



HAL
open science

Traitement des déchets issus de la biomasse pour la génération d'énergie

Florent Mancini

► **To cite this version:**

Florent Mancini. Traitement des déchets issus de la biomasse pour la génération d'énergie. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. Français. NNT : 2006BOR13135 . tel-00102009

HAL Id: tel-00102009

<https://theses.hal.science/tel-00102009>

Submitted on 28 Sep 2006

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License

N° Ordre: 3135

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par

Florent MANCINI

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : GENIE DES PROCEDES

**TRAITEMENT DES DECHETS ISSUS DE LA BIOMASSE POUR LA
GENERATION D'ENERGIE**

Soutenue le : 01 Février 2006

Après avis de :

M. J. S. CONDORET, Professeur, ENSIACET, Toulouse

Rapporteur

M. J. R. PORTELA MIGUELEZ, Professeur, Université de Cadix

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. B. BERDEU, Professeur, ENSCPB, Bordeaux I

Examineur

M. F. CANSELL, Directeur de recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux I

Examineur

M. C. DELMAS, Directeur de recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux I

Examineur

M. F. MARIAS, Maître de conférences, HDR, Université de PAU et des pays de l'Adour

Examineur

M. M. BOTTREAU, Ingénieur, HOO, Pessac

Membre invité

M. A. KUNEGEL, Ingénieur, ADEME, Angers

Membre invité

M. J. MERCADIER, Professeur, Université de PAU et des pays de l'ADOUR

Membre invité

A mes parents
A mes frères (Lilian, Alex, Ben)

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et au Laboratoire de Thermique, Energie et Procédés de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Je remercie tout d'abord Messieurs Claude Delmas directeur de l'ICMCB, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir présidé le Jury de cette thèse et Fernand Broto, directeur du Laboratoire de Génie des Procédés.

Mes remerciements vont bien entendu à Messieurs François Cansell et Frédéric Marias pour avoir été mes directeurs de thèse. Je désire remercier également Monsieur Jacques Mercadier, et tout particulièrement Mademoiselle Nathalie Bonnaudin qui a su être présente et me soutenir au cours de ces trois années de thèse.

J'adresse également de sincères remerciements à Messieurs Juan Ramon Portela Miguelez et Jean Stéphane Condoret pour avoir accepté de juger ce mémoire et de participer au jury de thèse.

Je remercie très sincèrement l'ensemble des membres de l'équipe Fluides Supercritiques de L'ICMCB pour tous les bons moments passés au sein de l'équipe. Merci également à l'ensemble du LaTEP.

Enfin, un merci tout spécial à mes parents ainsi qu'à mes frères pour le soutien et l'amour qu'ils ont su me témoigner. Merci, également à Audrey, Claire, Claudine, David, et Sandrine pour vos soutiens et encouragements.

| | |
|---|-----------|
| <i>NOMENCLATURE</i> | 15 |
| <i>INTRODUCTION</i> | 19 |
| <i>CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse</i> | 25 |
| <i>I. Introduction</i> | 27 |
| <i>II. Oxydation hydrothermale</i> | 28 |
| A. Propriétés spécifiques de l'eau supercritique | 28 |
| 1. Diagramme de phases de l'eau pure | 28 |
| 2. Masse volumique de l'eau pure..... | 30 |
| 3. Viscosité dynamique de l'eau pure | 31 |
| 4. Constante diélectrique de l'eau pure | 32 |
| 5. Capacité calorifique de l'eau pure..... | 33 |
| 6. Conductivité thermique de l'eau pure | 34 |
| B. Réactivité chimique dans l'eau supercritique | 35 |
| C. Traitement des déchets en milieu aqueux souscritique | 36 |
| 1. L'oxydation souscritique diphasique (ou oxydation par voie humide)..... | 36 |
| 2. L'oxydation souscritique homogène | 37 |
| D. Traitement des déchets en milieu aqueux supercritique | 37 |
| 1. Principe..... | 37 |
| 2. Avantages et inconvénients de l'oxydation supercritique..... | 38 |
| 3. Comportement des sels en milieu aqueux supercritique | 38 |
| <i>III. Les déchets de la biomasse</i> | 39 |
| A. Définition de la biomasse | 40 |
| B. Gisement des déchets de la biomasse | 41 |
| C. Les procédés de valorisation de la biomasse | 45 |
| 1. Valorisation énergétique, incinération | 45 |
| 2. Valorisation matière | 45 |
| D. Marché de la génération d'énergie à partir de sources d'énergie renouvelable .. | 48 |
| 1. Introduction | 48 |

SOMMAIRE

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 2. | Production d'électricité par source d'énergie renouvelable | 50 |
| 3. | Quelques chiffres sur la production d'électricité d'origine renouvelable | 51 |
| 4. | Production d'énergie thermique par source d'énergie renouvelable..... | 53 |
| 5. | Quelques chiffres sur la production thermique d'origine renouvelable..... | 55 |
| 6. | La part des énergies renouvelables dans la consommation d'énergie en France | 57 |
| 7. | Conclusion..... | 58 |
| IV. | <i>Production d'énergie par oxydation hydrothermale de la biomasse.....</i> | 59 |
| A. | Introduction | 59 |
| B. | Développement de la conversion de la biomasse en eau supercritique | 62 |
| 1. | Introduction | 62 |
| 2. | Gazéification catalytique à basse température en eau supercritique | 62 |
| 3. | Gazéification à haute température en eau supercritique..... | 63 |
| 4. | Procédés en développement en eau supercritique et souscritique..... | 63 |
| V. | <i>Conclusion.....</i> | 64 |
| | <i>CHAPITRE II : Génération d'énergie par le procédé d'oxydation hydrothermale.....</i> | 71 |
| I. | <i>Introduction.....</i> | 73 |
| II. | <i>Description du procédé.....</i> | 74 |
| A. | Le procédé d'oxydation hydrothermale..... | 74 |
| B. | Les éléments du procédés d'oxydation hydrothermale | 75 |
| 1. | Les différents types de réacteur d'oxydation hydrothermale | 75 |
| 2. | Echangeur de chaleur indirect..... | 80 |
| 3. | Turbine à vapeur : de l'énergie thermique à l'énergie mécanique. | 81 |
| III. | <i>Présentation des contraintes du procédé d'oxydation hydrothermale</i> | 83 |
| A. | Contraintes matériaux | 83 |
| 1. | Corrosion..... | 83 |
| 2. | Limites de pression et de température..... | 85 |
| B. | Contraintes liées à la turbine à vapeur..... | 87 |
| IV. | <i>Génération d'énergie par le procédé d'oxydation hydrothermale.....</i> | 88 |
| V. | <i>Optimisation du procédé d'oxydation hydrothermale.....</i> | 89 |

SOMMAIRE

| | |
|---|------------|
| A. Contraintes du procédé d'oxydation hydrothermale..... | 90 |
| B. Optimisation et simulation | 91 |
| 1. Partage du débit de l'effluent après traitement..... | 91 |
| 2. Choix de la turbine | 92 |
| C. Résultat..... | 93 |
| 1. Analyse et évaluation de la simulation..... | 93 |
| 2. Résultats | 95 |
| VI. Conclusion..... | 98 |
| CHAPITRE III : Réacteur d'oxydation hydrothermale polyphasique | 101 |
| I. Introduction..... | 103 |
| II. Présentation du pilote d'oxydation supercritique de l'ICMCB..... | 103 |
| A. Le montage expérimental | 103 |
| B. Réacteur polyphasique..... | 106 |
| III. Modèle mathématique du réacteur polyphasique | 107 |
| A. Hypothèses du modèle..... | 107 |
| B. Equations d'état permettant le calcul des propriétés thermodynamiques du mélange réactionnel..... | 109 |
| 1. Les équations d'état de l'eau pure..... | 109 |
| 2. Formulation de IAPWS-IF 97 | 110 |
| 3. Modèle <i>Mathématique</i> | 111 |
| C. Résolution numérique | 114 |
| 1. Systèmes d'équations à résoudre..... | 114 |
| 2. Données nécessaire au modèle | 117 |
| IV. Validation du modèle mathématique..... | 117 |
| A. Résultats | 118 |
| 1. Caractéristiques d'entrée du carbone | 118 |
| 2. Choix de la distribution pour les simulations..... | 123 |
| B. Résultats de Simulation | 124 |
| 1. Choix des constantes cinétiques pour la simulation..... | 124 |

SOMMAIRE

| | |
|--|------------|
| 2. Résultats | 126 |
| <i>V. Conclusion</i> | 131 |
| <i>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</i> | 133 |
| <i>ANNEXES</i> | 137 |

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

- $C_{\text{Déchet}}$: Concentration en solide a l'alimentation (kg.kg^{-1})
- c_{p_c} : Capacité calorifique massique de la particule ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- E_a : Energie d'activation (J.mol^{-1})
- F_{O_2} : Débit massique d'Oxygène admis dans le réacteur (kg.s^{-1})
- $F_{\text{Déchet}}^{\text{entr}}$: Débit massique de mélange (eau + déchet) en entrée (kg.s^{-1})
- $F_{O_2}^{\text{sort}}$: Débit de sortie massique de l'oxygène (Kg.s^{-1})
- $F_{CO_2}^{\text{sort}}$: Débit de sortie massique du CO_2 (Kg.s^{-1})
- $F_{\text{eau}}^{\text{sort}}$: Débit de sortie massique de l'eau (Kg.s^{-1})
- $F_{O_2}^{\text{entr}}$: Débit d'entrée massique de l'oxygène (Kg.s^{-1})
- $F_{CO_2}^{\text{entr}}$: Débit d'entrée massique du CO_2 (Kg.s^{-1})
- $F_{\text{eau}}^{\text{entr}}$: Débit d'entrée massique de l'eau (Kg.s^{-1})
- F_1 : Débit de sortie massique du déchet (Kg.s^{-1})
- F_0 : Débit d'entrée massique du déchet (Kg.s^{-1})
- F_{Total} : Débit total massique en sortie (Kg.s^{-1})
- G_{rad} : Gradient de température imposé à la paroi du réacteur (K.m^{-1})
- $h_{O_2}^{\text{entr}}$: Enthalpie de l'oxygène en entrée du réacteur (J.Kg^{-1})
- $h_{\text{déchet}}^{\text{entr}}$: Enthalpie du déchet en entrée du réacteur (J.Kg^{-1})
- h_{eau} : Enthalpie de l'eau en sortie du réacteur (J.Kg^{-1})
- $h_{\text{eau}}^{\text{modèle}}$: Enthalpie de l'eau pure IAPWS-IF97² (J.Kg^{-1})
- H_{ext} : Coefficient de transfert de chaleur extérieur ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)
- h_m : Constante de transfert de chaleur au voisinage de la particule ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)
- k_s : Constante de vitesse de la réaction (m.s^{-1})
- k_m : Coefficient de transfert de masse (m.s^{-1})
- M_C : Masse molaire du carbone (kg.mol^{-1})
- M_{O_2} : Masse molaire du dioxygène (kg.mol^{-1})
- M_{CO_2} : Masse molaire du dioxyde de carbone (kg.mol^{-1})
- m_{O_2} : Masse d'oxygène injectée (kg)
- m_{CO_2} : Masse de dioxyde de carbone produite (kg)

NOMENCLATURE

- $P_{\text{Déchet}}$: Pression de l'alimentation (Eau + déchet) (MPa)
- P_{Therm} : Puissance thermique apportée par les parois du réacteur (W)
- P_{O_2} : Pression de l'Oxygène admis dans le réacteur (MPa)
- r : Rayon de la particule (m)
- R : Constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- $R_{\text{O}_2}^{\text{transmis}}$: Vitesse de transfert de l'oxygène à la surface de la particule (m.s^{-1})
- $R_{\text{O}_2}^{\text{reaction}}$: Vitesse de réaction de la particule (m.s^{-1})
- T_{entr} : Température d'entrée de l'alimentation (Eau + déchet) (K)
- T_{ext} : Température extérieure au réacteur (K)
- T_{O_2} : Température de l'Oxygène admis dans le réacteur (K)
- T_{C} : Température de la particule (K)
- T^{∞} : Température du réacteur (K)
- Y_{part} : Vecteur associé à la particule
- Y_{react} : Vecteur associé au réacteur
- V_{reac} : Volume du réacteur (m^3)
- W_{C} : Masse de carbone total (Kg)
- w : Vitesse de rétrécissement de la particule (m.s^{-1})
- $[\text{O}_2]^{\text{surface}}$: Concentration d'oxygène en surface (kg.m^{-3})
- $[\text{O}_2]^{\infty}$: Concentration oxygène dans le réacteur (kg.m^{-3})
- $\Delta_r H_{\text{C}}$: Enthalpie libre de la réaction de combustion du solide (J.kg^{-1})
- Φ : Distribution de taille (m^{-1})
- Φ_0 : Distribution de taille en entrée (m^{-1})
- ρ_{eau} : Masse volumique en sortie du réacteur (kg.m^{-3})
- $\rho_{\text{eau}}^{\text{modèle}}$: Masse volumique de l'eau IAPWS-IF97² (kg.m^{-3})
- ρ_{C} : Masse volumique du solide (kg.m^{-3})
- μ_{eau} : Viscosité moléculaire de l'eau en sortie de réacteur (Pa.s) ou ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
- $\mu_{\text{eau}}^{\text{modèle}}$: Viscosité moléculaire de l'eau pure IAPWS-IF97² (Pa.s)

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Face à l'industrialisation et à l'abondante production de déchets qui en découle, l'environnement devient une préoccupation majeure pour la société. La réglementation, toujours plus précise et plus contraignante, évolue à l'image de la diversité des déchets produits. Ces déchets sont traités et/ou stockés dans des centres d'enfouissement, depuis le 1^{er} juillet 2002, où seul le stockage des déchets ultimes est autorisé. Depuis quelques années une politique de gestion des déchets s'est mise en place, elle consiste à limiter la production de déchets et à les valoriser.

