisine de 963K. Comme on le verra dans le chapitre suivant traitant de la phénoménologie des aérosols, la valeur de la sursaturation de l'espèce gazeuse doit être supérieure à 1 pour déclencher un phénomène de condensation (limite thermodynamique pour la nucléation homogène et hétérogène). Il convient donc, dans le four, de se placer dans des conditions où la valeur de S est inférieure à 1 théoriquement. Les concentrations des solutions initiales de sel inorganique ont été choisies, en supposant une évaporation totale à la température maximale du four, pour obtenir des pressions partielles

maximales de sels plus faibles que les pressions de vapeur saturante à la même température (voir Tableau 6). La concentration est d'environ 1% massique pour le KCl. Pour augmenter l'écart avec la pression de saturation de NaCl à 963K et diminuer la quantité de particules de NaCl non évaporées, une solution à 0,5% a été utilisée.

Cependant, des particules non ou partiellement évaporées subsistent dans le gaz porteur : la pression partielle calculée en faisant l'hypothèse d'équilibre thermodynamique n'est probablement pas atteinte en raison de limitations cinétiques de temps de séjour trop courts dans la zone chaude. La présence des particules non évaporées (environ 30% en nombre) sera prise en compte dans les interprétations des résultats de condensation.

Tableau 6. Pression de saturation et pression partielle des sels inorganiques à 963K.

T=963K		Pression partielle (dépendant de la concentration de la solution initiale)	
Espèce	Pression de vapeur saturante	Pression partielle (solution initiale à 1%)	Pression partielle (solution initiale à 0.5%)
KCl	8 Pa	2, 45 Pa	------
NaCl	3, 3 Pa	1, 44 Pa	0, 08 Pa

3.1.3 Système de refroidissement

Le système de refroidissement est composé d'un tube en inconel (avec un isolement thermique permettant un refroidissement contrôlé), de diamètre interne égal à 0,02m et de longueur variable. La longueur et la résistance thermique liée à l'isolation sont déterminées en fonction de la vitesse de refroidissement que l'on désire imposer à l'écoulement. Cela doit permettre de reproduire les gradients de température des procédés industriels (trempe à environ 1000K/s ou des refroidissements plus lents en échangeurs de l'ordre de 300K/s). La Figure 13 et la Figure 14 montrent les deux tubes de refroidissement correspondants à une vitesse de 1000K/s et 300K/s respectivement. On observe que le tube de refroidissement correspondant à la vitesse de refroidissement de 300K/s est presque trois fois plus long que celui correspondant à 1000K/s et est entouré de Kerlane qui permet de mieux isoler le tube pour atteindre la vitesse désirée. L'analyse thermique liée au système de refroidissement sera détaillé dans la section 3.2.



Figure 13. Tube de refroidissement pour une cinétique de 1000K/s.



Figure 14. Tube de refroidissement pour une cinétique de 300K/s.

3.1.4 La dilution et le prélèvement de particules

Le but de la sonde à dilution est de tremper l'écoulement jusqu'à la température ambiante tout en minimisant les phénomènes d'agglomération des aérosols. Pour cela, l'écoulement est dilué 100 fois en volume dans un gaz froid (air filtré pour éviter d'ajouter des particules externes). Le dimensionnement de la partie dilution est explicité dans le travail de (Petit, 2011).

On souhaite connaître la distribution granulométrique des particules en nombre, en masse, la concentration de particules et leur composition à l'entrée et à la sortie du dispositif expérimental, ainsi que les dépôts aux parois dans la section d'essais. Pour réaliser les mesures, nous avons installé les éléments suivants :

- un impacteur électrique basse pression (ELPI) fournit sur un prélèvement placé après la sonde à dilution, la distribution granulométrique des diamètres aérodynamiques[1] des particules qui sont transportées par le gaz, en temps réel pendant les essais et pour des valeurs de diamètres aérodynamiques allant de 30 nm à 10 µm. Sur la Figure 15 on peut en voir un schéma de principe. Il est composé d'un impacteur à basse pression, d'un chargeur électrique à effet Corona et de 12 étages connectés à un électromètre qui mesure le courant généré lorsque les particules chargées impactent les plateaux de collecte. Les diamètres aérodynamiques correspondant à chacun des étages de l'ELPI sont fournis dans le Tableau 7. Un dernier étage permet la filtration des particules n'ayant pas été collectées par les étages précédents (très petites tailles, rebonds…) : cet étage final n'est pas relié à l'électromètre.

  Remarque : Le fait d'avoir un dernier étage qui n'est pas relié à l'électromètre peut provoquer une petite perte si on raisonne en masse sans oublier que si les particules sont très petites, les masses sont généralement faibles.

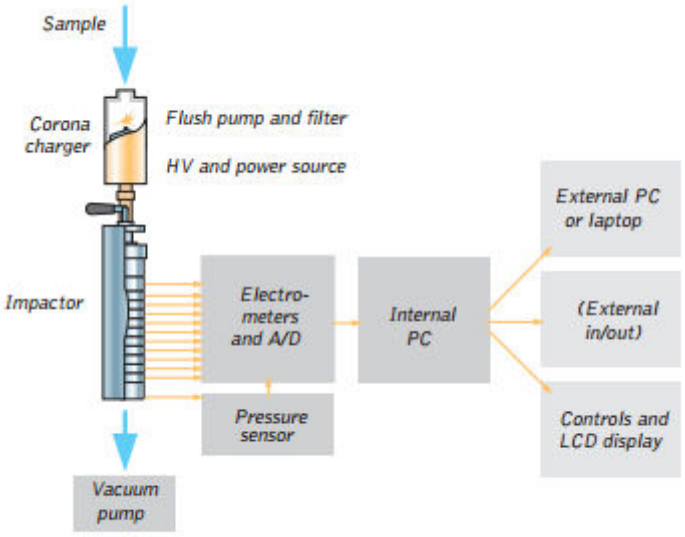


Figure 15. Schéma de fonctionnement de l'ELPI (Dekati, 2008)

La validité des mesures de distribution de taille en nombre des particules, en temps quasi réel, avec un ELPI, a été démontrée par (Marjamäki et al., 2000) par comparaison avec un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). Les performances et les applications ont été largement documentées (Keskinen et al., 1996) (Keskinen et al., 1999)(Moisio, 1999).

[1] Le diamètre aérodynamique est le diamètre d'une particule sphérique de densité 1 ayant la même vitesse maximale de chute libre que la particule étudiée.

Tableau 7. Correspondance diamètre aérodynamique - étage ELPI

Etage	Diamètre de coupure ELPI (µm)
1	0,028
2	0,04
3	0,07
4	0,12
5	0,2
6	0,32
7	0,48
8	0,76
9	1,23
10	1,95
11	3,08
12	6,27

L'ELPI permet aussi, à partir des valeurs de nombre de particules, de calculer la masse des particules par plateaux moyennant des hypothèses de sphéricité et de masse volumique souvent mal connues. C'est pour cela que l'on a décidé d'analyser les dépôts massiques sur les étages de manière plus spécifique en les diluant et en les analysant par chromatographie ionique.

- des prélèvements sur filtres, positionnés en entrée et en sortie du dispositif expérimental (voir Figure 16), permettent, soit par pesées directes, soit par dissolution dans l'eau puis analyse des solutions par chromatographie ionique (CI), de mesurer les masses des espèces solides transportées par le gaz.

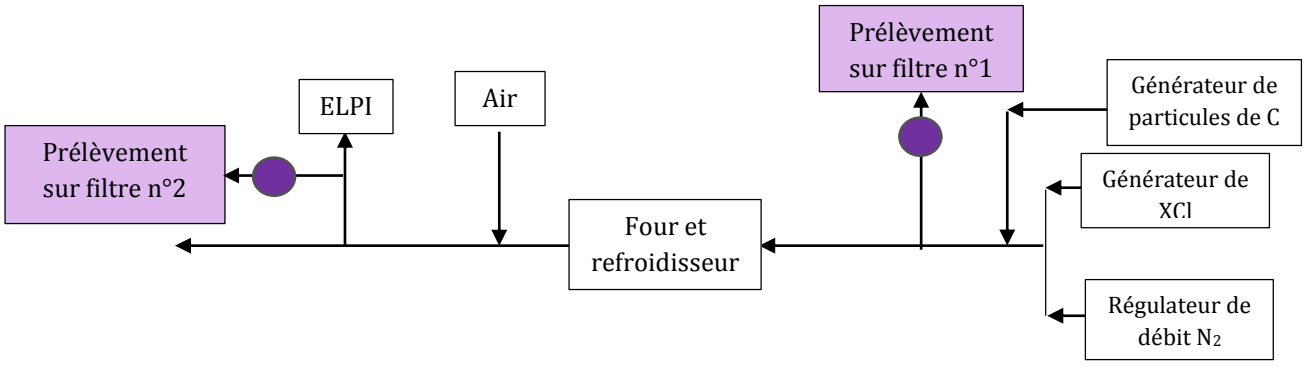


Figure 16. Emplacement des points de prélèvements sur le dispositif ANACONDA

- On réalise également, avec la procédure décrite précédemment, le même type d'analyse en plaçant des filtres sur chacun des plateaux de l'ELPI, de manière à reconstituer de manière indépendante, les distributions massiques des populations analysées sur l'ELPI. Ces distributions peuvent être comparées aux distributions massiques calculées

directement par le logiciel de l'ELPI, qui convertit la mesure du nombre de particule en masse avec des hypothèses sur la forme et la densité moyenne des particules.

- la morphologie des particules prélevées est examinée par observation en microscopie électronique à balayage (MEB).

3.2 Analyse thermique du système de refroidissement du dispositif ANACONDA

Il est important de qualifier thermiquement le dispositif ANACONDA et, plus concrètement, le tube de refroidissement : on veut connaitre la géométrie du tube (longueur et isolation) nécessaire pour atteindre la vitesse de refroidissement désirée ainsi que la température de la paroi et la température du gaz, pour :

- justifier la cinétique de refroidissement et dimensionner les différentes longueurs et isolations du tube liées aux deux vitesses de refroidissement,
- vérifier que l'on atteint bien les températures de volatilisation des particules solides des espèces inorganiques dans les fours ainsi que les températures de condensation dans le tube de refroidissement,
- utiliser ensuite ces données dans le logiciel SOPHAEROS, appui de l'analyse et de l'interprétation des expériences. Il sera présenté en détail au Chapitre 4.

Comme décrit dans le paragraphe précédent, la longueur et la résistance thermique liée à l'isolation sont déterminées en fonction de la vitesse de refroidissement que l'on désire imposer à l'écoulement. Dans un premier temps, les essais ont été réalisés avec une cinétique de 1000 K/s.

Pour abaisser la vitesse de refroidissement à environ 300 K/s, il a fallu :

1. changer l'isolation thermique pour atteindre le ΔT paroi-fluide désiré, correspondant à cette nouvelle vitesse (quatre couches de Kerlane ont été ajoutées autour du tube de 300 K/s : voir Figure 17).

2. changer la longueur du tube de refroidissement pour conserver des températures identiques en entrée et sortie de ce tube par rapport à la configuration 1000K/s : en effet pour conserver les températures d'entrée et sortie du tube avec un coefficient de transfert thermique ($h = \frac{1}{R_{thermique\ radiale\ globale}}$) plus petit, il a été nécessaire de rallonger le tube de refroidissement (3 ,4m pour le tube de 300K/s et 1,3m pour celui de 1000 K/s, comme on peut le voir sur les Figure 13 et Figure 14)



Figure 17. Isolation Kerlane du tube de refroidissement 300K/s

D'autre part, 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 : par conséquent, la valeur de la température dans le gaz est déduite du profil de température mesuré par des thermocouples placés sur la paroi externe du tube, depuis la sortie du four jusqu'à la zone froide (jusqu'à l'entrée de la sonde de dilution) et de calculs prenant en compte les phénomènes de conduction, convection et rayonnement. On présente dans la suite la procédure de calcul de la température du gaz à partir de celle de la paroi.

3.2.1 Détermination de la température de la paroi par des thermocouples

Afin de connaitre précisément les gradients thermiques entre le gaz et la paroi, l'ensemble du tube est équipé de 50 thermocouples : 20 sur la partie du tube qui se trouve à l'intérieur des fours (représentés sur la Figure 19 par trois valeurs) et 30 sur la partie du tube qui correspond à la zone de refroidissement. Le premier ainsi que le second four sont équipés de 3 thermocouples séparés de 20 cm. Le troisième four est équipé de 13 thermocouples, dont 11 sont placés proches de la sortie du four, pour une mesure la plus précise possible des températures à l'entrée de la zone de refroidissement. Le tube de la zone de refroidissement équipé de 30 thermocouples placés sur la paroi externe du tube. Sur la Figure 18 on peut voir le détail de quelques thermocouples installés sur le tube. Les détails des mesures des thermocouples pour la cinétique de refroidissement de 1000K/s sont disponibles dans (Petit, 2011). Ces thermocouples mesurent la température

extérieure de la paroi chaude supposée égale à la température de paroi interne: le nombre de Biot qui 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 est compris entre $9 \cdot 10^{-4}$ et $1{,}1 \cdot 10^{-3}$.

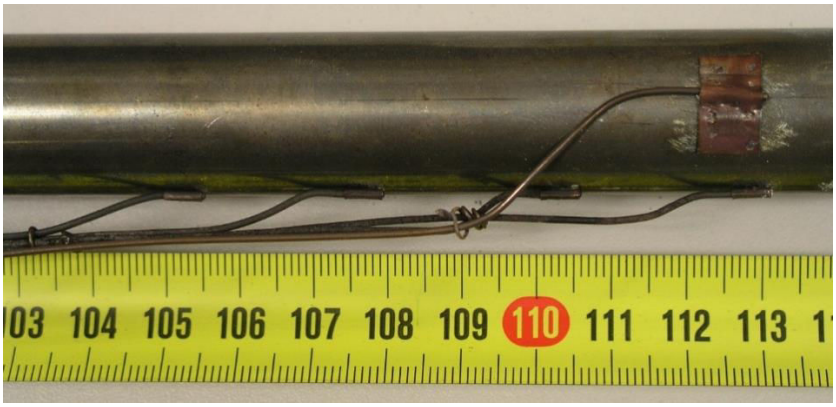


Figure 18. Thermocouples fixés sur la section d'essai

La Figure 19 donne les profils de température mesurés dans les fours (zone chaude), où seulement trois valeurs sont représentées pour des raisons pratiques, et dans le système de refroidissement.

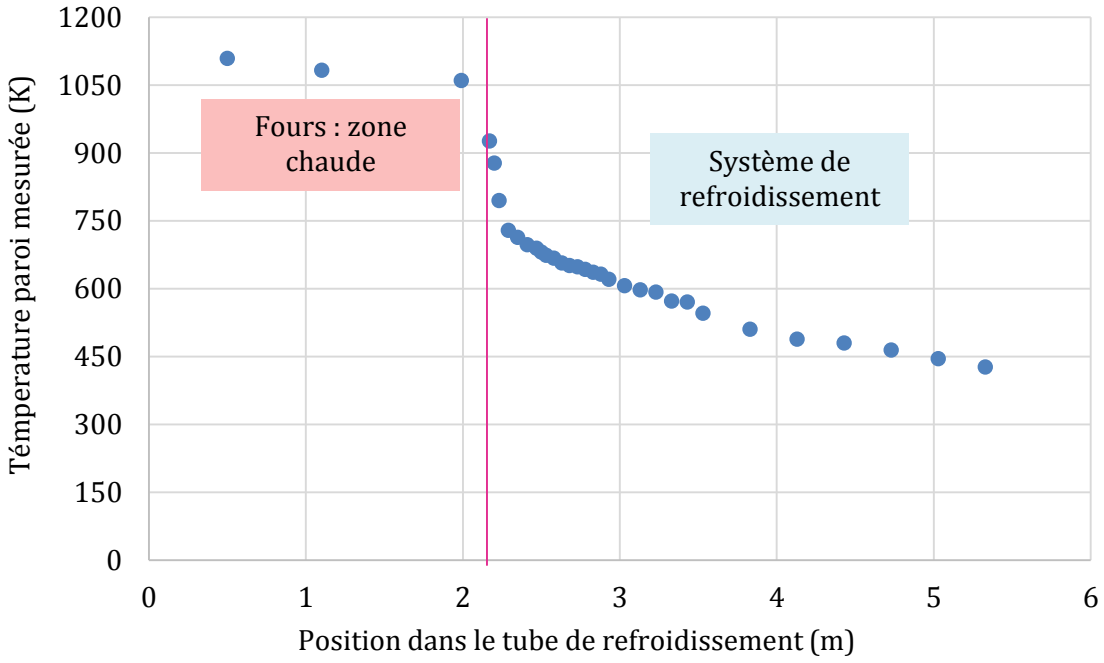


Figure 19. Profil de température longitudinal de la paroi T_w pour la vitesse de refroidissement moyenne de 300K/s

3.2.2 Calcul du profil de température dans le gaz

Il est nécessaire de calculer la température du fluide à partir de la température de la paroi : nous présenterons l'approche simplifiée 1D.

Dans cette approche, on considère le tube de refroidissement comme un tube cylindrique dans lequel circule un écoulement gazeux d'azote. On divise alors le tube en un nombre fini de cellules ou mailles comme indiqué sur la Figure 20, et on fait un bilan thermique pour chacune d'entre elles. Le bilan thermique pour une maille « i » est décrit ci-dessous (voir équation ...)

$$Q_m C_p\left(T_{fi} - T_{f(i-1)}\right) = hS\left(T_{fi} - T_{wx}\right) = h_g S\left(T_{fi} - T_{\infty}\right) \qquad (2)$$

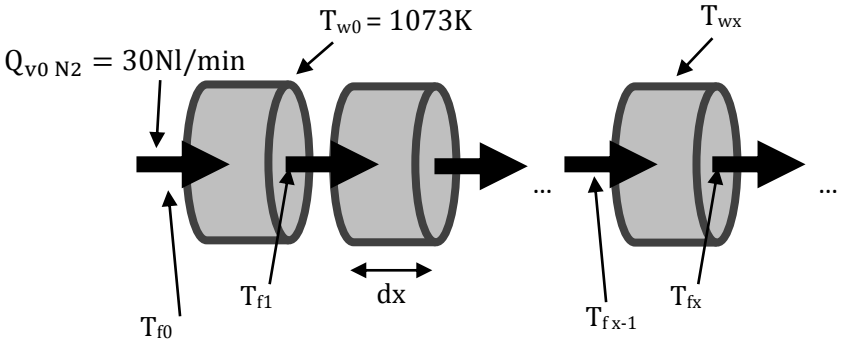


Figure 20. Schéma de calcul de la température du gaz

Dans cette expression :

- ✓ Q_m (kg/s) est le débit massique du gaz porteur (azote). La formule générale est :

$$Q_{mN2} = \rho_{N2} Q_{vN2} \qquad (3)$$

Avec ρ_{N2} (kg/m³), la masse volumique de l'azote dépendant de la température du fluide et Q_{vN2}, le débit volumique de l'azote fixé à 30Nl/min et qui varie avec la température du fluide selon la relation suivante :

$$Q_{vN2} = \frac{30Nl}{min} \cdot \frac{T_{ft}}{273} \qquad (4)$$

- ✓ C_p (J/kg·K) est la capacité calorifique de l'azote avec T en (K)

$$C_p = -7{,}745 \cdot 10^{-19} T^6 + 3{,}839 \cdot 10^{-15} T^5 - 7{,}4121 \cdot 10^{-12} T^4 + 6{,}7919 \cdot 10^{-9} T^3 - 2{,}783 \cdot 10^{-6} T^2 + 4{,}9487 \cdot 10^{-4} T + 1{,}0112 \qquad (5)$$

- ✓ S (m²) est la surface d'échange sur une maille

$$S = \pi D dx \qquad (6)$$

Avec D le diamètre du tube de refroidissement (D est toujours égal à 0,02m dans ce cas)

- ✓ h et h_g sont des coefficients de transfert thermique, gaz/paroi et global gaz/extérieur respectivement qui dépendent des caractéristiques physiques du gaz porteur (azote) : leur expression fait intervenir le nombre de Reynolds, le nombre de Prandtl et le nombre de Nusselt. ces nombres sont définis à partir des expressions suivantes :

$$Re = \frac{V \rho_{N2} D}{\mu_{N2}} \qquad (7)$$

où V (m/s) est la vitesse de l'azote dépendante de la température du gaz et μ_{N2} (kg/m·s) la viscosité dynamique de l'azote. A température ambiante le Re se situe autour de 2000 et pour les températures correspondants au profil de 300K /s, il se situe entre 600 et 900. Dans les deux cas, le régime est laminaire. La limite laminaire/turbulent étant classiquement donnée autour de Re = 2000.

$$\mathrm{Pr} = \frac{\mu_{N2} C_{p,N2}}{k_{N2}} \qquad (8)$$

où k_{N2} est la conductivité thermique de l'azote ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)

$$Nu = \left(\frac{hD}{k_{N2}}\right) \qquad (9)$$

où k_{N2} est la conductivité thermique de l'azote, h est le coefficient de transfert thermique ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$) et D le diamètre du tube.

- ✓ Détermination du nombre de Nusselt : après le coude initial, on voit sur la Figure 3 , qu'il existe une zone de « tranquillisation » de l'écoulement d'environ 2m, pour un diamètre de tube D=0,02m, soit une longueur de 100D. On peut donc considérer que l'écoulement est établi en vitesse et en température (zone froide isotherme).
    - Le fluide rentre ensuite dans les fours, de longueur cumulée de 1,9m, soit environ 100D. Dans les fours, le fluide est soumis à des gradients thermiques du fait de la non-isothermicité marquée des fours, liée à leur construction. Dans ce cas, on peut donc considérer que l'écoulement est établi en vitesse (hydrauliquement) mais pas thermiquement.
    - Quand le fluide rentre ensuite dans la zone de refroidissement, il est également soumis à des gradients thermiques mais encore une fois, sans perturbations hydrauliques (autres que les effets de la convection mixte).

La corrélation utilisée pour la détermination du nombre de Nusselt est celle correspondante à un régime laminaire établi en vitesse mais pas en temperature. Elle est dépendante de la valeur de la distance adimensionnelle X^+à l'entrée du tube de refroidissement définie par :

$$X^+ = \frac{X}{RP_{eDh}} \qquad (10)$$

avec le nombre de Peclet $P_{eDh} = PrRe$, X la distance depuis l'entrée du tube et R , le rayon du tube.

Le nombre de Nusselt est alors défini par les corrélations suivantes (Taine and Petit, 1998) :

$si \quad X^+ \leq 0{,}0001 \qquad Nu_{Dh}(x) = 1{,}640\ (X^+)^{-1/3} - 1 \qquad (11)$

$si \quad 0{,}0001 < X^+ \leq 0{,}003 \qquad Nu_{Dh}(x) = 1{,}640\ (X^+)^{-1/3} - 0{,}5 \qquad (12)$

$si\ X^+ > 0{,}003 \qquad Nu_{Dh}(x) = 4{,}364 + 12{,}327\ (10^3 X^+)^{-0{,}506} e^{-20{,}5X^+} \qquad (13)$

Remarque : la corrélation suppose que le profil de température est plat à l'entrée du tube de refroidissement alors que dans l'expérience, il correspond à un profil de chauffage (parabolique). Cependant, on n'a pas trouvé d'autre corrélation pouvant décrire correctement cette transition. Des calculs avec le logiciel FLUENT nous ont permis de déterminer que la longueur où le profil n'est pas parabolique est d'environ 20 cm

Une fois le Nusselt calculé, l'algorithme de calcul est le suivant :

- Connaissant les conditions à l'entrée de la maille « i » (température du fluide : $T_{f\,(i-1)}$ et débit du fluide : Q_m), on calcule les propriétés physiques du fluide (μ, λ, C_p…),
- on réalise le bilan thermique entre le fluide et l'extérieur (équation…) pour déterminer la température de la paroi ainsi que celle du fluide dans la maille.

Sur la Figure 21 sont représentés les profils longitudinaux de température calculés pour la paroi et le fluide ainsi que celui mesuré à la paroi pour une vitesse de refroidissement de 300K/s. La Figure 22 nous permet de les comparer à ceux de la configuration 1000K/s. On constate aussi que l'écart de température paroi –fluide pour la vitesse de refroidissement de 300K/s est beaucoup plus faible que celui correspondant à une vitesse de 1000K/s.

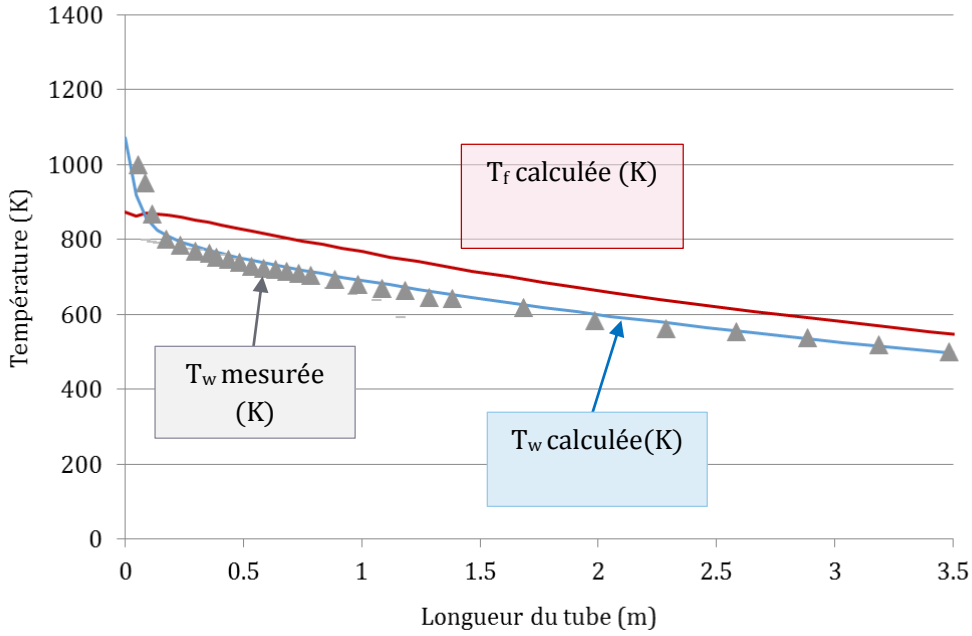


Figure 21. Profils de température longitudinaux calculés du gaz (T_f) et de la paroi (T_w) pour la configuration 300K/s

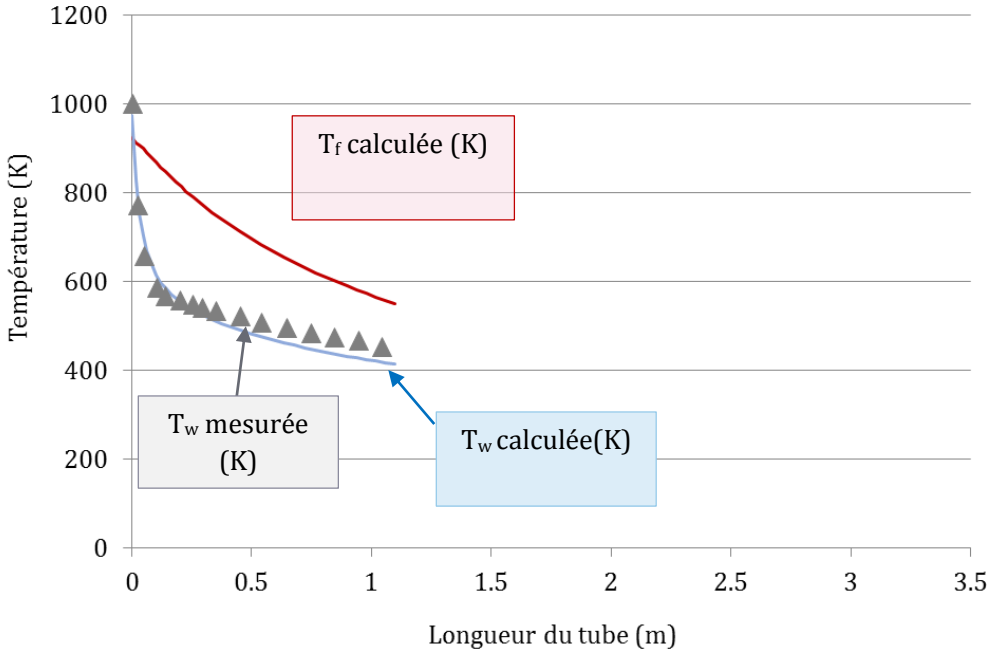


Figure 22. Profils de température longitudinaux calculés du gaz (T_f) et de la paroi (T_w) pour la configuration 1000K/s

Cela peut s'expliquer à partir du bilan suivant :

$$S\rho_{N2}C_P V_{N2}\frac{\partial T}{\partial x} = S\emptyset \qquad (14)$$

Le premier terme (à gauche du signe égal) correspond au transport et le deuxième terme (celui à droite) correspond au transfert de chaleur à la paroi. On peut écrire :

$$S\rho_{N2}C_P\frac{\partial x}{\partial t}\frac{\partial T}{\partial x} = S\emptyset \quad \alpha \quad S(T_w - T_f) \qquad (15)$$

$$\rho_{N2}C_P\frac{\partial T}{\partial t} \quad \alpha \quad (T_w - T_f) \qquad (16)$$

Le terme $\frac{\partial T}{\partial t}$ correspond à la vitesse de refroidissement (1000K/s ou 300K/s) qui est proportionnel, au premier ordre si l'on suppose les propriétés physiques constantes, à l'écart de température paroi-fluide noté T_w - T_f . Une grande valeur de ce terme (forte vitesse de refroidissement) correspond à une grande valeur aussi d'écart T_w -T_f.

Cet écart T_w - T_f (diffèrent pour chacune des vitesses de refroidissement) a une influence importante sur les phénomènes de condensation comme on verra par la suite.

Une fois les valeurs de température du gaz calculées, on peut obtenir la vitesse de refroidissement tout au long du tube à partir de l'expression suivante (dérivée de la température du gaz par rapport au temps de passage dans le tube de refroidissement) :

$$v_{refroidissement} = \frac{\Delta T}{\Delta t} \qquad (17)$$

Elle est représentée sur la Figure 23. On peut voir que celle-ci varie dans les premiers 0,5m du tube de refroidissement, en passant par un maximum de l'ordre de 1000K/s tout au début du refroidissement. On observe ensuite une vitesse de refroidissement de 300K/s en moyenne à partir de 0,5m après l'entrée du tube de refroidissement.

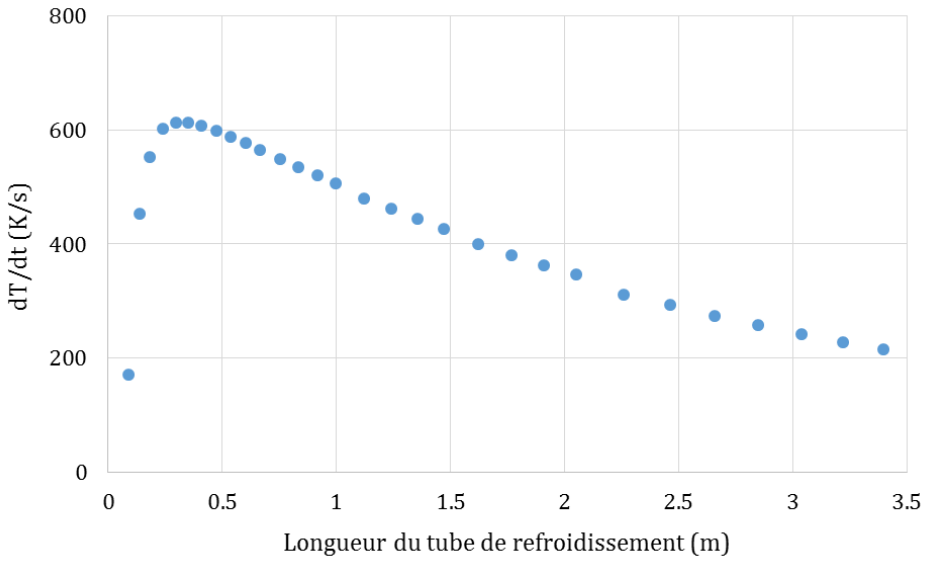


Figure 23. Vitesse de refroidissement du gaz calculé

On confirme par ces calculs qu'il est possible d'atteindre des vitesses de refroidissement représentatives des cinétiques de refroidissement en sortie d'un gazéifieur dans un tube similaire à celui étudié.

Chapitre 4 : Modélisation de la condensation des aérosols inorganiques

Lors du chapitre précédent, on a présenté le dispositif expérimental analytique utilisé pour étudier la condensation d'un ou plusieurs aérosols d'espèce inorganique. La modélisation de la condensation de ces aérosols inorganiques constitue un outil indispensable :

- il représente une aide à l'interprétation des phénomènes observés expérimentalement,
- il permet de réaliser, une fois validé, des calculs prédictifs du comportement de ces espèces et,
- il permet ensuite une extrapolation à d'autres installations de plus grande taille, afin de proposer des stratégies de gestion de ces aérosols inorganiques.

La modélisation du comportement des aérosols est un domaine bien connu pour les travaux concernant la dispersion atmosphérique (risque de polluants, dans le domaine de la chimie ou du nucléaire par exemple), mais très peu étudiée à l'intérieur d'une installation industrielle de gazéification. La même phénoménologie est impliquée, mais dans des conditions différentes, qui peuvent modifier l'importance relative des différents phénomènes intervenant lors de la condensation, comme on va le voir dans la suite.

On présente d'abord dans ce chapitre les quelques modèles ou logiciels trouvés dans la littérature, qui permettent de modéliser le comportement d'un ou plusieurs aérosol(s) dans des conditions de cinétiques de refroidissement données. La plupart des modèles trouvés sont issus des études de sûreté nucléaire sur le transport des produits de fission, dont le module SOPHAEROS (condensation des vapeurs et transport des aérosols) du logiciel ASTEC (IRSN) qui est le logiciel utilisé dans le cadre de nos travaux. On rappellera brièvement la phénoménologie de la condensation des aérosols ainsi que sa description dans le logiciel SOPHAEROS.

4.1 Les logiciels pour la modélisation de la condensation des vapeurs et le transport des aérosols

Un modèle mathématique simple (une seule taille de particules, température uniforme sur le rayon des canalisations) a été développé par (Petit, 2011) dans le cadre spécifique de la

gazéification de la biomasse, pour décrire la condensation des vapeurs et le transport des aérosols. Il a permis d'analyser l'évolution d'un aérosol de KCl en présence ou pas de particules préexistantes représentant les suies. Le modèle est constitué d'une série d'équations, décrivant chaque phénomène élémentaire, l'ensemble étant couplé par des bilans de masse, d'énergie et de quantité de mouvement. Quelques recommandations relatives aux installations industrielles ont pu être formulées grâce à ce modèle simple (Petit et al., 2013).

Il existe par ailleurs plusieurs autres logiciels permettant de calculer le transport des produits de fission dans des conditions expérimentales différentes de la gazéification (niveau de température et de pression, atmosphère gazeuse,…), décrivant les phénomènes physiques se produisant dans les phases gaz et aérosol. Le logiciel TRAPMELT (Cousin et al., 2008) a été l'un des tout premiers et a fourni une base pour le développement d'autres logiciels de transport par la suite. C'est le cas du logiciel MELCOR, un outil qui inclut les phénomènes liés à la phase aérosol provenant de MAEROS (Gelbard, 1979) et les phénomènes liés à la phase gaz issus de TRAPMELT.