La valorisation des déchets existe sous deux formes :

- L'élaboration de nouveaux produits à partir des déchets : la valorisation matière, comme l'utilisation de la matière organique pour améliorer la fertilisation des sols.
- La production d'énergie sous forme de chaleur et/ou d'électricité : la valorisation énergétique.

Pour les déchets issus de la biomasse, différents procédés de traitement existent comme l'oxydation hydrothermale, qui consiste en une minéralisation totale de la matière organique en présence d'un oxydant dans de l'eau sous pression et en température. Elle représente une alternative technique et économique intéressante à l'incinération pour les déchets dont la concentration en matière organique est inférieure à 200g/l et au traitement biologique pour les déchets dont la concentration en matière organique est supérieure à 50g/l.

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre plus global d'une étude ayant pour objectif de construire des outils de simulation permettant le développement et le dimensionnement d'unités industrielles d'oxydation hydrothermale. Le but de ces outils est de prédire le fonctionnement d'une unité à partir de la description des différents processus physicochimiques régissant le procédé.

Depuis plusieurs années les outils de simulation développés sont principalement axés sur des effluents dont la charge organique est totalement dissoute. La présence de particules solides dans ces effluents n'ayant jamais été prise en compte auparavant, il était essentiel de mettre en place une étude permettant de comprendre le comportement des effluents chargés en particules comme la biomasse.

INTRODUCTION

La présence de particules au sein de l'effluent à traiter peut poser de nombreux problèmes comme l'obturation des réacteurs tubulaires qui sont principalement utilisés dans les procédés d'oxydation hydrothermale. L'utilisation d'un réacteur réservoir permet d'effectuer une partie de la dégradation de la matière solide, conduisant à la formation de molécules organiques dissoutes dans le fluide supercritique et à la diminution de la taille des particules. Puis l'obtention d'une oxydation totale peut s'opérer dans un réacteur tubulaire placé en série du réacteur réservoir. C'est pourquoi l'étude du comportement d'une population de particules a été étudiée dans un réacteur réservoir.

Parallèlement et dans un but d'intégration énergétique, la valorisation énergétique des déchets issus de la biomasse a été étudiée. Des bilans énergétiques ont été réalisés sur la production d'électricité à partir de l'énergie dégagée au cours de la réaction d'oxydation hydrothermale.

L'ensemble de ces travaux s'est déroulé dans le cadre d'une collaboration entre l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) et le LaTEP (Laboratoire de Thermique Energétique et Procédé de Pau). La société HOO (Hydrothermale Oxydation Option) et l'ADEME (Agence de l'Environnement et la Maîtrise de l'Energie) ont financé ce travail de thèse.

Le premier chapitre s'est attaché à présenter, tout d'abord, les propriétés physicochimiques spécifiques de l'eau supercritique. Le principe, les avantages et les limitations des différents procédés d'oxydation supercritique sont ensuite exposés. Puis, un état du marché potentiel de la biomasse, disponible et traitable par le procédé d'oxydation hydrothermale, est décrit. Enfin l'état de l'art des procédés générateurs d'énergie et des travaux traitant de la valorisation de la biomasse par oxydation hydrothermale est dressé.

Le second chapitre de ce manuscrit présente les résultats liés à la valorisation des déchets issus de la biomasse sous forme électrique pour le procédé d'oxydation hydrothermale. Dans ce chapitre, le procédé d'oxydation hydrothermale est décrit. Ensuite, les contraintes du procédé et les résultats d'optimisation sont présentés. Enfin les simulations, réalisées sur le logiciel PROSIM, permettent de conclure sur la rentabilité de la production d'électricité à partir du procédé d'oxydation hydrothermale.

INTRODUCTION

Le troisième chapitre quant à lui, est dédié à la modélisation d'un réacteur réservoir polyphasique et à la validation de ce modèle grâce aux résultats expérimentaux obtenus sur le pilote de I.C.M.C.B. En premier lieu, le dispositif expérimental de l'I.C.M.C.B et ses principales caractéristiques sont décrits. Ensuite, les hypothèses nécessaires à la modélisation du réacteur polyphasique sont posées ainsi que la méthode de résolution utilisée pour l'élaboration du programme de simulation de ce réacteur. Enfin, nous comparerons les résultats de l'outil de simulation aux résultats expérimentaux afin de vérifier la validité des hypothèses utilisées.

**CHAPITRE I : Synthèse
bibliographique sur
l'oxydation hydrothermale et
les déchets issus de la
biomasse**

I. Introduction

L'activité de nos sociétés industrialisées génère chaque année plusieurs millions de tonnes de déchets. En effet, selon les statistiques de l'Ifen (Institut français de l'environnement)¹, la production annuelle de déchets (déblais et remblais non compris) en France en 2000 est évaluée à 600 millions de tonnes; la plus grande partie étant constituée de déchets agricoles (350 millions de tonnes) et de déchets de chantiers (110 millions de tonnes). Face à l'évolution de la réglementation et donc à l'augmentation des coûts de traitement des déchets, un effort important de recherche et de développement a été entrepris pour mettre au point de nouvelles technologies de traitement.

Actuellement, une solution privilégiée pour le traitement des déchets de concentration supérieure à 25 % de matières organiques est l'incinération. Ce procédé est rentable pour ce type de déchet qui libère une énergie suffisante pour assurer l'autothermicité de l'installation. Pour des concentrations inférieures, un combustible d'appoint est requis augmentant considérablement le coût du traitement.

Pour l'élimination des déchets ayant une concentration en matières organiques inférieure à 2%, la dégradation biologique et l'adsorption à travers des lits de charbon actif sont utilisées. Le traitement biologique correspond à un transfert de la matière organique avec production de boue. Ainsi, chaque année environ 1,7 millions de tonnes de matières sèches sont produites². Selon la toxicité de ces boues, elles peuvent être utilisées soit en valorisation agricole par épandage pour fertiliser les terres de culture, soit en valorisation thermique par incinération. Comme précédemment, l'incinération n'est viable que lorsque l'autothermicité est atteinte.

Concernant les déchets intermédiaires dont la concentration en matières organiques est comprise entre 2 et 25 %, ils sont trop fortement chargés pour être traités par les méthodes de dégradation biologique et trop faiblement chargés pour pouvoir être incinérés de façon rentable. Une alternative aux traitements de ces déchets, développée depuis les années 50, est le procédé d'oxydation hydrothermale. Ce procédé consiste à ajouter un oxydant à l'eau (sous pression et en température) ce qui conduit à la dégradation des composés organiques en composés non toxiques et non polluants. La matière organique est exclusivement convertie en dioxyde de carbone et en eau ; les éléments azotés, chlorés ou soufrés conduisent respectivement à la production d'azote gazeux (pas de formation de NOx et de dioxine) ou

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

d'acides minéraux. Le procédé d'oxydation hydrothermale offre donc une solution écologiquement satisfaisante pour traiter ce type de déchets. De plus, le procédé peut faire l'objet d'une valorisation de l'énergie dégagée par la réaction d'oxydation de la charge organique traitée.

Dans ce chapitre, les propriétés de l'eau supercritique sont décrites. Par la suite, les trois types de procédés d'oxydation hydrothermale existants sont présentés :

- l'oxydation souscritique diphasique (oxydation voie humide);
- l'oxydation en eau souscritique homogène;
- l'oxydation en eau supercritique.

L'utilisation des déchets issus de la biomasse comme source d'énergie est particulièrement attrayante et représente un enjeu majeur pour notre société. C'est pourquoi dans un premier temps l'état du marché potentiel de la biomasse disponible et traitable par le procédé d'oxydation hydrothermale est dressé. Ensuite les procédés générant de l'énergie à partir d'énergie renouvelable sont listés. Pour finir, l'état de l'art concernant la valorisation de la biomasse par oxydation hydrothermale est présenté.

II. Oxydation hydrothermale

A. Propriétés spécifiques de l'eau supercritique

Les propriétés spécifiques de l'eau supercritique^{3, 4}, solvant intéressant pour le traitement des déchets, sont présentées dans cette partie.

1. Diagramme de phases de l'eau pure

Un corps pur en équilibre thermodynamique peut se présenter simultanément sous trois phases au plus (règle des phases). Ces états d'équilibre peuvent être définis par deux variables d'état indépendantes. Concernant l'eau pure, son diagramme d'état représenté en fonction de la pression et de la température est présenté figure 1.

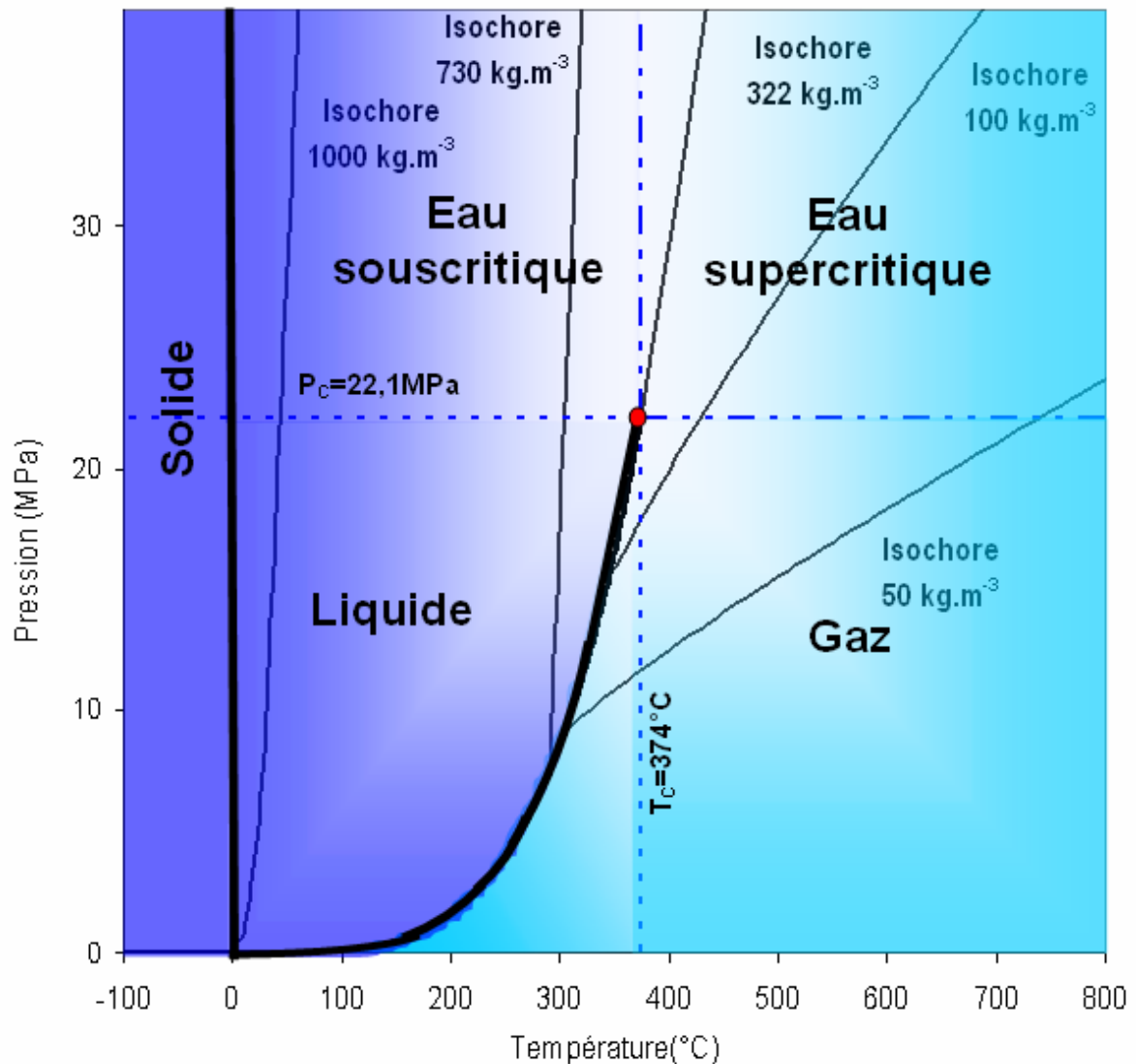


Figure 1: Diagramme de phases de l'eau pure

Sur ce diagramme, les états solide, liquide et gaz de l'eau pure sont définis. Les équilibres diphasiques ou courbes de coexistence liquide-solide, liquide-gaz ou solide-gaz sont représentés en noir. La particularité de l'eau pure est d'avoir une courbe d'équilibre solide-liquide ayant une pente négative. Concernant la courbe de coexistence liquide-gaz, celle-ci admet une limite nommée point critique, caractérisée par un couple pression et température appelé pression critique ($P_C=22,1 \text{ MPa}$) et température critique ($T_C=374^\circ\text{C}$). Le domaine situé au dessus de ce point (c'est-à-dire l'ensemble des couples P et T supérieurs à P_C et T_C) est appelé domaine supercritique. Le passage de la phase liquide à la phase gazeuse, et inversement, peut se faire continûment en contournant le point critique.

2. Masse volumique de l'eau pure

L'évolution de la masse volumique en fonction de la température de l'eau pure est présentée en figure 2 pour la pression critique (22,1 MPa) et pour la pression de travail du procédé d'oxydation hydrothermale développé à l'ICMCB (25 MPa).