L'IRSN a également développé, en collaboration avec l'organisation allemande GRS (Gesellschaft für Anlagen-und ReaktorSicherheit mbH), son propre système de logiciels nommé ASTEC (Accident Source Term Evaluation Code) qui a pour objet de simuler l'ensemble des phénomènes qui interviendraient au cours d'un accident de fusion du cœur d'un réacteur à eau sous pression (Allelein et al., 2005). Le logiciel présente une structure modulaire et chaque module simule un sous-ensemble de phénomènes physiques. Le module SOPHAEROS permet de simuler les aérosols formés et les vapeurs des produits de fission transportés par l'écoulement de vapeur d'eau à travers le circuit primaire. Ils peuvent se déposer, se condenser… de la même manière que les aérosols et les vapeurs des espèces inorganiques lors du refroidissement du gaz de synthèse produit dans une installation de gazéification de biomasse. Ce module nous a permis, à la différence du modèle simple de (Petit, 2011), de :

- prendre en compte une population d'aérosols polydispersée (plusieurs distributions de particules centrées sur différents diamètres), alors que dans le modèle simple, un seul diamètre correspondant au diamètre moyen des particules était considéré. Cette amélioration est importante car les aérosols sont en général constitués par un ensemble de particules solides ou liquides, dont les tailles varient : selon leur dimension et leur masse, la phénoménologie varie également.
- Prendre en compte différentes natures de particules (particules de NaCl, KCl et particules de C simulant les suies)
- Prendre en compte certains phénomènes importants qui ne sont pas décrits dans le modèle simple, comme celui de la sédimentation gravitaire. Le seul phénomène de dépôt de particules solides considéré dans le modèle simple est le dépôt par thermophorèse. Les calculs avec le modèle simple étaient limités à des particules dont le diamètre est

inférieur à 1µm. Ce point a été identifié par (Petit, 2011) comme un point d'amélioration important de ce modèle. Par contre, on verra dans la description et interprétation des expériences, que les particules ont tendance à s'agglomérer, donnant naissance à des particules de diamètre plus grand que celui rencontré initialement et qui peuvent ensuite se déposer à la paroi.

- Utiliser un logiciel déjà bien validé dans plusieurs applications. (Modi et al., 2014) (Bujan et al., 2010) et (Drosik et al., 1995) ont démontré que les résultats des calculs SOPHAEROS sont en bon accord avec les expériences dans le transport d'espèces mineures dans plusieurs expériences liées au domaine nucléaire.

Néanmoins, l'adaptation à l'application gazéification de la biomasse a nécessité quelques modifications du logiciel SOPHAEROS, liées à l'introduction des données relatives au KCl, NaCl, C, ainsi qu'à la génération et à la mise en forme des résultats de calculs.

Dans la suite de ce chapitre, on présente la phénoménologie de la condensation des aérosols, et sa description dans le logiciel SOPHAEROS : après un bref rappel des phénomènes élémentaires, les équations permettant de décrire ces phénomènes dans SOPHAEROS seront présentées. Compte-tenu du régime d'écoulement laminaire dans ANACONDA, on ne présentera ici que les équations permettant de décrire les mécanismes pour ce régime particulier. Le détail des équations permettant de décrire tous les autres phénomènes est disponible en annexe.

4.2 La phénoménologie des aérosols et sa prise en compte dans le logiciel SOPHAEROS

Un aérosol est défini comme une suspension, dans un milieu gazeux, de particules solides et/ou liquides de dimensions inférieures à 100µm, présentant une vitesse de chute négligeable (Renoux and Boulaud, 1998). On peut également parler de particules non-sédimentables. Les aérosols correspondent donc aux plus fines particules.

Dans le procédé de gazéification de la biomasse, cette définition inclut les particules solides de suies et de cendres volantes en suspension dans le gaz de synthèse mais aussi les particules solides ou liquides formées par condensation des espèces inorganiques depuis la phase gazeuse (en particulier KCl et NaCl).

La taille des particules formant un aérosol est contrôlée par les phénomènes physiques mis en jeu lors du refroidissement de la phase gazeuse. La Figure 24 synthétise ces principaux phénomènes. Lorsque la température diminue, les vapeurs sursaturées (la pression partielle est dans ce cas plus élevée que la pression de vapeur saturante à la température considérée) peuvent se condenser sur les parois froides. Elles peuvent également former des aérosols par nucléation homogène ou se condenser sur des particules déjà présentes dans l'environnement par nucléation hétérogène.

La taille des aérosols va ensuite évoluer le long du circuit par condensation des vapeurs et/ou par agglomération. Ces aérosols peuvent également se déposer sur les parois des conduits par différents mécanismes (principalement par sédimentation gravitaire ou par thermophorèse) ou être emportés par la phase gazeuse.

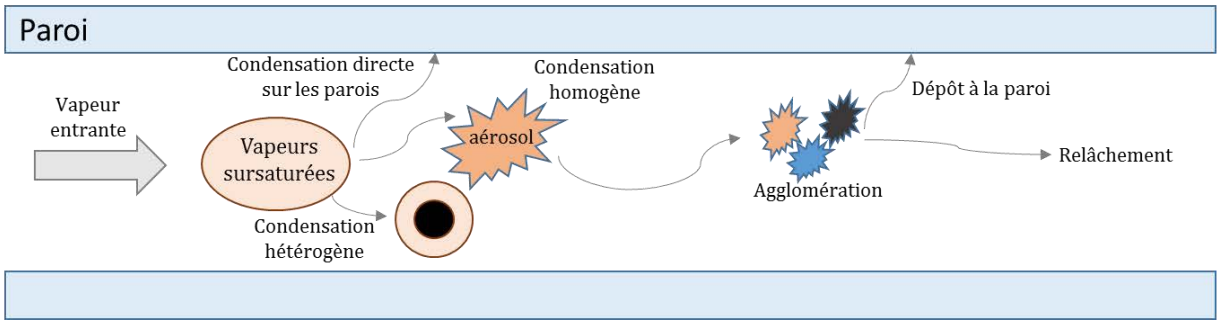


Figure 24. Principaux phénomènes mis en jeu lors du refroidissement d'un aérosol condensable.

Il existe donc des phénomènes se produisant à l'interface entre la phase gaz et les surfaces environnantes (condensation de vapeur sur les parois), des phénomènes liés uniquement à la phase aérosol (dépôts de particules et agglomération) et des phénomènes impliquant des échanges de matière entre la phase gaz et la phase aérosol (nucléation homogène et hétérogène). Quand on étudie le devenir d'une population d'aérosols, certains de ces processus font évoluer le nombre de particules et d'autres, la taille de ces particules (voir Tableau 8). C'est grâce à ces variations de nombre et masse de particules que l'on pourra, expérimentalement, identifier l'influence des phénomènes de nucléation, agglomération…

Tableau 8. Processus d'évolution d'une population d'aérosols

Processus faisant évoluer le nombre de particules d'aérosols	**Processus faisant évoluer la taille des particules d'aérosols**
Nucléation homogène	Nucléation hétérogène
Agglomération	Agglomération
Dépôts des particules	

Par ailleurs, il convient pour modéliser la condensation d'une vapeur condensable, de disposer des caractéristiques géométriques, thermiques et hydrauliques du lieu de la condensation. Dans un dispositif analytique de laboratoire, bien instrumenté, ces données peuvent être facilement accessibles. La démarche suivie pour la détermination des caractéristiques géométriques et thermiques dans ANACONDA a été décrite en détail au paragraphe 3.2. Les données expérimentales sont ensuite interprétées pour être utilisées dans le logiciel SOPHAEROS : en effet, la modélisation du tube, dans lequel les aérosols et les vapeurs sont transportés par le gaz porteur, est supposée monodimensionnelle dans le modèle du logiciel SOPHAEROS. Cela implique que,

dans SOPHAEROS, Les profils de température radiaux dans le gaz sont supposés établis en régime laminaire ou turbulent selon la valeur du nombre de Reynolds. La géométrie du système est construite comme une succession de volumes de contrôle, chacun étant défini par (voir Figure 25) :

- la température du fluide,
- la température de la paroi,
- le débit massique du gaz porteur,
- les dimensions du volume (forme, diamètre et longueur),
- la pression du fluide.

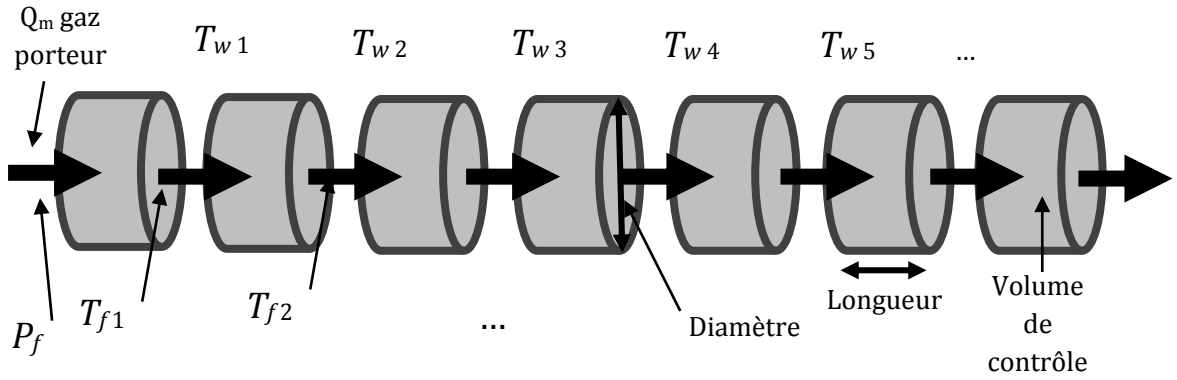


Figure 25. Géométrie du système dans SOPHAEROS

Chaque volume comporte une paroi interne décrite par sa température, sa forme et sa matière (Inconel 600, Zircaloy). Les volumes sont assemblés les uns aux autres par des jonctions, définies par continuité du débit massique du gaz porteur. Dans chaque volume de contrôle, les phénomènes décrits dans la Figure 24 sont modélisés par le logiciel (on décrira plus loin les équations relatives à chaque phénomène). Il est nécessaire, pour réaliser les calculs relatifs à une situation donnée, de mettre en relation les états physiques décrits par le logiciel et les modèles, et les phénomènes physiques se produisant dans l'expérience. On trouve cette correspondance dans le Tableau 9 qui suit, pour le cas particulier étudié, c'est à dire la condensation d'une vapeur de KCl et/ou NaCl :

- L'état 1 regroupe le gaz porteur et les espèces susceptibles de se retrouver en phase gaz, ce qui correspond dans l'expérience au gaz porteur azote et aux espèces inorganiques en phase gazeuse (NaCl et KCl vapeur).
- L'état 2 représente les aérosols en suspension dans le gaz (pouvant être sous forme liquide ou solide), et correspond aux particules solides de carbone, NaCl et KCl dans l'expérience.

- L'état 3 correspond à la vapeur condensée sur les parois, c'est-à-dire, à la vapeur d'espèce inorganique condensée aux parois.
- L'état 4 regroupe les aérosols déposés aux parois : ce sont les particules solides de carbone, KCl ou NaCl déposées aux parois dans nos expériences.
- L'état 5 correspond à la vapeur adsorbée aux parois. Cet état ne sera pas pris en compte dans notre étude : il n'a pas d'influence dans notre cas particulier. Cependant il faut définir les équations qui décrivent ce phénomène car elles interviennent aussi dans le bilan de l'état 1 (vapeur suspendue).

Ce tableau est bien sûr généralisable à d'autres espèces que les chlorures étudiés.

Tableau 9. Correspondance entre les principaux états et phénomènes physiques décrits dans SOPHAEROS et les grandeurs expérimentales pour des essais de condensation de KCl et/ou NaCl.

Etats physiques SOPHAEROS	**Situation expérimentale**
Etat 1 : Vapeur suspendue + gaz porteur	Gaz porteur (N2) , KCl, NaCl gaz
Etat 2 : Aérosol suspendu	particules de C et particules de KCl, NaCl
Etat 3 : Vapeur condensée sur les parois	Partie condensée du KCl, NaCl
Etat 4 : Aérosol déposé en surface//condensé aux parois	particules de C, KCl et NaCl déposées aux parois
Phénomènes physiques SOPHAEROS	**Situation expérimentale**
Transport des vapeurs suspendues (état 1) et transport des aérosols suspendus (état 2)	Transport du KCl, NaCl vapeur et des particules solides (KCl, NaCl, C) par le gaz porteur (N_2)
Agglomération des aérosols suspendus (état 2)	Agglomération des particules de C, KCl et NaCl
Dépôts des aérosols (transfert de l'état 2 à l'état 4)	Dépôts des particules solides
Nucléation homogène et hétérogène (transferts entre les états 1 et 2)	Formation des particules solides par condensation de la vapeur de KCl, NaCl (homogène), sur des particules solides déjà existantes (hétérogène)
Condensation/évaporation de vapeur sur les/des surfaces (transferts entre les états 1 et 3)	Condensation de la vapeur de KCl, NaCl sur les parois
Adsorption des vapeurs aux parois (état 5)	Adsorption de la vapeur de KCl, NaCl sur les parois

Le couplage de tous les modèles qui décrivent les phénomènes physiques, présentés sur le Tableau 9 ci-dessus, dans SOPHAEROS, se fait à travers des bilans de masse réalisés sur chacun des états physiques décrits. Les expressions de ces bilans, calculés pour chacune des espèces chimiques considérées (KCl et NaCl) et chacun des volumes de contrôle, sont présentées dans le paragraphe suivant.

Il est important de noter ici qu'avant de lancer un calcul SOPHAEROS, l'utilisateur doit définir certaines données en plus de la géométrie et la thermique du système considéré (décrites précédemment). Ces donnes sont :

- **Le débit de KCl ou NaCl à l'entrée du tube de refroidissement sous forme vapeur et aérosols**. Le débit vapeur correspond à environ 70% du débit total de sel inorganique en entrée du dispositif, l'ensemble des particules injectées n'étant pas toutes vaporisées (comme décrit au paragraphe 3.1.2 , pour des raisons cinétiques liées à une température de four trop basse). Le débit aérosols (donc en particules solides) correspond à environ 30% du débit total d'entrée.

- **Les caractéristiques des particules** :

- Le nombre de classes d'aérosols (chaque classe correspond à une taille différente)
- Les rayons minimum et maximum de la distribution de particules ($\boldsymbol{r_p\ min}$ et $\boldsymbol{r_p\ max}$)
- La conductivité thermique moyenne des particules solides
- La densité des aérosols (densité du KCl ou NaCl solide)
- Le facteur de forme des particules, fixé par défaut à 1

L'ensemble des données numériques utilisées pour le KCl et le NaCl dans les calculs avec le logiciel SOPHAEROS sont disponibles dans le tableau ci-dessous.

Tableau 10. Données d'entrée d'un calcul type

Données d'entrée : carbone et sel inorganique	**Valeur KCl**	**Valeur NaCl**
Débit de KCl sous forme de vapeur ($\boldsymbol{Q_{m_v}}$)	$1.16 \cdot 10^{-8}$ kg/s	$0.81 \cdot 10^{-8}$ kg/s
Débit de KCl sous forme d'aérosols ($\boldsymbol{Q_{m_a}}$)	$0.49 \cdot 10^{-8}$ kg/s	$0.35 \cdot 10^{-8}$ kg/s
Débit de particules de carbone	$2.23 \cdot 10^{-9}$ kg/s	$2.23 \cdot 10^{-9}$ kg/s
Données d'entrée : caractéristiques des aérosols		**Valeur**
Nombre de classes d'aérosols (une classe pour taille) (N_c)		10
$\boldsymbol{r_p\ min}$		$5 \cdot 10^{-8}$ m
$\boldsymbol{r_p\ max}$		$4 \cdot 10^{-7}$ m
Lambda		3.6 J/m K
Densité ($\boldsymbol{\rho_p}$)		$1.984 \cdot 10^3$ kg/m³ (KCl) $2.160 \cdot 10^3$ kg/m³(NaCl)
Facteurs de forme (V stokes, facteur coagulation)		1 (défini par défaut)

Bilans des états physiques dans SOPHAEROS

Les bilans des états physiques décrits dans le Tableau 9 précédent s'écrivent selon les équations données dans la suite : la signification physique de chaque terme est précisée.

- **Etat 1 : vapeur suspendue**

$$\underbrace{\frac{dm_1}{dt}}_{\substack{\text{variation de la masse vapeur sur un pas de temps}}} = \underbrace{Q_{m_{vap}}}_{\substack{\text{débit d'entrée de la vapeur}}} - \underbrace{\overline{\tau_{cp}}\left(m_1 - m_{sat}^f\right)}_{\substack{\text{condensation de la vapeur sur les particules (nucleation hétérogène)}}} - \underbrace{\tau_{cw}(m_1 - m_{sat}^w)}_{\substack{\text{condensatin de la vapeur sur les parois}}} - \underbrace{\tau_s m_1}_{\substack{\text{adsorption de la vapeur aux parois}}} - \underbrace{Q_{m_n}}_{\substack{\text{nucléation homogène}}} \quad (18)$$

m_1 : masse de la vapeur suspendue (kg)

$Q_{m_{vap}} = Q_{m_v}$ → débit massique de vapeur de sel inorganique (kg/s) à l'entrée du système (seulement pour le premier des volumes de contrôle). Ce paramètre est une donnée d'entrée définie par l'utilisateur (voir Tableau 10)

$Q_{m_{vap}} = \left(\tau_f^{up} m_1^{up} - \tau_f m_1\right)$ → débit massique de vapeur de sel inorganique (kg/s) pour tous les autres volumes de contrôle.

up : exposant qui fait référence au volume de contrôle précédent à celui que l'on considère

$\overline{\tau_{cp}}$: taux de condensation-évaporation de la vapeur sur les/des particules préexistantes (nucléation hétérogène) (s^{-1})

m_{sat}^f : masse de la vapeur suspendue saturée (kg) à la température du fluide porteur.

τ_{cw} : taux de condensation-évaporation de la vapeur sur les/des surfaces (s^{-1})

m_{sat}^w : masse de vapeur suspendue à la température de la paroi dans des conditions de saturation (kg)

τ_s : taux de la vapeur adsorbée aux parois (s^{-1})

Q_{m_n} : débit massique de nucléation homogène (kg/s)

- **Etat 2 : aérosols suspendus**

$$\frac{dm_2}{dt} = \underbrace{Q_{m_{aer}}}_{\substack{\text{débit d'entrée d'aérosols suspendus}}} + \underbrace{\overline{\tau_{cp}}\left(m_1 - m_{sat}^f\right)}_{\substack{\text{condensation de la vapeur sur les particules (nucleation hétérogène)}}} - \underbrace{\overline{\tau_d} m_2}_{\substack{\text{dépôt des aérosols suspendus}}} + \underbrace{\overline{\tau_{rm}} m_4}_{\substack{\text{résuspension mécanique des aérosols}}} + \underbrace{Q_{m_n}}_{\substack{\text{nucléation homogène}}} \quad (19)$$

m_2 : masse des aérosols suspendus (kg)

m_4 : masse des aérosols déposés (kg)

$Q_{m_{aer}} = Q_{m_a}$ → débit d'aérosols suspendus à l'entrée du système (kg/s) (défini pour le premier des volumes de contrôle seulement). Ce paramètre est une donnée d'entrée définie par l'utilisateur (voir Tableau 10).

$Q_{m_{aer}} = \left(\overline{\tau_{fg}^{up}} m_2^{up} - \overline{\tau_{fg}} m_2\right)$ → débit d'aérosols suspendus (kg/s) pour tous les autres volumes de contrôle.

$\overline{\tau_{rm}}$: taux moyen de ré-suspension mécanique des aérosols (s^{-1}).

$\overline{\overline{\tau_d}}$: taux moyen de dépôt des aérosols aux parois (s^{-1}).

- **Etat 3 : vapeur condensée à la paroi**

Il est nécessaire, pour évaluer ce terme, de prendre en compte les deux contributions liées à la condensation et à l'évaporation pour les espèces en phase vapeur susceptibles de se condenser à la paroi.

- Condensation de la vapeur sur les surfaces

$$\frac{dm_3}{dt} = \underbrace{\tau_{cw}(m_1 - m_{sat}^w)}_{\substack{condensation \\ de\ la\ vapeur\ à \\ la\ paroi}} \quad \text{si} \quad m_1 > m_{sat}^w \qquad (20)$$

- Evaporation de la vapeur des surfaces

$$\frac{dm_3}{dt} = \underbrace{\tau_{cw}(m_1 - m_{sat}^w)\frac{m_3}{m_3+m_4}}_{\substack{évaporation\ de\ la\ vapeur \\ des\ parois\ ou\ des \\ aérosols\ déposés}} \quad \text{si} \quad m_1 < m_{sat}^w \qquad (21)$$

m_3 : masse de la vapeur condensée a la paroi

Il est important de noter que, dans la modélisation décrite par SOPHAEROS, la vapeur ne peut se condenser que sur les aérosols suspendus (état 2) ou sur les parois (état 3) : elle ne peut pas se condenser sur les aérosols déjà déposés aux parois. Par contre, l'évaporation de la vapeur peut se faire à partir des vapeurs condensées aux parois ou à partir des aérosols déposés à la paroi: cela permet d'expliquer le terme introduit dans l'équation ci-dessus concernant l'évaporation de la vapeur condensée précédemment sur les parois.

- **Etat 4 : aérosols déposés**

Cet état concerne les espèces susceptibles de se retrouver sous forme d'aérosol liquide ou solide. Dans notre cas particulier, cet état représente les particules de carbone ainsi que celles de KCl et NaCl qui n'ont pas été volatilisées dans les fours. Il existe deux situations différentes :

- le dépôt des aérosols à la paroi. L'équation décrivant cette situation est :

$$\frac{dm_4}{dt} = \underbrace{\overline{\tau_d} m_2}_{\substack{dépôt \\ des \\ aérosols}} - \underbrace{\overline{\tau_{rm}} m_4}_{\substack{résuspension \\ mécanique\ des \\ aérosols}} \qquad (22)$$

- l'évaporation de la vapeur à partir des aérosols déposés à la paroi. L'équation qui permet de décrire cette situation est :

$$\frac{dm_4}{dt} = \underbrace{\tau_{cw}(m_1 - m_{sat}^w)\frac{m_4}{m_3+m_4}}_{\substack{évaporation\ de\ la\ vapeur \\ à\ partir\ des\ aérosols\ déposés}} + \underbrace{\overline{\tau_d} m_2}_{\substack{dépôt\ des \\ aérosols\ à \\ la\ paroi}} - \underbrace{\overline{\tau_{rm}} m_4}_{\substack{résuspension \\ mécanique\ des \\ aérosols}} \qquad si \quad m_1 < m_{sat}^w \qquad (23)$$

L'origine du premier terme de l'équation (21) a été expliquée pour l'état précédent.

- **Etat 5 : vapeur adsorbée**

L'équation décrivant cet état est :

$$\frac{dm_5}{dt} = \underbrace{\tau_s m_1}_{\substack{adsorption \\ de\ la\ vapeur \\ aux\ parois}} \qquad (24)$$

m_5 : masse de la vapeur adsorbée aux parois.

Dans notre cas particulier cet état ne sera pas pris en compte (ce phénomène a toujours été désactivé).

Bilan pour chacune des classes (N_c) des aérosols prises en compte dans le calcul

En plus des deux bilans de la phase aérosol précédents (bilans des états 2 et 4) définis pour chacune des espèces chimiques considérées, il existe deux autres bilans pour les états 2 et 4 (aérosols suspendus et déposés respectivement) qui sont résolus dans SOPHAEROS pour chacune des classes d'aérosols (N_c) (chaque classe correspond à une taille différente) . Le nombre de classes d'aérosols étant défini par l'utilisateur (voir Tableau 10). Les expressions de ces bilans sont en annexe 1.

Définition des taux moyens

Les taux moyens introduits dans les équations de bilan des états physiques sont calculées en prenant en compte toutes les classes de particules. Les expressions qui permettent de calculer la valeur de ces taux sont :

- Pour le taux de dépôt d'aérosols:

$$\overline{\tau_d} = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} m_{2,i}\tau_{d,i}}{\sum_{i=1}^{N_c} m_{2,i}} \qquad (25)$$

$m_{2,i}$: masse des aérosols suspendus pour chaque classe d'aérosols

- Pour le taux de re-suspension :

$$\overline{\tau_{rm}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} m_{4,i}\tau_{rm,i}}{\sum_{i=1}^{N_c} m_{4,i}} \qquad (26)$$

$m_{4,i}$: masse des aérosols déposés pour chaque classe d'aérosols

- Pour le taux de transfert de matière des aérosols :

$$\overline{\tau_{fg}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} m_{2,i}\tau_{fg,i}}{\sum_{i=1}^{N_c} m_{2,i}} \qquad (27)$$

- Pour le taux de condensation – évaporation de la vapeur sur - des particules :

$$\overline{\tau_{cp}} = \sum_{i=1}^{N_c} \tau_{cp,i} \qquad (28)$$

$\tau_{cp,i}$: taux de condensation de la vapeur sur chacune des classes d'aérosols

4.2.1 Phénomènes relatifs à la phase aérosol

Selon la nature des aérosols, les particules ont des tailles pouvant varier de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres, voire une centaine de micromètres. Etant donné la large gamme de tailles, les particules ne sont pas forcément toutes soumises aux différentes forces avec la même intensité. Pour distinguer les régimes de comportement des aérosols, il est parfois nécessaire d'introduire un nombre adimensionnel: le nombre de Knudsen (K_n), défini par l'équation (40). Il est calculé dans SOPHAEROS pour chaque taille de particules et chaque volume de contrôle, à partir de l'expression suivante :

$$K_n = \frac{\lambda_g}{r_p} \qquad (29)$$

Dans l'équation (40), λ_g est le libre parcours moyen des molécules du gaz porteur et r_p est le rayon des particules. Trois domaines se distinguent :

- $K_n \ll 1$ $(r_p \gg \lambda_g)$: domaine continu. Les particules sont de taille très supérieure au libre parcours moyen et le gaz porteur peut être traité comme un milieu continu décrit de façon macroscopique par les variables d'état classiques (vitesse, densité, pression…).

- $K_n \approx 1$ $(r_p \approx \lambda_g)$: domaine de transition. Des discontinuités apparaissent et sont à l'origine du phénomène de glissement (ou diminution des forces de frottement sur la particule).
- $K_n \gg 1$ $(\lambda_g \gg r_p)$: domaine moléculaire. Les échanges entre les particules et les molécules de gaz sont discontinus dans le temps. A un instant donné, les transferts de quantité de mouvement, de matière et de chaleur sont dus à un nombre très restreint de chocs moléculaires. Le mouvement des particules est affecté par les molécules de gaz et le milieu gazeux ne peut alors plus être considéré comme continu (Renoux and Boulaud, 1998).

Dans le cas de l'installation expérimentale ANACONDA, la valeur de K_n est comprise entre 0.47 et 0.83 en fonction de la température de l'écoulement. Le domaine concerné est donc le domaine entre continu et de transition ($K_n < 1$). On considérera cependant pour simplifier qu'il s'agit du domaine continu et le gaz porteur sera décrit de façon macroscopique par les variables d'état classiques (vitesse, densité, pression…).

L'agglomération

L'agglomération est l'adhésion d'une particule avec une ou plusieurs autres suite à leur collision. Elle contribue à faire diminuer le nombre de particules et à en augmenter la taille au sein de la population. L'agglomération a lieu principalement lorsque la concentration de particules est élevée et lorsque les particules sont de petite taille (dizaines de nm). le plus souvent, l'agglomération se manifeste au niveau des particules ultrafines entre elles, celles-ci étant issues de la nucléation (Renoux and Boulaud, 1998).

L'agglomération peut être due aux mouvements browniens (diffusion ou agitation thermique des molécules ou particules), on parle alors d' « agglomération thermique » ou « agglomération par diffusion brownienne ».

En régime turbulent, les fluctuations de vitesse au sein du fluide peuvent influer sur le mouvement des particules, conduisant à deux mécanismes. Le premier est « l'agglomération par diffusion turbulente » : les petites particules suivent les fluctuations aléatoires de vitesses dans le fluide ; deux aérosols se trouvant dans deux tourbillons voisins peuvent alors entrer en collision. Le second mécanisme est « l'agglomération turbulente inertielle » : les particules ayant une densité différente de celle du fluide et une taille différente entre elles-mêmes auront des « temps de réponse» différents, ce qui permet la collision (Renoux and Boulaud, 1998).

Ces phénomènes d'agglomération sont modélisés dans SOPHAEROS en considérant deux tailles de particules différentes (i et j) dans chaque volume de contrôle. Puisque dans notre cas le régime d'écoulement est laminaire, on ne présentera ici que les équations permettant de décrire le mécanisme d'agglomération par diffusion brownienne. Le détail des équations permettant de

décrire tous les autres phénomènes (agglomération par diffusion turbulente et gravitaire) est disponible en annexe 2.

Agglomération thermique par diffusion brownienne

Le coefficient d'agglomération thermique $K_{i,j}^{b}$ (m³/s) entre deux particules de tailles différentes (i et j) est donné par la relation de (Williams and Loyalka, 1991) dans SOPHAEROS :

$$K_{i,j}^{b} = 4\pi\left(r_{p,i} + r_{p,j}\right)\left(D_{B,i} + D_{B,j}\right) \qquad (30)$$

Dans cette équation, r_p (m) correspond au rayon de la particule de taille « i » $\left(r_{p_i}\right)$ et de taille « j » $\left(r_{p_j}\right)$, $D_{B,i} = \frac{C_n k_B T_f}{3\pi\mu_f 2 r_{p,i}}$ est le coefficient de diffusion brownienne de la particule de taille « i » (m²/s), $D_{B,j}$ est le même coefficient mais correspondant à la particule de taille « j », μ_f est la viscosité dynamique du fluide porteur (kg/ (m·s)), k_B est la constante de Boltzmann (1,38·10^{-23} J/K), T_f est la température du fluide porteur (K), et $C_n$est le coefficient de Cunningham calculé à partir de l'expression suivante :

$$C_n = 1 + K_n\left[1{,}257 + \frac{0{,}4}{\exp\left(\frac{1{,}1}{K_n}\right)}\right] \qquad (31)$$

Par défaut, les particules sont considérées comme particules sphériques.

Les dépôts des particules à la paroi

De manière générale, le dépôt d'aérosols va résulter de l'interaction entre les grandeurs caractéristiques de l'aérosol (diamètre aérodynamique, mobilité électrique…), des conditions thermodynamiques du fluide porteur (température, pression, hygrométrie) et de l'obstacle sur lequel va être amené à se déposer l'aérosol. Les principaux lieux et phénomènes de dépôts de particules susceptibles d'avoir lieu dans ANACONDA sont illustrés dans la Figure 26 (par des numéros dans un cercle). Il s'agit principalement du dépôt :

- par diffusion brownienne ① pour un écoulement en régime laminaire ($R_e \leq 2300$),
- par thermophorèse ② (lorsqu'il existe de forts gradients de température entre le fluide et la paroi. Tel est le cas pour les essais à 1000K/s. Pour les essais à 300K/s, on a pu voir au chapitre précédent que la température du gaz n'est alors pas très éloignée de la température de la paroi),
- par effet électrostatique ③,
- par diffusion turbulente ④ pour un écoulement en régime turbulent ($R_e > 2300$),
- par sédimentation ⑤ et,

- par impaction sous l'effet de la force centrifuge ⑥ (C'est le cas des coudes : c'est un phénomène important dans les installations industrielles de plus grande taille mais qui ne sera pas pris en compte dans notre modélisation car, comme on l'a vu au chapitre précédent et comme on peut voir sur la Figure 26, le système de refroidissement modélisée avec SOPHAEROS est rectiligne dans l'installation ANACONDA, ne présente pas de coude).

Tous ces phénomènes de dépôt de particules peuvent être modélisés dans SOPHAEROS. Dans la suite, on définit la vitesse et le taux de dépôt d'une manière générale car, ces deux paramètres sont calculés par SOPHAEROS puis on décrit chacun des phénomènes de dépôt de particules.

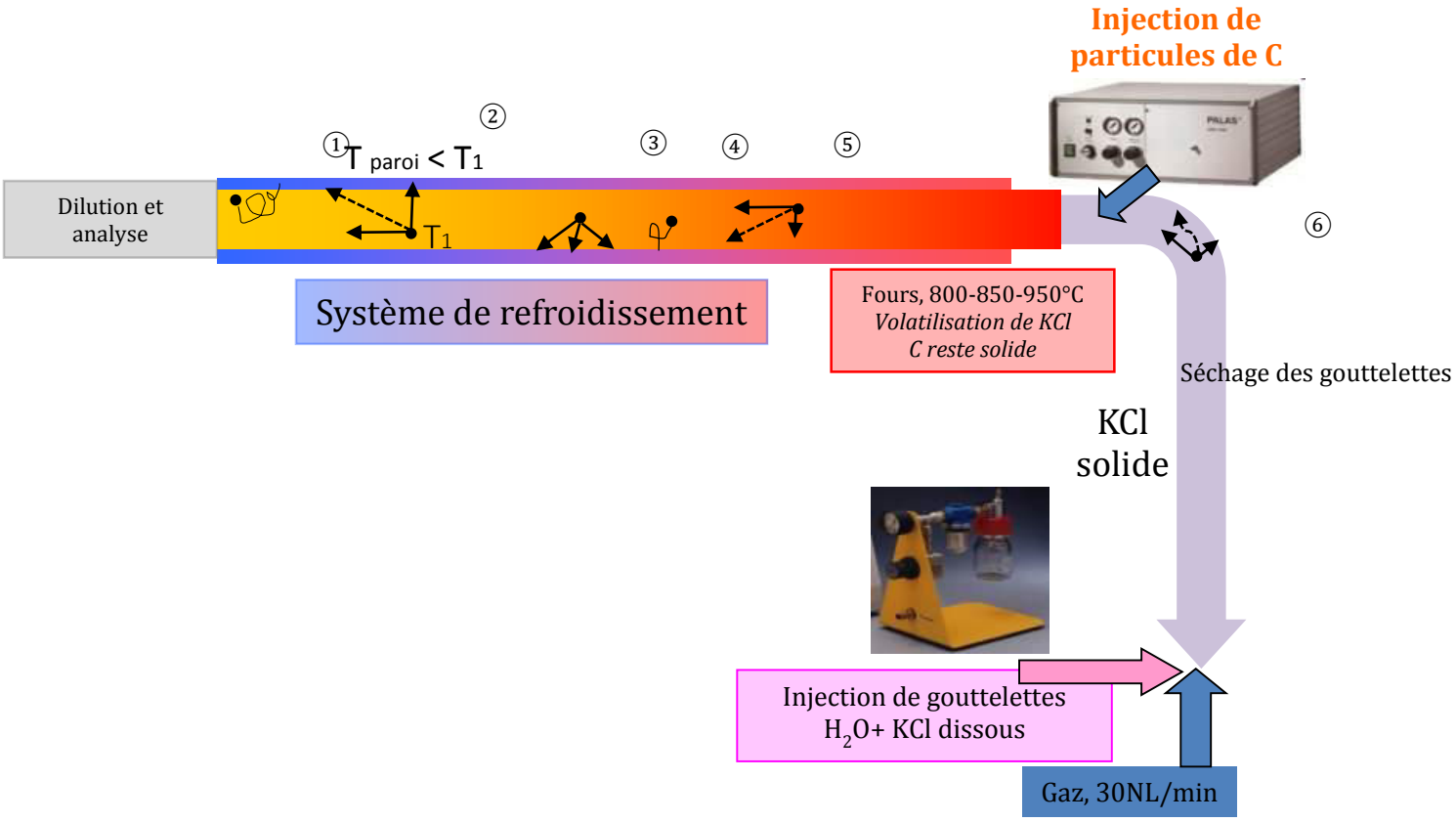


Figure 26. Dépôts d'aérosols dans les conduits de l'installation expérimentale ANACONDA

Définition de la vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt, notée V_d (m s^{-1}), est définie par (Chamberlain et al., 1965) comme le rapport du flux surfacique de dépôt de particules F (en particule $m^{-2} \cdot s^{-1}$) et de la concentration moyenne en particules dans l'écoulement $\bar{C}$ (en particule$\cdot m^{-3}$).

$$V_d = -\frac{F}{\bar{C}} \qquad (32)$$

La vitesse de dépôt est dépendante des caractéristiques de l'aérosol, de la surface de dépôt et des conditions du milieu environnant (principalement de la turbulence).

Une fois la vitesse de dépôt calculée pour un phénomène physique donné X, SOPHAEROS évalue le taux de dépôt de particules provoqué par ce phénomène X. Il est noté τ_d^X et exprimé en s^{-1}, et cela pour chacun des phénomènes physiques pris un à un et de manière indépendante, à partir de l'expression suivante :

$$\tau_d^X = \frac{A_t}{\Omega} V_d^X \qquad (33)$$

Dans cette expression, A_t est l'aire latérale de la paroi du volume de contrôle (m^2), Ω son volume (m^3) et V_d^X la vitesse de dépôt liée au phénomène « X » calculée par l'expression (32) précédente. En effet, ce « taux » de dépôt est une fréquence de dépôt, rapport entre le nombre de particules présentes et le nombre de particules déposées, par unité de temps.

Ce taux de dépôt de particules est ensuite intégré dans le bilan de masse des états : 2 (aérosols suspendues) et 4 (aérosols déposés) décrits précédemment et pour chacune des espèces chimiques considérées.

Dépôts par diffusion brownienne

La diffusion brownienne traduit l'effet des chocs des molécules du gaz porteur à la surface des particules du fait de l'agitation thermique, rendant leurs trajectoires aléatoires.

Par diffusion brownienne, les particules peuvent migrer vers la paroi et se déposer. Le paramètre qui détermine si une particule est brownienne ou non, est sa taille. Dans la littérature, la taille à partir de laquelle une particule est dite brownienne correspond à un diamètre inférieur à 1µm, même si cette limite varie selon les auteurs. C'est le cas de beaucoup de particules présentes dans le système étudié.

Deux expressions de la vitesse de dépôt par diffusion brownienne V_d^{bd} ($m\ s^{-1}$) sont données dans SOPHAEROS, dépendantes de la vitesse du fluide porteur :

- A faible vitesse du fluide porteur $\left(V_f \leq 10^{-3}\ m/s\right)$, on trouve :

$$V_d^{bd} = \frac{D_B}{L_c} \qquad (34)$$

L_c étant la longueur caractéristique (10^{-4} m) et D_B le coefficient de diffusion brownienne de la particule (m^2/s) défini précédemment (eq. (21)).

- Si $(V_f > 10^{-3}\ m/s)$: tel est le cas de notre étude, la vitesse de dépôt s'écrit alors :

$$V_d^{bd} = \frac{\pi}{4}\frac{D_h^2 V_f}{A_t}\left(\frac{n_{inl}}{n_{out}} - 1\right) \qquad (35)$$

D_h est le diamètre hydraulique du tube (m), A_t est l'aire latérale totale du tube (m²), V_f est la vitesse du fluide et n_{inl}, n_{out} la densité des particules en entrée et en sortie (m^{-3}). L'expression de ces deux paramètres correspond à celle de (Gormley and Kennedy, 1949) :

$$\frac{n_{out}}{n_{inl}} = 1 - 4{,}07h^{\frac{2}{3}} + 2{,}4h + 0{,}446h^{4/3} \qquad \text{si} \quad h \leq 0{,}0156 \qquad (36)$$

$$\frac{n_{out}}{n_{inl}} = \frac{0{,}819}{\exp(7{,}31h)} + \frac{0{,}0979}{\exp(44{,}6h)} + \frac{0{,}0325}{\exp(114h)} \qquad \text{si} \quad h \geq 0{,}0156 \qquad (37)$$

h étant un paramètre décrit par l'équation suivante :

$$h = 2\frac{D_B}{V_f}\frac{L_w}{D_h^2} \qquad (38)$$

où L_w est la longueur caractéristique de la paroi (m) et D_h le diamètre hydraulique de la paroi (m). Le dépôt par diffusion brownienne devient important surtout pour les particules très fines, typiquement de diamètres inférieurs à 0,1 µm. Ce dépôt peut donc devenir important pour les particules formées par nucléation homogène.

Thermophorèse

La thermophorèse est le phénomène par lequel les particules en suspension dans un gaz se déplacent dans un gradient de température. La thermophorèse est appelée positive lors que les particules se déplacent des zones chaudes vers les zones froides du gaz. Les molécules de gaz venant de la zone chaude délivrent une quantité de mouvement plus forte aux particules que les molécules venant de la zone froide (Figure 27). Le transfert inégal de quantité de mouvement de chaque côté des particules induit une force de thermophorèse $\overrightarrow{F_{th}}$ qui les met en mouvement vers la paroi (Montassier, 1990).

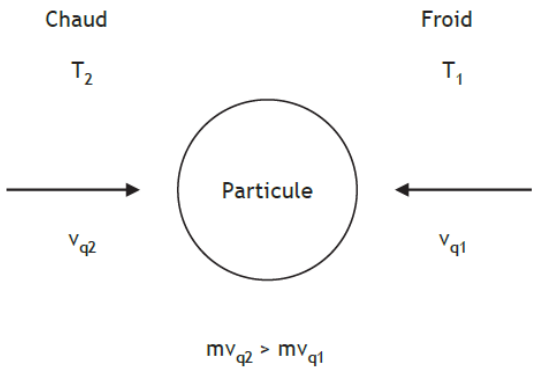


Figure 27. Schéma de principe de la thermophorèse d'apres (Montassier, 1990). T_1 et T_2 sont les températures du gaz ($T_1 < T_2$), V_{q1} et V_{q2} représentent les vitesses quadratiques du gaz, m est la masse de la particule.

La force de thermophorèse dépend du gradient thermique dans le gaz porteur, des caractéristiques de ce gaz et des caractéristiques des particules. D'une façon générale, la vitesse de thermophorese peut s'écrire sous la forme :

$$\overrightarrow{V_d^{th}} = -K_{th}\frac{\nu_f}{T_f}\overrightarrow{\nabla T_\infty} \qquad (39)$$

ν_f est la viscosité cinématique du fluide ($m^2\ s^{-1}$), ∇T_∞ est le gradient de température fluide-paroi et K_{th} est un coefficient adimensionnel qui dépend des dimensions de l'aérosol, du rapport $\frac{k_f}{k_g}$ ainsi que des interactions gaz-particules. Différentes valeurs de K_{th} se trouvent dans la littérature mais on ne donnera que la relation utilisée dans le logiciel SOPHAEROS correspondant au coefficient de (Talbot, 2012).

$$K_{Th} = 2C_s\frac{\left(\frac{k_f}{k_p} + C_tK_n\right)C_n}{(1+3C_mK_n)\left(1+2\frac{k_f}{k_p}+2C_tK_n\right)} \qquad (40)$$

Avec :

$$C_S = 1.17$$
$$C_t = 2.18$$
$$C_m = 1.14$$

k_f est la conductivité thermique du fluide (gaz) porteur (W/m/K), k_p est la conductivité thermique de la particule (fixée à 3,5 W/m/K par défaut dans SOPHAEROS) et C_S, C_t *et* C_m sont des coefficients liés au coefficient d'accommodation mécanique. Une étude de sensibilité sur ce paramètre a été réalisée, révélant que les résultats de calculs de dépôts réalisés avec SOPHAEROS

ne sont pas sensibles à une variation importante de la valeur de cette conductivité thermique des aérosols. En effet, la valeur de k_f est de l'ordre de 0.04-0.06 dans les calculs, le rapport $\frac{k_f}{k_p}$ est donc $\lll 1$ quelle que soit la valeur de k_P. C'est le terme $C_t K_n$ qui joue un rôle prépondérant. Les détails de cette étude sont disponibles en annexe 3.

Dépôts par diffusion turbulente

Ce mécanisme de dépôt n'est pris en compte que pour les écoulements en régime turbulent ($R_e > 2300$). La vitesse de dépôt est calculée dans SOPHAEROS à partir de l'expression de (Cadle, 1967).

Dépôt par sédimentation gravitaire

Nous nous intéressons dans ce paragraphe au mouvement des particules sous l'action de la pesanteur. Très souvent, en physique des aérosols, on utilise des vitesses de chute conduisant à des vitesses limites. En fait, ces vitesses limites résultent d'un équilibre entre deux forces, l'une étant l'action du champ de pesanteur terrestre sur la particule, l'autre force n'étant autre que la résistance du milieu support. Le Tableau 11 donne un aperçu des théories développées pour reproduire l'action de la pesanteur sur les aérosols, classées par le paramètre Re_p, nombre de Reynolds de la particule explicité dans le tableau.

Tableau 11. Différentes théories liées aux mouvements des aérosols sous l'action de la pesanteur (Renoux and Boulaud, 1998)

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Etat du milieu</td><td>$Re_p < 1$</td><td>$Re_p = 1$</td><td>$Re_p > 1$</td></tr>
<tr><td>Sans action à distance</td><td colspan="2">Action à distance</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>Ecoulement laminaire</td><td>Turbulente</td><td>Mach ≥ 1
V ≥ V_f</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Milieu continu</td><td>$r_p \gg \lambda_g$</td><td>Stokes</td><td>Ossen
Davies</td><td></td></tr>
<tr><td>$r_p = \lambda_g$</td><td>Millikan-Cunningham</td><td></td><td>Krzywoblosk
Tsien</td></tr>
<tr><td>Milieu discontinu</td><td>$r_p \ll \lambda_g$</td><td>Epstein</td><td>Tsien</td><td>Ashley</td></tr>
<tr><td colspan="5">Re_p est le nombre de Reynolds de la particule $Re_p = \frac{2 r_p \rho_g V_P}{\mu_f}$; r_p est le rayon de l'aérosol ; λ_g est le libre parcours moyen des molécules du gaz porteur ; μ_f est la viscosité dynamique du gaz porteur de masse volumique ρ_g ; V_P est la vitesse de la particule de masse volumique ρ_p ; V_f est la vitesse moyenne des molécules du gaz porteur ; c est la célérité du son dans le gaz et $\frac{V_P}{C}$ est le nombre de Mach</td></tr>
</table>

Les différentes théories se rapportent aux travaux des auteurs cités, donnés dans la référence (Renoux and Boulaud, 1998). On admet un certain nombre d'hypothèses simplificatrices :

— les seules forces susceptibles d'agir sur un aérosol sont d'une part les forces extérieures (ici la force de pesanteur), d'autre part la résistance du milieu quand la particule est en mouvement ;

— la particule est sphérique ;

— en général, on néglige les interactions entre aérosols.

Dans SOPHAEROS, seule l'équation de Stokes est disponible ce qui correspond au cas étudié (fluide continu ($K_n \ll 1$) et régime laminaire). Cependant, cette équation contient un facteur appelé facteur de Stokes qui permet de l'adapter aux autres domaines. La vitesse de sédimentation gravitaire de Stokes V_d^S (m/s) est calculée dans SOPHAEROS à partir de l'expression suivante:

$$V_d^S = V_{St} f_{St} C_n \qquad (41)$$

V_{St} est la vitesse de Stokes définie par l'expression suivante :

$$V_{St} = \frac{(\rho_p - \rho_g) g r_p^2}{4{,}5 \mu_f} \qquad (42)$$

f_{St} est le facteur de correction de la vitesse de Stokes dépendant du nombre de Reynolds de la particule (dans notre cas particulier il est égal à 1 valeur par défaut dans SOPHAEROS et $C_n = 1 + K_n \left[1{,}257 + 0{,}4 \exp\left(-\frac{1{,}1}{K_n}\right)\right]$ est le facteur de correction de Cunningham d'après (Hinds, 2012).

Dépôt par diffusiophorèse

C'est le phénomène suivant lequel les particules d'aérosol en suspension dans un mélange de gaz à température et pression uniformes, mais de compositions différentes, se déplacent sous l'action des gradients de concentration des différents constituants du mélange. Dans SOPHAEROS, cette vitesse de dépôt peut être calculée à partir de deux modèles : (Waldmann, 1961) et (Loyalka, 2003). On verra cependant, lors de l'interprétation des résultats expérimentaux, que la diffusiophorèse peut être négligée dans les conditions et géométries étudiées. Toutefois, pour d'autres géométries et d'autres configurations, il conviendra d'en évaluer l'importance. Pour plus de détails sur ces mécanismes et les modèles intégrés dans le logiciel SOPHAEROS, le lecteur pourra se reporter à l'annexe 4.

Dépôts par impaction

Une particule, transportée par un écoulement vers un obstacle, peut ne pas suivre les changements de directions de l'écoulement autour de l'obstacle. Elle ira l'impacter si son inertie est suffisamment grande. L'influence de cette inertie croît pour des diamètres et des masses volumiques de particules croissantes ainsi que pour des vitesses d'écoulements croissantes. Elle est significative pour des particules dont le diamètre est de l'ordre ou supérieur au micromètre. Compte tenu de la géométrie de notre système de refroidissement et de l'absence d'obstacles dans l'écoulement étudié, on ne rentrera pas dans le détail des équations. Le lecteur peut se référer pour les détails à l'annexe 5.

Cependant, dans une application industrielle avec des géométries complexes (coudes, rétrécissements), ce phénomène devrait être pris en compte dans la modélisation.

4.2.2 Phénomènes relatifs à la phase gaz

Condensation directe de la vapeur sur les parois (dépôts des espèces gazeuses)

La vitesse de condensation /évaporation sur les parois est calculée dans SOPHAEROS pour chaque espèce volatile et chaque paroi « l » à partir de la relation de « Chilton Colburn » (Brodkey and Hershey, 1987)(McCabe et al., 2004). La vitesse de condensation /évaporation V_{cw}^{l} (m/s) des espèces volatiles sur la paroi « l » (m/s) s'écrit alors :

$$V_{cw}^{l} = \frac{Nu_{w}^{l}}{D_{h}^{l}} \left(\frac{k_f}{\rho_f C_p} \right)^{1/3} D_m^{2/3} \qquad (43)$$

Dans cette équation, Nu_{w}^{l} est le nombre de Nusselt en fonction de la paroi « l », D_{h}^{l} est le diamètre hydraulique de la paroi « l », k_f est la conductivité thermique du fluide (gaz), ρ_f est la densité du fluide porteur (kg/m^3), C_p est la capacité calorifique spécifique du fluide porteur (J/kg/K) et D_m est le coefficient de diffusion de l'espèce volatile à la température moyenne fluide-paroi (m^2/s).
Le coefficient de diffusion D_m est déterminé par le logiciel SOPHAEROS à partir de l'expression suivante :

$$D_m = 9.764 C_D \frac{T_f^{1.75}}{P_f} \qquad (44)$$

Dans cette expression, le coefficient C_D est déterminé par l'utilisateur.
Afin de compléter ce système à 2 inconnues nous avons utilisé une relation supplémentaire pour la diffusivité du KCl corrélation donnée par (Jensen et al., 2000):

$$D_m = 1{,}15 \cdot 1{,}632 \cdot 10^{-10} \cdot T_f^{1{,}88} \qquad (45)$$

Ce qui nous a permis de calculer après le coefficient C_D à introduire dans SOPHAEROS.
Le taux de condensation – évaporation est ensuite calculé dans SOPHAEROS pour chacune des espèces volatiles et chacune des parois du volume de contrôle à partir de l'expression suivante :

$$\tau_{cw}^{l} = \frac{A_t^{l}}{\Omega} V_{cw}^{l} \qquad (46)$$

Le taux global de condensation – évaporation pour chacune des espèces considérées et susceptibles de se condenser- évaporer sur la paroi est défini par :

$$\tau_{cw} = \sum_{l} \tau_{cw}^{l} \qquad (47)$$

Adsorption de la vapeur aux parois

L'adsorption de la vapeur aux parois est définie dans SOPHAEROS à partir de la corrélation suivante dépendante de la température de la paroi

$$V_{sw} = A \exp\left(-\frac{B}{T_w}\right) + CT_w + DT_w^2 \qquad (48)$$

$$V_s^{min} \ll V_{sw} \ll V_s^{max} \qquad (49)$$

A : premier coefficient du terme exponentiel (m/s)

B : deuxième coefficient du terme exponentiel (K)

C : coefficient du terme linéaire (m/s/K)

D : coefficient du terme quadratique (m/s/K^2)

Ces coefficients sont définis dans SOPHAEROS pour certaines espèces.

V_s^{min} : vitesse minimale d'adsorption des espèces considérées (m/s)

V_{sw} : vitesse d'adsorption des espèces considérées

V_s^{max} : vitesse maximale d'adsorption des espèces considérées

Les deux vitesses maximale et minimale sont aussi définies par défaut dans SOPHAEROS pour certaines espèces chimiques (des produits de fission pour la plupart). Comme ce phénomène n'est pas pris en compte, il n'est utile de les définir pour le KCl et le NaCl.

Cette adsorption à la paroi a lieu en deux étapes :

- Transport de la vapeur a la paroi de manière similaire que pour la condensation – évaporation
- Adsorption aux parois

L'équation qui décrit la vitesse associée à ce phénomène physique est :

$$\frac{1}{V_{sw}^{eq}} = \frac{1}{V_{sw}} + \frac{1}{V_{cw}} \qquad (50)$$

V_{sw} : vitesse de condensation – évaporation des espèces considérées (m/s)

V_{sw}^{eq} : vitesse d'adsorption équivalente des espèces considérées (m/s)

Le taux d'adsorption des vapeurs (s^{-1}) pour chacune des espèces considérées et chacun des volumes de contrôle est défini par :

$$\tau_s = \frac{\sum_{walls} A_t V_{sw}^{eq}}{\Omega} \qquad (51)$$

4.2.3 Phénomènes relatifs à la phase gaz et aérosol

La sursaturation

La condensation homogène des vapeurs est basée sur la différence entre la quantité de vapeur présente à l'équilibre (donnée par la pression de vapeur saturante P_{sat}) et la quantité de vapeur présente dans l'écoulement (donnée par la pression partielle de l'espèce condensable P_p). 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.

$$S = \frac{P_p}{P_{sat}} \qquad (52)$$

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 via 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 est une grandeur qui peut varier avec:

- la valeur de la pression partielle de l'espèce qui peut être modifiée :
    - Par réaction chimique : apparition d'une espèce condensable par une réaction chimique comme les sulfates en combustion
    - Par détente : principe utilisé dans les condenseurs de machines frigorifiques
- la valeur de la pression de vapeur saturante qui dépend de la température

(Souchay, 1968) rappelle que, pour modifier la pression de vapeur saturante, il suffit de modifier la température. En effet quand deux phases d'une même espèce sont en présence, le système devient monovariant. Il existe alors une seule fonction décrivant la pression de vapeur saturante en fonction de la température telle que $P_{sat} = f(T)$. En outre, la pression de vapeur saturante est croissante avec la température.

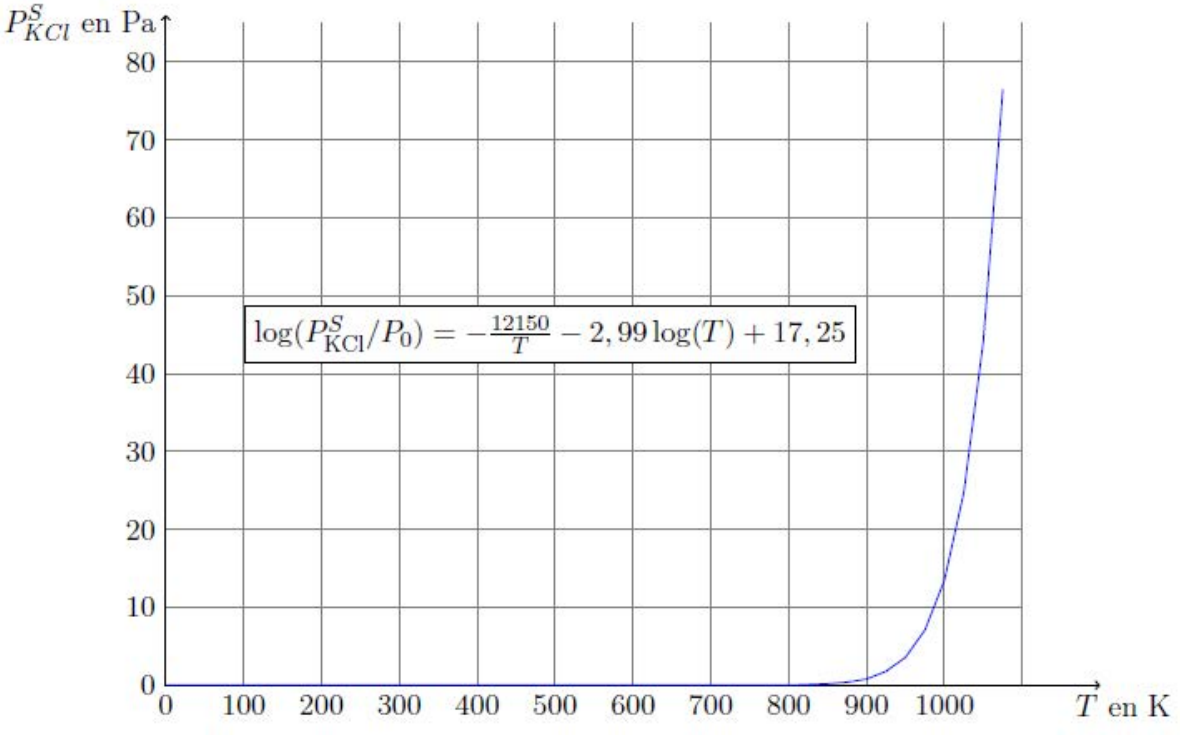


Figure 28. Evolution de la pression de la vapeur saturante de KCl en fonction de la température d'après (Linstrom and Mallard, 2011) donnée par (Petit, 2011).

Les pressions de vapeur saturante sont données par des lois connues. Un exemple de loi pour le KCl est donné sur la Figure 28. 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 la possibilité d'engendrer une condensation en particules importante à partir de la vapeur.

La nucléation homogène

Par définition, la nucléation homogène est la transformation d'une phase α (gaz par exemple) en une phase β (solide ou liquide), lors de laquelle il y a apparition de « petits noyaux » de β dans α. Ce changement de phase ne peut avoir lieu que sous des conditions thermodynamiques et cinétiques spécifiques. La nucléation est donc déterminée par une double contrainte. La première, thermodynamique, est caractérisée par un diamètre critique, la seconde, cinétique, par la vitesse de nucléation. Nous allons détailler ces deux paramètres dans les paragraphes suivants.

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. 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 29, 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'au-delà de ce rayon critique, le grossissement des germes est favorisé par rapport à l'évaporation.

Ce rayon critique indique ainsi la taille minimale des noyaux de condensation formés par nucléation homogène. Il est possible de déterminer le rayon critique R^* en réalisant un bilan d'énergie libre de formation des germes. Dans le cadre de la théorie classique de la nucléation, le rayon 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 variation d'enthalpie libre est d'abord croissante puis décroissante à partir d'un rayon critique ${r_p}^*$ qui correspond à une valeur critique du nombre de molécules dans le germe notée i^*.

$$ {r_p}^* = \frac{2\sigma \upsilon_1}{k_B T_f lnS} \qquad (53) $$

$$ \Delta G^* = \frac{4}{3}\pi \, {r_p}^{*2} \sigma \qquad (54) $$

Dans ces expressions, σest la tension surfacique macroscopique entre le germe condensé et le gaz, υ_1 le volume moléculaire de la phase liquide, k_B la constante de Boltzmann et T_f la température du fluide et ΔG^* l'énergie d'activation critique de la nucléation (J). Le rayon critique apparaît comme le rapport entre l'énergie de cohésion du germe $\left(\frac{2\sigma \upsilon_1}{{r_p}^*}\right)$ et une énergie caractérisant l'écart à l'équilibre thermodynamique $\left(k_B T_f lnS\right)$. 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.

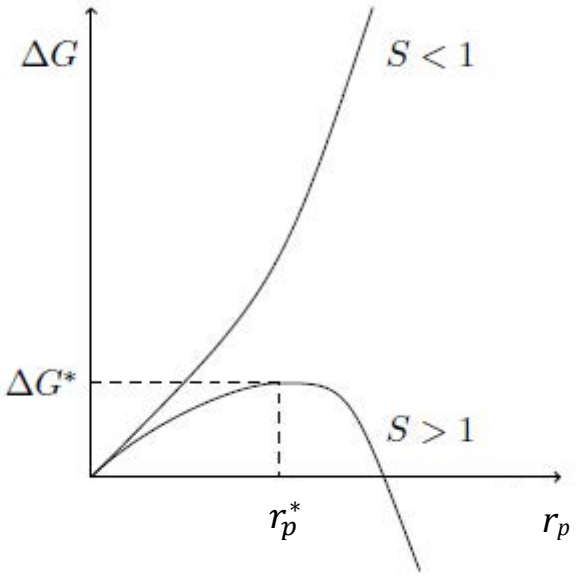


Figure 29. Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe en fonction du rayon du germe pour une sursaturation S d'après (Bricard, 1977).

Il est intéressant de noter ici que l'équation de la barrière énergétique de la nucléation hétérogène peut s'écrire en fonction de la barrière énergétique de la nucléation homogène à partir de l'expression suivante :

$$\Delta G_{het}^{*} = \Delta G^{*} f(\theta) \qquad (55)$$

Où : ΔG^{*} est la barrière énergétique de la nucléation homogène et $f(\theta)$ est une fonction dépendante de l'angle entre le support solide préexistant et le nucleus susceptible de se condenser sur ce support. Cette fonction ($f(\theta)$) est toujours inférieure ou égale à 1. Cela implique que :

- ✓ Pour une même valeur de diamètre critique de germe la barrière énergétique de la nucléation hétérogène est inférieure à celle de la situation homogène (Figure 30).
- ✓ la vitesse de nucléation hétérogène est accrue par rapport à la situation homogène.

Quand les nucléations homogène et hétérogène rentrent en compétition, c'est la nucléation hétérogène qui prédomine. Par ailleurs, comme pour la nucléation homogène, il existe une zone appelée « métastable » de sursaturation dans laquelle la vitesse de nucléation est tellement faible que le processus n'est pas observé expérimentalement. Cependant, la valeur de la sursaturation critique, caractérisant la limite de la zone métastable, est expérimentalement trouvée inferieure dans le cas de la nucléation hétérogène à sa valeur dans le cas de la nucléation homogène (Lafferrere, 2002).

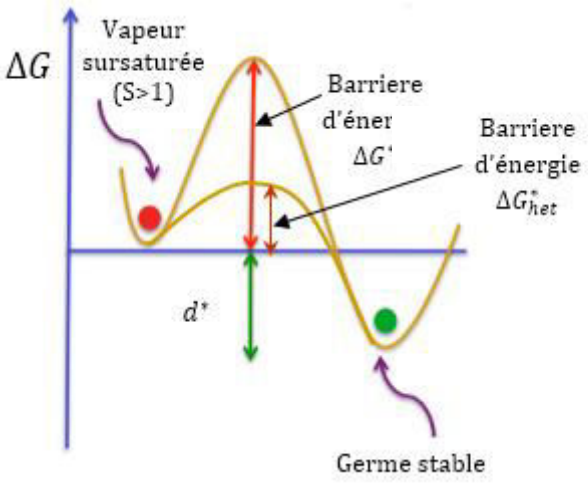


Figure 30. Comparaison nucléation homogène et hétérogène

Vitesse de nucléation

La vitesse de nucléation qui représente la limite cinétique, correspond au nombre de noyaux créés par unité de volume et de temps. L'unité de la vitesse de nucléation est le nombre de particules créées $m^{-3}s^{-1}$.

Il existe plusieurs expressions de la vitesse de nucléation. L'équation que nous avons utilisée (Girschick et al., 1990) est inclue dans l'expression du débit massique de nucléation homogène ci-dessous :

$$Q_{m_n} = m_L \cdot i^* \cdot \bar{J} \cdot v_L = m_L \cdot i^* \cdot v_L \cdot \frac{1}{S} \, exp\left[\frac{4\pi\sigma\left(\frac{3v_1}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}}{k_B T_f}\right] \frac{P_P}{\sqrt{2\pi m_L k_B T_f}} 4\pi {r_p^*}^2 n_L exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T_f}\right] \quad (56)$$

$\bar{J}$ est la vitesse d'apparition des germes de rayon ${r_p}^*$, $i^* = \frac{4\pi {r_p}^{*3}}{3v_1}$ est le nombre de germes de taille critique ${r_p}^*$, m_L est la masse de la vapeur (kg), P_P est la pression partielle de vapeur (Pa), ${r_p}^*$ est le rayon critique de particules défini precedemment (m), $\Delta G^* = \frac{4}{3}\pi {r_p}^{*2}\sigma$ est l'énergie d'activation critique de la nucléation (J), S est le coefficient de sursaturation de la vapeur, T_f est la température du fluide, n_L est la concentration en nombre des molécules en phase gaz (m^{-3}), v_L est le volume moléculaire de la phase liquide (m^3), σ est la tension surfacique entre le germe condensé et le gaz et k_B est la constante de Boltzmann ($1{,}3805 \cdot 10^{-23}$ J/K).

Condensation de la vapeur sur les particules (nucléation hétérogène)

La nucléation hétérogène correspond à une nucléation préférentielle sur un support solide pré-existant : une particule créée par nucléation homogène ou une particule pré-existante dans l'écoulement (suies, ou autres corps étrangers…). Ces supports abaissent la barrière d'énergie nécessaire à la formation d'une interface liquide-vapeur, ce sont donc sur ces sites privilégiés que se forment les premières gouttes de liquide.

Le taux de condensation/évaporation est calculé dans SOPHAEROS pour chaque taille de particule, chaque volume et chaque espèce volatile à partir de l'expression suivante (Cranga, 1991):

$$\tau_{cp,i} = \frac{3m_{2,i}}{\rho_p {r_p}_i^2} \frac{f_{K,i}}{f_T} \frac{D^f}{\Omega} \qquad (57)$$

Dans cette équation, $m_{2,i}$ est la masse de particules de taille « i » suspendues dans le volume de contrôle (kg), ρ_p est la densité des particules (kg/m^3), ${r_p}_i$ est le rayon des particules de taille « i » (m), $f_{K,i}$ est le facteur de correction liée à l'effet Fuchs du nombre de Knudsen pour la classe « i » de particules, f_T est le facteur de correction dû à l'effet de la température, D^f est le coefficient de diffusion des espèces volatiles à la température du fluide porteur (m^2/s) et Ω est le volume du volume de contrôle (m^3)

Les deux facteurs correctifs peuvent être introduits par l'utilisateur ou bien sont pris par défaut à 1. Ils sont définis par les expressions suivantes.

- **Facteur de correction lié à l'effet Fuchs du nombre de Knudsen**

$$f_{K,i} = \frac{1 + Kn_i}{1 + 1.71Kn_i + 1.33Kn_i^2} \qquad (58)$$

Kn_i est le nombre de Knudsen des particules de taille i

- **Facteur de correction lié à l'effet de la température**

Ce facteur est défini par l'équation :

$$f_T = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{sat}^f L D^f}{k_f T_f}\left(\frac{LM}{RT_f} - 1\right)} \qquad (59)$$

ρ_{sat}^f est la densité des espèces volatiles saturées a la température du fluide porteur (kg/m^3), L est le chaleur latente de condensation des espèces volatiles susceptibles de se condenser (J/kg), M est la masse molaire des espèces volatiles (kg/mol), T_f est la température du fluide porteur (K) et k_f (W m^{-1} K^{-1})est la conductivité thermique du fluide porteur (gaz).

Le premier facteur permet d'adapter l'équation au domaine de transition($K_n \approx 1$). Il a été défini par (Fuchs, 1964) mais il n'a pas été utilisé dans nos calculs puisque l'on se situe dans le domaine continu. Le facteur de correction lié à l'effet de la température a été introduit.

Conclusion

Le logiciel SOPHAEROS, développé par l'IRSN pour le calcul du transport et condensation des contaminants pour des applications nucléaires , a été adapté à l'expérience ANACONDA : prise en compte de la thermique, des aspects hydrauliques de l'écoulement et description de l'aérosol KCl et de l'aérosol NaCl dans la base thermodynamique associée au logiciel. Il comporte les modèles nécessaires à la description des phénomènes physiques de condensation et dépôts des espèces inorganiques (KCl et NaCl) :

- phénomènes relatifs à la phase aérosol : agglomération et dépôts de particules à la paroi (diffusion brownienne, thermophorèse, sédimentation gravitaire)
- phénomènes relatifs à la phase gaz : condensation directe de la vapeur sur les parois
- phénomènes relatifs à la phase gaz et à la phase aérosol : nucléation homogène et hétérogène

D'autres phénomènes comme la diffusiophorese et les dépôts par impaction ne sont pas présents dans le cas de l'expérience ANACONDA, mais qui pourraient être importants pour les installations de plus grande taille.

Ce logiciel a été utilisé afin de déterminer les phénomènes principaux de condensation et dépôts en fonction de la nature du sel, la concentration, la présence de particules de C et la vitesse de refroidissement. Ces résultats seront présentés au Chapitre 5, en même temps que les résultats expérimentaux.

Chapitre 5 : Étude expérimentale

L'objectif de cette étude est triple. Il s'agit de :

- réaliser expérimentalement des essais de condensation d'un ou plusieurs aérosols inorganiques, simulant un aérosol provenant de la gazéification de la biomasse en RFE, au cours du refroidissement du gaz de synthèse produit,
- analyser les phénomènes observés et interpréter les résultats pour hiérarchiser les mécanismes mis en jeu. La modélisation par SOPHAEROS sera utilisée en parallèle comme aide à l'interprétation.
- Valider la modélisation par comparaison entre résultats mesurés et calculés.

Le dispositif d'ANAlyse de la CONDensation des Aérosols (ANACONDA) présenté au Chapitre 3 a permis de réaliser les essais expérimentaux pour deux vitesses de refroidissement :1000 K/s et 300 K/s.

Dans la suite, nous présenterons les résultats de campagnes d'essais réalisés avec les espèces inorganiques KCl et NaCl ainsi qu'avec un mélange des deux espèces (KCl+NaCl), et leur interprétation.

5.1 Description des essais

Le Tableau 12 récapitule l'ensemble des essais qui ont été réalisés et qui seront analysés dans la suite du document. Pour chacun d'entre eux, il est indiqué : la nature et la concentration du sel utilisé, la température des fours lors de l'essai et la présence ou pas de particules de carbone. On a réalisé des essais dits « à froid », afin de caractériser les flux de particules initiales ainsi que les dépôts. Dans ce cas, les essais ont été réalisés pour les deux configurations 1000 et 300K/s, c'est-à-dire pour deux longueurs du tube de refroidissement (1,3m et 3,4 m respectivement (voir paragraphe 3.1.3)). Les essais dits « à chaud » sont ceux qui ont consisté à vaporiser les particules solides de sel dans les fours maintenus à température constante (température de consigne du four égale à 963K), et à réaliser la condensation du flux gazeux obtenu soit à 300K/s, soit à 1000K/s. On veut évaluer l'influence des paramètres suivants :

- Nature du sel inorganique

- Concentration initiale du sel inorganique
- Effet du mélange des sels inorganiques
- Vitesse de refroidissement
- Présence de particules préexistantes

Pour toutes les conditions d'essais, on a réalisé plusieurs fois la même expérience afin d'évaluer la reproductibilité des mesures.

Tableau 12. Ensemble d'essais

A froid					
N° d'essai	Conditions expérimentales	[sel] (% en masse)	T_{four} (K)	C	Configuration
1	Particules initiales de KCl (pas de volatilisation de particules)	1%	293K	NON	Tube court (1000K/s) Tube long (300K/s)
2	Particules initiales de NaCl (pas de volatilisation de particules)	1%	293K	NON	Tube court (1000K/s)
3	Particules initiales de NaCl (pas de volatilisation de particules)	0,5%	293K	NON	Tube court (1000K/s) Tube long (300K/s)
4	Particules initiales de mélange (pas de volatilisation de particules)	KCl :1% NaCl : 0,5%	293K	NON	Tube court (1000K/s) Tube long (300K/s)
A chaud					
N° d'essai	Conditions expérimentales	[sel] (% en masse)	T_{four} (K)	C	Vitesse de refroidissement
5	KCl volatilisé et condensé	1%	963K	NON	1000K/s 300K/s

6	NaCl volatilisé et condensé	1%	963K	NON	1000K/s
7	NaCl volatilisé et condensé	0,5%	963K	NON	1000K/s 300K/s
8	Mélange volatilisé et condensé	KCl :1% NaCl : 0,5%	963K	NON	1000K/s 300K/s
9	KCl volatilisé et condensé	1%	963K	OUI	1000K/s 300K/S
10	NaCl volatilisé et condensé	1%	963K	OUI	1000K/s
11	NaCl volatilisé et condensé	0,5%	963K	OUI	1000K/s 300K/s
12	Mélange volatilisé et condensé	KCl :1% NaCl : 0,5%	963K	OUI	1000K/s 300K/s
Essais caractérisation particules de C					
13	Particules de C	Débit maximum : $1{,}4 \cdot 10^{-9}$ kg/s	293K	OUI	1000K/s 300K/s
14	Particules de C	Débit maximum : $1{,}4 \cdot 10^{-9}$ kg/s	963K	OUI	1000K/s 300K/s

5.2 Analyse des résultats des essais: Distribution granulométrique en nombre et en masse des aérosols et quantification des dépôts

On présente dans cette partie :

- les résultats bruts de granulométrie des particules collectées en sortie de la sonde à dilution en nombre fournis par l'ELPI : ils seront exprimés par la relation dN /dlogDp (N est le nombre de particules et Dp est le diamètre aérodynamique des particules), qui correspond à la fonction de distribution des particules. Chacun des étages correspond à un diamètre aérodynamique moyen (Dp) exprimé en µm, comme défini dans le Tableau 7 précèdent. L'intégration de la fonction de distribution des particules sur tout le spectre donne accès au nombre total de particules détectées (Nt).
- la granulométrie en masse pour chacun des essais du Tableau 12 : les résultats de granulométrie en masse seront exprimés en débit déposé sur chacun des étages de l'ELPI (g/s). La procédure d'obtention de ces valeurs été décrite en détail au point 3.1.4.
- les résultats des prélèvements sur filtres, permettant de quantifier les dépôts dans la zone de refroidissement. Des bilans massiques par filtration et pesées entre l'entrée et la sortie de la zone de refroidissement du dispositif expérimental ANACONDA permettent d'estimer les masses de sel qui se déposent sur les parois lors d'un essai à partir de l'expression suivante :

$$d = m_0 - m' \frac{Q_t}{Q_p} \qquad (60)$$

où d est la masse déposée, m_0 la masse de sel en entrée, m' la masse de sel en sortie mesurée lors du prélèvement, Q_t le débit total après la zone de refroidissement (débit nominal du gaz : 30 Nl/min + débit de la sonde a dilution : 2970 Nl/min) et Q_p le débit de prélèvement de l'ELPI (10 Nl /min). Les valeurs de ces deux débits (Q_t et Q_p) sont identiques pour tous les essais.