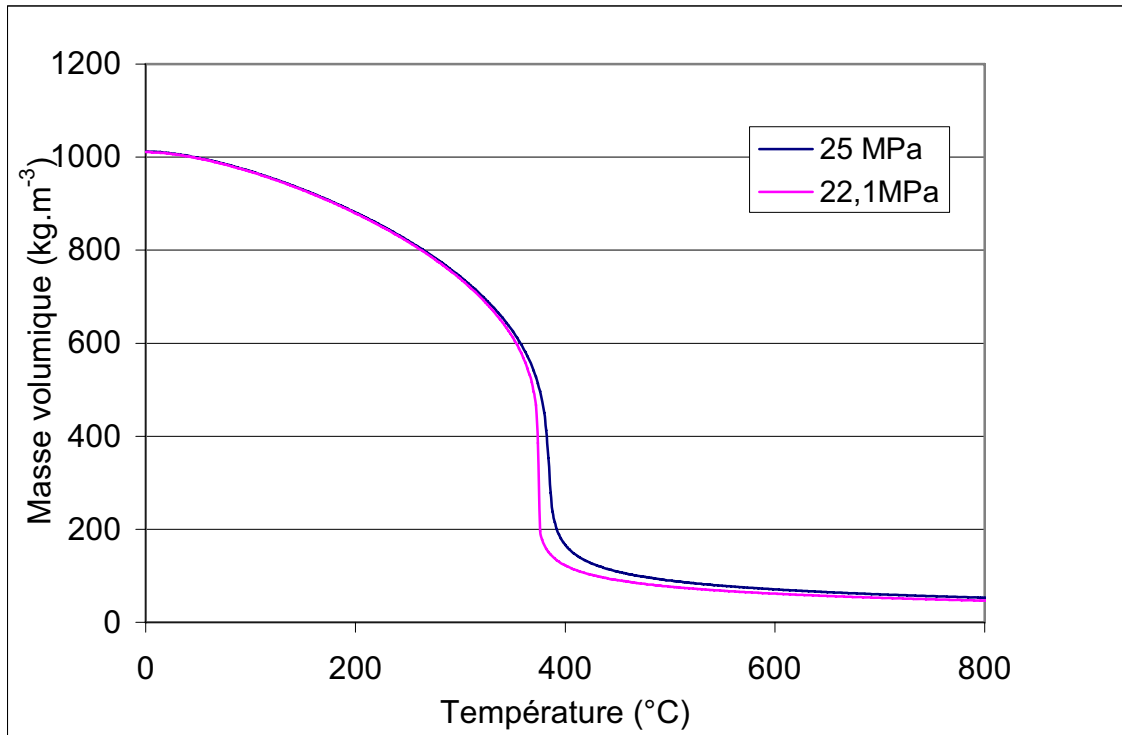


Figure 2 : Variation de la masse volumique (kg.m^{-3}) de l'eau pure en fonction de la température pour $P=25 \text{ MPa}$ et $P=22,1 \text{ MPa}$.

La figure montre une forte variation au voisinage de la température critique allant des valeurs proches de celle de l'eau liquide à celles de la vapeur d'eau.

3. Viscosité dynamique de l'eau pure

L'eau pure, à pression et température ambiante, a une viscosité de l'ordre de 10^{-3} Pa.s. La figure 3 représente l'évolution de la viscosité de l'eau pure en fonction de la température.

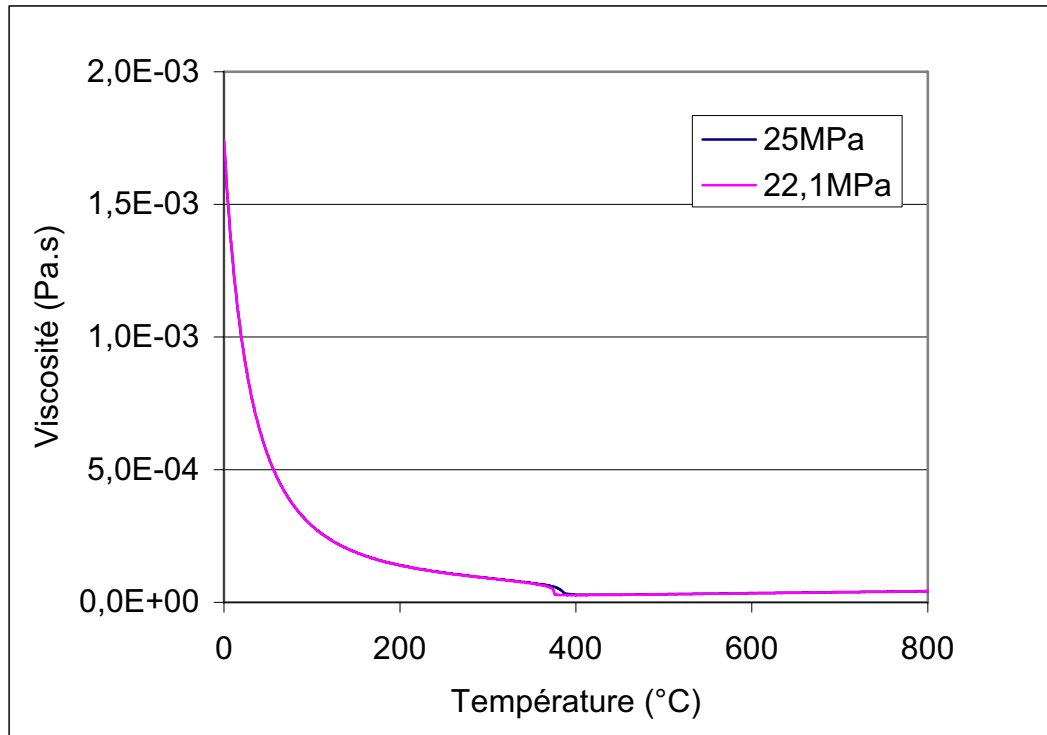


Figure 3 : Variation de la viscosité dynamique de l'eau pure en fonction de la température pour $P=25\text{MPa}$ et $P=22,1\text{MPa}$

La figure 3 montre que la viscosité dynamique de l'eau supercritique ($3,06 \cdot 10^{-5}$ Pa.s pour une température de 500°C et une pression de 25 MPa) est faible et proche de celle des gaz ($2 \cdot 10^{-5}$ Pa.s pour de la vapeur à 1 atmosphère et 300°C).

4. Constante diélectrique de l'eau pure

La figure 4 représente l'évolution de la constante diélectrique de l'eau pure en fonction de la température. Cette dernière chute d'une valeur de 80 F.m^{-1} à $P=22,1 \text{ MPa}$ et 20°C pour tendre vers 2 F.m^{-1} à $P=22,1 \text{ MPa}$ et 450°C , valeur proche du comportement de la vapeur.

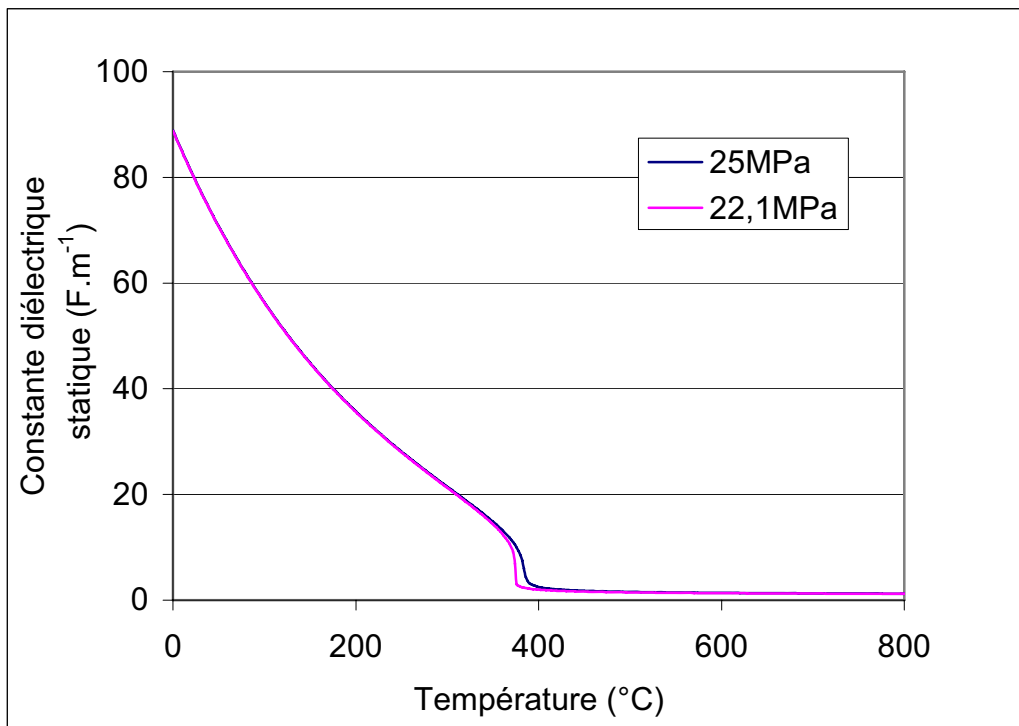


Figure 4 : Variation de la constante diélectrique statique de l'eau pure en fonction de la température pour $P=25 \text{ MPa}$ et $P=22,1 \text{ MPa}$

L'eau supercritique se comporte comme un fluide non polaire. L'eau, lorsqu'elle est portée dans des conditions supercritiques, devient donc un bon solvant pour les composés organiques, ce qui favorise la réaction d'oxydation d'autant plus que l'oxygène y est également totalement soluble. En contre partie, la solubilité des sels diminue très fortement et la plupart des espèces ioniques présentes en solution deviennent très peu solubles.

5. Capacité calorifique de l'eau pure

La figure 5 représente l'évolution de la capacité calorifique de l'eau pure en fonction de la température. On constate que sa valeur est maximale sur l'isochore critique.

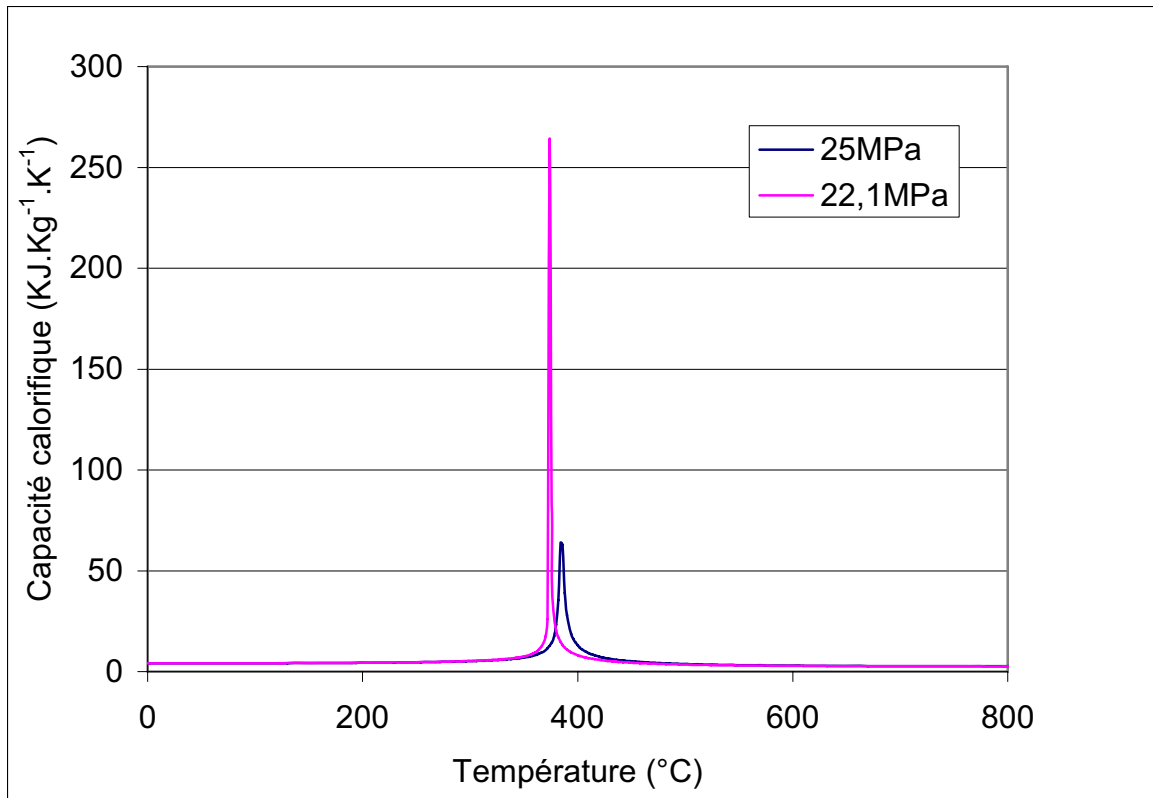


Figure 5 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour $P=25\text{MPa}$ et $P=22,1\text{MPa}$

Ainsi la quantité de chaleur à fournir pour le passage du domaine souscritique au domaine supercritique sera importante et cela d'autant plus que la pression sera proche de la pression critique. C'est une des raisons pour lesquelles beaucoup de réacteurs d'oxydation opèrent à 25 MPa ; cela permet d'être suffisamment éloigné du point critique et ainsi de diminuer le coût énergétique pour passer la température critique.

6. Conductivité thermique de l'eau pure

La conductivité thermique de l'eau pure en fonction de la température est représentée en figure 6. Elle subit une variation importante au voisinage du point critique et possède des valeurs intermédiaires entre celles de l'eau liquide et de la vapeur.

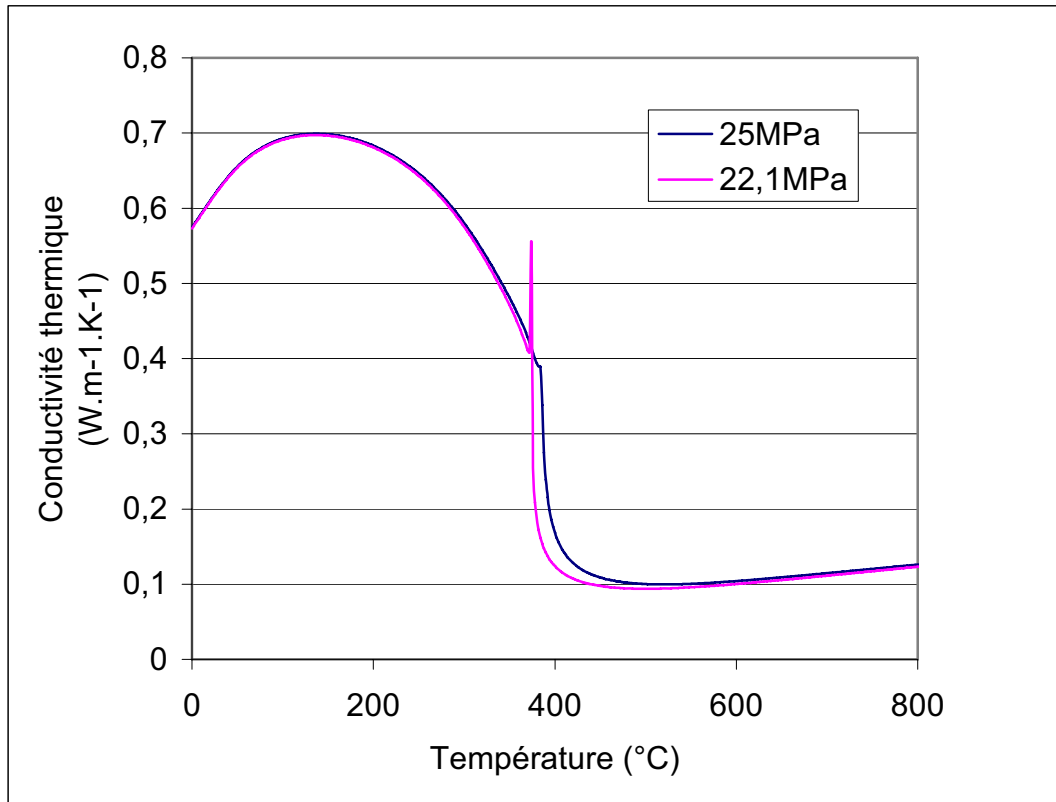


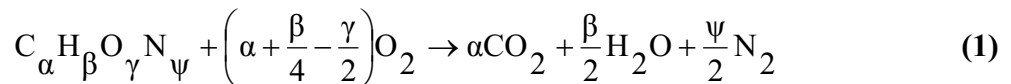
Figure 6 : Variation de la conductivité thermique de l'eau pure en fonction de la température pour $P=25\text{MPa}$ et $P=22,1\text{MPa}$

La valeur de la conductivité thermique de l'eau supercritique décroît fortement après le passage de la température critique ce qui, du point de vue procédé, indique que les échanges de chaleur seront moins efficaces que pour l'eau en conditions ambiantes.

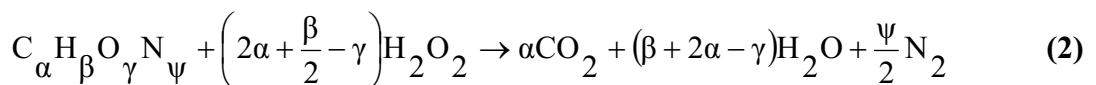
B. Réactivité chimique dans l'eau supercritique

Les premières études sur l'oxydation supercritique se sont limitées au contrôle des taux de destruction, sans s'intéresser aux mécanismes réactionnels. Les réactions peuvent être représentées par les équations (1) et (2) suivant la nature de l'oxydant.

Avec l'oxygène comme oxydant :



Avec le peroxyde d'hydrogène comme oxydant :



Les schémas réactionnels réels sont beaucoup plus complexes et de nombreux produits intermédiaires sont formés. Ils sont d'autant plus nombreux que la molécule organique de départ est complexe. A titre d'exemple, plus de 100 réactions élémentaires ont été proposées par Dagaut *et al.*^{5, 6} pour décrire l'oxydation supercritique de composés simples tels que le méthane et le méthanol.

En théorie, la détermination des vitesses de réaction passe par la connaissance détaillée du mécanisme de réaction. Cependant, ces mécanismes sont soit trop complexes pour donner lieu à des expressions utilisables, soit inconnus. Dans ces conditions, des modèles cinétiques globaux ont été proposés pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions d'oxydation hydrothermale. Généralement, l'écriture de l'expression cinétique de la réaction globale d'oxydation hydrothermale est la suivante :

$$r_A = k^0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \cdot C_A^a \cdot C_{ox}^b \cdot C_{H_2O}^c \quad (3)$$

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

Avec

r_A : vitesse de réaction en $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

C_A : concentration en composé organique en mol.l^{-1}

C_{ox} : concentration en oxydant en mol.l^{-1}

$C_{\text{H}_2\text{O}}$: concentration en eau en mol.l^{-1}

E_a : énergie d'activation en J.mol^{-1}

k° : constante préexponentielle en $(\text{mol.l}^{-1})^{1-a-b-c}/\text{s}$

R : constante des gaz parfaits : $R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

a, b et c : ordres de la réaction par rapport au composé organique, à l'oxydant et à l'eau.

Le plus souvent, l'ordre par rapport à l'eau est supposé nul, le milieu réactionnel contenant généralement plus de 90% d'eau. Certains auteurs considèrent l'influence du solvant sur la vitesse de la réaction, et l'intègrent directement dans la constante préexponentielle.

L'oxydation hydrothermale est un terme générique qui rassemble deux grandes familles de procédé : les procédés d'oxydation souscritique et les procédés d'oxydation supercritique.

C. Traitement des déchets en milieu aqueux souscritique

Les procédés d'oxydation souscritique se déclinent en deux sous familles : les procédés d'oxydation diphasique et les procédés d'oxydation homogène. Ils se distinguent par la présence ou non d'une phase gazeuse (contenant en particulier l'oxydant) en équilibre avec la phase aqueuse contenant la matière organique à oxyder.

1. L'oxydation souscritique diphasique (ou oxydation par voie humide)

Le procédé d'oxydation en phase aqueuse par l'oxygène de l'air est connu depuis les années 1950 avec les travaux de F. J. Zimmerman⁷ qui débouchèrent sur la création du procédé Zimpro. Il consiste en une oxydation en phase liquide de la charge organique en utilisant une source gazeuse d'oxygène dans les domaines de température : $150 \leq T \leq 325^\circ\text{C}$ et de pression : $2 \leq P \leq 20 \text{ MPa}$.

La réaction a lieu dans le domaine de coexistence liquide-vapeur et est exothermique. L'oxydation est partielle avec des taux de conversion inférieurs à 90% et des temps de séjour dans le réacteur allant de 30 minutes à une heure. Elle conduit à la formation d'acides organiques légers. Généralement, l'oxydation diphasique souscritique est utilisée comme

prétraitement afin de réduire suffisamment la concentration en composés toxiques pour permettre ensuite un traitement biologique classique.

Afin d'améliorer l'efficacité du traitement et de diminuer les conditions opératoires de fonctionnement, des catalyseurs sont introduits dans le réacteur^{8,9}.

Le réacteur¹⁰ utilisé pour ce type de procédé est un système hétérogène constitué d'une phase liquide (pouvant contenir des matières en suspension) dans laquelle est injecté l'oxydant sous forme gazeuse. Les performances du réacteur sont donc gouvernées par le transfert de l'oxydant de la phase gazeuse vers la phase liquide et par les cinétiques des réactions d'oxydation. Ces réacteurs peuvent être des colonnes à bulles, des cuves agitées ou encore des réacteurs tubulaires.

2. L'oxydation souscritique homogène

Ce procédé utilise des températures souscritiques (inférieures à 370°C) mais des pressions supérieures à la pression d'équilibre liquide-gaz à la température considérée. Ces conditions opératoires permettent une solubilisation complète de l'oxygène nécessaire à la destruction du déchet¹¹. Ainsi, ce milieu réactionnel permet d'obtenir des meilleurs taux de conversion pour des temps de séjour plus courts (quelques minutes) par rapport à une oxydation souscritique diphasique. Lixing et al.¹² ont traité des eaux résiduaires chargées en composés phénoliques à une température de 300°C avec un temps de séjour de 4 minutes; le taux de conversion passe de 68,5% dans le cas du procédé oxydation souscritique diphasique (avec une pression de 13,8 MPa) à 87,4% dans le cas de l'oxydation souscritique homogène (avec une pression de 27,6 MPa).

A ces températures et pressions, la constante diélectrique est beaucoup plus élevée que dans le domaine supercritique ce qui a l'avantage de diminuer considérablement les problèmes de précipitation des sels.

D. Traitement des déchets en milieu aqueux supercritique

1. Principe

Les procédés d'oxydation supercritique consistent en une oxydation de la charge organique dans des conditions de température et de pression dites supercritiques : $P \geq 22,1$

MPa et $T \geq 374^{\circ}\text{C}$. Les domaines de pression et de température classiquement utilisés sont respectivement de $23 \leq P \leq 35$ MPa et $380 \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$

Dans ces conditions, une seule phase fluide existe dans l'enceinte réactionnelle, les transferts de masse ne sont plus ainsi un facteur limitant. Par ailleurs, la température élevée assure des cinétiques de réaction d'oxydation rapides. Tout cela conduit à des taux de destruction de l'ordre de 99% pour des temps de séjour inférieurs à la minute¹³.

2. Avantages et inconvénients de l'oxydation supercritique

Du point de vue de la réactivité, l'oxydation supercritique est le plus rapide des procédés d'oxydation hydrothermale et donne les meilleurs taux de conversion. Toutefois, ce procédé nécessite l'utilisation de matériaux spécifiques dont les caractéristiques mécaniques doivent être capables de résister à de tels niveaux de température et de pression. L'existence d'acides organiques comme produits de la réaction est également une contrainte pour le choix des matériaux. En effet, les aciers inoxydables classiques supportent assez bien les acides pour des températures assez basses, mais en conditions supercritiques avec l'ajout de sels et d'oxydant, ces aciers voient leurs propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion s'effondrer.

Pour résumer, le procédé d'oxydation supercritique est plus rapide, donne les meilleurs taux de conversion mais pose des problèmes quant au choix des matériaux de construction du réacteur.

3. Comportement des sels en milieu aqueux supercritique

Il existe deux sources principales de sels inorganiques dans les procédés d'oxydation hydrothermale :

- les sels qui sont contenus en tant qu'espèces dissoutes dans les déchets métaboliques et dans les déchets aqueux industriels (NaCl , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, ...) et qui sont ainsi directement injectés dans le procédé,
- les sels qui peuvent être générés au cours de l'oxydation de molécules organiques contenant des hétéroatomes (CH_2Cl_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$, ...). Outre l'eau et le dioxyde de carbone, les produits d'oxydation de telles molécules sont des acides minéraux (HCl , H_2SO_4 , ...), qui, peuvent être neutralisés par une base (NaOH notamment) conduisent à la formation de sels minéraux (NaCl , Na_2SO_4 , ...).

Dans les conditions supercritiques, la solubilité des sels minéraux décroît fortement ; ils peuvent précipiter dans l'installation au niveau des parois internes des échangeurs de chaleur, du réacteur. En se fixant sur les parois de l'installation, le dépôt peut induire une résistance au transfert thermique.

III. Les déchets de la biomasse

Au moment où la société industrielle commence à entrevoir la fin du pétrole relativement bon marché, l'utilisation de la biomasse et des déchets comme source d'énergie constitue une alternative particulièrement attrayante et un enjeu majeur pour l'avenir de la société.

Le tableau 1 présente une estimation de l'ensemble de la production de déchets. Il apparaît qu'il existe un gisement important de biomasses constitué pour l'essentiel des déchets organiques issus des activités agricoles (375 Mt/an) et agroalimentaires (43 Mt/an). L'épandage s'avère la voie privilégiée d'élimination de ces déchets, souvent choisi pour des raisons économiques. Son coût est deux à trois fois moins élevé (23 à 30 euros la tonne) que les principales alternatives d'élimination que sont l'incinération (90 à 110 euros la tonne) et le stockage (70 euros la tonne). Néanmoins, ces dernières années, les crises successives qu'a connu le monde agricole ont amené les pouvoirs publics à renforcer le cadre réglementaire des épandages sans toutefois envisager l'interdiction totale de cette pratique. Mais cela n'est pas suffisant pour calmer l'inquiétude grandissante des consommateurs et des professionnels. Le doute persiste, d'autant plus que ces déchets ne sont plus classés comme matière fertilisante mais bien comme déchets. Aussi, la pression de l'opinion publique pourrait conduire à limiter cette pratique et ainsi favoriser l'émergence d'autres techniques de valorisation de la biomasse comme le procédé d'oxydation hydrothermale.