L'incertitude associée aux dépôts est calculée en différenciant la formule (60), et conduit à l'expression suivante :

$$\Delta d = \Delta m_0 - \frac{Q_t}{Q_p}\Delta m' - \frac{m'}{Q_p}\Delta Q_t + m' Q_t \left(\frac{\Delta Q_p}{Q_p^2}\right) \qquad (61)$$

avec Δm_0, $\Delta m'$, ΔQ_t et ΔQ_p les incertitudes affectant la mesure de chacune des grandeurs, d'après les précisions constructeur concernant les balances et débitmètres.

On peut également ajouter à cette valeur, la variation observée lors des essais de reproductibilité. Pour les particules collectées, on verra sur la Figure 31 un peu plus loin

qu'on a un écart d'environ 15% sur les deux premiers plateaux de l'ELPI, puis beaucoup moins pour les plateaux de plus grande taille. En moyenne on peut estimer à ± 3% cette incertitude. Pour les dépôts on va supposer que la répétabilité est du même ordre de grandeur que pour les particules collectées, soit environ ± 3%.

On présente tout d'abord de manière détaillée le résultat de l'essai n°5 (premier essai à chaud), afin d'expliquer comment on a réalisé l'interprétation de chaque essai. Ensuite, on présente les essais 13 et 14 permettant de caractériser les particules de C qui sont utilisées par la suite. Enfin, on regroupe des résultats d'essais sur des planches permettant de faire des comparaisons.

5.2.1 Exemple de résultat détaillé

La Figure 31 représente la distribution en nombre (Figure 31(a)) et en masse (Figure 31(b)) de la population de particules recueillie en sortie du refroidisseur pour l'essai n°5 (solution KCl 1% après passage dans les fours à 963K et refroidissement à 1000K/s):

- La distribution en nombre (Figure 31(a)) donne la répartition granulométrique des particules pour chaque étage de l'ELPI, correspondant à un diamètre aérodynamique moyen. Dans le cas de l'essai 5, cette population de particules présente un maximum au deuxième étage, dont le diamètre aérodynamique moyen est 0.04µm. La distribution est peu dispersée (pic étroit). L'intégration de la fonction de distribution des particules sur l'ensemble des plateaux et sur la durée de l'essai donne accès au nombre total de particules détectées (Nt =292000).
- La distribution en masse (Figure 31(b)) donne le débit de particules déposé sur chaque étage de l'ELPI, en fonction du diamètre aérodynamique moyen correspondant à chacun des étages de l'ELPI. Dans le cas de l'essai 5, la population de particules recueillie en sortie du refroidisseur présente deux maxima pour cette distribution en masse. Le premier coïncide avec celui de la distribution numérale (deuxième étage) et un deuxième situé entre le 6ème et le 8ème étage, dont les diamètres aérodynamiques moyens sont compris entre 0.3 et 0.7µm. on constate qu'un faible nombre de particules présentant une taille et donc une masse importante peut faire apparaitre un maximum sur la distribution massique qui peut ne pas être visible sur la distribution numérale. Les deux représentations sont donc complémentaires ; c'est pour cette raison que les résultats des essais seront systématiquement donnés avec les deux représentations.

La Figure 32 montre trois distributions numérales, issues de trois essais différents réalisés dans des conditions identiques à celles de l'essai 5. On constate que les courbes obtenues sont proches. Les valeurs des nombres totaux de particules sont proches également. On peut conclure que la

reproductibilité des mesures est bonne. Dans la suite, on ne donnera qu'une seule distribution par essai pour simplifier, mais la reproductibilité a été testée à de nombreuses reprises.

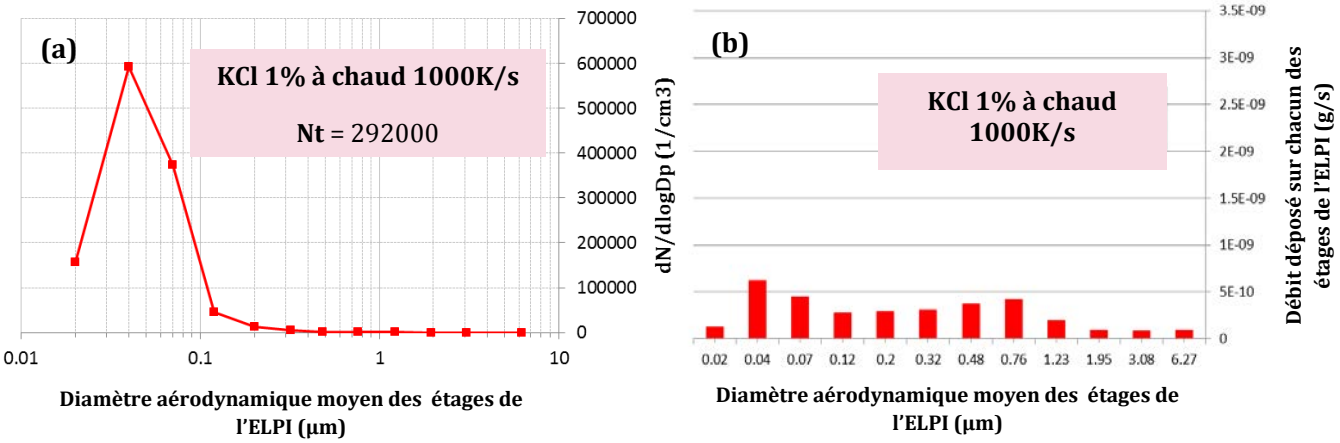


Figure 31. Exemple de résultat détaillé

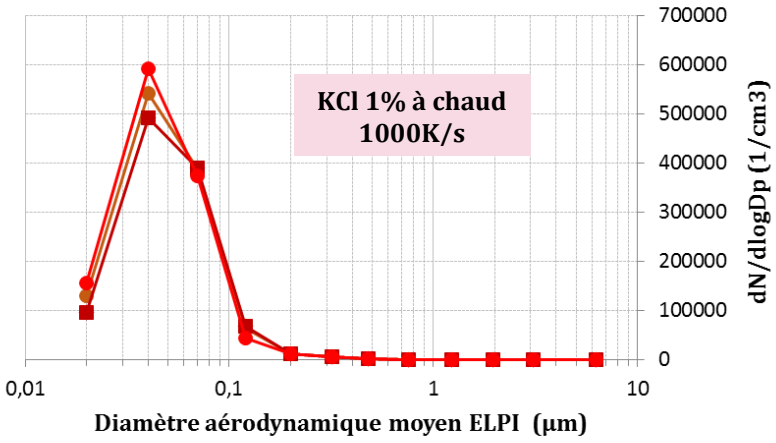


Figure 32. Répétabilité des mesures ELPI

5.2.2 Caractéristiques des particules de carbone

On rappelle que les particules de C sont utilisées dans certains essais pour simuler des particules préexistantes dans l'installation de gazéification, par exemple les suies, et peuvent servir de sites de condensation préférentiels. Lors du passage dans les fours, ces particules de C restent en phase solide. On cherche ici à identifier un éventuel effet de la température sur la distribution de taille en nombre des particules de C. Pour cela, on compare l'essai 13 avec des particules de C seules dans lequel le four est froid à l'essai 14 à chaud (963K). Les Figure 33 et Figure 34 donnent la distribution de taille en nombre des particules collectées en sortie du dispositif à froid et à chaud, respectivement.

A froid, la population de particules de C présente, en accord avec (Petit, 2011), une très faible valeur de diamètre aérodynamique, qui s'explique par l'allure des particules collectées (agglomérats d'une dizaine de micromètres peu denses composés de particules unitaires de diamètres d'environ 10 nm (Figure 35)). Le diamètre aérodynamique du maximum de la distribution est 0,02µm, plus petit que celui des particules initiales du KCl 1%, NaCl 1%, NaCl 0,5% et du mélange, ce qui devrait permettre de les différencier.

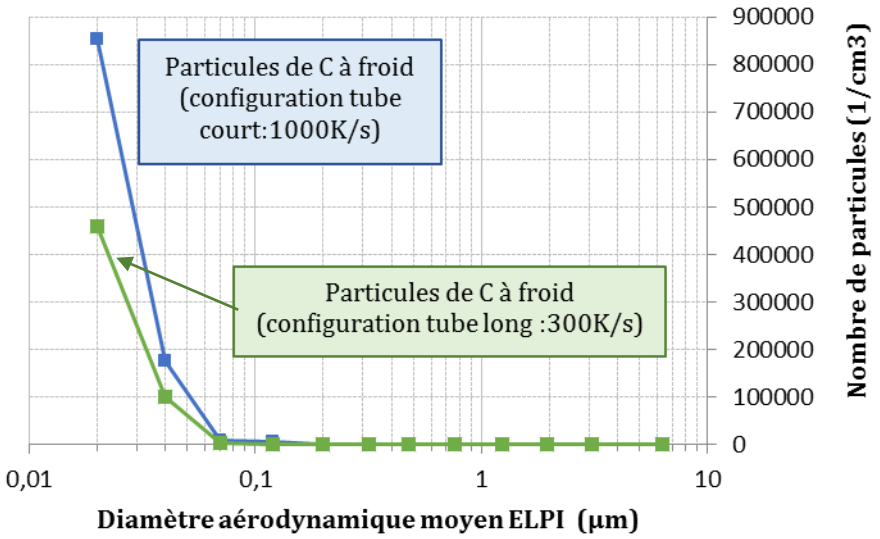


Figure 33. Distribution de taille en nombre des particules de carbone à froid (essai 13)

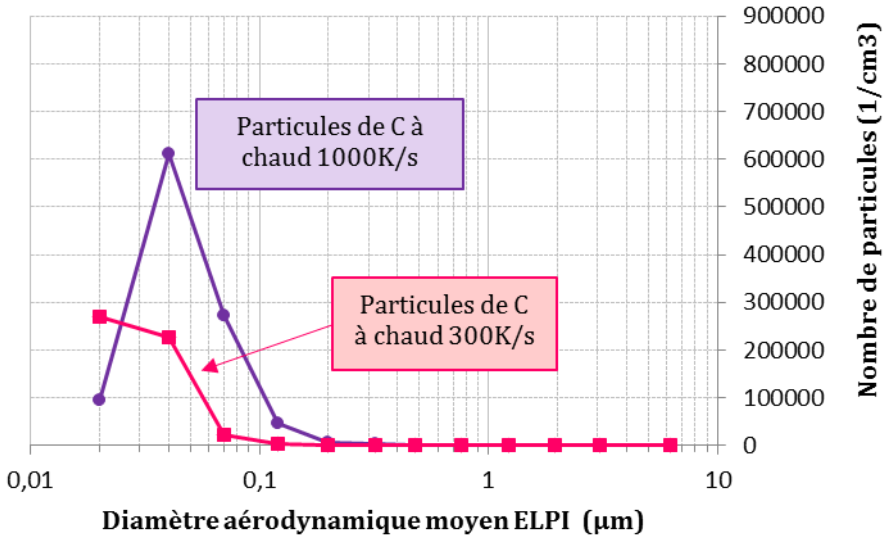


Figure 34.Distribution de taille en nombre des particules de C à chaud (essai 14)

Pour les essais à chaud, le maximum est décalé vers de plus grosses particules. Il s'est donc produit une agglomération des particules ultrafines. Ce phénomène dit de coagulation (agglomération pour les particules encore « jeunes » ou de faible diamètre) a déjà été observé par (Ouf, 2006) : en effet, pour les particules initiales de diamètre faible, la croissance de surface est encore rapide, surtout à forte concentration et en température (fort mouvement brownien). Elles peuvent entrer en collision et leur structure interne, encore mobile, peut se réorganiser.

Sur la Figure 35 on constate la différence entre une particule de carbone obtenue à froid et une autre après passage dans le four à 963 K à partir d'observations au MEB. Cette dernière, étant représentative de l'ensemble des particules observées, a un diamètre réel environ dix fois plus grand que celui de la particule recueillie à froid. On a vu que ce phénomène est probablement lié à une agglomération des particules de carbone à chaud, et/ou à une modification de la structure chimique de l'agglomérat, comme l'a déjà constaté (Harris, 2005) mais à plus haute température (1500-3000°C).

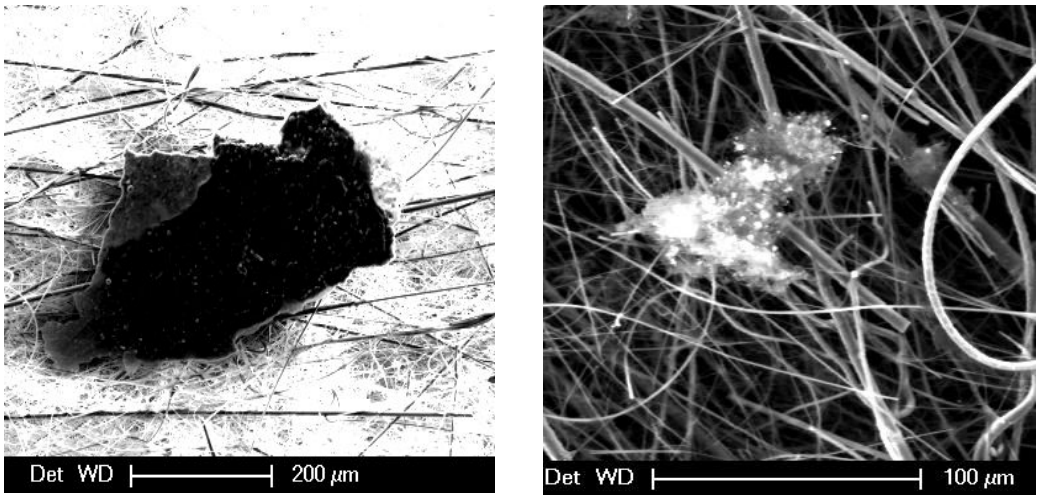


Figure 35. Morphologie des particules de C à chaud (gauche) et à froid (droite) déterminée par microscopie électronique à balayage

5.3 Résultats des essais de condensation de KCl et NaCl

On présente dans la suite de ce document des comparaisons des résultats entre eux, accompagnés de leur interprétation physique, à l'aide des calculs réalisés avec le logiciel SOPHAEROS.

5.3.1 Caractéristiques des particules générées et comportement dans l'écoulement à froid

On compare sur la Figure 36 les différentes particules générées lors des écoulements froids (essais 1, 2, 3, 4), en nombre puis en masse. En effet, on souhaite caractériser leur comportement (distributions granulométriques et dépôts) dans l'écoulement pour les deux configurations du dispositif expérimental : tube court, correspondant, pour les essais à chaud, à la configuration de vitesse de refroidissement 1000K/s et tube long, correspondant à la configuration de vitesse de refroidissement 300K/s.

Ces informations nous permettront de déterminer l'allure des distributions de particules, afin de tenir compte des particules non évaporées dans les écoulements à chaud avec évaporation-condensation. Il s'agit également de caractériser l'effet de la longueur du tube (ou du temps de séjour des particules), sur les phénomènes de dépôt et d'agglomération à froid.

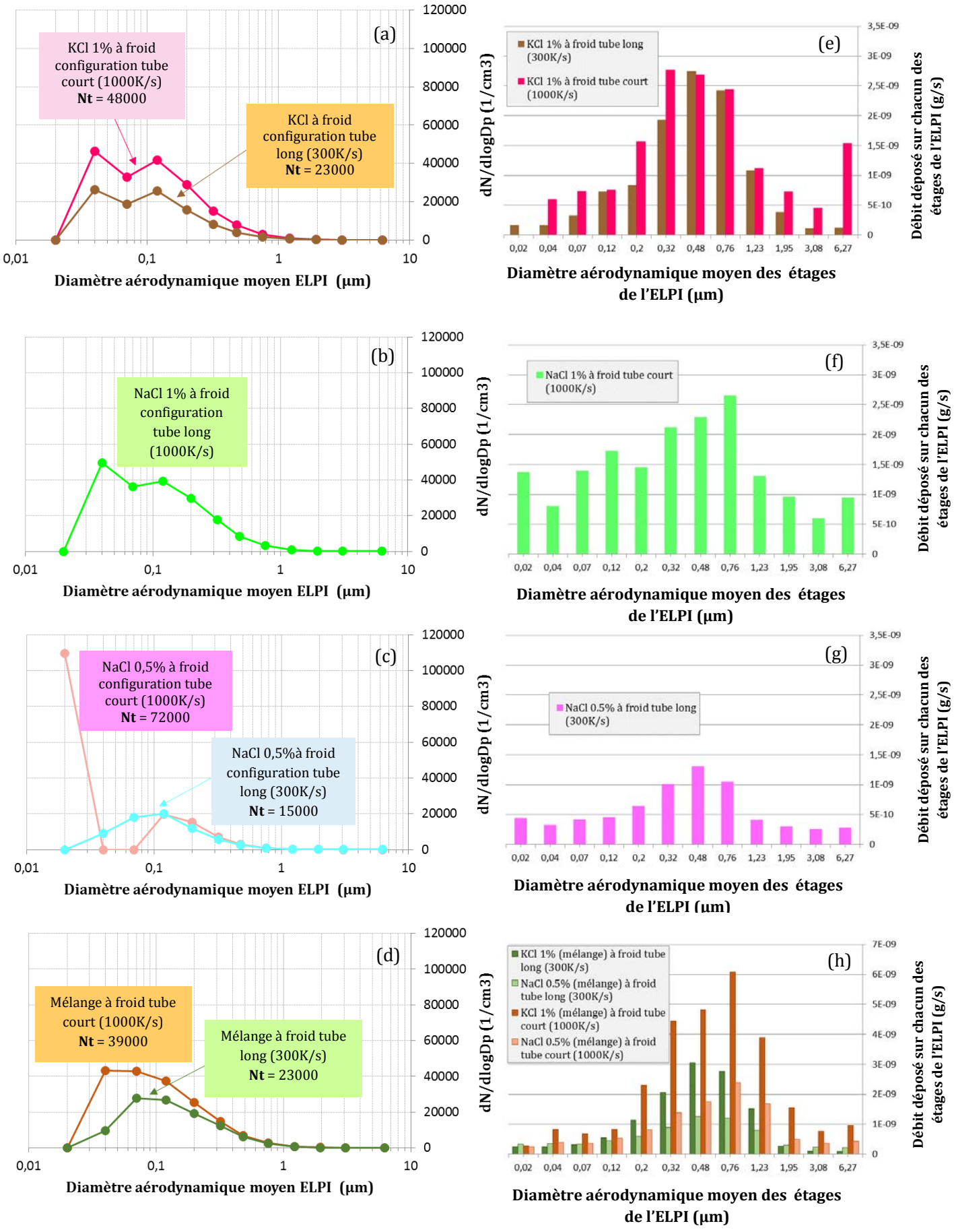


Figure 36. Distribution des particules récoltées pour les écoulements à froid en nombre (36(a) à 36(d)) et en masse (36(e) à 36(h))

On peut constater que les distributions en KCl 1%, NaCl 1% ou NaCl 0.5% de la Figure 36 en nombre ((a) à (c)) correspondant à la configuration du tube court (1000K/s) sont toutes assez voisines, avec des modes plus ou moins marqués ; 2 modes apparaissent nettement sur les distributions de KCl et NaCl à 1% : les particules sont issues de la pulvérisation de solutions de concentration 1% masse, qui génèrent des particules solides de diamètres réels identiques. Le diamètre aérodynamique moyen de ces particules est d'environ 0,1 µm. La nébulisation de la solution NaCl 0,5% (Figure 36(c)) va générer des particules de diamètre aérodynamique moyen plus petit (0,02 µm).

Remarque : le diamètre aérodynamique des particules n'est pas directement proportionnel au diamètre géométrique. Le Tableau 13 donne un exemple de diamètre aérodynamique et géométrique pour des particules de KCl (Petit, 2011).

Tableau 13. Diamètres des particules initiales.

Essai	Diamètre géométrique	Diamètre aérodynamique moyen
Particules initiales de KCl	0.8µm	0.04 à 0.1µm

On constate aussi sur la Figure 36 (a) que le comportement du KCl 1% dans le tube long (300K/s) génère une distribution d'allure similaire à celle obtenue dans le tube court mais dont le nombre total de particules recueilli est inférieur. Pour le NaCl 0,5% (voir Figure 36(c)) la distribution dans le tube long présente un seul mode plus étalé au lieu des deux modes présents pour la distribution dans le tube court: dans les deux cas, un effet d'agglomération des particules lié à un temps de séjour plus long dans le tube long, de longueur triple par rapport au tube court en est à l'origine.

Le comportement du mélange KCl 1% et NaCl 0,5% est intermédiaire entre les deux distributions individuelles KCl 1% ou NaCl 0,5% seules.

D'une manière plus générale on constate que pour la configuration du tube long (300K/s), le nombre de particules récoltées est toujours plus faible que pour la configuration du tube court (1000K/s), ce qui est cohérent avec les dépôts qui augmentent le long des parois. Cet effet de dépôt est lié en particulier aux phénomènes d'agglomération des particules entre elles, d'autant plus marqué que les particules sont de petite taille (cas de NaCl 0,5%) ou sont plus nombreuses (cas du mélange), et que le temps de séjour est plus long (configuration tube long 300K/s), comme nous le verrons un peu plus loin.

La comparaison des distributions en masse présente un mode prédominant pour tous les essais à froid avec des diamètres aérodynamiques allant de 0,3 à 0,8 µm. Ce mode reflète l'agglomération des particules initiales de plus petite taille. Il sera aussi la signature, dans les distributions à chaud,

des particules initiales non ou faiblement vaporisées lors du chauffage de l'écoulement. Le Tableau 14 montre le pourcentage massique de particules (par rapport au nombre total de particules collectées) déposé sur chaque étage de l'ELPI pour les deux configurations, tube court (1,3m) et long (3,4m). On constate que pour toutes les espèces inorganiques et à n'importe quelle vitesse de refroidissement, les particules déposées sur les étages 6, 7 et 8, dont les diamètres aérodynamiques sont compris entre 0,5 µm et 0,8 µm, représentent plus du 40 % du total récupéré. Dans le cas du mélange, il faut considérer les étages 6, 7, 8 et 9 : la distribution est un peu décalée vers les particules de plus grands diamètres, à cause de l'agglomération favorisée ici par la plus forte concentration de particules dans l'écoulement. On peut aussi constater que le pourcentage de particules déposées sur les étages correspondant aux particules les plus fines (étages 1, 2,3) est supérieur pour la solution de NaCl 0,5% (17,15% à 300K/s) à celui de la solution KCl 1% (5,85% à 300K/s) et ceci, même quand ces deux espèces font partie du mélange (14,62% pour le NaCl 0,5% à 300K/s et 6,59% pour le KCl 1% à 300K/s). Cela confirme la formation de particules de diamètre aérodynamique moyen plus faible à partir d'une solution de NaCl 0,5%, comme observé sur les distributions en nombre.

Tableau 14. Masse des particules collectées par étage de l'ELPI pour les essais à froid (exprimé en % massique de la masse totale de particules collectées)

% massique de la masse totale de particules récupérées	KCl 1%		NaCl 1%	NaCl 0.5%	KCl 1% (mélange)		NaCl 0.5% (mélange)	
Longueur du tube de refroidissement (m)	**1,3**	**3,4**	**1,3**	**3,4**	**1,3**	**3,4**	**1,3**	**3,4**
Etage 1	0	1,4	7,80	6,4	1,1	2,0	2,4	4,8
Etage 2	3,9	1,5	4,54	4,8	3,1	2,0	3,8	4,9
Etage 3	4,8	3,0	7,93	6,0	2,5	2,5	3,4	4,9
Etage 4	4,9	6,6	9,81	6,5	3,1	4,4	5,0	6,3
Etage 5	10,2	7,6	8,26	9,3	8,5	9,2	7,7	8,6
Etage 6	18,0	17,5	12,01	14,7	16,4	16,7	13,0	12,8
Etage 7	17,5	25,0	13,02	19,0	17,8	24,7	16,5	18,1
Etage 8	15,9	22,1	15,08	15,3	22,4	22,4	22,6	17,3
Etage 9	7,2	9,9	7,41	5,9	14,3	12,4	15,8	11,3
Etage 10	4,8	3,4	5,44	4,4	5,7	2,1	4,7	4,3
Etage 11	2,9	1,0	3,38	3,8	2,8	0,8	3,5	3,4
Etage 12	10,0	1,0	5,33	3,9	3,5	0,7	4,1	3,2

Compte tenu de l'absence de gradients thermiques dans les essais froids, le mécanisme principal des dépôts est de nature gravitaire. Ceci est particulièrement vrai pour les particules de masses élevées. Des calculs effectués avec le logiciel SOPHAEROS permettent de confirmer ce phénomène de sédimentation : pour une solution de KCl 1%, avec une taille de particules entre 800nm (diamètre géométrique des particules initiales selon (Petit, 2011) et 80000 nm (représentant un

ensemble de particules « agglomérées »), et en supposant que la sédimentation gravitaire soit le seul phénomène physique mis en jeu, les dépôts à 293K sur la longueur du tube de refroidissement sont estimés à 23% et 28% en masse pour les configurations tube court et tube long respectivement. Ces valeurs sont très voisines de celles des dépôts à froid expérimentaux (17 et 27% en masse pour les mêmes grandeurs respectives). Le détail des dépôts obtenus à froid est disponible en annexe 6.

Par ailleurs, le calcul «à la main» de la vitesse de sédimentation gravitaire pour le KCl 1% (voir Tableau 15) permet aussi de confirmer la prédominance des dépôts par sédimentation gravitaire. L'intérêt est ici de vérifier que les particules initiales, ou une fois agglomérées, ont suffisamment de temps pour se déposer par sédimentation gravitaire dans le tube de refroidissement, ce qui permettra aussi de confirmer le résultat du calcul SOPHAEROS :

- la première colonne donne la vitesse de sédimentation calculée à partir de l'équation (41) définie en 4.2.1. Elle est directement proportionnelle au carré du diamètre de la particule considérée en supposant une densité uniforme et constante pour les particules.
- La deuxième colonne donne la hauteur initiale (hypothétique) de la particule mesurée à partir du fond du tube, qui est aussi la distance à parcourir pour sédimenter en partie basse (voir Figure 37) et,
- la troisième donne le temps de sédimentation calculé à partir des données des deux premières colonnes.

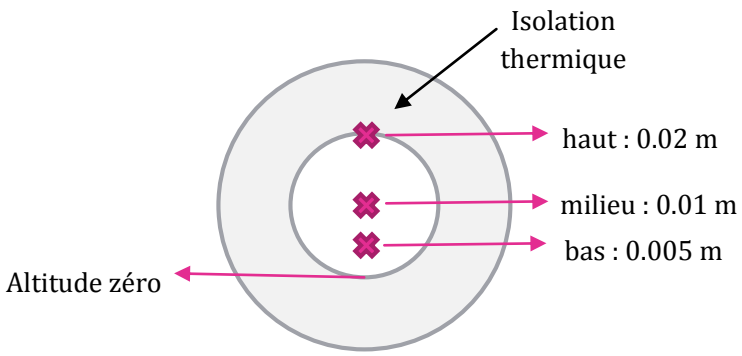


Figure 37. Hauteur initiale de la particule pour le calcul de la vitesse de sédimentation gravitaire.

On compare ensuite le temps de sédimentation ainsi calculé au temps de séjour des particules dans le tube, en supposant que le glissement gaz/particules est nul pour les plus petites tailles. Les temps de séjour moyens sont de l'ordre de 1s et 3s pour la configuration du tube court et du tube long respectivement. On peut voir que les particules initiales ne peuvent pas sédimenter puisque le temps caractéristique de sédimentation est trop long par rapport au temps de séjour

dans le tube. En revanche, les particules qui se sont agglomérées (on a vu précédemment sur les distributions en nombre la signature de particules agglomérées à froid) peuvent ensuite se déposer par sédimentation gravitaire, en raison de leur dimension supérieure. A titre d'exemple, dix particules initiales de 800nm de diamètre donnant lieu à une seule de diamètre 8000nm, auront besoin de 4 s pour se déposer à la paroi si elles sont situées tout en haut du tube de refroidissement. Ce temps se réduit en diminuant la distance de la particule « agglomérée » à la paroi du tube et encore plus en augmentant la taille de la particule.

Tableau 15. Calcul de la vitesse de sédimentation des particules initiales

Diamètre des particules	Vitesse de sédimentation (m/s)	Hauteur initiale hypothétique de la particule dans le tube (m)	Temps de sédimentation (s)
800nm (d'après (Petit, 2011))	$4{,}93 \cdot 10^{-5}$	0,02	405
		0,01	202
		0,005	101
8000 nm (10 fois plus : particules agglomérées par exemple)	$3{,}95 \cdot 10^{-3}$	0,02	4
		0,01	2
		0,005	1
80000 nm	$3{,}85 \cdot 10^{-1}$	0,02	0,04
		0,01	0,02
		0,005	0,01

5.3.2 Etude de la condensation d'aérosols en absence de particules pré-existantes

On donne dans un premier temps les résultats expérimentaux de granulométrie en nombre et en masse pour les deux vitesses de refroidissement 1000K/s et 300K/s sans particules de carbone ainsi que ceux relatifs à la quantification des dépôts. On analyse ensuite les résultats à l'aide des calculs réalisés avec le logiciel SOPHAEROS.

Résultats expérimentaux

On compare dans la Figure 38 les distributions, en nombre puis en masse, obtenues lors de la condensation des écoulements chauds en l'absence de particules de C (essais 5, 6, 7, 8 du Tableau 12). On donne les résultats pour chacune des vitesses de refroidissement correspondant aux deux configurations du dispositif expérimental (tube court : vitesse de refroidissement 1000K/s et long : 300K/s). Le Tableau 16 rassemble les résultats expérimentaux des dépôts associés à ces mêmes essais : le numéro de l'essai considéré, la concentration et la nature du sel utilisé, la température de l'essai, la vitesse de refroidissement, les débits massiques de sels mesurés en entrée et en sortie pour la/les deux vitesse/s, la valeur du dépôt calculé selon (60) pour la/les deux vitesse/s ainsi que l'incertitude associée aux dépôts.

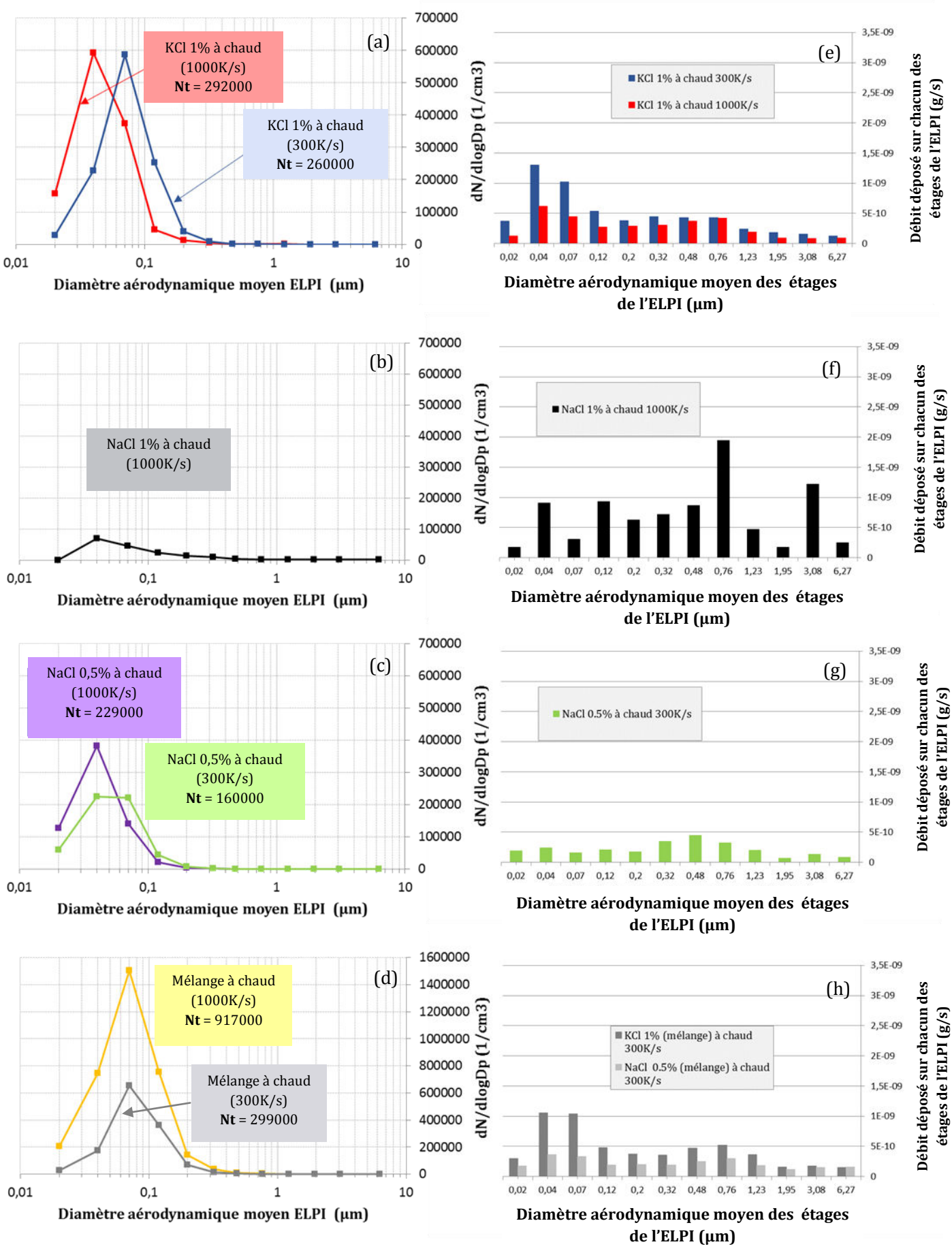


Figure 38. Distributions en nombre (37(a) à 37(d)) et en masse (37(e) à 37(h)) de la condensation d'aérosols en l'absence de particules de C

On peut tout d'abord constater sur la Figure 38 que les distributions en nombre (Figure 38(a,b,c,d)) pour la vitesse de refroidissement 1000K/s sont similaires, avec un seul mode bien marqué de diamètre aérodynamique moyen 0,04 µm. Si l'on compare ces résultats à ceux qui ont été obtenus à froid (Figure 36), on constate que le nombre total de particules collectées a considérablement augmenté (plus d'un facteur 100) et que la population est recentrée autour d'un mode fin : on a formé des nouvelles petites particules par nucléation homogène à partir de la vapeur de sel inorganique. De plus, les dépôts aux parois sont supérieurs à chaud, de 40% en masse (voir Tableau 16) : la température active d'autres phénomènes de dépôts qui n'interviennent pas à froid, comme la thermophorèse et la condensation directe de la vapeur à la paroi, ce qui fait augmenter les dépôts de manière importante.