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

Tableau 1 : Estimation de la production de déchets par origine¹⁴ en France (en million de tonne : MT)

| Collectivités | Ménages | Entreprises | |
|--|---|--|--|
| Déchets des collectivités : 14 Mt <ul style="list-style-type: none"> • Déchets verts : 1 Mt • Déchets de voiries et des marchés : 4 Mt • Boue de stations d'épuration : 9 Mt | Déchets des ménages : 28MT <ol style="list-style-type: none"> 1. Déchets verts encombrant : 6 Mt 2. Ordures ménagères : 22 Mt <ul style="list-style-type: none"> • Fraction concernée par la collecte sélective : 2,2 Mt • Fraction collectée par les services municipaux : 19,8 Mt | Déchet Non Dangereux : 94 Mt dont 5 collectés avec les déchets des ménages <ul style="list-style-type: none"> • Déchets des IAA* : 43 Mt • Déchets de construction : 9 Mt • Déchets de l'industrie et du commerce : 28 Mt • Autres secteurs d'activités : 14 Mt | |
| | | Déchet Dangereux : 9 Mt | |
| | | Ordures ménagères (au sens traditionnel) : 33 Mt | |
| Déchets municipaux : 47 Mt | | | |

| Agriculture | Activités de soins | Bâtiment Travaux Public |
|---|---|---|
| Déchets agricoles : 375 Mt <ul style="list-style-type: none"> • Elevage : 275 Mt • Culture : 55 Mt • Forêts : 45 Mt | Déchets d'activités de soins à risques : 0,15 Mt | Déchets du BTP : 130 Mt <ul style="list-style-type: none"> • Bâtiment : 30 Mt • Travaux publics : 100 Mt |

* IAA : Industrie AgroAlimentaire

A. Définition de la biomasse

La biomasse est l'ensemble de la matière organique d'origine végétale, animale ainsi que ses produits de transformation (les déchets organiques). L'avantage de la conversion énergétique de la biomasse, par rapport aux autres sources énergétiques renouvelables, réside dans le fait qu'en plus de la production d'énergie, elle participe activement au traitement des déchets organiques contribuant ainsi à la réduction de l'impact de nos activités sur l'environnement.

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

La production de biomasse est divisée en huit catégories d'après l'échelle établie par Hoogwijk et al¹⁵ :

- biomasse produite par le surplus des terres agricoles, non utilisées pour l'alimentation humaine ou animale : cultures énergétiques,
- biomasse produite par le déboisement (entretien de forêt) ou le nettoyage de terres agricoles,
- résidus agricoles issus des cultures des céréales, vignes, vergers, oliviers, fruits et légumes,... ; résidus de l'agroalimentaire,
- résidus forestiers issus de la sylviculture et de la transformation du bois,
- résidus agricoles issus de l'élevage (fumier, lisier, litières...),
- déchets organiques des ménages (fraction fermentescibles des ordures ménagères (FFOM), papiers, cartons, déchets verts),
- biomasse directement utilisée à des fins non alimentaires (bois pour le papier),
- déchets organiques des déchets industriels banals (papiers, cartons, bois, déchets putrescibles).

B. Gisement des déchets de la biomasse

Pour la France métropolitaine, la ressource de biomasse lignocellulosique mobilisable pourrait fournir 15 % de la consommation actuelle d'énergie primaire (30 Mtep/an). Cela nécessiterait de récolter les résidus de l'exploitation forestière et d'exploiter les taillis qui, aujourd'hui, sont abandonnés et nuisent à la productivité des forêts. Il s'agirait encore d'imaginer la bonne façon de tirer profit des 15 % de la surface agricole inutilisés pour les productions alimentaires, en y cultivant des plantations énergétiques herbacées ou lignocellulosiques, selon le type de terrain et le climat. Il serait enfin important d'améliorer la qualité du tri, pour mieux assurer la valorisation de la biomasse qui, en fin de cycle, revient sous forme de déchets (bois, papiers, cartons...).

Les déchets organiques représentent 64 % de la production de détritiques produit par notre société industrialisée. L'estimation de la production de déchets issus de la biomasse, montre un gisement important de biomasse constituée pour l'essentiel des déchets organiques issus de l'activité agricole et agroalimentaire comme le montre le tableau 2. Il existe

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

également un gisement de biomasse constituée de déchets organiques issus de l'activité industrielle de papeterie, textile et de la chimie comme le montre le tableau 3.

Cette estimation de la production de déchets issus de la biomasse, nous montre l'intérêt et l'utilité du développement de nouvelles technologies comme l'oxydation hydrothermale. En effet, depuis quelques années nous observons la volonté de promouvoir et de développer de nouvelles technologies comme la pyrolyse et la gazéification. Elles permettent la valorisation sous forme énergétique ou sous forme matière des déchets de la biomasse.

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

Tableau 2 : Gisements de déchets organiques issus des activités agroalimentaires et agricoles¹⁶ (estimation 2002)

| Origine | Détails | Tonnage global en équivalent en Matière Brute | Destinations privilégiées |
|-----------------------------------|--|--|--|
| Industries agroalimentaire | Filière betteravière (sucre et distillerie) | SPS : 5933 à 7100 kt SPL : 2,2 à 3,4 millions de m ³ | Epandage et alimentation animale |
| | Filière viande (abattage et charcuterie) | SPS : 333 à 383 kt SPL : 0,5 à 1,765 millions de m ³ | Epandage et équarrissage |
| | Secteur distillerie (autre que betteravière) | SPS : 1535 à 1725 kt SPL : 0,4 à 0,6 millions de m ³ | Epandage et compostage |
| | Secteur laitier | SPS : 70 kt SPL : 1,3 millions de m ³ | Epandage, incinération et mise en décharge |
| | Secteur fruits et légumes | SPS : 80 à 173 kt SPL : 8 à 9 millions de m ³ | Epandage et alimentation animale |
| | Secteur amidonnerie, féculerie | SPS : 100 à 125 kt SPL : 1,5 millions de m ³ | Epandage |
| | Secteur boissons non alcoolisées | SPS : 10 à 15 kt SPL : 0 à 0,2 millions de m ³ | Epandage et alimentation animale |
| Agriculture (375 Mt) | Déjections animales | 275 Mt | |
| | Déchets des cultures et des forêts | 100 Mt | |

SPS =Sous-produits solides

SPL=Sous-produits liquides

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

Tableau 3 : Gisements de déchets organiques issus des activités industrielles hors agroalimentaire^{17,18} (estimation 2001, 2002)

| Origine | Détails | Gisement matière brute (Kt/an) | Taux de siccité moyen | Matière organique | Destination |
|---|------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------|---|
| Industries papetières | Boues primaires et mixtes | 730 | 32% | 64% | 73% épandu |
| | Boues de désencrage | 490 | 40 à 50% | 40 % | 66 % épandu |
| | Ecorces | 900 | 45 à 55% | 99% | composté |
| | Total | 2 945 | | | 42% Valorisation agricole 22% chaudière 18% en centre de stockage classe II |
| Industries textiles | Ennoblement (boues textiles) | 100 | 10% | 73% | 75% épandu 23% enfoui 2% incinéré |
| | Boues de lavage de la laine | 36,5 | 55% | 61% | 35% épandu 65% incinéré |
| | Poussière de laine | 0,6 | 100% | | 35% épandu 65% incinéré |
| | Total | 137,1 | | | |
| Industries de la chimie et de la pharmacie | Boues organiques | 700 | 26% | | 40% épandu 35% incinéré 25% enfoui |

C. Les procédés de valorisation de la biomasse

1. Valorisation énergétique, incinération

Aujourd'hui 90 % des déchets incinérés font l'objet d'une valorisation énergétique, parmi lesquels on retrouve environ 50% de biomasse. Au cours de leur combustion, les déchets libèrent de l'énergie qui peut être utilisée sous forme de chaleur ou transformée en électricité. Il faut 5 à 7 tonnes de déchets pour produire l'équivalent d'une tonne de fuel lourd. L'énergie du four d'incinération est captée pour chauffer de l'eau (rendement de 70 à 80%), pour produire de la vapeur et générer de l'électricité (rendement de 15 à 25%), ou être exploitée en cogénération (chaleur + électricité).

L'incinération des déchets présente des inconvénients vis-à-vis de l'environnement :

- la pollution atmosphérique (poussières, gaz acides, dioxine, métaux lourds ...), effet de serre.
- le résidu d'épuration des fumées (environ 5% du poids des déchets), appelé REFIOM, contient 80 % des dioxines émises par l'incinérateur avec une forte concentration en métaux lourds, il est mis en décharge de classe 1.
- Les mâchefers (environ 30% du poids des déchets) utilisés pour les travaux routiers ou admis en décharge selon leur toxicité et l'arrêté d'autorisation d'exploiter de l'installation, contiennent une forte concentration en métaux lourds.

L'incinération n'est pas un traitement adapté à la destruction des déchets aqueux. En effet, ce type de déchet a un PCI trop faible pour maintenir le four d'incinération à haute température. Ainsi des apports de combustible auxiliaire sont nécessaires pour traiter les déchets aqueux, ce qui entraîne une augmentation considérable du coût de traitement thermique.

2. Valorisation matière

a) Thermolyse ou pyrolyse

La thermolyse consiste en un traitement thermique à température modérée (450 à 750°C) en absence d'air au cours duquel la matière organique est décomposée en une phase solide (semi-coke à 60 - 65% de cendres) et en une phase gazeuse.

Cette phase gazeuse contient une fraction non condensable composée d'hydrogène, de méthane, de monoxyde de carbone, d'hydrocarbure et une fraction de condensables constituée

essentiellement d'eau et d'huiles. Le gaz de thermolyse est caractérisé par un PCI de l'ordre de 13 MJ.kg^{-1} . Compte tenu de sa composition, ce gaz doit être brûlé sur place.

Le solide issu de la thermolyse contient de 60 à 65% de cendres. Après lavage et déchloration éventuels, puis criblage, tamisage et séparation physique des verres et métaux, on obtient un combustible solide de thermolyse. Ce combustible solide s'apparente à un charbon de qualité médiocre avec un PCI de 18 à 20 MJ.kg^{-1} .

b) Gazéification

La gazéification consiste à décomposer en présence d'un gaz réactif (air, O_2 , CO_2 , H_2O) le matériau initial pour obtenir des produits gazeux. A la différence de la pyrolyse, la gazéification met en jeu des réactions d'oxydation partielle du matériau initial. Les produits gazeux obtenus sont principalement composés de H_2 , CO , CO_2 et CH_4 . Les températures de gazéification sont supérieures à 800°C et peuvent atteindre plus de 1300°C en fonction du solide utilisé et du procédé employé, noter que la gazéification est une réaction globalement endothermique. Les gaz produits sont brûlés pour la production de chaleur, ou injectés dans un moteur pour la production d'électricité. Selon les conditions de gazéification, essentiellement de température, la gazéification est à même de fournir un gaz riche en hydrogène et en monoxyde de carbone qui peut être utilisé pour la synthèse de carburant. Ces voies sont également très porteuses d'avenir pour la production d'hydrogène et mobilisent assez largement l'intérêt de la communauté scientifique internationale.

c) Méthanisation

La méthanisation est une opération de fermentation anaérobie réalisée dans des digesteurs, enceintes confinées et chauffées à 35°C ou 55°C , à l'intérieur desquelles les réactions de fermentation assurent la décomposition de la matière organique. Les déchets, une fois homogénéisés dans le réacteur, sont dégradés par les bactéries présentes dans le milieu. Le processus de digestion dure entre 14 et 21 jours, suivant la température de fonctionnement. Lorsque la matière organique est suffisamment digérée (environ 60 % de réduction), la matière pâteuse résiduelle ou digestat est alors extraite du digesteur. Si sa qualité le permet, ce résidu stabilisé peut être valorisé sous forme de compost.

Le gisement de déchets potentiellement convertible en biogaz est donc composé de la fraction fermentescible des déchets ménagers, des déchets verts, des boues de station

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

d'épuration urbaine, mais également, des déjections animales, des résidus de cultures, des déchets agro-alimentaire.

Pendant le cycle de digestion, la dégradation des déchets émet de grande quantité de méthane et de gaz carbonique dans l'atmosphère, comme le montre le tableau 4 et des composants minoritaires comme l'azote, l'oxygène, l'eau, l'hydrogène sulfuré, les hydrocarbures aromatiques, les composés organochlorés et les métaux lourds.

Tableau 4 : Caractéristiques des biogaz bruts

| | Biogaz de décharge OM | Biogaz de méthaniseur | Biogaz de station d'épuration |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| CH₄ | 30-58% | 50-60% | 60-75% |
| CO₂ | 22-34% | 34-38% | 19-33% |

Le méthane est un gaz combustible, qui avec de faibles quantités d'oxygène, peut agir en tant que source d'énergie. Le biogaz a une valeur énergétique moins importante que le gaz naturel, mais il peut être utilisé pour produire de l'électricité et du chauffage. Cependant, sa contribution à l'effet de serre est beaucoup plus importante que celle du CO₂.

d) Compostage

Le compostage¹⁹ est un procédé de valorisation matière des déchets. Il permet d'obtenir un amendement riche en humus après une phase de fermentation aérobie suivi d'une phase de maturation qui assure la stabilisation du produit. Cette filière concerne tous types de déchets organiques tels que les déchets verts, les biodéchets ménagers, les boues d'épuration collectives ou industrielles, les déchets agroalimentaires, les effluents d'élevage.

Le compost produit est ensuite utilisé pour l'agriculture pour enrichir les terres de culture.

D. Marché de la génération d'énergie à partir de sources d'énergie renouvelable

Avant de développer cette partie, il est nécessaire de définir quelques termes utilisés dans ce chapitre.

Energie primaire : C'est la forme d'énergie directement disponible dans la nature : bois, charbon, gaz naturel, pétrole, vent, rayonnement solaire, énergie hydraulique, géothermique, nucléaire...L'énergie primaire n'est pas toujours directement utilisable et fait donc souvent l'objet de transformations : raffinage du pétrole pour avoir de l'essence ou du gazole.

Energie secondaire : C'est une énergie obtenue par la transformation d'une énergie primaire au moyen d'un système de conversion : par exemple, une centrale thermique produit de l'électricité (énergie secondaire) à partir de charbon (énergie primaire). Une énergie secondaire peut aussi résulter de la transformation d'une autre énergie secondaire ; c'est le cas d'une centrale thermique alimentée en gaz de haut fourneau.

1. Introduction

Les énergies renouvelables constituent l'un des thèmes majeurs des débats de notre société. Ces dernières années auront marqué, dans tous les domaines touchant à la valorisation de la biomasse, une intense activité de préparation et de formalisation de programmes de développement en partenariat avec les secteurs professionnels concernés : plan biogaz, directives biocarburants, plan séchage concernant le bois matériau, démarche européenne relative à l'accès aux marchés de la chimie des produits renouvelables, valorisation énergétique des farines animales.

La France dispose de nombreux atouts en matière d'énergies renouvelables : des ressources hydroélectriques importantes, une des premières forêts d'Europe, un très bon gisement éolien, de vastes zones, notamment dans les départements d'Outre-mer, où certaines énergies renouvelables (solaire photovoltaïque ou thermique) sont moins chères à produire que l'électricité.

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

La volonté de développer des sources d'énergies respectueuses de l'environnement, doublée du constant souci de l'efficacité économique on fait des énergies renouvelables, avec près de 7 % de la consommation énergétique nationale, une composante pleine et entière de la politique énergétique française (figure 7).

Deux grandes catégories définissent les énergies renouvelables, selon que leur production d'énergie primaire est d'origine électrique ou d'origine thermique :

- énergies renouvelables thermiques (ENRth) (70% de la production d'énergie renouvelable) ;
- énergies renouvelables électriques (ENRé) : hydrauliques, éoliennes et photovoltaïques (30% de la production d'énergie renouvelable).

Nous présenterons dans cette partie quelques chiffres sur la production de ces énergies renouvelables et leur part dans la consommation d'énergie en France.

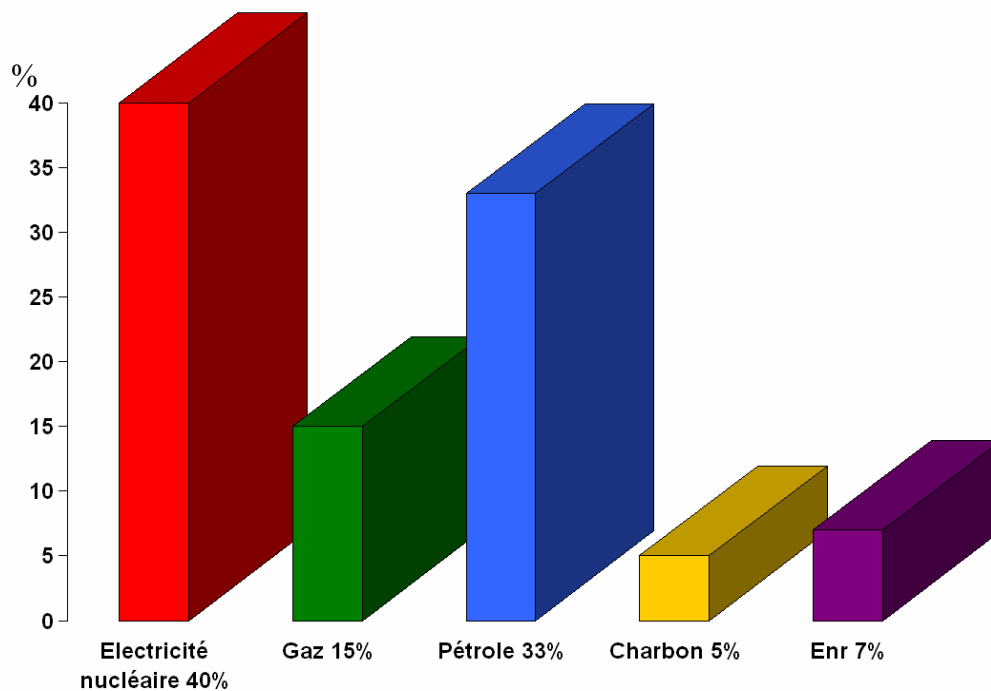


Figure 7 : Part des énergies renouvelable (EnR) dans la consommation totale d'énergie primaire en 2003 en métropole²⁰

2. Production d'électricité par source d'énergie renouvelable

a) Energie hydraulique

Les centrales du type usine barrage, usine au fil de l'eau ou à dérivation, utilisent des techniques éprouvées consistant à convertir l'énergie potentielle et cinétique de l'eau en électricité.

L'énergie hydraulique constitue la seconde source de production d'électricité en France. Elle représente près de 15% de la production totale, avec une capacité de 70 TWh/an. Sa contribution en terme de puissance installée est un peu plus importante : elle est de 25 GW soit 22 % de l'ensemble des réseaux publics.

L'hydroélectricité, compte tenu de la possibilité de stocker l'eau dans des réservoirs et de faire démarrer très rapidement les moyens de production, joue un rôle particulièrement important pour assurer l'équilibre saisonnier et instantané de la production et de la consommation d'électricité.

b) Eolien

L'énergie éolienne^{20, 21} exploite l'énergie cinétique du vent, convertie au moyen d'aérogénérateur en électricité.

Pour atteindre les objectifs de développement des énergies renouvelables qu'elle s'est fixés, la France doit développer toutes les énergies renouvelables, et parmi elles l'énergie éolienne. L'objectif est de réaliser des installations pour une puissance de 2000 à 6000 MW d'ici 2007, dont 500 à 1500 MW en mer. Fin 2003, le parc éolien était de 239 MW. Cet objectif de progression correspond à l'implantation sur terre d'environ 2000 éoliennes, puisqu'une éolienne moderne a une puissance de 1,5 à 2 MW.

On peut s'attendre dans l'avenir proche à une forte diversification géographique du parc d'éoliennes puisque 40% des permis accordés ou en instruction ont été déposés dans des départements où aucune éolienne n'avait été construite jusqu'à présent.

c) Solaire photovoltaïque

La conversion directe du rayonnement solaire^{20, 21} en production électrique est réalisée grâce à des capteurs photovoltaïques, qui transforment l'énergie des photons du rayonnement solaire en un courant électrique continu recueilli dans le matériau semi-conducteur. Ces installations solaires jusqu'alors réservées principalement à l'alimentation électrique de sites isolés peuvent être raccordées au réseau.

3. Quelques chiffres sur la production d'électricité d'origine renouvelable

La France se situe à la 7^{ème} place des pays européens pour la contribution des énergies renouvelables à la production d'électricité et à la 10^{ème} place si l'on en exclut l'énergie hydraulique. La production d'électricité d'origine renouvelable en France est estimée à 5.6 Mtep (66 TWh) en 2004 pour une production totale d'électricité de 572 TWh²¹.

Pour la production d'électricité d'origine renouvelable, nous avons environ 95 % de cette électricité qui est produite par les centrales hydrauliques et 5% de la production hors hydraulique (Figure 8).

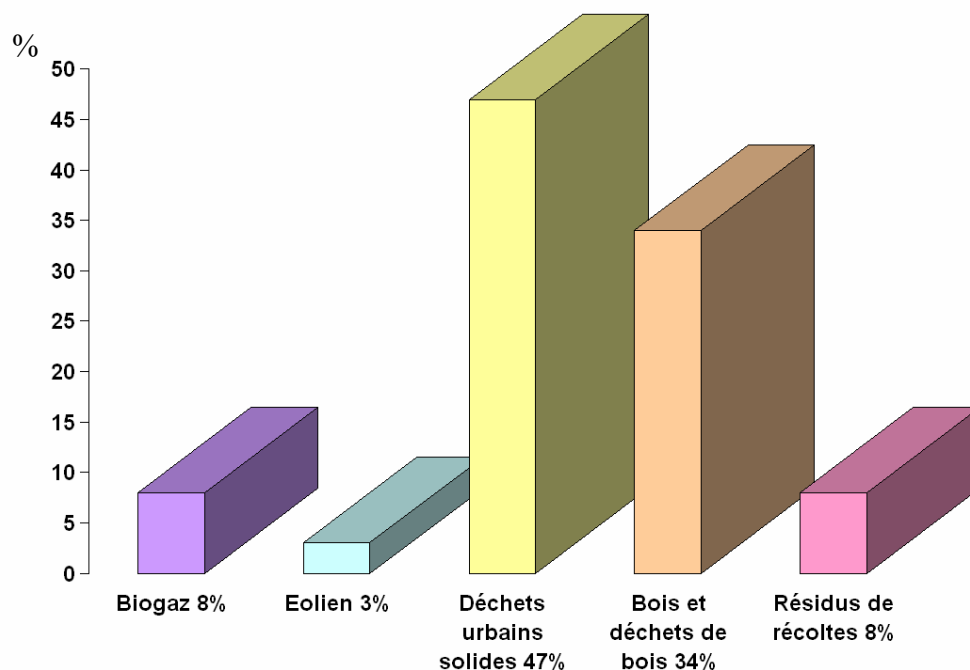


Figure 8 : Composition de l'électricité produite par énergie renouvelable en France en 2001, hors hydraulique²⁰

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

La production d'électricité par sources d'énergie renouvelables pour l'année 2004 a été répartie de la façon suivante :

- une production hydraulique à nouveau très faible, à peine plus élevée que celle de 2003 (la plus basse de ces douze dernières années), de 65,4 TWh, liée à un manque de pluviosité durant l'automne notamment.
- croissance sensible de l'électricité issue de toutes les filières d'énergies renouvelables d'origine thermique. La valorisation électrique des déchets urbains se poursuit notamment dans les nouvelles unités de traitement au détriment de la chaleur ; elle s'élève à 3,3 TWh en 2004, soit un doublement sur les cinq dernières années. L'ensemble de la filière déchet urbain, déchets de bois et biogaz atteint 5,2 TWh.
- l'électricité éolienne progresse de façon vigoureuse avec une production, pour la métropole, de 573 GWh, soit une croissance de +47%. Le respect de l'objectif de 2000 à 6000 MW installés (Arrêté du 7 mars 2003 relatif à la programmation pluriannuelle des investissements de production d'électricité) d'ici le 1^{er} janvier 2007 conduirait ainsi à une croissance du parc de +128% par an sur 2005 et 2006.
- une forte poussée du solaire photovoltaïque reliée au réseau; les surfaces de capteurs installés se sont accrues de 50 % en 2004 (2210 kW contre 1483 kW en 2003).

Au total , toutes énergies renouvelable confondues, la part de l'électricité d'origine renouvelable dans la consommation intérieure brute d'électricité, calculée pour la seule métropole selon la méthode conforme à la directive 2001/77/CE du parlement européen et du conseil du 27 septembre 2001, est stable, à 12,9%. Cette stabilisation s'explique par la faiblesse de la production hydraulique et l'augmentation de la consommation d'électricité, en dépit de la progression de l'électricité produite d'origine renouvelable non hydraulique.

4. Production d'énergie thermique par source d'énergie renouvelable

a) Solaire thermique

L'énergie solaire^{22, 19} fait partie des énergies renouvelables car c'est une énergie de flux, inépuisable, non polluante, locale, gratuite et importante. Cette énergie peut être directement convertie en chaleur par l'intermédiaire de capteurs solaires thermiques et peut être utilisée pour différentes applications, partout où il y a des besoins de chaleur : pour la production d'eau chaude sanitaire ou le chauffage de bâtiments.

On peut différencier deux types de récupération de l'énergie solaire :

- le solaire thermique passif : les éléments constituant le bâti (serre, murs à forte inertie thermique, façades vitrées ...) servent à capter et à stocker l'énergie solaire ;
- le solaire thermique actif : des capteurs solaires captent l'énergie solaire et la redistribuent sous forme de chaleur grâce à un fluide caloporteur.

b) Géothermie

La géothermie^{22, 19} connaît une nouvelle dynamique depuis 1999. La production de chaleur à partir de ressources « basse énergie » de la France métropolitaine s'est particulièrement affirmée.

La géothermie basse température (30°C à 100°C) utilise les eaux chaudes contenues dans le sous-sol des grands bassins sédimentaire, que la France possède principalement en Aquitaine et dans la région parisienne. L'énergie thermique obtenue sous forme d'eau chaude, alimente des réseaux de chaleur pour le chauffage et l'eau sanitaire.

La géothermie à haute température (>180 °C), que l'on trouve dans les zones volcaniques des DOM, permet de produire de la vapeur, puis de l'électricité au moyen d'une turbine.

c) Pompes à chaleur

Les pompes à chaleurs^{22, 19} sont des appareils capables de capter de l'énergie thermique disponible dans un environnement extérieur (chaleur du sol ou des nappes d'eaux souterraines, air extérieur) pour la restituer sous forme de chaleur à l'intérieur d'un bâtiment, dans le cadre d'un processus thermodynamique. Elles permettent d'élever la température

d'un fluide caloporteur par l'intermédiaire d'un compresseur. Les pompes à chaleur dites réversibles, apparues sur le marché depuis quelques années, permettent une double restitution, de chaleur en hiver et de froid en été.

d) Déchets urbains solides

Ils comprennent les déchets ménagers^{22, 19} et les déchets du secteur tertiaire qui sont incinérés dans des installations spécifiques dénommées « unités d'incinération des ordures ménagères » (UIOM). Ne sont pas pris en compte les déchets industriels tels que pneus, solvants, farines animales, le plus souvent utilisés comme combustible par les cimentiers.

e) Bois et déchets de bois

Le bois et les déchets de bois^{22, 19} utilisés en tant qu'énergie englobent une multitude de matières ligneuses issues de la sylviculture et de procédés industriels de transformation : copeaux, sciures générés par les industries du bois et liqueur noire générée par les industries papetières.

f) Résidus de récoltes

Les résidus de récolte^{22, 19} regroupent des déchets agricoles tels que la paille et autres résidus brûlés dans des chaudières et ceux déclarés par les industriels, dont les principaux sont les marcs de pommes ou de raisins, les pulpes et pépins de raisins, les noyaux de pruneaux et les marcs de café.

g) Biogaz et méthanisation

La méthanisation²² est une technique intéressante de traitement des déchets organiques, industriels et ménagers ainsi que des boues de stations d'épuration d'eaux usées urbaines. Le captage et la valorisation des biogaz issus des centres de stockage de déchets sont pour leur part un moyen efficace de lutte contre les émissions de méthane, qui est un gaz à effet de serre.