Tableau 16. Quantification des dépôts expérimentaux à chaud et en l'absence de particules de C

N° essai	**Caractéristiques de l'essai**	**T (K)**	**Vitesse de refroidissement**	**Débit sel entrée (×10⁻⁸ kg/s)**	**Débit sel sortie (×10⁻⁸ kg/s)**	**Dépôts rapportés à la masse de sel initiale (%)**
5	KCl 1% volatilisé et condensé	963	1000K/s	1,65	0,79	58,6 ± 0,6
			300K/s	1,68	0,36	78,6 ± 0,2
6	NaCl 1% volatilisé et condensé	963	1000K/s	2,18	0,86	60,8 ± 0,4
7	NaCl 0,5% volatilisé et condensé	963	1000K/s	1,15	0,52	54,7 ± 0,4
			300K/s	0,32	0,12	62,8 ± 0,2
8	Mélange NaCl 0,5% + KCl 1% volatilisé et condensé	963	1000K/s	2,94	1,44	51 ± 0,6
			300K/s	0,87	0,44	49,4 ± 0,2

La vitesse de refroidissement de 300K/s génère une distribution avec un seul mode décalé d'un étage vers les particules de plus grand diamètre aérodynamique par rapport à celui des essais à 1000K/s (voir Figure 38(a) et Figure 38(c) : on passe de 0,04µm à 0,07µm) : comme dans le cas des essais à froid, un effet d'agglomération des particules lié à un temps de séjour plus long (longueur du tube triple par rapport aux essais à 1000K/s) en est en partie à l'origine. D'autre part, ce décalage des courbes provient aussi du fait de l'influence de la vitesse de refroidissement sur la nucléation homogène. Cet effet sera décrit en détail dans la suite.

On observe aussi que pour les essais réalisés à 300K/s le nombre de particules récoltées en sortie du tube est toujours plus faible que pour ceux réalisés à une vitesse de 1000K/s. Cela est cohérent avec l'augmentation des dépôts à 300K/s (voir Tableau 16).

Dans le cas du mélange et pour les deux vitesses de refroidissement, la distribution en nombre présente un seul mode de diamètre aérodynamique moyen 0,07µm. A 1000K/s ce mode est décalé vers les particules de plus grand diamètre aérodynamique par rapport aux essais en KCl et NaCl seuls : encore une fois, un effet d'agglomération de particules, ici à cause de la forte concentration de particules, semble être responsable de cette différence. A 300K/s ce mode coïncide avec celui du KCl et du NaCl mais le nombre total de particules collectées en sortie du refroidisseur est largement inférieur à celui des essais avec le mélange à 1000K/s étant les dépôts du même ordre de grandeur (voir Tableau 16) : l'agglomération de particules est quand même favorisée à 300K/s du fait de la longueur du tube et du temps de séjour des particules en conséquence ainsi que de la forte concentration.

Concernant les distributions massiques (Figure 38(e) à (h)), on observe tout d'abord un premier mode (0,04-0,07µm) commun à l'ensemble des essais et répondant à celui des distributions numérales. Il correspond aux particules fines nouvellement créées. On peut aussi identifier un 2ème mode, autour de 0,7µm qui représente les particules non évaporées : ce mode est en effet identique au mode principal des essais à froid (voir Figure 36). On peut remarquer que ces particules non évaporées sont probablement peu nombreuses (~ 30% en masse) puisqu'aucun signal n'est détecté sur les distributions numérales.

La différence entre les essais à 300 et 1000K/s, sur les Figure 38 (e) et (h), est un écart sur les hauteurs des histogrammes, sans faire apparaitre de décalage du mode lui-même avec une masse de particules fines collectées (étages 1à 3) représentant de 30 à 50% en masse du total.

L'histogramme des mesures montre aussi que le phénomène d'agglomération des fines particules se produit, comme décrit par (Renoux and Boulaud, 1998) : en effet, il subsiste entre les deux modes un signal, probablement lié, en partie, à une coagulation de particules fines et, pour le reste, à des particules initiales non totalement évaporées.

Les valeurs numériques associées à ces histogrammes figurent dans l'annexe 7.

Les particules initiales non ou faiblement évaporées, déposées sur les étages de grand diamètre aérodynamique moyen (6,7, 8) représentent 33% en masse à 1000K/s et 23% en masse à 300K/s. Ce pourcentage est inférieur (de 20% en masse en moyenne) à celui des essais à froid mais il reste quand même important, prouvant que certaines particules de sel restent en phase solide après passage dans les fours à 963K. Ce pourcentage de particules est pris en compte dans les calculs SOPHAEROS.

La distribution de particules obtenue avec NaCl 1% à 1000K/s montre un grand nombre de particules initiales non évaporées. En effet, la pression partielle calculée à 963K et égale à 1,44 Pa est beaucoup plus proche de la pression de vapeur saturante du NaCl à cette température (3,3 Pa) que dans le cas du KCl 1% (8 Pa). C'est la raison pour laquelle on a divisé, ultérieurement, la concentration de la solution initiale de NaCl par deux, comme expliqué au 3.1.2.

Analyse des résultats expérimentaux et interprétation

Dans ce paragraphe, on calcule avec le logiciel SOPHAEROS, et pour plusieurs types d'essais, la répartition de la population de particules obtenue par condensation sur le tube de refroidissement du dispositif expérimental ANACONDA. Pour cela, on impose à l'écoulement initial chaud les caractéristiques du profil thermique calculé au 3.2. Celui-ci est rappelé sur la Figure 39 (a). On montre également les évolutions de la pression partielle de l'espèce considérée ainsi que de sa pression de vapeur saturante avec la température. Leurs variations relatives sont à l'origine de l'apparition des phénomènes de condensation et en particulier de la nucléation.

La méthodologie du calcul est décrite en annexe 8.

La condensation du KCl 1% à 1000K/s : influence de la nucléation homogène sur la distribution finale et les dépôts

Les calculs permettent de confirmer le phénomène de nucléation homogène observé sur la distribution en nombre (voir Figure 38(a)) : sur la Figure 39 sont représentés les résultats du calcul de condensation du KCl 1% à chaud et à 1000K/s, en tenant compte du profil de températures rappelé sur la Figure 39(a), et en fonction de la position dans le tube. On peut voir sur la Figure 39(b) que : de 0 à 0,12m, la pression partielle de KCl est supérieure à la pression de vapeur saturante à la température de la paroi mais inférieure à celle dans le fluide : la vapeur se condense alors uniquement sur la paroi sur ces premiers 0,12m.

Au-delà de 0,12m, la pression partielle de la vapeur de KCl devient supérieure à la pression de vapeur saturante à la température du fluide ($S_f = \frac{Pp}{Psat\ (fluide)} > 1$: la courbe « rouge » passe au-dessus de la courbe « verte ») : on pourrait penser que la vapeur commence à former des nouvelles

particules par nucléation homogène ou à se condenser sur les particules préexistantes. Cependant, la nucléation homogène n'apparaît pas immédiatement en raison d'une limitation cinétique, comme on l'a vu au 4.2.3. En effet, le déclenchement de la nucléation homogène est déterminé par une double contrainte : thermodynamique et cinétique (Bricard, 1977), qui se traduit par un déclenchement de la nucléation pour des valeurs de S de l'ordre de 4 ou supérieurs :

- la première est caractérisée par un diamètre critique dépendant de la sursaturation et donc du rapport pression partielle sur pression de vapeur saturante (qui doit être strictement supérieur à 1 pour permettre la nucléation),
- la seconde par la vitesse de nucléation se caractérisant aussi par une augmentation. Ce phénomène se déclenche alors vers 0,32m de distance à l'entrée du tube, moment auquel on constate que la pression partielle de KCl diminue de manière brusque, de même que la fraction de la vapeur condensée en paroi (voir Figure 39(d)).

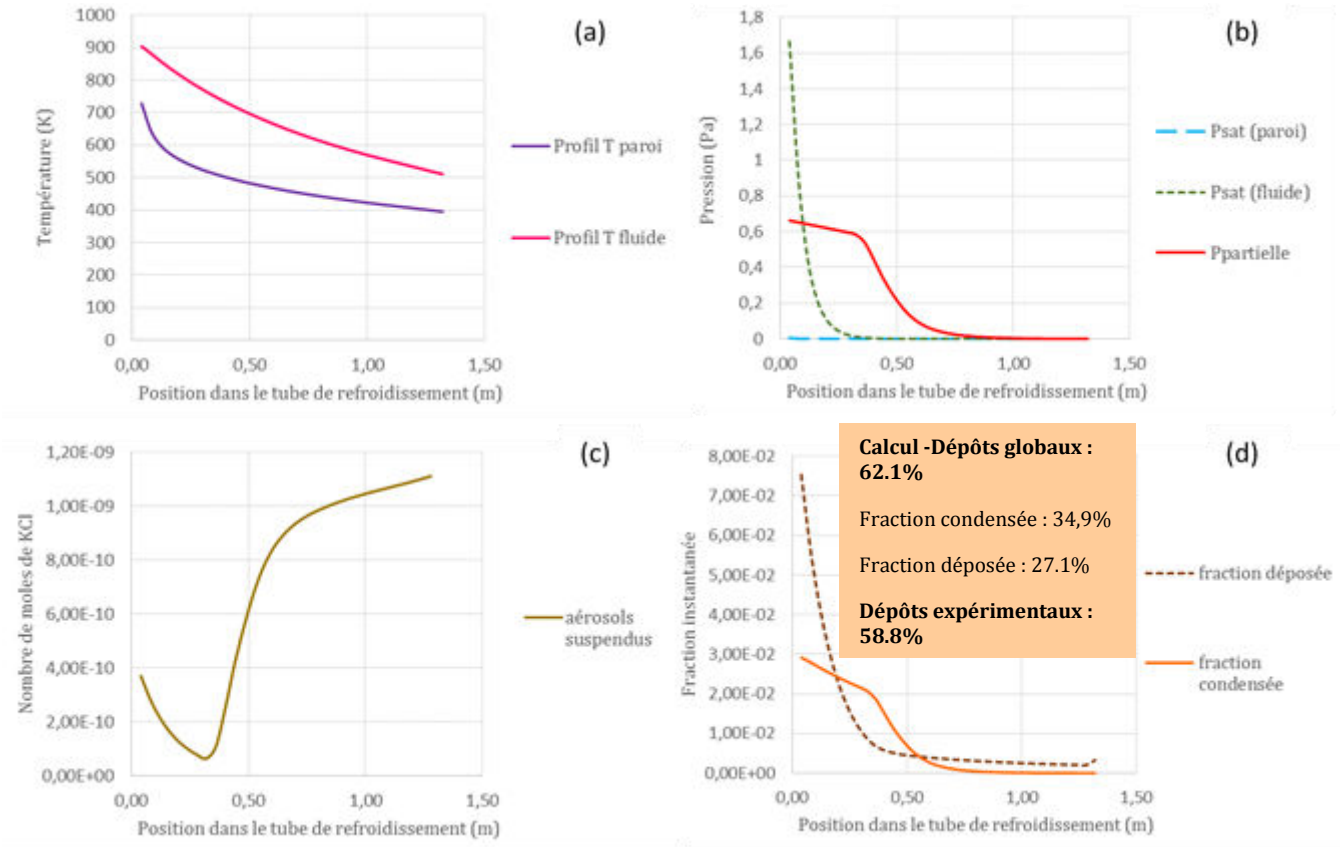


Figure 39. Résultat calcul SOPHAEROS KCl 1% à chaud, à 1000K/s et en l'absence de particules de C

À cette même position dans le tube, le nombre de moles de KCl des aérosols suspendus (voir Figure 39(c)) augmente (il passe de $6{,}42 \cdot 10^{-11}$ à $1{,}11 \cdot 10^{-9}$) : ce sont les nouvelles particules formées à partir de la vapeur qui correspondent au mode expérimental 0.04µm de la Figure

38(a)). On observe aussi sur la Figure 39(d) que les particules solides présentes initialement (celles qui n'ont pas été volatilisées lors du passage dans les fours) sont, pour la plupart d'entre elles, déposées à la paroi avant la distance de 0,32m: la probabilité de condensation de la vapeur sur ces particules préexistantes « suspendues » reste donc faible. Enfin, on peut remarquer que les valeurs des dépôts calculés (somme de la fraction vapeur condensée directement en paroi et de la fraction solide déposée) et mesurés sont en bon accord.

La condensation du NaCl 0,5% à 1000K/s : les différences avec les essais KCl 1% à 1000K/s.

Dans le cas du NaCl 0,5% (voir Figure 40), la tendance est la même que dans le cas du KCl 1% mais il y a quelques différences liées à la différence de pression de vapeur entre le KCl et le NaCl.

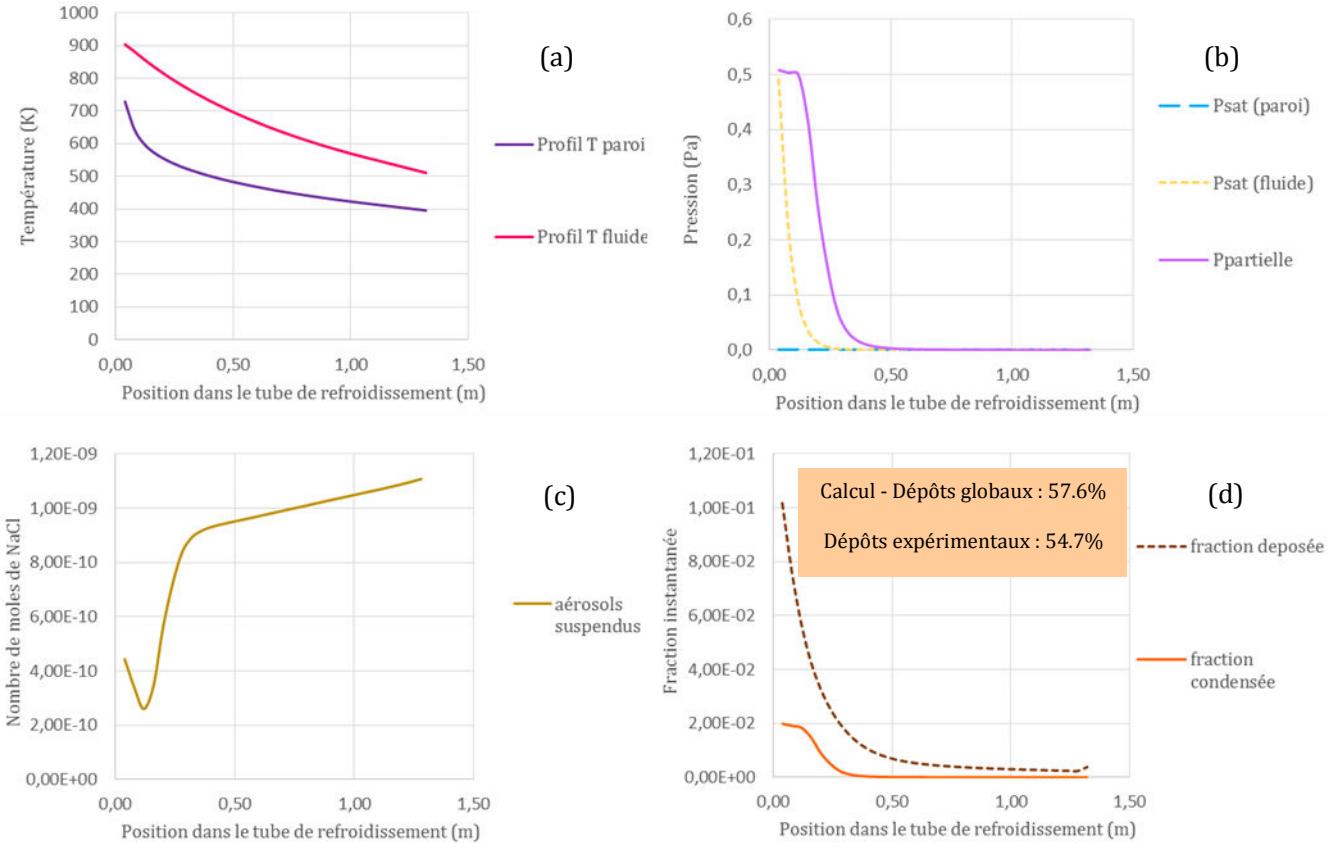


Figure 40. Résultat calcul SOPHAEROS NaCl 0.5% à chaud, à 1000K/s et en l'absence de particules de C

On peut voir sur la Figure 40(b) que la pression partielle de la vapeur de NaCl est supérieure à la pression de vapeur saturante à la température de la paroi et du fluide dès le début du tube : la nucléation homogène se déclenche donc très rapidement dès l'entrée et entre alors en compétition avec la condensation directe à la paroi, ce qui fait diminuer un peu le dépôt à la paroi (5% en masse inférieur à celui en KCl ; voir Tableau 16 et Figure 40(d)). Là encore, les particules initiales non évaporées pouvant servir de sites de condensation (nucléation hétérogène) se déposent à la paroi proche de l'entrée du tube : à 0,5m la plupart des particules sont déjà

déposées : l'influence de la nucléation hétérogène reste faible. Enfin, les dépôts calculés et expérimentaux sont également en bon accord (voir Figure 40 (d)).

La condensation du NaCl 1% à 1000K/s : les différences avec les essais KCl 1% à 1000K/s

La Figure 41 représente les résultats du calcul SOPHAEROS de la condensation du NaCl 1% à 1000K/s.

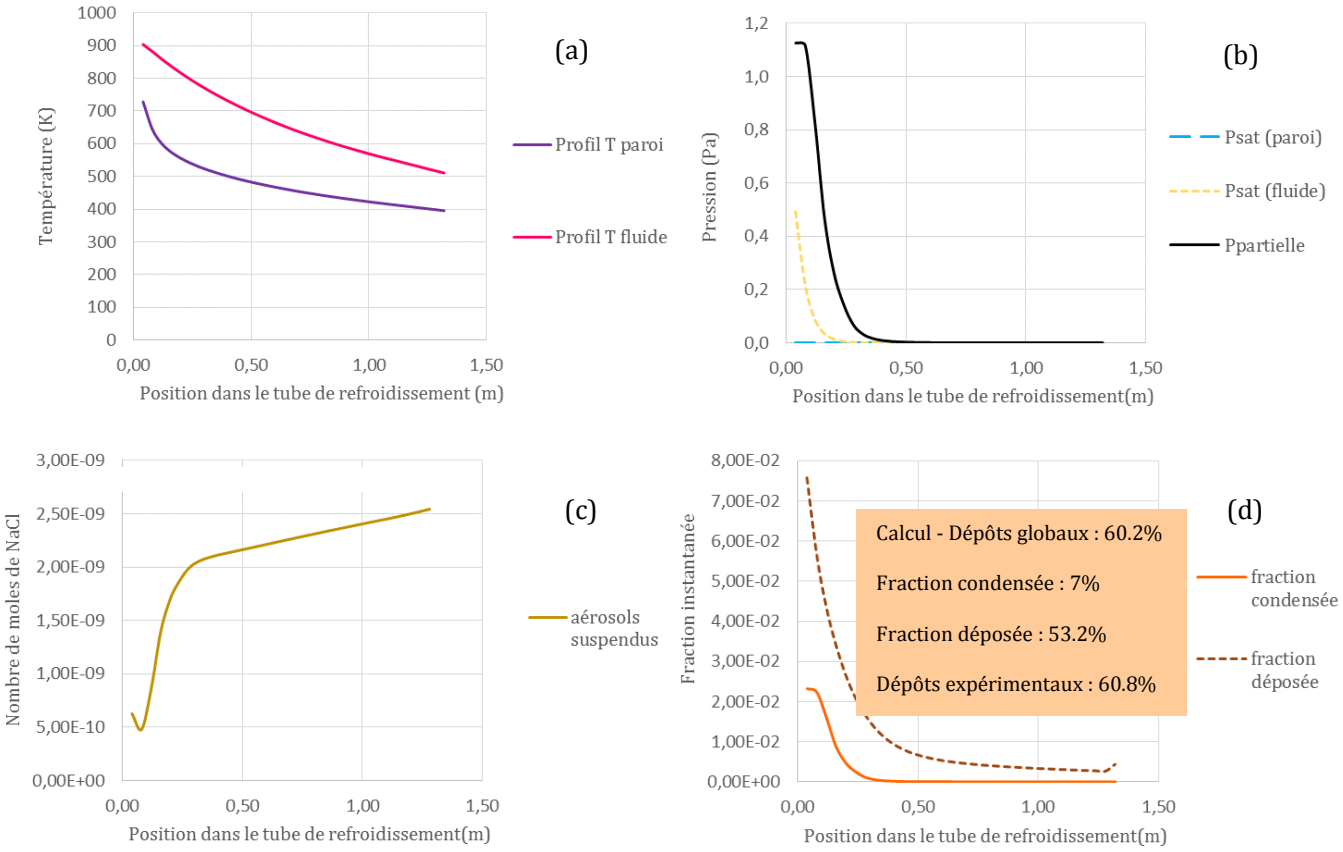


Figure 41. Résultats calcul SOPHAEROS NaCl 1% à chaud, à 1000K/s et en l'absence de particules de C.

On constate que, dans le cas du NaCl 1% condensé dans le tube à 1000K/s, les mécanismes de dépôt interviennent différemment si on les compare aux valeurs calculés pour le KCl 1% (voir Tableau 17).

Tableau 17. Comparaison des dépôts en NaCl 1% et KCl 1%

Dépôts parois	NaCl 1%	KCl 1%
Calcul Fraction vapeur condensée	7%	34,9%
Fraction solide déposée	53,2%	27,1%
Total	60,2%	62,1%
Expérience	60,8%	58,8%

En effet, même si les valeurs des dépôts globaux sont voisines (calcul et expérience), la condensation de la vapeur directement à la paroi est beaucoup plus faible pour le NaCl 1%. Compte tenu de la différence entre la pression partielle du KCl 1% et celle du NaCl 1% , la quantité de particules non évaporées pour le NaCl 1% est beaucoup plus grande (~ 20% massique) et, en conséquence, il y a en relatif moins de vapeur susceptible de se condenser : les dépôts proviennent principalement du dépôt des particules initiales non ou faiblement évaporées.

La condensation du KCl à 300K/s : influence de la vitesse de refroidissement sur le phénomène de nucléation homogène

Sur la Figure 38, on a pu constater qu'expérimentalement le tube long (vitesse de refroidissement 300K/s) génère une distribution avec un seul mode, décalé d'un étage vers les particules de plus grand diamètre aérodynamique moyen par rapport à celui des essais à 1000K/s. L'une des raisons serait l'agglomération de particules favorisée dans le tube long mais aussi un décalage lié à une nucléation homogène moins marquée. En effet, on montre ici que la vitesse de refroidissement à une influence importante. Le Tableau 18 montre la variation de la taille des noyaux formés par nucléation homogène et de la vitesse de nucléation en fonction de la sursaturation à 925K qui correspond à la température moyenne à l'entrée du tube de refroidissement. On conclut de ce Tableau 18 que :

- ✓ Plus la valeur de la sursaturation est grande, plus les noyaux formés pourront être petits : en effet l'équation du diamètre critique des noyaux (voir 4.2.3) montre que ce diamètre est inversement proportionnel au logarithme népérien de la sursaturation. Cela implique qu'a forte vitesse de refroidissement (ΔT *augmente*), la valeur de la sursaturation augmente aussi entraînant une diminution du diamètre critique des noyaux et de la force motrice conduisant à la nucléation (voir Figure 42).

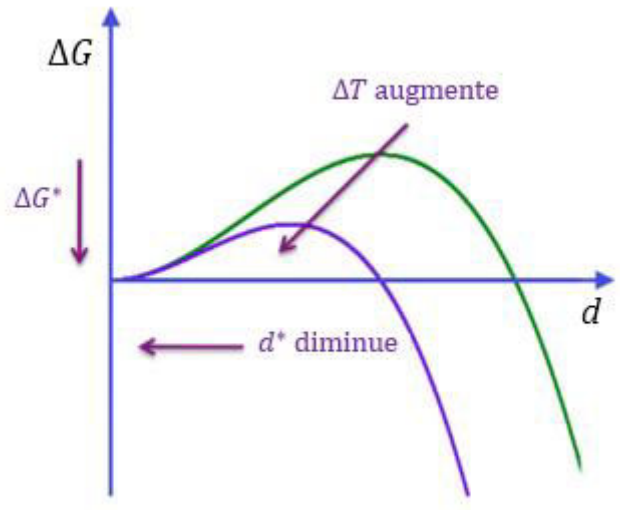


Figure 42. Variation du diamètre critique et force motrice de la nucléation homogène en fonction du ΔT

- ✓ Plus la valeur de la sursaturation, donc de la $P_{partielle}$ est élevée (à T fixée, la P_{sat} est fixée), plus la « force motrice » qui va déclencher la nucléation est élevée puisque les vitesses augmentent de façon considérable avec S. Pour S=2, la vitesse est faible : bien que thermodynamiquement la nucléation soit possible, la vitesse est si faible qu'elle ne se produit pas. On voit que le rapport entre la $P_{partielle}$ et la P_{sat} doit atteindre des valeurs de 5 à 6 pour que la vitesse de nucléation soit significative.

Tableau 18. Vitesse de nucléation J (en noyaux formés par s et m³) et taille des noyaux i* (en nombre de molécules de KCl par noyaux) en fonction de la sursaturation S.

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	$2{,}00 \cdot 10^{16}$

Dans le cas de la plus faible vitesse de refroidissement, la pression partielle de vapeur a le temps de diminuer par condensation : $P_{partielle} \approx P_{sat}$ et S reste proche de 1. La vitesse de nucléation est donc faible : il n'y a pas ou peu de nouvelles particules qui apparaissent par nucléation. Inversement, pour les essais à forte vitesse de refroidissement (1000K/s), la condensation n'est pas assez rapide pour faire baisser la pression partielle aussi vite que la pression de vapeur saturante : $P_{partielle} >> P_{sat}$ et la sursaturation est supérieure à 10. La formation d'une grande quantité de nouveaux noyaux est alors probable.

La Figure 43 montre le résultat du calcul en KCl 1%, à 300K/s et en l'absence de particules de C.

On constate sur la Figure 43(c) que le nombre de moles des aérosols suspendus formés par nucléation homogène pour une cinétique de refroidissement de 300K/s atteint à la fin du tube (distance 3,4 m) $1{,}25 \cdot 10^{-10}$: dix fois moins qu'à 1000K/s, ce qui permet de confirmer que la nucléation homogène est bien favorisée à 1000K/s. Il est logique qu'à partir de cette même distance, on n'observe pas de dépôt de particules (aérosols) (voir Figure 43(d)) : le dépôt de particules fines est très faible voir nul.

De plus, on observe qu'en dessous de cette distance, donc avant que la nucléation homogène ne se déclenche, seule la phase vapeur se condense à la paroi. Cette distance caractéristique à 300K/s

est de 1,7m contre 0,32 m à forte vitesse de refroidissement (1000K/s). Le dépôt lié à la condensation directe de la vapeur est donc supérieur à 300 K/s (comparé à 1000K/s).

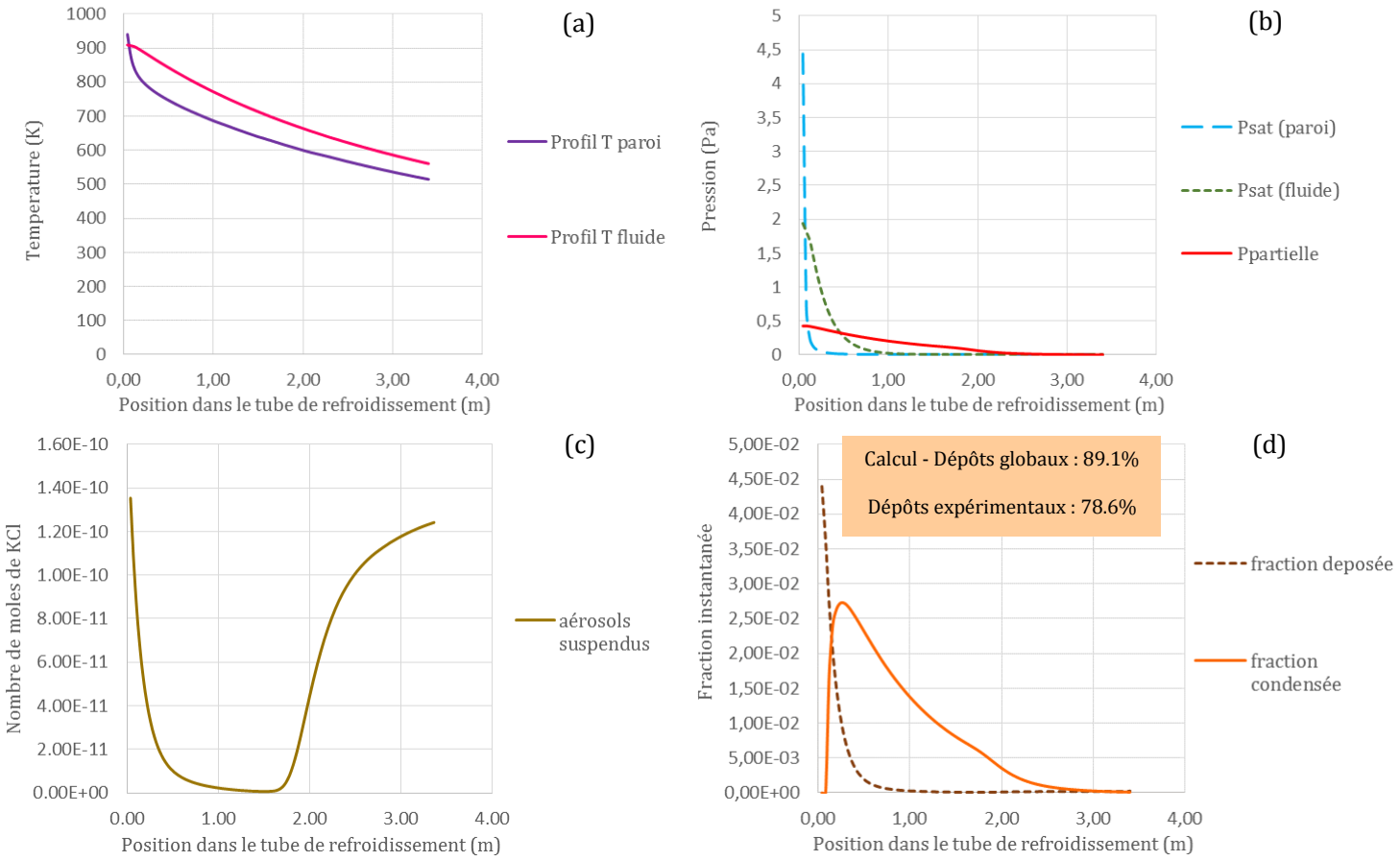
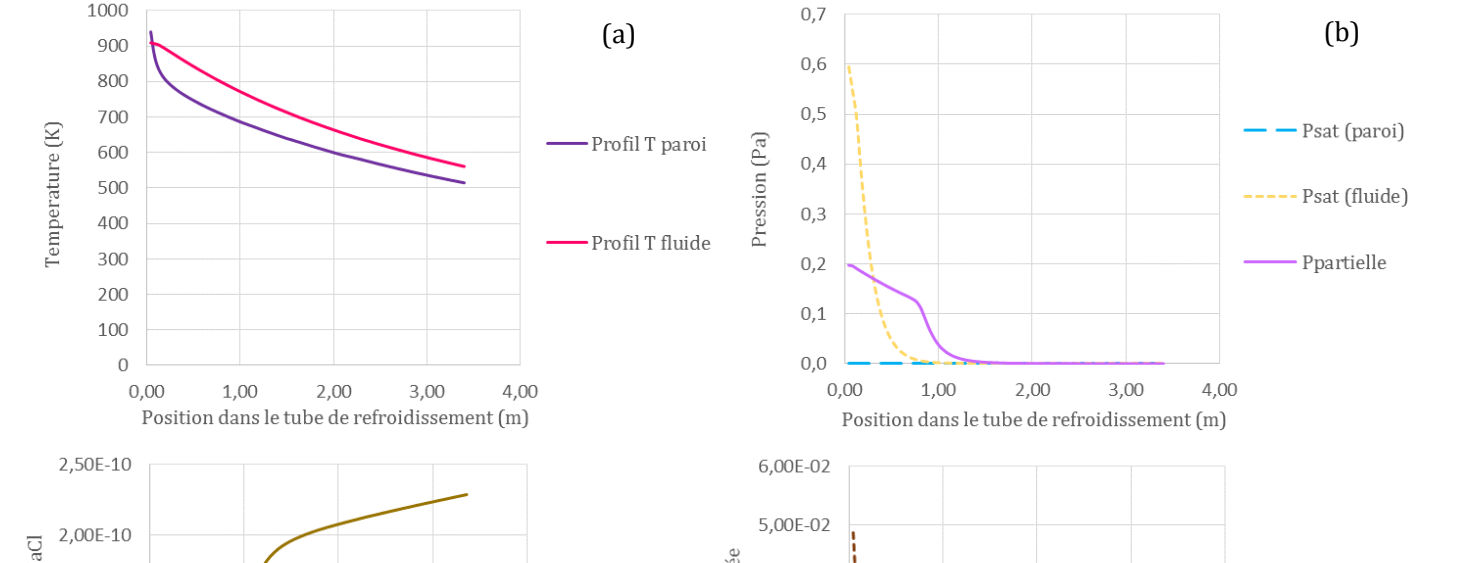


Figure 43. Résultat calcul SOPHAEROS KCl 1% à chaud, à 300K/s et en l'absence de particules de C.

La condensation du NaCl à 300K/s : les différences liées à la nature du sel (valeurs de la P_{sat}) à 300K/s

Le calcul en NaCl 0,5% et à 300K/s présente la même tendance que celle avec KCl 1% (voir Figure 44) mais la nucléation homogène se déclenche à 0,72 m. Cela fait diminuer le dépôt (20% en masse inférieur à celui en KCl).



(c)

(d)

Calcul - Dépôts globaux : 66%

Dépôts expérimentaux : 62.8%

Figure 44. Résultat calcul SOPHAEROS NaCl 0.5% à chaud, à 300K/s et en l'absence de particules de C.

Calculs paramétriques des dépôts

L'un des points importants concernant les espèces inorganiques dans les procédés industriels concerne les dépôts aux parois qui provoquent corrosion et bouchage des conduites comme on l'a évoqué au 2.4. Il est donc intéressant de trouver des solutions permettant de limiter ces dépôts. Pour cela, il est important de connaître l'influence relative de chacun des phénomènes relatifs à la phase gaz et à la phase aérosol sur les dépôts aux parois. On a réalisé des calculs paramétriques de la condensation du KCl 1% avec le logiciel SOPHAEROS, en activant de manière séparée certains modèles. Le Tableau 19 réunit les résultats de ces calculs. Le résultat prenant en compte tous les phénomènes est donné sur la première ligne du tableau. Il est composé de la fraction déposée, correspondant à la fraction de particules solides qui se déposent aux parois, et de la fraction condensée, correspondant à la fraction de la vapeur qui se condense aux parois. La seconde ligne donne le résultat du calcul en désactivant le modèle de la condensation directe de la vapeur à la paroi. Les lignes suivantes donnent les valeurs obtenues en désactivant le modèle décrivant le phénomène mentionné dans la première colonne. Ces calculs paramétriques montrent que :

- ✓ Les dépôts aux parois sont dus en grande partie à la condensation directe de la vapeur aux parois : la désactivation de ce phénomène annule les dépôts aux parois relatifs à la phase gaz et ceci pour les deux vitesses de refroidissement.
- ✓ La nucléation homogène a une importance significative sur les dépôts aux parois: la désactivation de ce phénomène fait augmenter la fraction de la vapeur condensée à la paroi. En effet, la nucléation permet de créer des nouvelles particules à partir de la vapeur limitant de cette manière les dépôts aux parois.

- ✓ La nucléation hétérogène n'a pas d'influence aux deux vitesses de refroidissement : la désactivation de ce phénomène ne fait pas varier le dépôt calculé par rapport au cas ou tous les phénomènes physiques sont pris en compte.
- ✓ La thermophorèse a une influence très faible aux deux vitesses de refroidissement : la désactivation de ce phénomène provoque une diminution des dépôts de seulement 5% en masse.
- ✓ La diffusion brownienne n'a pas d'influence. Ce phénomène de dépôt ne concerne que les particules dont le diamètre est inférieur à 0,1µm. Dans le cas particulier étudié, il pourrait affecter seulement les particules très fines formées par nucléation homogène (le diamètre des particules initiales de KCl est largement supérieur : 800nm-1µm). Cependant, même si le phénomène de nucléation homogène est bien présent, on ne constate pas d'effet sur le dépôt lié à la diffusion brownienne.
- ✓ Le mécanisme principal de dépôt de particules est la sédimentation gravitaire : la désactivation de ce phénomène fait diminuer la fraction déposée de 30% en masse.