Brûlé en chaudière, le biogaz fournit de l'eau chaude ou de la vapeur qui sont autoconsommées ou vendues à des réseaux de proximité

h) Biocarburants

Il existe en France deux filières principales de production de biocarburants :

- La filière ester : les huiles végétales issues du colza ou du tournesol permettent d'obtenir par transformation chimique l'ester méthylique d'huile végétale (EMHV). Ce dernier, produit dans des raffineries est utilisé en mélange avec du gazole ou du fioul domestique conformément à la réglementation en vigueur,
- La filière éthanol : l'éthanol produit à partir de la betterave ou du blé est transformé par adjonction d'isobutène en ETBE (Ethyl-Tertio-Butyl-Ether) dans des unités spécialisées de sucreries et de distilleries, pour être incorporé comme additif à l'essence.

5. Quelques chiffres sur la production thermique d'origine renouvelable

Sur la production primaire d'énergies renouvelables thermiques^{20, 21}, 73% sont issues de bois et déchets de bois 17 % de déchets urbains solides et les 10 % restants se répartissent entre biocarburants biogaz, pompes à chaleur et géothermie. Les résidus de récolte et solaire thermique ne représentent qu'une fraction marginale de cette production. (figure 9)

La production thermique d'origine renouvelable (y compris les biocarburants) augmente en 2004 modérément : + 2,5 % avec 10,5 Mtep (contre 10,2 Mtep en 2003), en liaison avec une légère hausse de la consommation de bois de chauffage des ménages, liée à un climat un peu plus frais pendant les mois de chauffage.

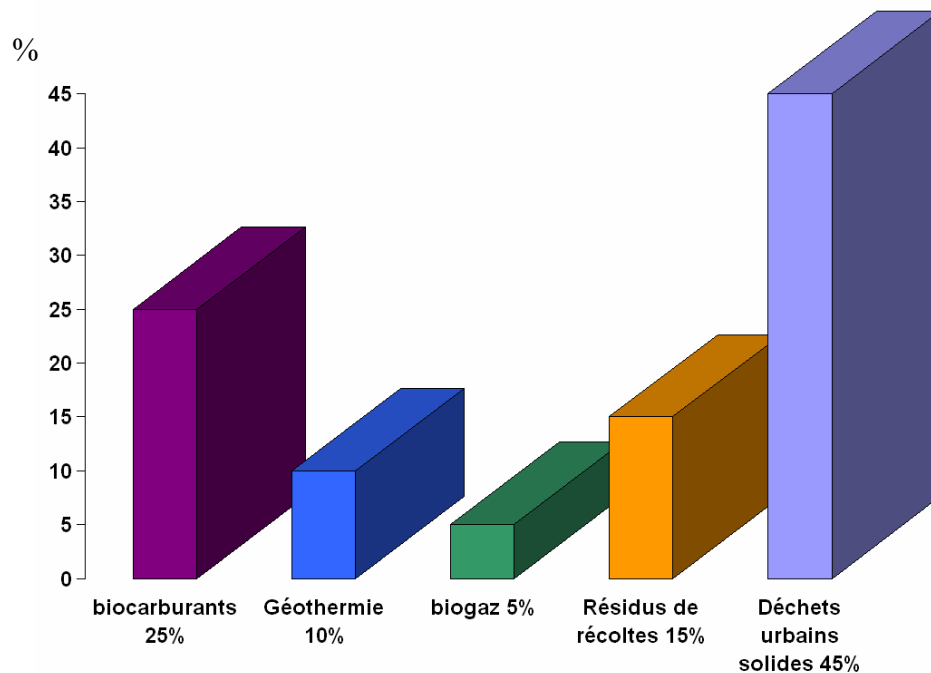


Figure 9 : Composition de l'énergie thermique produite par des énergies renouvelables en France en 2001, hors bois.

La production thermique par sources d'énergie renouvelables pour l'année 2004 a été répartie de la façon suivante :

- la poursuite de la montée en puissance du programme Hélios 2006 (ou " Plan soleil 2000-2006 ") conduit par l'ADEME, avec l'installation de 53 000 m² de capteurs solaires thermiques, soit une progression de 36 % par rapport à l'année précédente,
- une stagnation des productions thermiques issues de la géothermie, du biogaz et des déchets de récolte,
- le ralentissement de la croissance de la production de chaleur en provenance des déchets urbains (+ 1 %), après plusieurs années de forte progression, dans un contexte de stabilisation de la cogénération,
- un intérêt grandissant pour les pompes à chaleur, avec l'installation de plus de 15 000 pompes à chaleur supplémentaires en 2004,
- une augmentation sensible de la production de biocarburants (+ 12 %), dont une partie a été exportée, principalement vers l'Allemagne et l'Italie,

- une hausse de l'utilisation de bois de chauffage des ménages compte tenu d'un climat un peu moins clément qu'en 2003.

Étant donné l'impossibilité d'estimer les stocks de bois constitués par les détaillants et les particuliers, on adopte par convention que la production est égale à la consommation de bois combustible. Le manque de données disponibles à ce jour concernant la consommation des ménages rend les résultats fragiles. On note en revanche la progression toujours soutenue des installations de chaufferies collectives et industrielles (328 chaufferies au bois contre 273 en 2003, pour une puissance de 167 MW dans le cadre du " Plan bois énergie 2000-2006 ", également conduit par l'ADEME).

6. La part des énergies renouvelables dans la consommation d'énergie en France

La figure 10 présente la consommation d'énergie primaire en France. Cette consommation ne cesse d'augmenter chaque année. En effet, en 2004 nous avons une augmentation de + 0,7%, après une stabilisation en 2003 (-0,1%) et une augmentation en 2002 de +1,6%. Parallèlement à cette augmentation le cours moyen du pétrole brut est en hausse permanente. Il a d'ailleurs atteint un maximum absolu en 2004. C'est pourquoi il est essentiel de développer et de promouvoir de nouvelles sources d'énergie autres que fossiles.

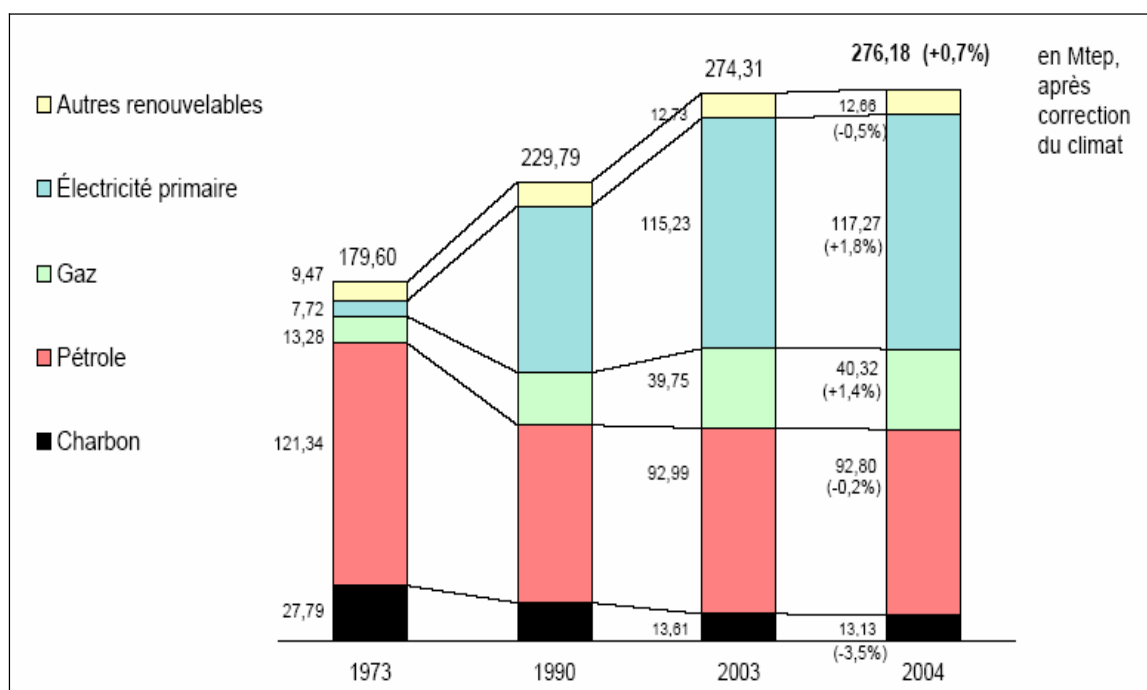


Figure 10 : Consommation d'énergie primaire en France²⁰

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

La consommation finale d'énergies renouvelables thermiques²¹ est stable à 10,4 Mtep (la part de l'électricité produite à partir des énergies renouvelables thermiques est comptabilisée dans le poste électricité). La part du résidentiel-tertiaire reste dominante avec 83 % de la consommation d'énergie renouvelable finale en 2004, suivie par l'industrie (13 %), les transports (3 %) et l'agriculture (0,5 %).

- résidentiel-tertiaire : progression très légère avec 8,5 Mtep en 2004 (8,3 Mtep en 2003) en liaison avec la faible hausse de consommation du bois de chauffe des ménages, qui représente encore 88 % de la consommation de ce secteur. La chaleur produite par les déchets urbains (incinération) représente 7 % de la consommation du tertiaire. Celle du solaire thermique, des pompes à chaleur et de la géothermie restent faibles.
- industrie : très légère progression avec 1,3 Mtep, à la faveur d'une activité assez soutenue dans les industries du bois (indice de production industrielle -IPI- en hausse de 2,5 % en 2004) et de la mise en service d'un nombre croissant de chaufferies bois industriels (" Plan bois énergie ").
- secteur des transports : la consommation de biocarburants stagne à 0,35 Mtep, dans un contexte d'exonérations fiscales toujours contingentées.

7. Conclusion

Nous avons une prépondérance de l'hydroélectricité au sein des sources renouvelables pour la production d'électricité. Sa part présente encore 95 %, mais on assiste depuis quelques années à une progression significative de l'électricité produite par cogénération à partir de la biomasse de 2.3 TWh à 4.5 TWh entre 1995 et 2002 (0,22 Mtep à 0,43 Mtep).

En agrégeant l'ensemble des énergies renouvelables, thermiques ou non (hydraulique, éolien, ext..) leur production primaire atteint en 2004 16,8 Mtep ou 177 TWh en hausse de +2,1% par rapport à 2003, et représente 6,6 % de la consommation totale d'énergie primaire. Cette hausse se constate principalement dans l'usage du bois de chauffe par les ménages (7,3 Mtep) et dans l'augmentation des quantités de déchets urbains solides incinérés. Le tableau 5 fait un récapitulatif de la production électrique et thermique d'origine renouvelable sur les 3 dernières années.

Tableau 5 : Productions électrique et thermique d'origine renouvelable²¹

| Métropole + DOM | 2002 | | 2003 | | 2004 | |
|--------------------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| | élec. GWh | therm. ktep | élec. GWh | therm. ktep | élec. GWh | therm. ktep |
| Hydraulique | 67 571 | | 65 867 | | 66 449 | |
| Eolien | 299 | | 425 | | 606 | |
| Solaire | 16 | 25 | 21 | 29 | 27 | 32 |
| Géothermie | 17 | 128 | 23 | 129 | 29 | 130 |
| Pompes à chaleur | | 272 | | 291 | | 314 |
| Déchets urbains solides | 2 900 | 779 | 3 110 | 798 | 3 340 | 814 |
| Bois et déchets de bois | 1 324 | 7 980 | 1 344 | 8 478 | 1 371 | 8 644 |
| Résidus de récoltes | 340 | 186 | 370 | 192 | 366 | 190 |
| Biogaz | 443 | 58 | 464 | 56 | 469 | 56 |
| Biocarburants | | 363 | | 399 | | 446 |
| Total | 72 911 | 9 791 | 71 623 | 10 371 | 72 656 | 10 647 |
| Total en ktep | | 16 061 | | 16 530 | | 16 875 |

IV. Production d'énergie par oxydation hydrothermale de la biomasse

A. Introduction

L'énergie produite par la transformation de la biomasse apparaît comme une énergie renouvelable prometteuse pour faire face à l'épuisement des ressources des combustibles fossiles. Ainsi dans l'optique de valoriser et de transformer cette ressource de nombreuses recherches sur la valorisation de la biomasse ont été initiées et développées à travers le monde.

L'ensemble des travaux réalisés permet de développer de nouvelles technologies convertissant la biomasse en électricité ou en carburant tel que le méthanol. L'incinération, la gazéification, et la réformation de la biomasse sont les technologies pour la production d'électricité. Les biocarburants produits par la liquéfaction ou la pyrolyse de la biomasse sont principalement employés pour la production de chaleur.

La gazéification de la biomasse est également employée pour produire des gaz de synthèse, gaz fait de monoxyde de carbone et d'hydrogène, qui peuvent être utilisés pour la production de méthanol. L'hydrogène produit par le reformage de la biomasse peut être employé à bord des véhicules comme carburant mais également sur place pour l'industrie. La

gazéification thermique conventionnelle et la gazéification en eau supercritique sont deux procédés intéressants pour la gazéification de la biomasse.