Ces calculs paramétriques montrent bien l'aide que la modélisation peut apporter pour la compréhension des phénomènes se produisant lors de la condensation. On peut en tirer que c'est la sédimentation gravitaire qui est le mécanisme de dépôt des particules le plus important dans nos conditions expérimentales.

Tableau 19. Résultats calculs SOPHAEROS KCl 1% à chaud, en l'absence de particules de C et aux deux vitesses de refroidissement (1000K/s et 300K/s).

	Vitesse de refroidissement			
KCl 1% à chaud (Vapeur + particules initiales)	**1000K/s**		**300K/s**	
Dépôts (% massique)	Fraction déposée	Fraction condensée à la paroi	Fraction déposée	Fraction condensée à la paroi
Tous les phénomènes	34,9%	27,1%	19,7%	71,4%
Condensation directe de la vapeur à la paroi désactivée	34,9%	0%	19,7%	0%

nucl. homogène désactivée	29,7%	51,5%	19,1%	77,8%
nucl. hétérogène désactivée	34,9%	27,1%	19,7%	71,4%
Thermophorèse désactivée	29,7%	27,1%	19,1%	71,4%
Diffusion brownienne désactivée	34,9%	27,1%	19,7%	71,4%
Sédimentation gravitaire désactivée	5,74%	27,1%	0,88%	71,4%
Diffusiophorese désactivée	34,9%	27,1%	19,7%	71,4%

Pour les essais NaCl 0.5% (voir annexe 9), on observe la même tendance.

5.3.3 Etude de la condensation d'aérosols en présence de particules de carbone

On présente de la même manière que dans le paragraphe précédent (5.3.2) les résultats de granulométrie en nombre et en masse obtenus lors des essais de condensation avec carbone (essais 9, 10, 11, 12 du Tableau 12). La quantification des dépôts de ces essais sera aussi présentée.

On insistera en particulier sur l'influence de la présence de particules de carbone en comparant les essais avec et sans présence de particules de carbone.

L'analyse et interprétation des résultats expérimentaux obtenus sera également présentée en s'appuyant sur les calculs réalisés avec le logiciel SOPHAEROS.

Résultats expérimentaux

La Figure 45 regroupe les distributions granulométriques en nombre (Figure 45(a) à (d)) et en masse (Figure 45(e) à (h)), issues de la condensation des espèces inorganiques en présence de particules de C.

Les résultats expérimentaux concernant les dépôts à la paroi du tube de refroidissement lors de ces mêmes essais figurent dans le Tableau 20.

Rappel : le carbone n'est pas mesuré dans les distributions en masse puisque les résultats proviennent de l'analyse de K et Na par chromatographie ionique des solutions réalisées à partir des prélèvements sur filtres.

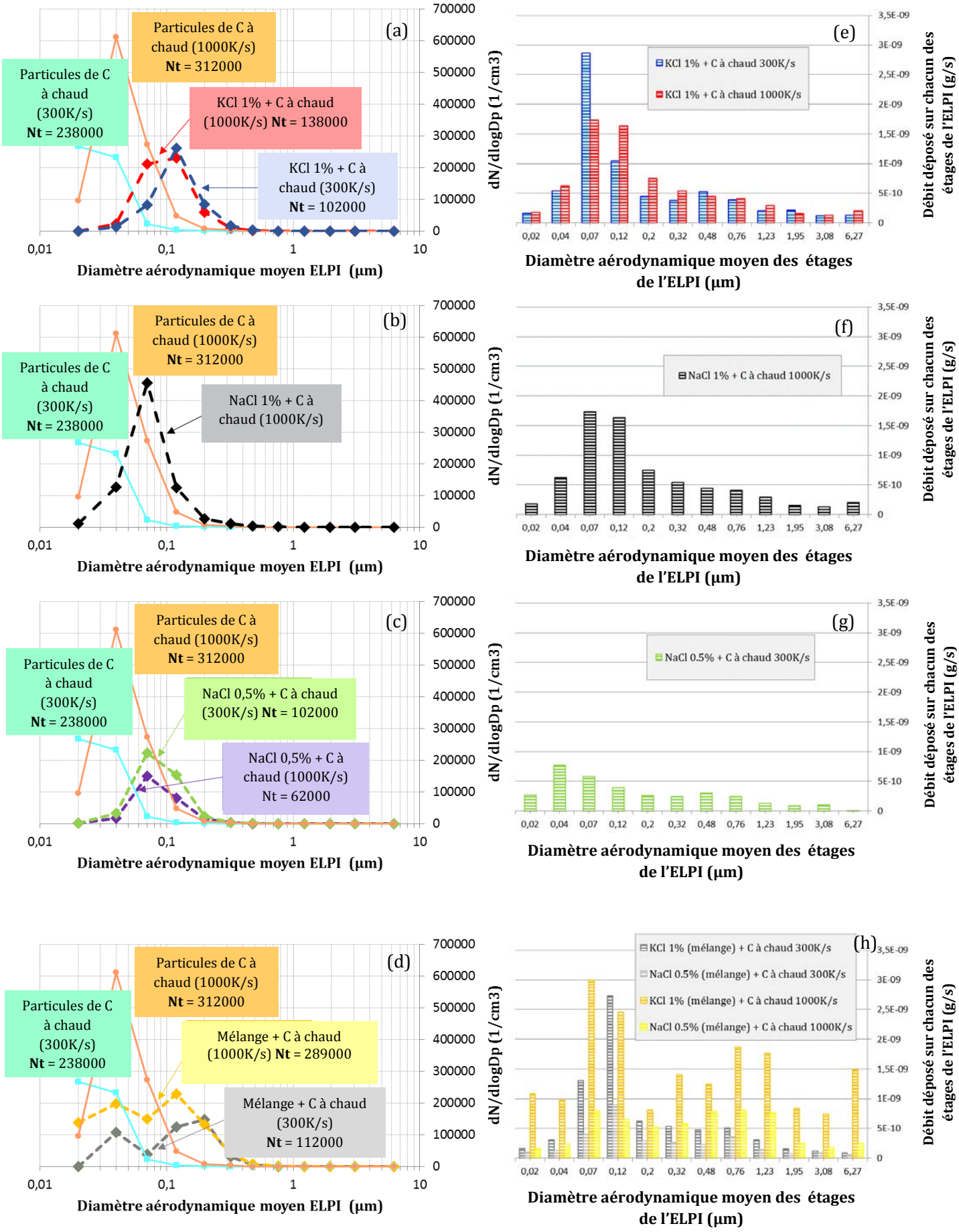


Figure 45. Distributions en nombre (44(a) à 44(d)) et en masse (44(e) à 44(h)) de la condensation d'aérosols en présence de particules de C

Tableau 20. Quantification des dépôts expérimentaux à chaud et en présence de particules de C

N° essai	Caractéristiques de l'essai	T (K)	Vitesse de refroidissement	Débit sel entrée ($\times 10^{-8}$ kg/s)	Débit sel sortie ($\times 10^{-8}$ kg/s)	Dépôts dans le tube rapportés à la masse de sel initiale (%)
9	KCl 1% volatilise et condense en présence de C	963	1000K/s	1,63	0,78	51,9 ± 0,1
			300K/s	1,04	0,39	62,2 ± 0,3
10	NaCl 1% volatilisé et condensé en présence de C	963	1000K/s	1,65	0,84	49,2 ± 0,2
11	NaCl 0.5% volatilisé et condensé en présence de C	963	1000K/s	1,01	0,51	50 ± 0,6
			300K/s	0,33	0,15	55,7± 0,06
12	Mélange NaCl 0.5% +KCl 1% volatilisé et condensé en présence de C	963	1000K/s	2,50	1,49	40,5 ± 0,8
			300K/s	0,95	0,36	61,6 ± 0,2

On peut constater sur la Figure 45 que les distributions en nombre, correspondant aux deux vitesses de refroidissement (tube court : 1000K/s et tube long : 300K/s), sont toutes assez voisines, avec un seul mode de diamètre aérodynamique moyen à 0,07 µm bien marqué pour le NaCl 1% , NaCl 0,5% et un peu plus étalé vers les particules de plus grand diamètre (0,1µm) dans le cas du KCl 1%. Ce mode est de diamètre aérodynamique moyen supérieur à celui rencontré en l'absence de particules de C : la présence de particules préexistantes permet au gaz de se condenser préférentiellement sur ces particules (nucléation hétérogène) (Petit, 2011)(Michaud, 2009) plutôt que de nucléer en mode homogène (Figure 38). Cette nucléation se déroule pour des conditions thermodynamiques identiques à la nucléation homogène mais met en jeu des énergies différentes (voir 4.2.3).

On constate également sur la Figure 45 que le nombre total (Nt) de particules recueillies en sortie du tube de refroidissement est nettement inférieur, pour les essais en présence de particules de C, à celui obtenu sans carbone préexistant (Figure 38). La nucléation hétérogène entraine en effet le grossissement de la population de particules sans changement du nombre total. Ici la vapeur ne forme pas de nouvelles particules, elle se condense sur les préexistantes.

Dans le cas du mélange, la population initiale de particules est plus grande que pour les essais individuels sel (NaCl ou KCl) + carbone. En effet, on additionne les deux populations des sels, sans modifier toutefois la quantité de carbone introduite. Après l'évaporation, il reste donc un nombre de particules non évaporées supérieur à celui des essais individuels.

Sur la Figure 45(d) on observe l'apparition de deux modes bien différenciés, contrairement aux Figure 45 (a), (b), (c) :

- le deuxième mode peut correspondre, comme dans les cas précédents, à la fois aux particules de sels condensées sur le carbone, mais aussi à des particules initiales non évaporées qui se seraient agglomérées du fait de leur grand nombre.
- Pour le premier mode, on peut penser que les particules de carbone ont toutes été « utilisées » par la condensation hétérogène de la vapeur de sel et que ce mode ne correspond plus aux particules de C. En revanche, ce maximum peut représenter des particules initiales non évaporées (et non agglomérées), ou une éventuelle nucléation homogène à partir de la vapeur : cette dernière semble peu probable en raison du nombre de particules déjà formées dans le tube.

Une analyse plus poussée à l'aide des calculs SOPHAEROS pourrait être réalisée pour expliquer ces phénomènes plus complexes. elle n'a pu être conduite dans le cadre de ce travail par manque de temps.

Pour les distributions en masse (Figure 45 (e) à (h)), on rappelle la quantité de C en solution n'est pas mesurée (pas soluble et mesurable en chromatographie ionique). On ne regarde donc que l'effet de la présence de C sur les concentrations en KCl et en NaCl dans le filtrat récupéré. La comparaison des distributions en masse présente un mode prédominant pour tous les essais à chaud et en présence de particules de C avec des diamètres aérodynamiques allant de 0,04 à 0,15µm, supérieur à celui des essais en l'absence de particules de C. Le Tableau 21 montre le pourcentage massique de particules (du total récupéré) déposé sur chacun des étages de l'ELPI. On peut constater que 50% des particules sont déposées entre le 3ème et le 4ème étage pour les essais réalisés en KCl 1%. Comme pour les distributions en nombre, cette distribution est décalée vers les particules de plus grand diamètre par rapport aux distributions en absence de particules pré-existantes. Le pourcentage de particules collectées sur le deuxième étage correspondant aux particules les plus fines formées par nucléation homogène, est inférieur (de 10% en masse) à celui rencontré en l'absence de particules de carbone : la vapeur a donc tendance à se condenser sur les particules préexistantes plutôt qu'à nucléer de manière homogène.

Dans le cas du NaCl 1%, les particules initiales non ou faiblement évaporées représentent 45% du total collecté alors qu'elles ne représentent que 25% en masse des particules récoltées pour les

essais en KCl 1% (voir Tableau 21) : comme on l'a montré au 3.1.1 (Tableau 6), l'écart entre la pression partielle et pression de vapeur saturante du NaCl 1% aux conditions thermiques des fours est inférieur à celui du KCl 1%, ce qui implique que la quantité de particules qui restent en phase solide après passage dans les fours est supérieure pour le NaCl 1% à celle du KCl 1%.

Dans le cas de la distribution en masse du KCl 1% et du NaCl 0,5% faisant partie d'un mélange, on retrouve la même tendance que pour la distribution en masse du KCl 1% seul : cette distribution permet de confirmer que le mode situé au deuxième étage pour la distribution en nombre du mélange est bien constitué par de particules des sels (KCl et NaCl).

Tableau 21. Pourcentage de particules (du total récupéré) déposé sur chacun des étages de l'ELPI

% du total récupéré	KCl 1%		NaCl 1%	NaCl 0.5%	KCl 1% (mélange)		NaCl 0.5% (mélange)	
Vitesse de refroidissement	**1000**	**300**	**1000**	**300**	**1000**	**300**	**1000**	**300**
Etage 1	2,6	2,3	7,0	7,9	6,1	2,2	2,6	3,1
Etage 2	9,1	7,7	9,2	22,7	5,5	4,2	3,96	4,3
Etage 3	25,2	40,9	11,6	17,1	17,0	17,9	13,4	13,3
Etage 4	23,8	14,9	8,6	11,5	13,9	37,3	11,0	29,6
Etage 5	10,8	6,3	5,6	7,7	4,6	8,5	8,9	9,5
Etage 6	7,8	5,4	9,6	7,3	8,0	7,3	9,6	8,7
Etage 7	6,4	7,5	14,3	8,9	7,0	6,5	13,2	7,6
Etage 8	5,9	5,5	15,1	7,2	10,6	6,9	13,4	12,0
Etage 9	4,3	2,9	11,3	3,9	10,0	4,2	12,7	4,9
Etage 10	2,2	3,0	4,9	2,7	4,8	2,1	4,3	2,5
Etage 11	1,9	1,7	2,9	3,0	4,2	1,6	2,9	2,8
Etage 12	3,0	1,8	5,7	0,1	8,4	1,2	4,1	1,8

Analyse des résultats expérimentaux et interprétation

On reprend dans ce paragraphe, comme au 5.3.2, la comparaison entre la pression partielle de l'espèce et sa pression de vapeur saturante calculées avec le logiciel SOPHAEROS ainsi que l'apparition des phénomènes de condensation et la comparaison des dépôts expérimentaux et calculés.

La condensation du KCl 1% à 1000K/s en présence de particules de C : influence de ces particules préexistantes sur la distribution finale

La Figure 46 donne les résultats du calcul SOPHAEROS en KCl 1% à chaud et en présence de particules de C pour une vitesse de refroidissement de 1000K/s. On suppose que les particules de C ont la même température que le fluide porteur.

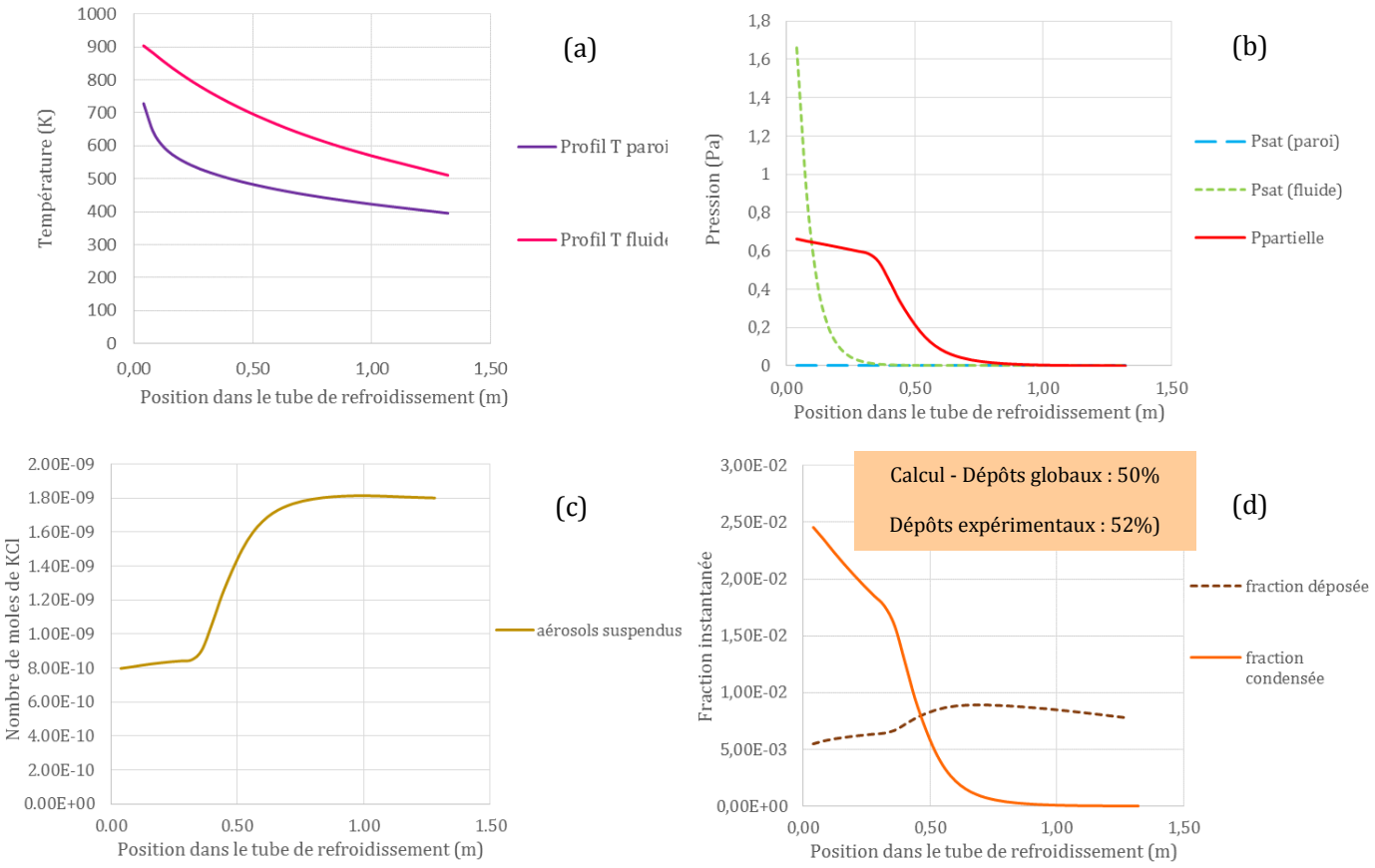


Figure 46. Résultats du calcul SOPHAEROS en KCl 1% à chaud, à 1000K/s et en présence de particules de C

Sur la Figure 46 quand la pression partielle de vapeur devient supérieure à la pression de vapeur saturante (aux écarts cinétiques près) :

- la quantité instantanée d'aérosols suspendus augmente (voir Figure 46(c)).
- La fraction de vapeur condensée à la paroi diminue, puisque la vapeur se condense préférentiellement sur les particules existantes de C). Ce phénomène entraîne donc une diminution des dépôts en paroi d'environ 10% en masse selon l'extrait des résultats expérimentaux des Tableau 16 et Tableau 20 et les résultats des calculs SOPHAEROS, rassemblés en Tableau 22.
- La fraction d'aérosols déposés à la paroi augmente et se stabilise, en lien avec les aérosols suspendus qui sont en partie déposés au fur et à mesure de leur formation (fonction de la taille et de leur position dans le tube)

Tableau 22. Comparaison de la condensation du KCl 1% à 1000K/s en présence ou pas de particules préexistantes.

N°essai	**Caractéristiques de l'essai**	**T (K)**	**Vitesse de refroidissement**	**Débit sel entrée ($\times 10^{-8}$ kg/s)**	**Débit sel sortie ($\times 10^{-8}$ kg/s)**	**Dépôts expérimentaux rapportés à la masse de sel initiale (%)**	**Dépôts globaux – calcul SOPHAEROS (%)**
5	KCl 1% volatilisé et condensé	963	1000K/s	1,65	0,79	58,6 ± 0,6	62,1
9	KCl 1% volatilise et condense en présence de C	963	1000K/s	1,63	0,78	51,9 ± 0,1	50

Si on compare ces résultats à ceux obtenus avec KCl dans les mêmes conditions (1000K/s) mais sans particules de C (Figure 39), on constate que :

- la fraction des aérosols suspendus augmente à partir du moment où la nucléation homogène se déclenche, pour former des particules fines qui suivent le flux de gaz sans se déposer.
- La fraction d'aérosols déposés à la paroi chute au même moment, puisque les particules formées ne se déposent pas.
- On observe sur la Figure 39(c) une baisse de la quantité d'aérosols suspendus sur les premiers 10 cm du tube, ce qui n'est pas constaté sur la Figure 46(c) quand le carbone est présent. On a attribué cette baisse aux particules initiales non évaporées qui se déposent à la paroi et qui font également augmenter la fraction déposée à la paroi (voir Figure 39(d)).

Quand on ajoute des particules de carbone, de diamètre plus faible (300nm) que celui du sel (800nm) on peut penser que l'agglomération entre particules de carbone et de sel conduit à des agglomérats de plus petite taille, et susceptibles d'être entraînés avec le gaz sans se déposer au début du tube. On expliquerait donc une fraction d'aérosols suspendus constante et une valeur initiale de dépôt plus faible en présence de C par le comportement dans les 10 premiers centimètres du tube.

La taille des particules préexistantes est, avec la masse volumique, un paramètre clé quand les phénomènes de nucléation hétérogène et sédimentation gravitaire rentrent en compétition : en

effet l'équation de vitesse de sédimentation gravitaire (voir 4.2.1) montre que cette vitesse augmente avec :

- le diamètre de la particule au carré en régime laminaire et,
- la différence de masse volumique particule-fluide porteur $(\rho_p - \rho_g)$

Dans ce cas particulier de la comparaison entre les particules de KCl et C, la masse volumique n'a presque pas d'influence car, la masse volumique du KCl est similaire à celle du C (graphite) (1980 kg/m³ pour le KCl et de 1900 à 2300 kg/m³ pour le C graphite).

Cet aspect sera traité plus en détail au 6.3.

La condensation du NaCl 0.5% à 1000K/s en présence de particules de C : les différences avec les essais KCl 1% à 1000K/s

Les essais en NaCl présentent la même tendance (voir Figure 47). La différence de dépôt (inférieur pour le NaCl comparé au KCl) provient uniquement du fait que le NaCl atteint les conditions nécessaires pour la condensation sur les particules (pression partielle de la vapeur supérieure à la pression de vapeur saturante à la température du fluide) plus rapidement que dans le cas de KCl : cette condensation sur les particules de C permet donc de réduire le dépôt à la paroi. Notons que dans ce cas, le dépôt calculé est sensiblement inférieur au dépôt mesuré.

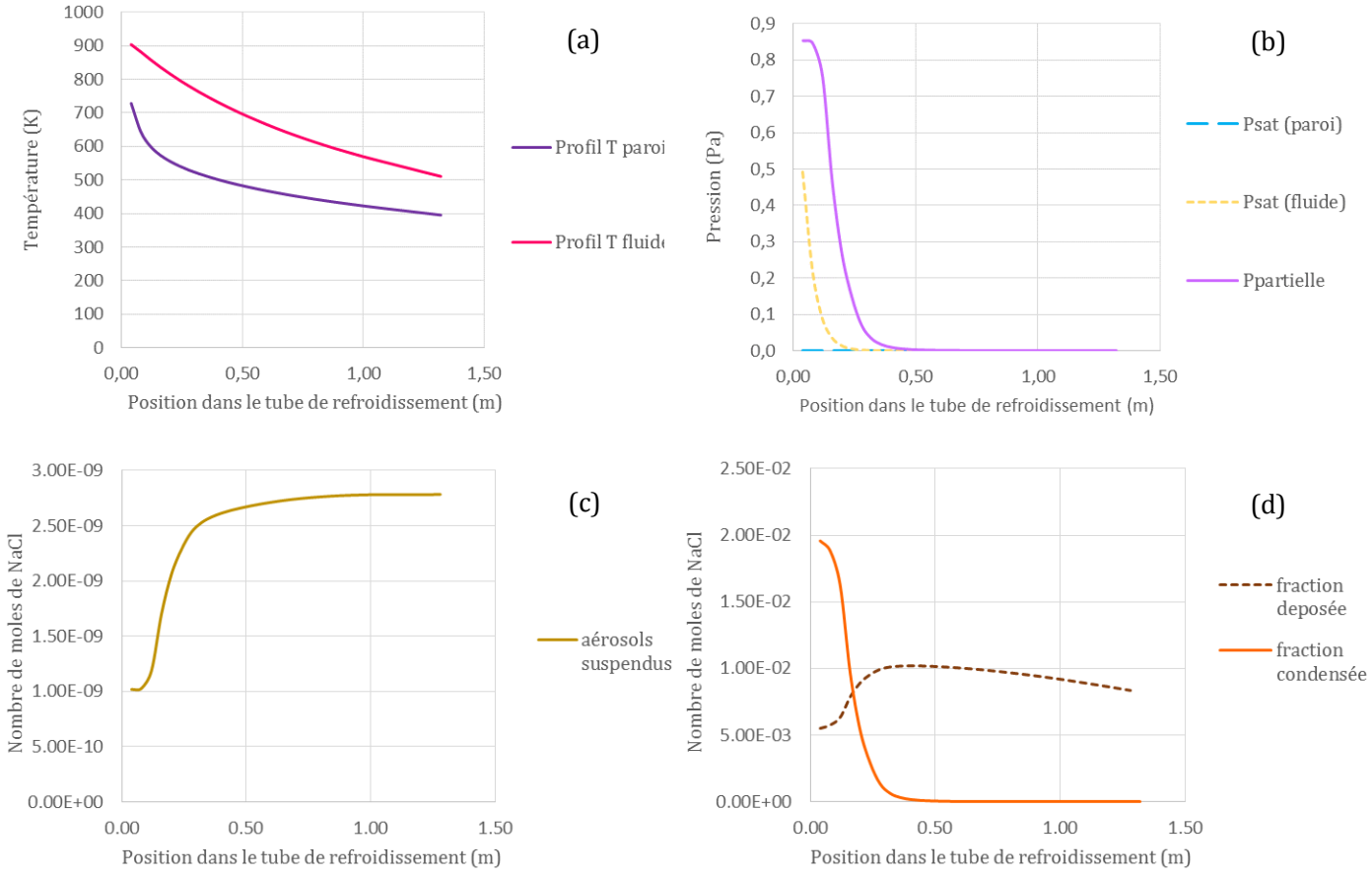


Figure 47. Résultats du calcul SOPHAEROS en NaCl 0.5% à chaud, à 1000K/s et en l'absence de particules de C

La condensation du KCl 1% et NaCl 0.5% à 300K/s en présence de particules de C : les différences liées la vitesse de refroidissement

Dans le cas des essais réalisés à 300K/s : pour le KCl 1% (voir Figure 48) on trouve un dépôt 15% inférieur en masse à celui en l'absence des particules de C (voir Tableau 23 de comparaison). Comme dit précédemment, la vapeur de sel inorganique a tendance à se condenser sur les particules préexistantes au lieu de se condenser directement à la paroi, ce qui permet de réduire les dépôts. La valeur du dépôt calculé est en bon accord avec celle de l'expérience.

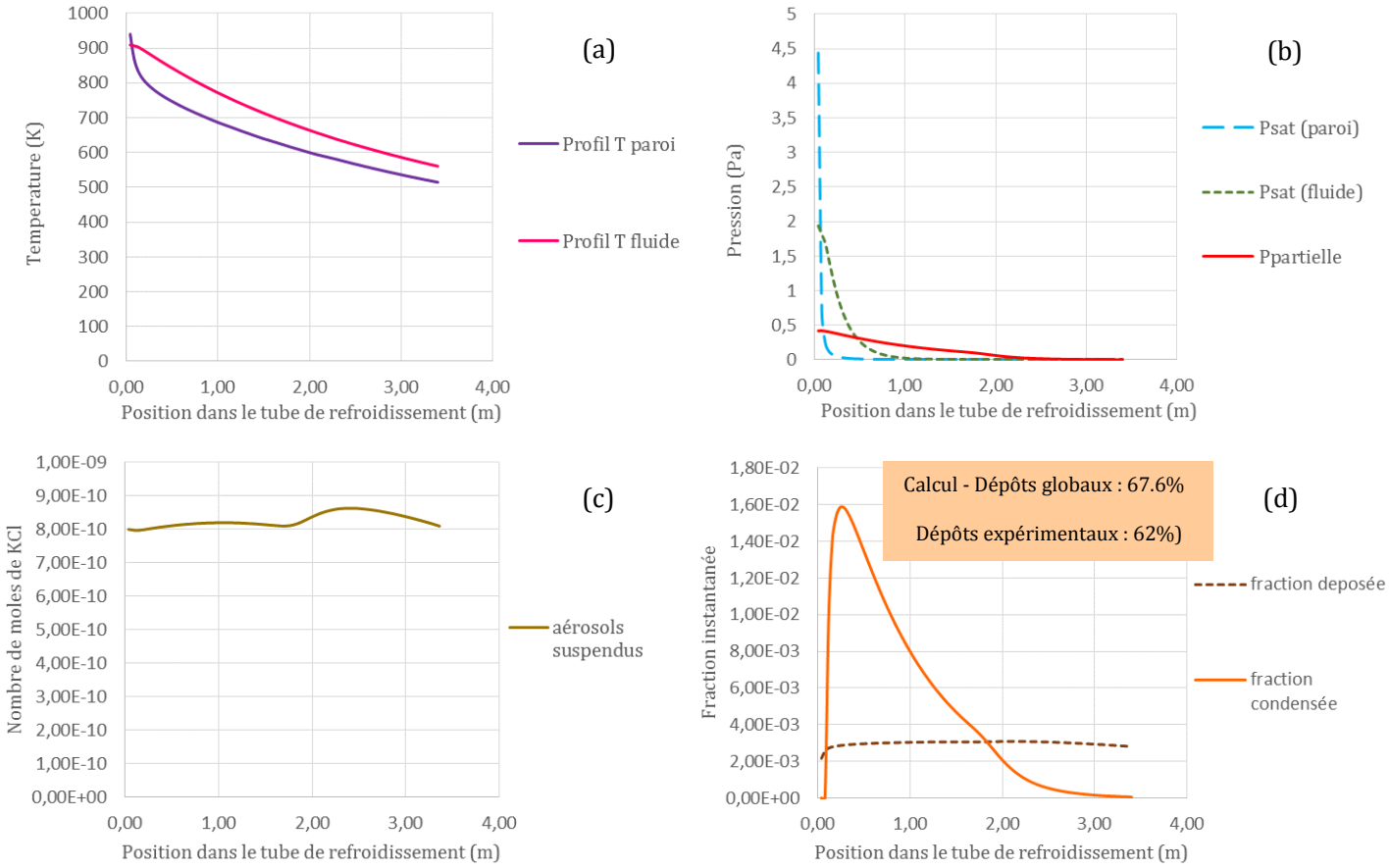


Figure 48. Résultats du calcul SOPHAEROS en KCl1% à chaud, à 300K/s et en présence de particules de C

Tableau 23 . Comparaison de la condensation du KCl 1% à 300K/s en présence ou pas de particules préexistantes

N°essai	**Caractéristiques de l'essai**	**T (K)**	**Vitesse de refroidissement**	**Débit sel entrée (×10⁻⁸ kg/s)**	**Débit sel sortie (×10⁻⁸ kg/s)**	**Dépôts expérimentaux rapportés à la masse de sel initiale (%)**	**Dépôts globaux – calcul SOPHAEROS (%)**
5	KCl 1% volatilisé et condensé	963	300K/s	1.68	0.36	78,6 ± 0,2	89,1
9	KCl 1% volatilise et condense en présence de C	963	300K/s	1.04	0.39	62,2 ± 0,3	67,6

Pour le NaCl 0,5% (Figure 49), la présence de C permet également de réduire les dépôts de 15% selon les calculs. Mais cette réduction calculée est supérieure à celle mesurée (7%) (voir Tableau 24). La tendance est correcte même si les valeurs ne sont pas aussi proches que pour les comparaisons précédentes.

Tableau 24. Comparaison de la condensation du NaCl 0.5% à 300K/s avec ou sans particules préexistantes

N°essai	**Caractéristiques de l'essai**	**T (K)**	**Vitesse de refroidissement**	**Débit sel entrée (×10⁻⁸ kg/s)**	**Débit sel sortie (×10⁻⁸ kg/s)**	**Dépôts rapportés à la masse de sel initiale (%)**	**Dépôts globaux – calcul SOPHAEROS (%)**
7	NaCl 0.5% volatilisé et condensé	963	300K/s	0.32	0.12	62,8 ± 0,2	66
11	NaCl 0.5% volatilisé et condensé en présence de C	963	300K/s	0.33	0.15	55,7± 0,06	50

On observe, toujours sur la Figure 49 à 300K/s, que la variation de pression partielle (à la distance 0,8 m) est reliée à la génération d'aérosols suspendus, à la diminution de la vapeur condensée à la paroi ainsi qu'à une fraction de particules déposée constante.

En comparant les Figure 47 (NaCl à 1000K/s) et 49 (NaCl à 300K/s), on observe que c'est bien la différence de profil de température, qui entraîne les évolutions de pression partielle et pression de vapeur saturante, elles-mêmes, en régulant les différents phénomènes de nucléation et dépôt :

- la forte diminution de la pression partielle se produit à la distance de 0,32 m à 1000K/s, provoquant alors la génération d'aérosols suspendus et la chute de la quantité de vapeur condensée directement à la paroi. Ce phénomène se produit, à 300K/s, à la distance d'environ 0,8m : les courbes représentent des valeurs instantanées. De ce fait, les quantités cumulées en vapeur condensée sont donc plus importantes si elles se produisent sur une longueur plus grande.
- De même, pour les particules déposées, les quantités cumulées à 300K/s sont plus élevées du fait de la longueur de dépôt.

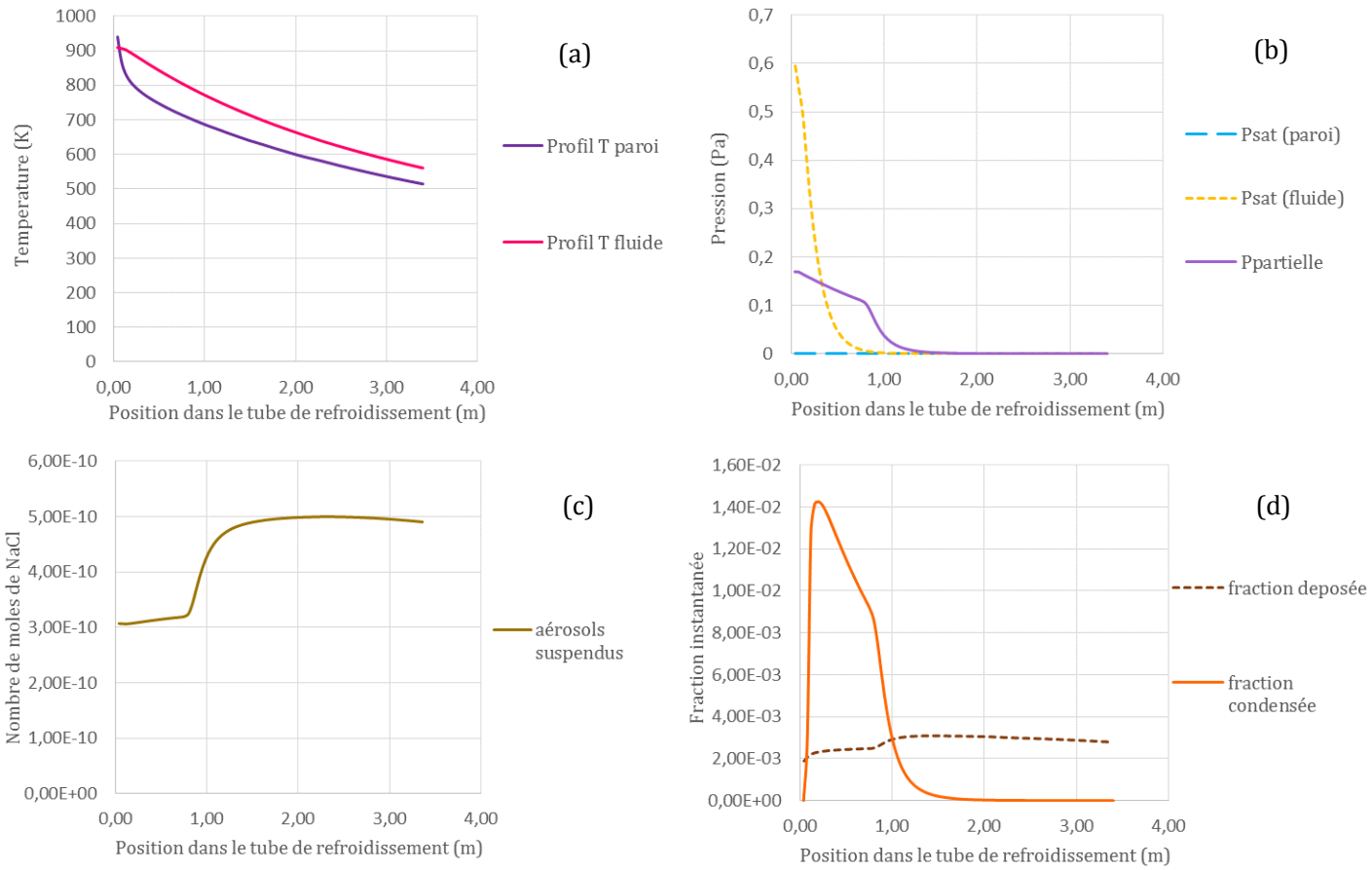


Figure 49. Résultats du calcul SOPHAEROS en NaCl 0,5% à chaud, à 300K/s et en présence de particules de C

Conclusion

Le dispositif expérimental ANACONDA a permis d'obtenir un grand nombre de résultats expérimentaux permettant d'appréhender les rôles des différents phénomènes intervenant lors de la condensation des espèces inorganiques (KCl, NaCl et un mélange des deux) pour deux vitesses de refroidissement moyennes (1000K/s et 300K/s) et de valider le logiciel SOPHAEROS pour la condensation des aérosols inorganiques dans des conditions proches à celles d'un RFE de gazéification de biomasse. L'utilisation du logiciel SOPHAEROS a apporté une aide conséquente pour la compréhension et l'interprétation des résultats de condensation avec les espèces étudiées. En effet, la condensation est un « mélange » complexe de nombreux phénomènes couplés entre eux : les calculs ont permis d'en évaluer l'importance relative.

1. Pour les essais dits « à froid » :
    - il a été constaté l'existence d'un effet d'agglomération des particules de sel lié à un temps de séjour plus long pour les essais conduits dans la configuration du tube long.
    - Avec la configuration en tube long, le nombre de particules récoltées est toujours plus faible qu'avec la configuration en tube court, ce qui est cohérent avec des dépôts qui augmentent le long des parois. Cet effet de dépôt est lié en particulier aux phénomènes d'agglomération des particules entre elles, d'autant plus marqué que les particules sont de petite taille (cas de NaCl 0,5%) ou sont plus nombreuses (cas du mélange) et que le temps de séjour est plus long (configuration tube long).
    - On a pu déterminer à l'aide des calculs SOPHAEROS que les dépôts à froid sont majoritairement de nature gravitaire et favorisés par la configuration « tube long ». En effet, l'agglomération de particules dans le tube long crée de nouvelles particules dont le diamètre et la masse sont plus grands, favorisant par conséquent le phénomène de dépôt gravitaire.
2. Pour les essais dits « à chaud » et en l'absence de particules préexistantes dans l'écoulement :
    - on a pu observer la présence du phénomène de nucléation homogène : de fines particules de diamètre aérodynamique moyen de l'ordre de 0,04µm sont créées pour les essais réalisés à 1000K/s. Pour ceux conduits à 300K/s, la distribution est un peu plus étalée vers les particules de diamètre aérodynamique moyen plus grand (0,07µm) : un effet d'agglomération des particules comme pour les essais à froid en est à l'origine.

- A l'aide des calculs SOPHAEROS, on a pu observer l'évolution de la pression partielle et de la pression de vapeur saturante des espèces considérées. Cela nous a permis de constater que la nucléation homogène ne se produit pas dès que le coefficient de sursaturation (S) devient supérieur à 1. En effet, le déclenchement de la nucléation homogène est déterminé par une double contrainte : thermodynamique et cinétique (Bricard, 1977), qui se traduit par un déclenchement de la nucléation pour des valeurs de S de l'ordre de 4 ou supérieures. On a pu aussi évaluer l'influence de la vitesse de refroidissement sur ce phénomène. En effet, dans le cas de la plus faible vitesse de refroidissement, S reste proche de 1, la vitesse de nucléation est donc faible : il n'y a pas ou peu de nouvelles particules qui apparaissent par nucléation. Aux essais à forte vitesse de refroidissement (1000K/s), où la sursaturation est supérieure à 10, la formation d'une grande quantité de nouveaux noyaux est probable.
- On a pu aussi déterminer à l'aide des calculs SOPHAEROS les phénomènes physiques prédominants responsables des dépôts aux parois pour les deux vitesses de refroidissement. Ces sont la condensation directe de la vapeur à la paroi et les dépôts gravitaires des particules solides initiales non ou faiblement évaporées. Il a été constaté que la thermophorèse, à la différence de ce que l'on attendait (compte tenu du gradient présent pour la configuration 1000K/s), a une influence faible (elle est responsable de moins de 10% en masse des dépôts), et que les dépôts des petites particules (formées par nucléation homogène) par diffusion brownienne ne sont pas présents dans notre cas particulier.
- Quelques différences entre la condensation du KCl 1%, NaCl 1% et NaCl 0,5% ont été constatées. Elles proviennent, pour la plupart d'entre elles, de la différence des valeurs de pression de vapeur saturante entre le KCl et le NaCl.

3. Pour les essais dits « à chaud en présence de particules de C » :
    - Le phénomène de nucléation hétérogène devient prédominant: la vapeur du sel inorganique se condense préférentiellement sur ces sites et le diamètre aérodynamique moyen des particules de C (1µm) augmente. Ce phénomène permet de réduire les dépôts de 10% en masse en moyenne : en présence des particules de C, la vapeur qui se condense sur les particules ne se condense pas à la paroi. Des différences ont été observées avec la variation de la vitesse de refroidissement. En effet, comme pour la nucléation homogène, la nucléation hétérogène est favorisée à forte vitesse de refroidissement

- Il a été aussi démontré que la taille des particules est un paramètre clé quand la nucléation hétérogène et la sédimentation gravitaire entrent en compétition : en effet, l'augmentation de la taille de particules par condensation de la vapeur de l'espèce inorganique fait augmenter le phénomène de dépôt gravitaire.

4. D'une manière plus générale, on a également noté pour l'ensemble des essais les points suivants :

- La signature de particules initiales d'espèce inorganique non ou faiblement évaporées lors du passage dans les fours sur les étages de plus grand diamètre aérodynamique (0,3µm-0,8µm) est reliée à la pression de vapeur saturante et à la pression partielle de vapeur des espèces inorganiques. La vaporisation des particules initiales est plus efficace dans notre installation quand la concentration en sel de la solution évaporée donne une valeur de pression partielle éloignée d'au moins 5 Pa de la pression de vapeur saturante de l'espèce considérée. La cinétique d'évaporation est probablement plus rapide dans ce cas et conduit à une quantité de particules initiales non évaporées plus faible. Ceci a été constaté par comparaison des essais en KCl 1% (P_{sat} à la température moyenne des fours : 8 Pa) et NaCl 1% (P_{sat} à la température moyenne des fours : 3,3 Pa).
- La présence de ces particules non évaporées se voit sur les distributions en masse seulement, le nombre de ces particules étant probablement trop faible pour être visible sur les distributions numérales.
- Les résultats expérimentaux et les calculs donnent bien les mêmes tendances pour les évaluations des dépôts aux parois.

On peut donc conclure que le logiciel SOPHAEROS, adapté à la modélisation de la condensation d'aérosols de KCl et NaCl en présence de suies, a été suffisamment qualifié grâce aux résultats expérimentaux obtenus.

On peut désormais attribuer aux calculs une certaine confiance, et nous autoriser à utiliser le logiciel de manière prédictive pour imaginer des stratégies de gestion de ces espèces dans une installation industrielle. Ceci est abordé dans le chapitre suivant.

Chapitre 6 : Application industrielle

Dans ce chapitre, on cherche à utiliser les connaissances acquises dans les parties précédentes du document pour proposer des pistes pouvant aider à limiter les dépôts. Les difficultés industrielles liées aux cendres de biomasse, et plus particulièrement au comportement des espèces inorganiques, sont provoquées par les dépôts aux parois. Ceux-ci peuvent perturber le transfert de chaleur dans les échangeurs, mais ils sont aussi responsables de la corrosion et du bouchage des conduites.

A l'aide des résultats expérimentaux acquis sur les dépôts dans le dispositif ANACONDA, et des calculs SOPHAEROS, on va chercher à tirer parti des variations de ces dépôts en fonction des conditions opératoires pour proposer des solutions permettant de les minimiser.

6.1 Rappel des phénomènes principaux à l'origine des dépôts

Les dépôts aux parois sont dus en grande partie à deux phénomènes :

- la condensation directe de la vapeur aux parois,
- la sédimentation gravitaire de particules solides, soit préexistantes dans le procédé (suies, particules solides fines « envolées » …), soit formées par nucléation (hétérogène ou homogène), et éventuellement agglomérées.

On rappelle que le phénomène de condensation directe de la vapeur à la paroi intervient à partir du moment où la pression partielle de la vapeur à la température de la paroi est supérieure à la pression de vapeur saturante à cette même température. C'est ce que l'on a pu observer sur les résultats des calculs avec le logiciel SOPHAEROS, par exemples sur les Figure 39 et Figure 40.

Par contre, le phénomène de nucléation se produit avec retard, en raison d'une limitation cinétique. Il faut impérativement atteindre les deux conditions nécessaires à la nucléation :

- thermodynamique, caractérisée par un diamètre critique,
- cinétique, caractérisée par une vitesse de nucléation qui varie avec la vitesse de refroidissement.

En ce qui concerne le phénomène de dépôt par sédimentation gravitaire, la vitesse de dépôt augmente avec :

- la différence de masse volumique particule-fluide,
- le carré du diamètre de la particule (en régime laminaire).

A priori, on peut penser que la gestion des dépôts peut consister en :

- une maîtrise du lieu de dépôts ; on choisit alors de favoriser le dépôt en un lieu déterminé,
- un étalement du dépôt de manière à retarder les échéances des difficultés technologiques,
- une diminution des dépôts en favorisant l'entrainement dans le gaz de particules de petites tailles, qui ne pourront pas sédimenter, pour permettre de les filtrer ultérieurement.

En liaison avec les mécanismes observés, on conclut que les solutions permettant de limiter les dépôts peuvent consister à :

- favoriser la formation de nouvelles particules à partir du gaz par nucléation homogène,
- faciliter la condensation sur les particules transportées dans le gaz, au détriment de la condensation aux parois,
- limiter le phénomène d'agglomération responsable de l'augmentation du diamètre et de la masse des particules, ce qui favorise les dépôts par sédimentation gravitaire, voire inertielle,
- éviter la présence des particules préexistantes dont le diamètre est grand, contribuant aux dépôts gravitaires, au lieu de servir de sites de condensation préférentiels par nucléation hétérogène.

Dans les paragraphes suivants, on évalue l'influence des paramètres « accessibles » dans un procédé, tels que la vitesse de refroidissement, la taille des particules, etc. sur les différents phénomènes de dépôt.

6.2 Effet de la vitesse de refroidissement sur la condensation directe de la vapeur aux parois et la nucléation homogène.

Pour la condensation directe de la vapeur à la paroi, qui dépend du coefficient local de sursaturation de l'espèce inorganique, le moteur principal des dépôts est le gradient de température entre le gaz et la paroi. Ce gradient est lié à la vitesse de refroidissement du gaz : plus vite le gaz se refroidit, plus ce gradient de température sera important et fera augmenter la condensation directe de vapeur. Dans ces conditions, une diminution de la vitesse de refroidissement permettrait de réduire ce type de dépôts à la paroi. Cependant, un refroidissement lent implique :

- une augmentation de la longueur du tube de refroidissement si la température de sortie de l'écoulement doit rester constante, comme observé lors du changement de configuration 1000K/s à 300K/s sur le dispositif ANACONDA: la conséquence est une augmentation de surface pour la condensation directe de la vapeur, et un temps de séjour plus grand pour l'agglomération de particules, ce qui peut favoriser les dépôts gravitaires.
- Une diminution importante de la probabilité des phénomènes de nucléation: ces phénomènes sont favorisés à forte vitesse de refroidissement (fort gradient de température paroi-gaz), et peuvent favoriser soit la génération de fines particules par nucléation homogène, qui peuvent être entrainées dans le gaz, soit permettre à la vapeur de se condenser sur des particules préexistantes (par nucléation hétérogène). La suppression ou la diminution de ces phénomènes peut, au contraire, favoriser les dépôts directs de vapeur en paroi !

Il est donc nécessaire de réaliser des calculs au cas par cas, pour trouver le bon compromis.

6.3 Effet de la taille et de la densité des particules préexistantes sur la sédimentation gravitaire

La taille et la densité des particules préexistantes sont deux paramètres clés de la sédimentation gravitaire. Ceux-ci interviennent dans l'équation de la vitesse de sédimentation gravitaire, qui est directement proportionnelle au carré du diamètre géométrique des particules (en régime laminaire), ainsi qu'à la différence de densité entre fluide porteur et particules.

On a vu que pour diminuer le dépôt aux parois, il est souhaitable de favoriser la nucléation, soit homogène, qui fait apparaitre de très fines particules entrainées dans le gaz, et pas susceptibles de sédimenter, soit hétérogène sur des particules préexistantes, à condition qu'elles soient de petite taille. Il est aussi nécessaire, que les particules externes préexistantes ne « grossissent » pas trop, en dépit de la condensation hétérogène qui fait augmenter leur dimension caractéristique, pour ne pas sédimenter trop rapidement.

On a examiné précédemment, dans le Tableau 15, la variation de la vitesse de sédimentation ainsi que celle du temps de sédimentation de particules en fonction de leur diamètre initial dans l'écoulement froid. Les particules initiales s'agglomèrent, puis ont tendance à se déposer à la paroi, même à froid puisqu'il ne s'agit que d'un effet lié à l'action de la gravité.

On a vu aussi lors de l'interprétation des essais au Chapitre 5, que des particules initiales de sel inorganique non ou faiblement évaporées, mais présentant une taille et donc une masse encore importante devant des particules nucléées en homogène, avaient tendance à se déposer dès les faibles longueurs parcourues à la paroi.

Enfin, le Tableau 25 montre l'influence de la masse volumique sur les dépôts. En partant d'un essai en KCl 1% à chaud et pour une vitesse de refroidissement de 1000K/s, on a fait varier la masse volumique de manière fictive, à l'aide de calculs SOPHAEROS.

Tableau 25 . Étude de sensibilité de la masse volumique

Masse volumique	**% massique de dépôt**
1984 kg/m^3	61,7
1 /2 = 992 kg/m^3	59 ,3
1 /10 = 198,4 kg/m^3	39 ,9

On constate une forte diminution du dépôt quand la masse volumique diminue. Pour une masse volumique de particules dix fois plus petite que celle de KCl, on retrouve une valeur de dépôts d'environ 40% massique, proche des résultats du Tableau 19 qui correspondant au calcul en absence de dépôts gravitaires (32,8 % massique). Une diminution de la densité des particules de KCl par 10 revient donc pratiquement à inhiber le processus de sédimentation gravitaire.
En conclusion, il est important de contrôler la taille et la masse volumique des particules qui pourraient éventuellement servir comme sites de condensation de la vapeur par nucléation hétérogène.

6.4 Effet de la taille des particules sur la filtration

Une des pistes citées dans les solutions possibles est de favoriser la formation de particules suffisamment petites pour éviter la sédimentation. Les particules entrainées par le gaz pourraient alors être filtrées par différentes techniques existantes ou à développer.

Il existe des filtres à particules (voir Figure 50) utilisés pour retenir les particules fines contenues dans les gaz de combustion, particulièrement ceux issus des cheminées à bois et des moteurs diesel, utilises pour éviter la pollution de l'air et réduire les risques pour la santé humaine. Un système du même type que ces filtres à particules permettrait de retenir les particules plus fines formées par nucléation homogène ou agrandies par nucléation hétérogène (particules de suies agrandies par condensation de la vapeur d'inorganique par exemple) non déposées à la paroi et entrainées par le gaz dans le procédé de gazéification. Ces filtres à particules sont adaptés, pour la plupart d'entre eux, aux particules de suies comprises entre 10 nm et 1 µm, gamme dans laquelle rentrent les particules formées par nucléation homogène (100 nm), les particules initiales de KCl (800 nm) considérées dans notre étude ainsi que celles ayant « grossi » par nucléation hétérogène (63 nm). Pour les filtres à particules sur moteurs diesel, ce système permet de réduire de 95 à plus de 99% les émissions totales (en poids) de particules, et ceci pour toutes les catégories de particules, y compris les plus fines (de moins de 100 nm de diamètre). Cependant, même si

seulement 1 à 5 % (en masse) des particules échappent aux filtres, cela représente encore un nombre très important de particules (mais de taille inférieure à 1 µm).

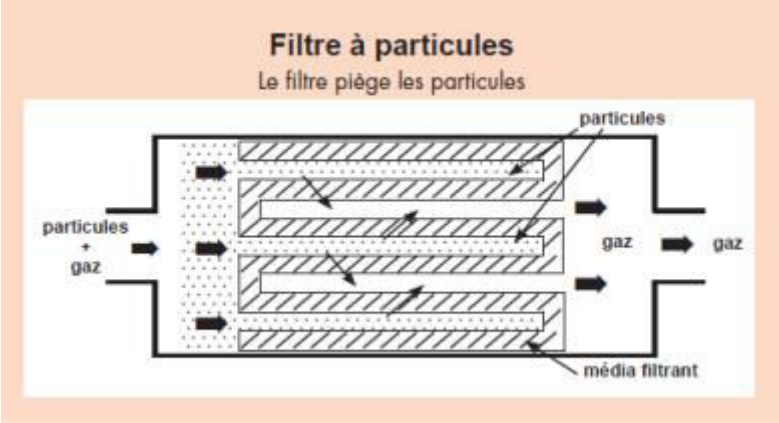


Figure 50. Filtre à particules

Il est important de noter ici que l'accumulation des éléments filtrés tend à boucher le filtre ; il est donc nécessaire de le « nettoyer » régulièrement (dans le cas des filtres sur les moteurs diesel, on parle de « régénération »). Cependant même si cette régénération permet d'augmenter la durée de vie du filtre, ils doivent être remplacés souvent pour un coût relativement important (entre 400 et 500 euros).

Certains améliorations du système sont en cours, et vont dans le sens de « pièges » à particules, qui permettraient de retenir toutes les particules, et de les éliminer ensuite via un processus de catalyse, (dlm, 2010).

Pour les chaufferies au bois collectives et industrielles, sont développés différents systèmes de filtration : des cyclones, des multi-cyclones, des électrofiltres et des filtres à manches (voir Figure 51). Les électrofiltres et les filtres à manches sont particulièrement performants même pour les particules les plus fines (rendement de captation de l'ordre de 95 % pour les particules de taille 100 nm, qui correspond à la taille moyenne des particules formées par nucléation homogène dans le procédé de gazéification) mais ils ont un coût très élevé. Les normes relatives aux émissions de particules étant de plus en plus exigeantes, les performances limitées des cyclones et des multicyclones risquent de les disqualifier. Mais de nouveaux cyclones améliorés (technologie ACS, Advanced Cyclone Systems) pourraient concurrencer les électrofiltres et les filtres à manches.

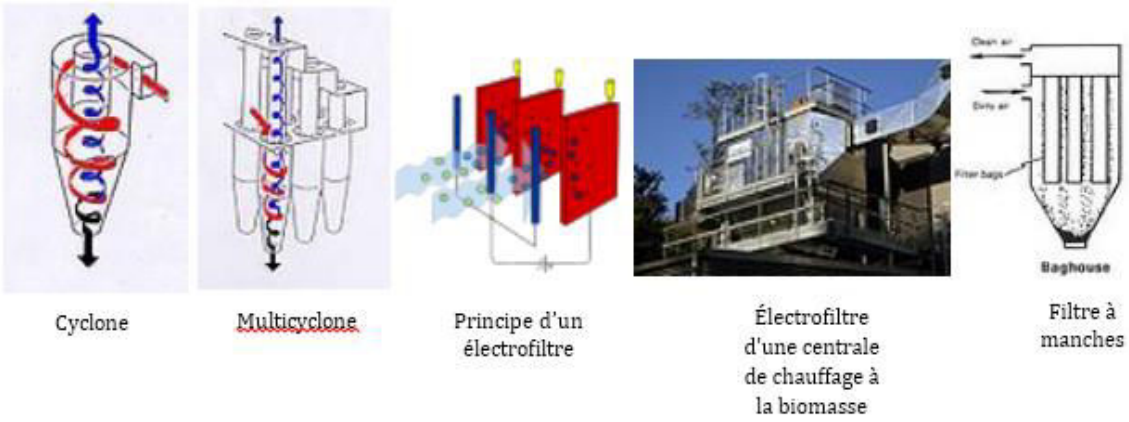


Figure 51. Systèmes de filtration des chaufferies au bois

En conclusion, le développement d'un système avec le même principe que ces filtres à particules permettrait de diminuer la présence des particules fines dans le système, à deux conditions :

- améliorer et optimiser les techniques de filtration à chaud, pour éviter d'abaisser le rendement du procédé,
- limiter ou éviter l'agglomération de ces particules fines et non déposées (qui proviennent pour la plupart de la nucléation) pour empêcher leur sédimentation gravitaire plus loin dans le procédé. La solution retenue dans le dispositif ANACONDA est une dilution de l'écoulement à l'air propre, mais cette solution n'est pas forcément applicable à tout procédé industriel.

Conclusion

L'application de notre étude à la maitrise de la condensation des espèces inorganiques dans une installation industrielle permet d'envisager quelques solutions, qu'il sera nécessaire de pre-calculer avec le logiciel SOPHAEROS, qualifié pour les conditions expérimentales d'une gazéification de biomasse à haute température.

De manière générale, il s'agira de trouver « le bon compromis » répondant au cahier des charges de l'installation, puisqu'on a vu que la condensation est un phénomène complexe dans lequel les différents phénomènes élémentaires (nucléation homogène, hétérogène, croissance, agglomération et dépôts) entrent en compétition de manière couplée.

Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail était d'étudier théoriquement et expérimentalement les phénomènes de condensation d'aérosols d'espèces inorganiques se produisant à la sortie d'un réacteur de gazéification de la biomasse.

Les espèces 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 du procède de gazéification, la biomasse lignocellulosique, comme par exemple le bois, se transforme entre 900 et 1500°C en un mélange gazeux dit « gaz de synthèse ». C'est au cours de ce procédé que les espèces inorganiques sont, en partie, volatilisées, en particulier sous forme de chlorures (KCl, NaCl), et peuvent ensuite se condenser lors du refroidissement de gaz de synthèse. Ces composés peuvent provoquer corrosion, bouchage et polluer les catalyseurs utilisés lors des synthèses ultérieures. Ils doivent donc être éliminés ou piégés avant celle-ci, pour permettre une synthèse de qualité.

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 quelques études expérimentales qui ont été réalisées l'ont été dans des conditions opératoires très variées et pour différents types de gazéification.

La synthèse des études théoriques thermodynamiques de (Petit, 2011) et (Defoort and Durruty, 2012) a permis d'identifier la nature des espèces gazeuses inorganiques majoritaires attendues en sortie de réacteur lors de la gazéification de différentes biomasses. Ainsi, les calculs de condensation nous ont permis de déterminer quelles sont les espèces susceptibles de se former lorsque l'on refroidit le gaz de synthèse produit par gazéification ainsi que les températures de condensation de celles-ci. Les deux espèces KCl et NaCl ont été donc choisies comme espèces inorganiques modèles dans le cadre de nos travaux. 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.

De très nombreux essais ont été réalisés sur le dispositif expérimental analytique ANACONDA (ANAlyse de la CONdensation des Aérosols), capable de fonctionner dans des conditions expérimentales proches de celles rencontrées en gazéification dans un réacteur à flux entraîné :

- des essais de condensation avec une cinétique de refroidissement de 1000K/s ont été réalisés avec KCl, NaCl et un mélange d'aérosols (KCl + NaCl), en présence ou pas de carbone simulant les suies.
- le dispositif expérimental a ensuite été modifié pour réaliser des essais de condensation avec une vitesse de refroidissement de 300K/s, afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur les phénomènes de condensation de manière expérimentale.

L'influence des différents paramètres (présence ou pas de particules préexistantes, concentration en sel…) sur les phénomènes qui régissent la condensation de la vapeur a été étudiée pour les deux vitesses de refroidissement, en analysant les distributions des particules collectées en sortie du dispositif, ainsi que par prélèvement pour en déduire la quantification des dépôts aux parois.
En ce qui concerne le travail de modélisation, le logiciel SOPHAEROS, développé par l'IRSN pour le calcul du transport et condensation des contaminants pour des applications nucléaires, a été adapté à l'expérience ANACONDA. Avec la prise en compte de la thermique, des aspects hydrauliques de l'écoulement et la description de l'aérosol KCl et de l'aérosol NaCl dans la base thermodynamique associée au logiciel. Ce logiciel, à la différence du modèle simple de (Petit, 2011), nous a permis de :

- prendre en compte une population d'aérosols polydispersée,
- prendre en compte différentes natures de particules (particules de NaCl, KCl et particules de C simulant les suies),
- prendre en compte certains phénomènes importants qui ne sont pas décrits dans le modèle simple, comme celui de la sédimentation gravitaire,
- utiliser un logiciel, déjà bien validé dans plusieurs cas d'application, même si des modifications mineures ou des compléments ont dû être apportées pour tenir compte de l'application étudiée.

Ce logiciel a été validé pour le KCl et le NaCl par comparaison calcul-expérience et a été utilisé afin de quantifier les phénomènes principaux de condensation et dépôt en fonction de la nature du sel, la concentration, la présence de particules de C et la vitesse de refroidissement.
D'une manière globale, les résultats obtenus ont mis en évidence qu'en l'absence de particules préexistantes, la condensation des espèces inorganiques provoque la formation de nouvelles particules par nucléation homogène de diamètre aérodynamique moyen de l'ordre de 0,04µm pour les essais réalisés à 1000K/s. Pour ceux conduits à 300K/s, la distribution est un peu plus étalée vers les particules de diamètre aérodynamique moyen plus grand (0,07µm), en raison d'un effet d'agglomération des particules fines. A l'aide des calculs réalisés avec le logiciel SOPHAEROS, on a constaté que ce phénomène ne se déclenche que pour des valeurs du rapport pression partielle sur pression de vapeur saturante bien supérieures à 1, ceci en raison d'une limitation cinétique. Il dépend également de la vitesse de refroidissement : la nucléation homogène est favorisée à 1000K/s.
Concernant les dépôts à la paroi, il a été mis en évidence que les deux phénomènes principaux, en l'absence de particules de C, se produisant dans les zones de trempe d'une installation de gazéification, sont la condensation directe de la vapeur à la paroi et les dépôts par sédimentation gravitaire.

En présence des particules de C, la nucléation hétérogène est prédominante face à la nucléation homogène : la vapeur de sel inorganique aura tendance à se condenser sur les particules préexistantes, ce qui permet de réduire les dépôts d'environ 10% en masse. Cette condensation provoque aussi une augmentation du diamètre aérodynamique des particules de C (diamètre aérodynamique moyen de l'ordre de 0.07µm). Ce paramètre est, avec la masse volumique des particules, un paramètre clé quand les phénomènes de nucléation hétérogène et sédimentation gravitaire rentrent en compétition. Comme la nucléation homogène, cette nucléation hétérogène dépend d'une limitation cinétique et est favorisée à forte vitesse de refroidissement.

Enfin l'utilisation du logiciel nous a permis d'expliquer les différences de comportement (liées aux variations locales des pressions de vapeur saturante et pressions partielles de sel) entre le KCl et le NaCl aux deux vitesses de refroidissement.

Le comportement du mélange, étudié uniquement de manière expérimentale, est un intermédiaire entre celui des deux espèces inorganiques élémentaires.

En utilisant le modèle ainsi validé, nous avons cherché à explorer des pistes de solutions à déployer pour limiter la quantité de vapeur d'espèce inorganique qui se dépose aux parois dans les installations de gazéification. L'accroissement de la vitesse de refroidissement permettra de réduire les dépôts à la paroi par formation de nouvelles particules (nucléation homogène) ou condensation de la vapeur sur les particules préexistantes (nucléation hétérogène). Il est important de noter ici que le diamètre des particules préexistantes ainsi que leur masse volumique jouent un rôle important sur la nucléation hétérogène et la sédimentation gravitaire: la diminution du diamètre et l'augmentation du nombre de particules devraient permettre une réduction des dépôts. Cependant, la vitesse de sédimentation gravitaire est directement proportionnelle au diamètre de particules : il faut donc veiller à ne pas trop augmenter la taille des particules sous peine d'augmenter les phénomènes de dépôts gravitaires.

En conclusion, ce travail a permis d'obtenir des nombreuses données expérimentales nouvelles sur la condensation et le dépôt des espèces inorganiques dans des conditions expérimentales proches de celles rencontrées dans une installation de gazéification de biomasse en RFE. Ainsi, il a été aussi l'occasion d'adapter et de valider le logiciel SOPHAEROS pour pouvoir prédire ce comportement et proposer des stratégies de gestion de ces espèces dans une installation de taille industrielle.

Il ouvre la voie à des perspectives à la fois au plan expérimental et de la modélisation. Il serait tout d'abord utile d'approfondir la compréhension du comportement des mélanges d'aérosols inorganiques, à partir des essais déjà réalisés, à l'aide de calculs SOPHAEROS, comme cela a été fait pour l'étude de la condensation des espèces seules : calcul des pressions partielles, pressions de vapeur saturante du mélange et identification des mécanismes prépondérants. En effet, la présence de particules nucléées en plus grand nombre fait intervenir de manière plus marquée

l'agglomération et donc peut jouer, comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, un rôle important sur les dépôts.

La génération de particules de nature différente (carbonates alcalins par exemple, ou hydroxydes en présence d'eau) pourrait être réalisée et étudiée dans le dispositif expérimental, pour qualifier les mécanismes décrits dans SOPHAEROS. On s'attend, puisque les mécanismes sont essentiellement liés aux propriétés physiques des aérosols formés, à un accord convenable entre essais et calculs. Par la suite, des mélanges d'aérosols d'autres natures pourraient être également étudiés.

Le dispositif ANACONDA, utilisé comme un générateur d'aérosols, permettrait également de tester des systèmes de filtration à chaud, de manière analytique, avant de les développer sur des installations de plus grande taille.

Par ailleurs, l'utilisation des techniques de mesure, en particulier l'ELPI, pourrait être mise à profit sur des installations de plus grande taille au laboratoire : un prélèvement de l'écoulement en sortie du Lit Fluidisé à Haute Température (LFHT), qui fonctionne à environ 900°C, permettrait de connaitre la distribution des particules collectées, utile pour proposer une filtration adaptée par exemple.

On pourra bien sûr également utiliser l'ELPI pour mesurer les particules d'aérosols formées en sortie du réacteur à flux entrainé GIROFLE, actuellement en cours de montage au laboratoire. Ce gazéifieur permettra, en poursuite tout à fait directe de notre travail, tester les effets des paramètres étudiés dans ANACONDA dans une installation représentative (fonctionnement du RFE : 1400°C, 30 bars, débit de biomasse d'environ 50 kg/h).

Des améliorations du logiciel SOPHAEROS pourraient également être apportées. Les calculs SOPHAEROS réalisés pour cette étude ont nécessité une description thermohydraulique préalable de l'installation ANACONDA, comme on a vu au paragraphe 3.2, calculée par un logiciel de mécanique des fluides numérique comme ANSYS-FLUENT, puis une entrée « manuelle » des informations de température de paroi, de fluide, etc.

Il serait intéressant de coupler directement ou indirectement mais de manière plus automatisée la description thermohydraulique de la partie intéressante de l'installation et le calcul de la condensation, pour réaliser des calculs de manière plus aisée à l'avenir.

Références

ADEME, 2001. Rapport cendres.

Allelein, H.-J., Neu, K., Dorsselaere, J.P.V., 2005. European Validation of the Integral Code ASTEC (EVITA): First experience in validation and plant sequence calculations. Nucl. Eng. Des. 235, 285–308.

Anderson, R.B., Karn, F.S., Shultz, J.F., 1965. Factors in sulfur poisoning of iron catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. J. Catal. 4, 56–63.

Bartels, M., Lin, W., Nijenhuis, J., Kapteijn, F., van Ommen, J.R., 2008. Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention. Prog. Energy Combust. Sci. 34, 633–666.

Basu, P., 2010. Biomass gasification and pyrolysis practical design and theory. Academic Press, Burlington, MA.

Björkman, E., Strömberg, B., 1997. Release of Chlorine from Biomass at Pyrolysis and Gasification Conditions1. Energy Fuels 11, 1026–1032.

Boigelot, R., 2012. Gazéification de déchets organiques dans un réacteur à flux entrainé : impact des inorganiques sur le fonctionnement du réacteur et choix des céramiques réfractaires. Université d'Orléans.

Bricard, J., 1977. Physique des aérosols.

Brodkey, R.S., Hershey, H.C., 1987. Transport Phenomena: A Unified Approach, 1St Edition edition. ed. Mcgraw-Hill College, New York.

Bryers, R.W., 1996. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. Prog. Energy Combust. Sci. 22, 29–120.

Bujan, A., Ammirabile, L., Bieliauskas, A., Toth, B., 2010. ASTEC V1.3 code SOPHAEROS module validation using the STORM experiments. Prog. Nucl. Energy 52, 777–788.

Cadle, R.D., 1967. Aerosol Science. C. N. Davies, Ed. Academic Press, New York, 1966. 486 pp., illus. $10.50. Science 157, 1548–1548.

Chamberlain, A.C., Chadwick, R.C., England), A.E.R.E. (Harwell, Group, U.K.A.E.A.R., 1965. Transport of Iodine from Atmosphere to Ground. Atomic Energy Research Establishment.

Chandrasekaran, S.R., Hopke, P.K., Rector, L., Allen, G., Lin, L., 2012. Chemical Composition of Wood Chips and Wood Pellets. Energy Fuels 26, 4932–4937.

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, 3644–3652.

Cousin, F., Dieschbourg, K., Jacq, F., 2008. New capabilities of simulating fission product transport in circuits with ASTEC/SOPHAEROS v.1.3. Nucl. Eng. Des. 238, 2430–2438.

Cranga, M., 1991. TRAPF Logiciel Physics, Development and Validation Status–Correlations and Models.

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, 855–865.

Defoort, F., Durruty, J., 2012. Etude du relâchement des éléments inorganiques lors de la gazéification de différentes biomasses (Note technique interne CEA No. DTBH/DL/2012-007).

Dekati, 2008. ELPI User manual.

dlm, 2010. Particules et transport [WWW Document]. URL http://www.health.belgium.be/eportal/Environment/Products/Carsandbiofuel/cars/Particules/#comment (accessed 10.6.14).

Drosik, I., Martin, F., Dumaz, P., 1995. Analysis of AERODEVAP experiments with the SOPHAEROS computer code. J. Aerosol Sci., Abstracts of the 1995 European Aerosol Conference 26, Supplement 1, S709–S710.

ECN (2010) PHYLLIS. Disponible sur : < https://www.ecn.nl/phyllis2/ >

École des Mines d'Albi-Carmaux (2009) Les fondamentaux de la cristallisation et de la précipitation. Disponible sur :
< http://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/uc_NucleationHeterogene.html >

ECOREN Chaufferie bois, Traitement des fumées. Disponible sur : http://www.ecoren.fr/traitement-des-fumees-chaufferie-bois.php

Finlayson-Pitts, B.J., Jr, J.N.P., 1999. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. Academic Press.

Fryda, L.E., Panopoulos, K.D., Kakaras, E., 2008. Agglomeration in fluidised bed gasification of biomass. Powder Technol. 181, 307–320.

Gabra, M., Nordin, A., Öhman, M., Kjellström, B., 2001. Alkali retention/separation during bagasse gasification: a comparison between a fluidised bed and a cyclone gasifier. Biomass Bioenergy 21, 461–476.

Gelbard, F., 1979. The general dynamic equation for aerosolsaerosols. Ph.D. thesis. California Institute of Technology, Pasadena.

Girschick, S.L., Chiu, C.-P., Mcmurry, P.H., 1990. Time-dependent aerosol models and homogeneous nucleation rates. Aerosol Sci. Technol. 13, 465–477.

Gormley, P.G., Kennedy, M., 1949. Diffusion from a Stream Flowing Through a Cylindrical Tube.

Harris, P.J.F., 2005. New Perspectives on the Structure of Graphitic Carbons. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 30, 235–253.

Hernández, J.J., Aranda-Almansa, G., Bula, A., 2010. Gasification of biomass wastes in an entrained flow gasifier: Effect of the particle size and the residence time. Fuel Process. Technol. 91, 681–692.

Hinds, W.C., 2012. Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles. John Wiley & Sons.

Jacob N. Knudsen, P.A.J., 2004. Sulfur Transformations during Thermal Conversion of Herbaceous Biomass. Energy Amp Fuels - ENERG FUEL 18.

Jensen, P.A., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K., Sander, B., 2000. Experimental Investigation of the Transformation and Release to Gas Phase of Potassium and Chlorine during Straw Pyrolysis. Energy Fuels 14, 1280–1285.

Keskinen, J., Marjamäki, M., Virtanen, A., Mäkelä, T., Hillamo, R., 1999. Electrical calibration method for cascade impactors. J. Aerosol Sci. 30, 111–116.

Keskinen, J., Marjamauml ki, M., Mauml kelauml, T., Hillamo, R., 1996. Calibration method for cascade impactors. J. Aerosol Sci. 27, 301–302.

Kuramochi, H., Wu, W., Kawamoto, K., 2005. Prediction of the behaviors of H2S and HCl during gasification of selected residual biomass fuels by equilibrium calculation. Fuel 84, 377–387.

Lafferrere, L., 2002. NUCLEATION ET TRANSITIONS DE PHASES EN CHIMIE PHARMACEUTIQUE. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III.

Linstrom, P.J., Mallard, W.G., 2011. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69.

Loyalka, S.K., 2003. Velocity Slip Coefficient and the Diffusion Slip Velocity for a Multicomponent Gas Mixture. Phys. Fluids 1958-1988 14, 2599–2604.

Madon, R.J., Taylor, W.F., 1981. Fischer-Tropsch synthesis on a precipitated iron catalyst. J. Catal. 69, 32–43.

Marjamäki, M., Keskinen, J., Chen, D.-R., Pui, D.Y.H., 2000. PERFORMANCE EVALUATION OF THE ELECTRICAL LOW-PRESSURE IMPACTOR (ELPI). J. Aerosol Sci. 31, 249–261.

McCabe, W., Smith, J., Harriott, P., 2004. Unit Operations of Chemical Engineering, 7 edition. ed. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, Boston.

Michaud, V., 2009. Etude des propriétés hygroscopiques des aérosols atmosphériques. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.

Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, 2013. Les biocarburants (No. 5).

Modi, R., Khan, A., Joshi, M., Ganju, S., Singh, A.K., Srivastava, A., Sapra, B.K., Mayya, Y.S., 2014. Metal oxide aerosol dry deposition in laminar pipe flow at high thermal gradients and comparison with SOPHAEROS module of ASTEC reactor accident analysis code. Ann. Nucl. Energy 64, 107–113.

Moisio, M., 1999. Real Time Size Distribution Measurement of Combustion Aerosols. Tampere University of Technology.

Montassier, N., 1990. Étude du dépôt des aérosols par thermophorèse dans un écoulement laminaire. Paris 12.

Moreau, S., Bottin, A., 2013. Le bilan énergétique de la France en 2012 : une consommation en baisse sous l'effet de la morosité économique.

Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., Riedl, R., 1997. Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. Biomass Bioenergy 12, 211–224.

Ouf, F.-X., 2006. Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie. Université de Rouen.

Petit, M., 2011. Etude du comportement des espèces inorganiques dans une installation de gazéification de la biomasse : condensation des aérosols et dépôts. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL.

Petit, M., Froment, K., Seiler, J.-M., Burghoffer, P., Patisson, F., 2013. Condensation des vapeurs inorganiques lors du refroidissement du gaz de synthèse de gazéification de la biomasse [WWW Document]. Httpirevuesinistfrpollution-Atmospherique. URL http://lodel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=299 (accessed 4.8.14).

Petroff, A., 2005. Etude mécanistique du dépôt sec d'aérosols sur les couverts végétaux. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II.

Porbatzki, D., Stemmler, M., Müller, M., 2011. Release of inorganic trace elements during gasification of wood, straw, and miscanthus. Biomass Bioenergy, CHRISGAS 35, Supplement 1, S79–S86.

Pruppacher, H.R., Klett, J.D., 2010. Microphysics of Clouds and Precipitation. Springer.

Qin, K., 2012. Entrained Flow Gasification of Biomass. Technical University of Denmark, 2800 Kgs.Lyngby.

Renoux, A., Boulaud, D., 1998. Les Aérosols: physique et métrologie. Tec & Doc Lavoisier.

Risnes, H., Fjellerup, J., Henriksen, U., Moilanen, A., Norby, P., Papadakis, K., Posselt, D., Sørensen, L.H., 2003. Calcium addition in straw gasification☆. Fuel 82, 641–651.

Rudloff, M., 2005. The development and operation of an optimised gasifier for syngas production from biomass.

Saffman, P.G., Turner, J.S., 1956. On the collision of drops in turbulent clouds. J. Fluid Mech. 1, 16–30.

Souchay, P., 1968. Thermodynamique chimique.

Taine, J., Petit, J.-P., 1998. Transferts thermiques: mécanique des fluides anisothermes. Dunod.

Talbot, L., 2012. THERMOPHORESIS OF PARTICLES IN A HEATED BOUNDARY LAYER. J. Fluid Mech.

The mechanics of aerosols. By N. A. Fuchs. Translated by R. E. Daisley and Marina Fuchs; Edited by C. N. Davies. London (Pergamon Press), 1964. Pp. xiv, 408; 82 Figures; 40 Tables. £6, 1965. . Q. J. R. Meteorol. Soc. 91, 249–249.

Thulukkanam, K., 2000. Heat Exchanger Design Handbook. CRC Press.

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, 135–146.

Valin, S., Ravel, S., Guillaudeau, J., Thiery, S., 2010. Comprehensive study of the influence of total pressure on products yields in fluidized bed gasification of wood sawdust. Fuel Process. Technol. 91, 1222–1228.

Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., Morgan, T.J., 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. Fuel 94, 1–33.

Visconti, C.G., Lietti, L., Forzatti, P., Zennaro, R., 2007. Fischer–Tropsch synthesis on sulphur poisoned Co/Al2O3 catalyst. Appl. Catal. Gen. 330, 49–56.

Wahab Mojtahedi, E.K., 1990. Release of sodium and potassium in the PFB gasification of peat.

Waldmann, L., 1961. On the Motion of Spherical Particles in Nonhomogeneous Gases. Presented at the Rarefied Gas Dynamics, p. 323.

Wei, X., Schnell, U., Hein, K.R.G., 2005. Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation. Fuel 84, 841–848.

Williams, M.M.R., Loyalka, S.K., 1991. Aerosol science: theory and practice : with special applications to the nuclear industry. Pergamon Press, Oxford; New York.

Zevenhoven-Onderwater, M., Backman, R., Skrifvars, B.-J., Hupa, M., 2001. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the

chemistry of melting ashes and ash–bed material interaction. Fuel 80, 1489–1502.

Zhou, J., Masutani, S.M., Ishimura, D.M., Turn, S.Q., Kinoshita, C.M., 2000. Release of Fuel-Bound Nitrogen during Biomass Gasification. Ind. Eng. Chem. Res. 39, 626–634.

Annexes

Annexe 1 : Bilans pour chacune des classes d'aérosols

- **Etat 2**

$$\frac{dm_{2,i}}{dt} = \underbrace{Q_{m_{aer,i}}}_{\substack{débit\ d'entrée\ des\ aérosols\ de\ taille\ "i"}} + \underbrace{agg_i}_{\substack{agglomération\ de\ particules}} + \underbrace{cond_i}_{\substack{condensation\ sur\ les\ particules}} - \underbrace{\tau_{d,i} m_{2,i}}_{\substack{dépôt\ de\ particules}} + \underbrace{\tau_{rp,i} m_{4,i}}_{\substack{résusp.\ mécanique}} \qquad (A-1)$$

$m_{2,i}$: masse d'aérosols suspendus de la classe d'aérosols (taille) « i » (kg)

$Q_{m_{aer,i}} = Q_{m_{a,i}}$ → débit d'entrée des aérosols suspendus (kg/s) de taille « i » pour le premier des volumes de contrôle

$Q_{m_{aer,i}} = \left(\tau_{fg,i}^{up} m_{2,i}^{up} - \tau_{fg,i} m_{2,i}\right)$ → débit d'entrée des aérosols suspendus (kg/s) de taille « i » pour tous les autres volumes de contrôle.

$\tau_{d,i}$: taux de dépôt de la classe « i » d'aérosols (s^{-1})

agg_i : terme d'agglomération des aérosols de classe ou taille « i » (kg/s)

$cond_i$: terme de condensation - évaporation de la vapeur sur les particules (nucléation hétérogène) de taille « i » (kg/s)

$\tau_{rp,i}$: taux de résuspension mécanique des aérosols de la classe « i » (s^{-1})

Pour la première classe de taille, l'équation bilan inclut un terme de nucléation homogène

$$\frac{dm_{2,1}}{dt} = \underbrace{Q_{m_{a,i}}}_{\substack{débit\ d'entrée}} + \underbrace{agg_1}_{\substack{agglomération\ de\ particules}} + \underbrace{cond_1}_{\substack{condensation\ évaporation\ sur-des\ aérosols}} - \underbrace{\tau_{d,1} m_{2,1}}_{\substack{dépôt\ d"aérosols}} + \underbrace{\tau_{rm,1} m_{4,1}}_{\substack{résuspension\ mécanique\ d'aérosols}} + \sum_{vs} J_m \qquad (A-2)$$

J_m : taux de nucléation homogène

vs : espèces volatiles

Définition du terme d'agglomération du bilan global

Le terme d'agglomération correspond à l'expression suivante :

$$agg_i = \underbrace{source_i}_{\substack{terme \\ d'entrée}} - \underbrace{sink_i}_{\substack{terme\ de \\ sortie}} \qquad (A-3)$$

Le terme d'entrée est résolu pour les aérosols qui entrent à la classe d'aérosols ou taille « i ». Il est défini selon l'équation suivante:

$$source_i = \frac{\propto}{\rho_p \Omega} m_{2,i} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{i-1,j}\, K_{i-1,j} \frac{m_{2,j}}{v_j} \qquad 2 < i \leq N_c \qquad (A-4)$$

$K_{i-1,j}$: coefficient d'agglomération entre particules de taille i et j (m^3/s). Ce coefficient sera défini ultérieurement pour chacun des phénomènes d'agglomération décrits dans SOPHAEROS.

$\beta_{i-1,j}$: est le coefficient d'efficacité de production de particules de taille plus grande que celle de la classe « i » de particules, formées par agglomération entre les particules de taille i et j . Ce coefficient est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\beta_{i-1,j} = \frac{v_j}{v_{i+1} - v_i} \qquad for\ j \leq i \qquad (A-5)$$

$$\beta_{i-1,j} = 1 \qquad for\ j > i \qquad (A-6)$$

v_i : volume de la particule considérée (m^3)

Pour le détail du bilan particulier de la première des classes de particules, voir note technique.

Le terme de pertes est résolu pour les aérosols qui sortent de la classe « i » d'aérosols.
L'équation qui décrit ce terme est :

$$sink_i = \frac{1}{\rho_p \Omega} m_{2,i} \sum_{j=1}^{N_c} \beta_{i,j} K_{i,j} \frac{m_{2,j}}{v_j} \qquad 1 \ll i < N_c \qquad (A-7)$$

Définition du terme de condensation du bilan global

Il existe deux situations différentes :

- La condensation de la vapeur sur les particules solides (aérosols solides) décrite selon :

$$cond_i = \frac{1}{\propto -1} \sum_{Vapeurs} \left(\propto \tau_{cp,i-1} - \tau_{cp,i}\right)\left(m_{1s} - m_{sat}^f\right) \qquad m_{1s} \geq m_{sat}^f \qquad 1 < i < N_c \quad (A-8)$$

$\tau_{cp,i}$: taux de condensation de la vapeur sur les particules solides de taille « i » (nucléation hétérogène)

$\propto$: Rapport de deux volumes successifs de particules

- L'évaporation des vapeurs à partir des particules solides :

$$cond_i = \frac{1}{\propto -1} \sum_{Vapeurs} \left(\propto \tau_{cp,i-1} - \tau_{cp,i+1} \right) \left(m_{1s} - m_{sat}^{f} \right) \quad m_{1s} \leq m_{sat}^{f} \quad 1 < i < N_c \quad (A-9)$$

- **Etat 4**

Un bilan correspondant à l'état physique 4 (aérosols déposés) est défini aussi pour chaque classe d'aérosols (N_c) et chacun des volumes de contrôle. Il existe deux équations possibles :

- L'une regroupe le dépôt des aérosols et leur possible ré suspension mécanique (il n'y a pas de volatilisation de la vapeur à partir des aérosols déposés) :

$$\frac{dm_{4,i}}{dt} = \underbrace{\overline{\tau_{d,i}} m_2}_{\substack{dépôt \\ des \\ aérosols}} - \underbrace{\overline{\tau_{rm,i}} m_{4,i}}_{\substack{résuspension \\ mécanique\ des \\ aérosols}} \quad (A-10)$$

- L'autre contient un terme en plus correspondant à l'évaporation de la vapeur à partir des aérosols déposés à la paroi :

$$\frac{dm_{4,i}}{dt} = \underbrace{\tau_{cw}(m_1 - m_{sat}^{w}) \frac{m_{4,i}}{m_3 + m_{4,i}}}_{\substack{évaporation\ de\ la\ vapeur \\ à\ partir\ des\ aérosols\ déposés}} + \underbrace{\overline{\tau_d} m_{2,i}}_{\substack{dépôt\ des \\ aérosols\ à \\ la\ paroi}} - \underbrace{\overline{\tau_{rm,i}} m_{4,i}}_{\substack{résuspension \\ mécanique\ des \\ aérosols}} \quad si \quad m_1 < m_{sat}^{w} \quad (A-11)$$

Annexe 2 : L'agglomération par diffusion turbulente et gravitaire

Agglomération par diffusion turbulente

L'expression permettant de calculer le coefficient d'agglomération par diffusion turbulente $K_{i,j}^{t}$ (m³/s) entre deux particules de taille différente (i et j) dans SOPHAEROS est celle de (Saffman and Turner, 1956) :

$$K_{i,j}^{t} = \sqrt{\left(K_{i,j}^{sh}\right)^2 + \left(K_{i,j}^{in}\right)^2} \qquad (A-12)$$

Dans cette expression, $K_{i,j}^{sh}$ est le coefficient d'agglomération lié aux forces de cisaillement et $K_{i,j}^{in}$ est le coefficient d'agglomération inertielle.

L'expression du coefficient d'agglomération lié aux forces de cisaillement $K_{i,j}^{sh}$ (m³/s) est:

$$K_{i,j}^{sh} = \frac{2}{3}\left(r_i + r_j\right)^3 \sqrt{\frac{2\pi E_T}{\nu_f}} \qquad (A-13)$$

où E_T est la densité de dissipation d'énergie turbulente du fluide porteur (m²/s³) et ν_f est la viscosité cinématique du fluide porteur (m²/s).

L'expression du coefficient d'agglomération inertielle $K_{i,i}^{in}$ (m³/s) est :

$$K_{i,i}^{in} = 2\sqrt{2\pi}\frac{\gamma^2}{g}\xi_{ij}\left(r_i + r_j\right)^2 \left|V_{d,i}^{S} - V_{d,j}^{S}\right| \left(\frac{8\pi}{15}\frac{E_T^3}{\nu_f}\right) \qquad (A-14)$$

Agglomération gravitaire

Le coefficient d'agglomération gravitaire $K_{i,j}^{g}$ (m^3/s) entre deux particules de taille i et j est calculé dans SOPHAEROS à partir de l'expression suivante :

$$K_{i,j}^{g} = \pi\gamma^2 \xi_{ij} \left(r_i + r_j\right)^2 \left|V_{d,i}^{S} - V_{d,j}^{S}\right| \qquad (A-15)$$

Dans cette équation, ξ_{ij} est l'efficience d'agglomération entre les particules de taille i et j, $V_{d,i}^{S}$ est la vitesse de sédimentation gravitaire des particules de taille i (m/s).

L'efficacité d'agglomération entre particules de taille différente est calculée à partir de l'expression de (Pruppacher and Klett, 2010):

$$\xi_{ij} = Min\left\{0.5\left[\frac{Min\left(r_i, r_j\right)}{\left(r_i + r_j\right)}\right]^2, \frac{1}{18}\right\} \qquad (A-16)$$

Annexe 3 : Etude de sensibilité des dépôts aux valeurs de la conductivité thermique des aérosols

Tableau A-1. Etude de sensibilité des dépôts aux valeurs de la conductivité thermique des aérosols.

Etude de sensibilité	Dépôts (%)
Conductivité thermique	
3,6 W /mK	59 .73
1 /2 = 1,8	59 .71
1 /10 = 0,36	59 .79
·2 = 7,2	59 .70
·10 = 36	59 .70

Conclusion :

- Le calcul n'est pas sensible à la conductivité thermique des aérosols

Annexe 4 : Diffusiophorèse

C'est le phénomène suivant lequel les particules d'aérosol en suspension dans un mélange de gaz à température et pression uniformes, mais de constitution inhomogène, se déplacent sous l'action des gradients de concentration des différents constituants du mélange. Par exemple, Il est possible que, du fait de l'inhomogénéité de la concentration en vapeur d'eau, de la diffusiophorèse apparaisse dans l'enceinte d'un réacteur nucléaire lors d'un accident hypothétique.

Si $K_n \gg 1$ $(\lambda_g \gg r_p)$, on peut calculer, dans le cas d'un mélange binaire, une vitesse de diffusiophorèse donnée par l'équation :

$$V_D = -\frac{M_1^{\frac{1}{2}} - M_2^{\frac{1}{2}}}{\gamma_1 M_1^{\frac{1}{2}} + \gamma_2 M_2^{\frac{1}{2}}} D\nabla\gamma \qquad (A-17)$$

Avec M_i masses molaires des gaz

γ_i fractions molaires

D coefficient de diffusion molaire mutuel des deux composants

$\nabla\gamma$ gradient de la fraction molaire loin de la particule

On suppose le mélange des deux gaz isotherme. Dans ce cas, la vitesse de diffusionphorèse ne dépend pas de la dimension des aérosols dans le mélange. On ne rentrera pas dans le détail des équations, même si le logiciel SOPHAEROS permet de prendre en compte ce phénomène pour deux raisons. Premièrement, dans le dispositif ANACONDA, un seul gaz porteur est utilisé et non pas un mélange. De ce fait, la diffusiophorese n'a pas pu être étudiée expérimentalement. Deuxièmement, on a vérifié que ce phénomène n'avait pas d'influence dans le calcul SOPHAEROS où il a été activé.

Annexe 5 : Dépôts par impaction

Une particule transportée par un écoulement vers un obstacle peut ne pas suivre les changements de direction de l'écoulement autour de l'obstacle, et va impacter celui-ci si son inertie est importante.

L'influence de cette inertie croît pour des diamètres de particules, des masses volumiques de particules et des vitesses d'écoulements croissants. Elle est généralement sensible pour des particules dont le diamètre est de l'ordre ou supérieur au micromètre. L'impaction inertielle est décrite en fonction d'une efficacité d'impaction E_{imp} prise en compte dans le calcul de la vitesse de dépôt par impaction V_{imp}, celle-ci est alors donnée par l'équation.

$$V_{imp} = vE_{imp}(S_t) \qquad (A-18)$$

La formulation de l'efficacité d'impaction peut varier selon les domaines étudiés par différents auteurs dans la littérature (Petroff, 2005). Elle est définie comme le rapport du nombre de particules impactées sur le nombre de particules qui passeraient au travers de l'obstacle si l'écoulement n'était pas perturbé par sa présence. Elle est reliée au nombre de Stokes S_t, défini par l'équation suivante, et à la forme de l'obstacle (Hinds, 2012).

$$S_t = \frac{\tau\eta}{L} = \frac{2}{9}\frac{r_p^2 \rho_P C_U v}{\eta_g L} \qquad (A-19)$$

Dans la première équation, le nombre de Stokes quantifie le rapport de la taille caractéristique de l'obstacle L et de la distance d'arrêt de la particule égale à $\tau\eta$ (m). Il peut aussi être vu comme le rapport du temps de relaxation et du temps de transit autour de l'obstacle (Hinds, 1999). Dans le cas d'une surface plane, le nombre de Stokes prend la forme de la seconde équation, la vitesse caractéristique étant alors la vitesse de frottement u^*.

$$S_t = \frac{\tau u^*}{\eta} \qquad (A-20)$$

Le logiciel SOPHAEROS prend en compte le phénomène d'impaction de deux manières différentes nommées « Bend impaction » dont les équations sont les mêmes que celles présentées précédemment et « Eddy impaction ».

Annexe 6 : Dépôts expérimentaux des essais à froid

Tableau A-2. Quantification des dépôts expérimentaux des écoulements à froid

N° essai	Caractéristiques de l'essai	T (K)	Vitesse de refroidissement	Débit sel entrée ($\times 10^{-8}$ kg/s)	Débit sel sortie ($\times 10^{-8}$ kg/s)	Dépôts rapportés à la masse de sel initiale (%masse)
1	Particules initiales de KCl 1wt%	293	1000K/s	1,08	0,90	16,7 ± 0,5
			300K/s	0,87	0,63	27,5 ± 0,4
2	Particules initiales de NaCl 1wt%	293	1000K/s	2,16	1,74	19,3 ± 2,5
3	Particules initiales de NaCl 0,5wt%	293	1000K/s	2,16	1,74	19,3 ± 2,5
			300K/s	2,7	2,01	25,4 ± 0,5
4	Particules initiales de mélange (NaCl 0,5wt%+ KCl 1wt%)	293	1000K/s	2,06	1,80	12,7 ± 0,7
			300K/s	2,8	0,6	21,4 ± 0,4

Annexe 7 : Distribution massique des particules sur les différents étages de l'ELPI

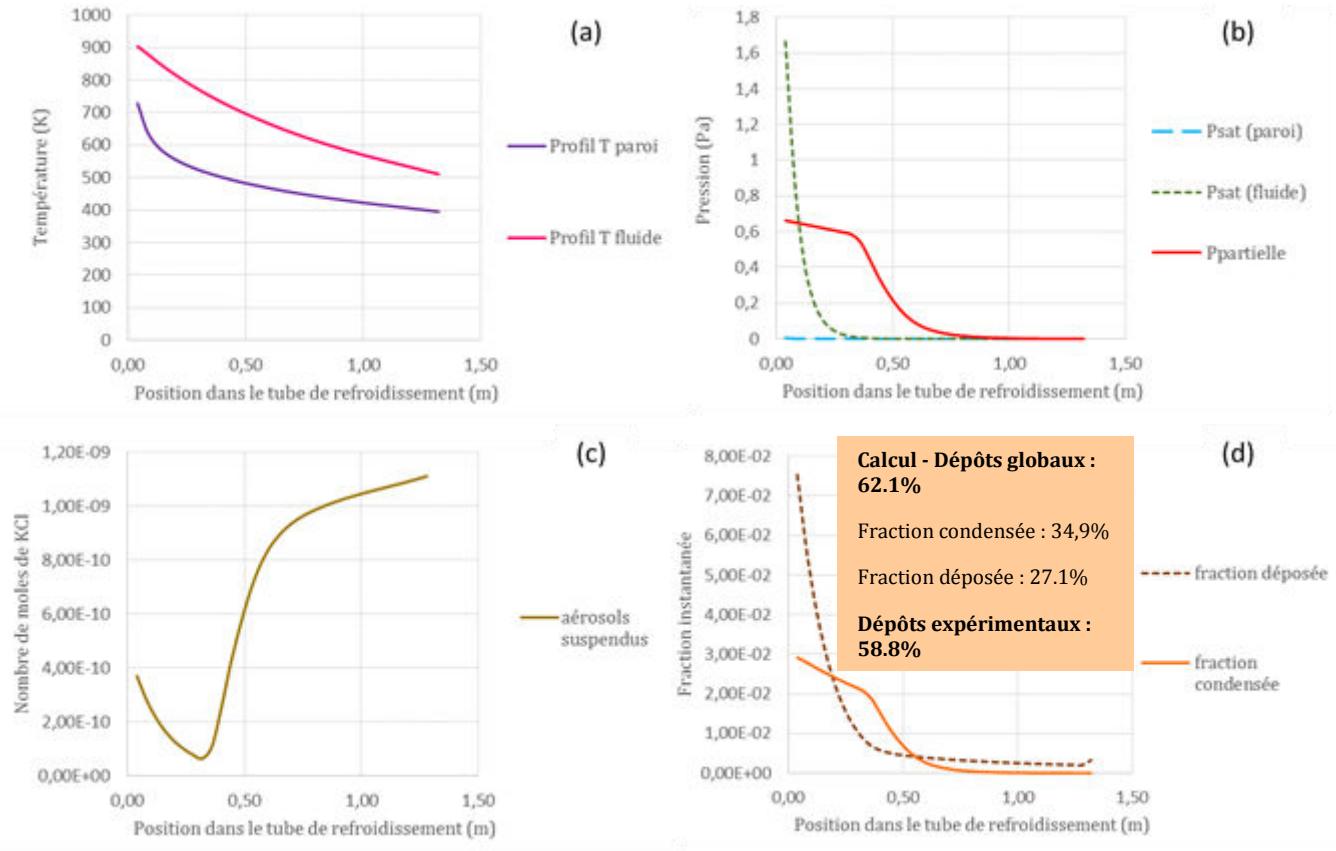
Tableau A-3. Pourcentage massique de particules (du total récupéré) déposé sur chaque étage de l'ELPI

% massique du total récupéré	KCl 1%		NaCl 1%	NaCl 0,5%	KCl 1% (mélange)	NaCl 0,5% (mélange)
Vitesse de refroidissement (K/s)	**1000**	**300**	**1000**	**300**	**300**	**300**
Etage 1	3,7	6,6	2,0	3,8	5,5	6,6
Etage 2	18,8	23,2	10,6	4,6	19,4	14,0
Etage 3	13,4	18,2	3,5	3,1	19,1	12,8
Etage 4	8,2	9,5	10,9	4,1	8,7	7,3
Etage 5	8,9	6,8	7,3	3,4	6,9	7,8
Etage 6	9,2	7,9	8,4	6,8	6,5	7,4
Etage 7	11,2	7,6	10,1	8,6	8,6	9,6
Etage 8	12,8	7,6	22,6	6,3	9,6	11,4
Etage 9	5,8	4,3	5,5	3,8	6,7	6,9
Etage 10	2,7	3,3	2,0	1,3	3,0	4,4
Etage 11	2,5	2,8	14,2	2,5	3,2	5,9
Etage 12	2,7	2,2	2,9	1,6	2,8	5,9

Annexe 8 : Méthodologie du calcul SOPHAEROS

On résume ici la manière dont les résultats bruts obtenus avec le logiciel SOPHAEROS ont été traités pour obtenir les courbes données dans les paragraphes 5.3.2 et 5.3.3.

On rappelle ci-dessous un exemple de ces courbes, données sur la Figure 39:



On rappelle qu'avant de lancer un calcul SOPHAEROS, l'utilisateur doit définir certaines données, qui ont été décrites dans le Tableau **10**.

Ainsi, le tube de refroidissement est découpé en « n » volumes de contrôles (ou mailles), chaque volume ayant la même longueur, et une valeur de T paroi et de Tgaz définies, différentes d'une maille à l'autre

En sortie du calcul brut, on obtient pour l'espèce inorganique considérée, la masse d'espèce dans chaque maille. On peut tracer directement l'évolution de la répartition de cette espèce inorganique, en fonction la longueur du tube de refroidissement (dont les températures de paroi

et de fluide diminuent selon de la cinétique de refroidissement imposée), entre les différents états :

- aérosols suspendus dans la phase gazeuse
- aérosols déposés en paroi,
- vapeur condensée en paroi,
- et vapeur suspendue
- Remarque : Compte tenu du calcul en mode piston à partir d'un tube vide, il faut attendre que le régime permanent soit atteint lors du calcul, c'est à dire que les masses en sortie de chaque volume soient constantes dans le temps.

Les 2 figures du haut sont pour la première à gauche, issue du calcul thermique de l'installation, pour la seconde à droite, issue du calcul de la pression partielle et de la pression de vapeur saturante à la température locale considérée.

La courbe du bas à gauche représente le nombre de moles « instantané » d'espèce suspendue, c'est-à-dire la valeur de la masse d'espèce suspendue dans chaque maille rapportée à la masse molaire de l'espèce.

A partir de la distribution des masses déposées ou suspendues dans chaque maille notées (m_i) dans le tube de refroidissement, on peut déduire l'évolution de la fraction massique déposée ou suspendue partir de la détermination de cette fraction dans chaque maille, i étant le nombre de mailles:

$$fraction\ massique\ déposée\ ou\ suspendue\ dans\ 1\ maille = \frac{m_i^{deposées\ ou\ suspendues/maille}}{\sum_i m_i^{deposées\ ou\ suspendues}} \qquad (A-21)$$

La masse totale déposée ou condensée permet également de calculer une fraction moyenne déposée ou condensée en rapportant cette valeur au débit d'entrée :

$$fraction\ moyenne\ déposée\ ou\ suspendue\ dans\ le\ tube = \frac{\sum_i m_i^{deposées\ ou\ suspendues}}{M_{totale\ vapeur+aérosols\ à\ l'entrée}} \qquad (A-22)$$

En multipliant ces deux relations, on obtient la fraction massique déposée dans chaque maille rapportée à la masse totale à l'entrée du dispositif, que l'on appelle Fraction massique instantanée (par maille),

$$fraction\ instantanée\ par\ maille = \frac{masse\ instantanée\ deposée}{masse\ totale\ vapeur + aérosols\ entrée} \qquad (A-23)$$

Annexe 9 : Etude paramétrique de la condensation de NaCl 0.5% (calculs SOPHAEROS)

Tableau A-4. Résultats calculs SOPHAEROS NaCl 0,5% à chaud, en l'absence de particules de C et aux deux vitesses de refroidissement (1000K/s et 300K/s).

	Vitesse de refroidissement			
NaCl 0.5% à chaud (Vapeur + particules initiales)	**1000K/s**		**300K/s**	
Dépôts (% massique)	Fraction déposée	Fraction condensée à la paroi	Fraction déposée	Fraction condensée à la paroi
Tous les phénomènes	48,5%	9,1%	24,5%	41,5%
Condensation directe de la vapeur à la paroi désactivée	48,5%	0%	24,5%	0%
nucl. homogène désactivée	30,5%	69,5%	25,5%	74,5%
nucl. hétérogène désactivée	48,5%	9,1%	24,5%	41,5%
Thermophorèse désactivée	47,8%	9,1%	24,1%	41,5%
Diffusion brownienne désactivée	48,5%	9,1%	24,5%	41,5%
Sédimentation gravitairedésactivée	17,5%	9,1%	5,5%	41,5%
Diffusiophorese désactivée	48,5%	9,1%	24,5%	41,5%

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier les phénomènes de condensation d'aérosols d'espèces inorganiques dans un procédé de gazéification de la biomasse. En effet, au cours du procédé de gazéification, la biomasse lignocellulosique se transforme entre 900 et 1500°C en un gaz de synthèse. Certaines espèces inorganiques contenues dans les cendres, sont en partie volatilisées, en particulier sous forme de chlorures (KCl, NaCl), et se condensent ensuite lors du refroidissement de ce gaz. Les composés peuvent alors provoquer corrosion, bouchage et polluer les catalyseurs utilisés lors des synthèses ultérieures. La compréhension et la modélisation de la condensation de ces espèces peut aider à leur maitrise, et pour limiter les difficultés rencontrées.

Un dispositif expérimental analytique existant au laboratoire nous a permis de réaliser des essais de condensation de KCl et NaCl gazeux, dans des conditions expérimentales proches de celles rencontrées en gazéification dans un réacteur à flux entraîné, en particulier pour deux vitesses de refroidissement (1000K/s et 300K/s).

L'influence des différents paramètres (présence ou pas de particules préexistantes dans l'installation comme les suies et représentées par des particules de C, concentration en sel, mélange…) sur les phénomènes qui régissent la condensation de la vapeur a été réalisée pour les deux vitesses de refroidissement.

D'une manière globale, les résultats expérimentaux ont mis en évidence qu'en l'absence de particules de C, la condensation des espèces inorganiques provoque la formation de très nombreuses nouvelles particules, de très petite taille, par nucléation homogène. En présence de particules de C, cette vapeur a tendance à se condenser sur les particules préexistantes, ce qui permet de réduire les dépôts aux parois d'environ 10% en masse. Le comportement du mélange est un intermédiaire entre celui des deux espèces inorganiques élémentaires. A 300K/s un effet d'agglomération de particules lié à un temps de séjour plus long a été mis en évidence pour tous les essais.

Le logiciel SOPHAEROS, développé par l'IRSN pour le calcul du transport et condensation des contaminants pour des applications nucléaires, a été adapté aux conditions expérimentales de cette étude, et été validé pour le KCl et le NaCl par comparaison calcul-expérience. Il a également permis d'expliquer les différences de comportement, d'une part, liées aux variations locales des pressions de vapeur saturante et pression partielle de sel et d'autre part, entre les deux vitesses

de refroidissement. En conclusion de ce travail et afin de réduire les dépôts à la paroi, quelques pistes de solutions industrielles sont proposées.

Mots clés: biomasse - gazéification – aérosols - espèces inorganiques – condensation – dépôts

Abstract

The purpose of this work is to analyze the condensation phenomena of inorganic species aerosols in a biomass gasification process. Indeed, during gasification, lignocellulosic biomass is transformed, in between 900 and 1500°C, into a Syngas. Some inorganic species initially present in the ash, are partly volatilized in chlorides (KCl, NaCl), and condense when the syngas cools down. These compounds may then, induce corrosion, blockages and deactivation of the catalysts used in further synthesis. The understanding and modeling of these species condensation may help to their management, and also to the imitation of the encountered difficulties.

An experimental and analytical set-up, existing n the lab, allowed us to perform condensation tests from gaseous KCl and NaCl, under experimental condition close to the industrial gasification ones for an entrained flow reactor, especially for two cooling rates (1000 and 300K/s).

The influence of the different parameters (presence or not of preexisting particles like soot and simulated by carbon particles, inorganic salts concentration, salts mixture…) on the vapor condensation phenomena, was performed for both cooling rates.

Globally, the experimental results showed that, without carbon particles, the inorganic species condensation induce the formation of very small new particles by homogeneous nucleation. With carbon particles, this vapor tends to condense on the preexisting particles, which allows to reduce the wall deposits by about 10wt %. The mixture behavior is found to be in between the individual salt ones. A particle agglomeration effect is also evidenced at 300K/S, linked the increase of the residence time in the cooling part of the set-up.

The SOPHAEROS software, developed by IRSN for the fission product transport and condensation in a nuclear power plant, was adapted to the experimental conditions of this work. The validation of this tool was obtained, comparing calculation and experimental results. It was then used to determine the main condensation and deposits phenomena varying the inorganic salt nature, their concentration, the presence of carbon particles and the cooling rate. It was showed that, the three main involved phenomena, occurring in the quench part of a gasification reactor, without carbon particles, are the direct wall condensation of the vapor, the homogeneous nucleation (favored at high cooling rate, 1000K/s), and gravitational settling deposits. When carbon particles are included, heterogeneous nucleation is predominant upon homogeneous one.

The modelling could allow us to explain the behavior differences related to the local variation of salts partial pressure and saturation vapor pressure, as well as the influence of both cooling rates on the condensation results.

Finally, some industrial possible solutions to decrease the wall deposits are proposed as a conclusion of the work.

Keywords: biomass – gasification – aerosols - inorganic species – condensation – deposits