La figure 11 montre l'efficacité des procédés de traitement de la biomasse pour la génération d'électricité. L'efficacité totale des procédés utilisant la chaleur comme l'incinération ou la gazéification thermique est très sensible à l'augmentation de quantité d'eau contenue dans la biomasse. Ainsi, entre la gazéification thermique et la gazéification en eau supercritique le point d'équilibre est environ à 40% d'eau. Au-delà de cette teneur en eau, l'utilisation de la gazéification en eau supercritique sera donc plus avantageuse.

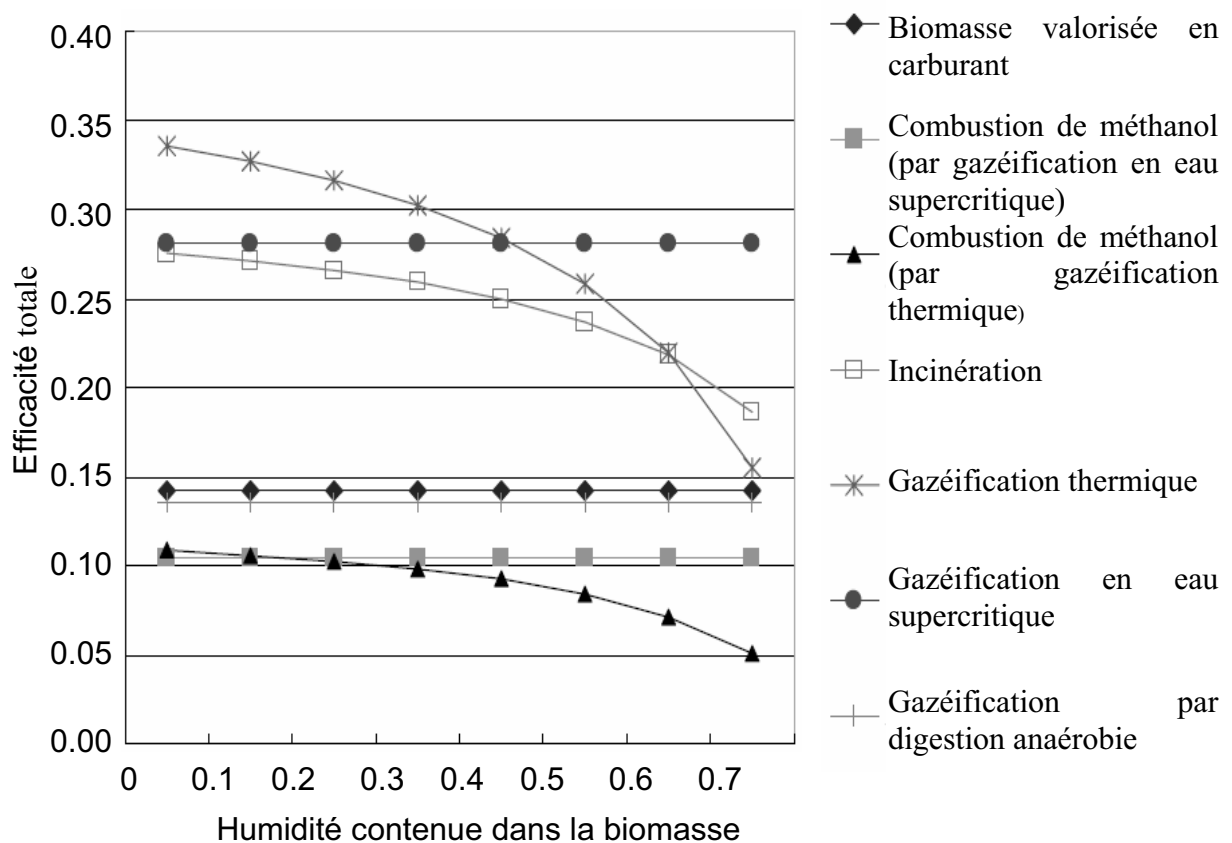


Figure 11 : Efficacité totale des procédés produisant de l'électricité en fonction de la quantité d'eau contenue dans la biomasse ²³

La figure 12 présente l'efficacité totale des procédés utilisant la chaleur en fonction de la quantité d'eau contenue dans la biomasse. Ce diagramme compare sept procédés utilisant la biomasse : la combustion de biocarburant produit par liquéfaction ou par pyrolyse, la combustion de méthanol produit par la gazéification thermique ou la gazéification en eau

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

supercritique, et la combustion de biogaz produit par gazéification thermique, gazéification en eau supercritique ou digestion anaérobie.

La gazéification thermique et la pyrolyse ont une efficacité totale élevée pour la biomasse ayant une faible teneur en eau. L'efficacité diminue brusquement lorsque la teneur en eau augmente puisque la pyrolyse et la gazéification thermique exigent le séchage de la biomasse. La gazéification en eau supercritique est le procédé le plus efficace pour une haute teneur en humidité de la biomasse.

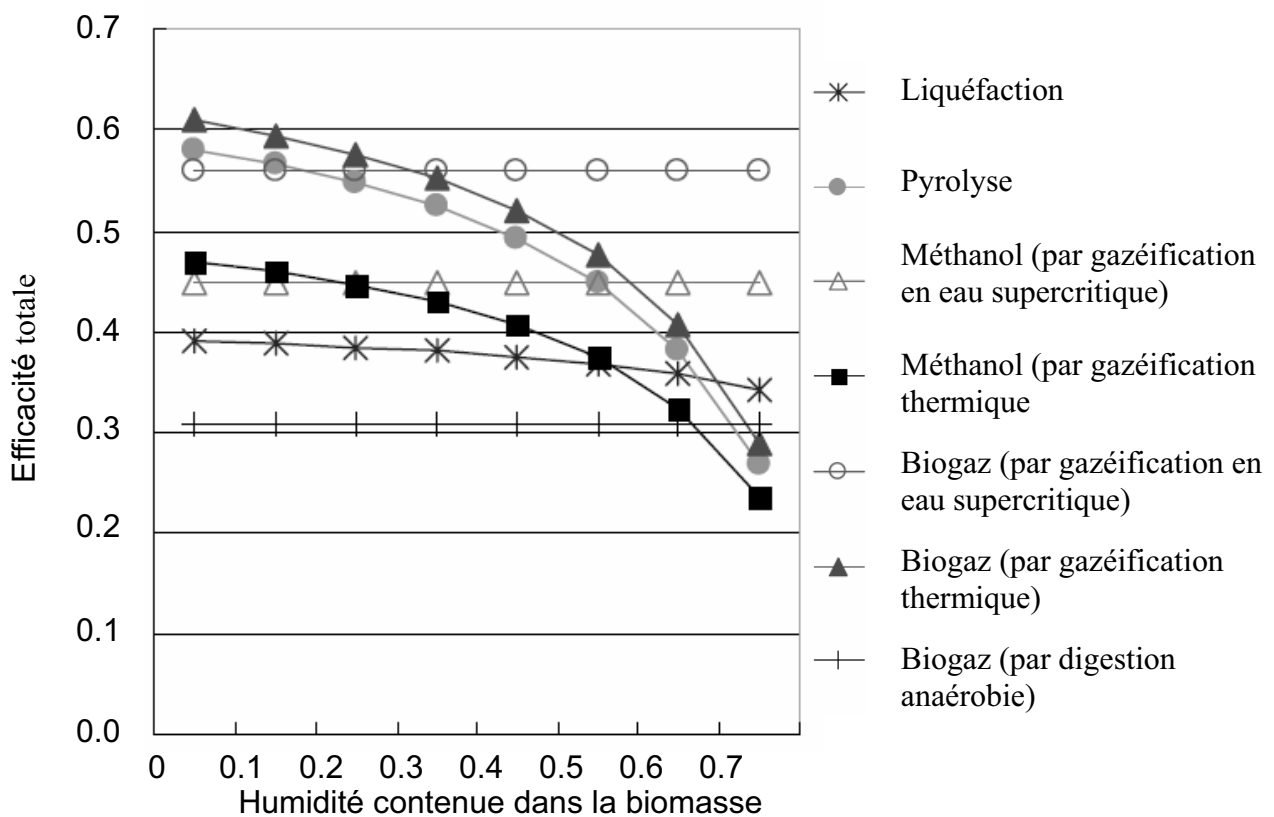


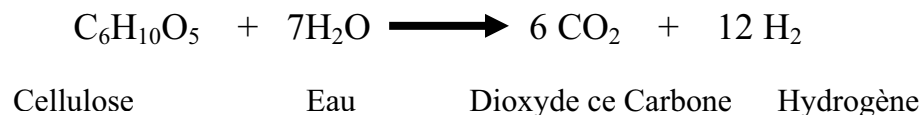
Figure 12 : Efficacité totale des procédés utilisant la chaleur en fonction de l'humidité de la biomasse²³

Les figure 11 et figure 12, nous confortent dans l'idée de développer et d'utiliser de l'eau supercritique pour traiter la biomasse avec une haute teneur en eau.

B. Développement de la conversion de la biomasse en eau supercritique

1. Introduction

C'est en 1978 que M.J Antal présente une méthode pour produire de l'hydrogène à partir de la transformation en milieu aqueux supercritique de la biomasse^{24, 25} :



La cellulose réagit avec l'eau pour donner comme produit de réaction l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Cette réaction est similaire à celle de la fabrication commerciale de l'hydrogène du méthane par la chimie catalytique de réformation de vapeur^{26, 27, 28, 29}.

2. Gazéification catalytique à basse température en eau supercritique

Pour la gazéification à basse température³⁰, les températures utilisées sont comprises entre 350°C et 600°C et des catalyseurs sont utilisés. Toutefois la gazéification complète à basse température de la matière organique est encore difficile.

Les principales investigations pour la conversion et la gazéification de la biomasse en eau supercritique sont effectuées par Antal à Hawaii Natural Energy institute (HNEI), Elliott au Pacific Northwest Laboratory (PNL), Minowa au National Institute for Resource and Environment (NIRE) et Baukio au Forschungszentrum Karlsruhe Institut für Technische Chemie (FKITC). Le tableau 6 présente certains axes de recherches de ces instituts³⁸.

Les études de la gazéification à bases températures portent sur :

- le rôle des catalyseurs dans la conversion et la gazéification de la biomasse^{31, 32, 33},
- les mécanismes de réaction de gazéification (effet des catalyseurs)^{33, 34, 35},
- l'étude des interactions entre les composés organiques^{36, 37},
- l'étude de la conversion et la gazéification de composée modèle (glucose, cellulose, carbone) en réacteur fermé et en régime continu,
- l'étude de l'effet de l'oxydation partielle de la biomasse.

Tableau 6 : Gazéification catalytique de la biomasse en eau supercritique³⁸

| Institut | Matière organique | Catalyseur | Condition réaction | Principal gaz produit | Réacteur |
|----------------------------|---|-------------------------------------|--------------------|-----------------------|--|
| HNEI ^{42, 41, 44} | Glucose, sciure de bois et boue d'épuration | Charbon de bois, et charbon actif | 600°C 34,5 MPa | Hydrogène | Réacteur supercritique continue |
| PNL ^{47, 31, 48} | Biomasse en et déchet de procédé | Nickel | 350°C 20 MPa | Méthane | Autoclave haute pression |
| NIRE ^{49, 33, 34} | Cellulose | Nickel | 350°C 17MPa | Hydrogène | Autoclave en acier |
| FKITC ¹⁴ | Glucose, Vanilline, boue d'épuration, Glycine, sciure, paille | KOH, K ₂ CO ₃ | 600°C 25MPa | Hydrogène | 2 autoclaves et deux réacteurs tubulaire continu |

3. Gazéification à haute température en eau supercritique

En gazéification à haute température³⁰, les températures utilisées sont comprises entre 500°C et 800 °C. En raison de la bonne réactivité de la biomasse à ces températures, l'efficacité de gazéification est élevée; néanmoins lorsque la concentration de la matière organique augmente, l'efficacité de gazéification diminue.

Les études de la gazéification à haute température portent sur :

- les composés simples comme le glycérol et le glucose^{39, 40, 41, 42} ;
- les composés organiques plus complexe issus de la biomasse comme la sciure⁴⁴, les déchets de pomme de terre⁴⁴, et les boues de station d'épuration¹⁴ ;
- l'effet des conditions opératoires (température, pression) pour améliorer l'efficacité de gazéification de la biomasse ;
- l'utilisation de catalyseurs à base d'oxyde métallique⁴⁵.

4. Procédés en développement en eau supercritique et souscritique

L'ensemble de ces travaux a montré la possibilité de gazéifier la biomasse dans l'eau en condition sous et supercritique, dans ses conditions sa conversion est complète et produit un gaz combustible. Cette technologie ouvre une voie à la réalisation de la gazéification thermochimique de la biomasse, ayant une teneur en eau importante. Toutefois cette nouvelle technologie est en phase de développement pré industrielle.

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

Les installations commerciales à grande échelle n'existent pas encore. La plus grande usine est en fonction depuis 2003 à Forschungszentrum Karlsruhe (FzK) en Allemagne et à Enschede Université de Twente aux Pays bas.

- **Forschungszentrum Karlsruhe (FzK) en Allemagne** ^{14,43}

La recherche du centre de Karlsruhe pour la conversion hydrothermale des matières organiques a débuté dans les années 90 avec l'étude de la cinétique de la thermolyse du tert-butylbenzene. Elle a continué ensuite dans le traitement des composés modèles, de la biomasse et des déchets avec des réacteurs réservoirs et tubulaires visant à produire un gaz combustible riche en hydrogène ³².

Basé sur les résultats expérimentaux de laboratoire, le pilote VERENA a été construit en 2003 au Forschungszentrum Karlsruhe (FzK) en Allemagne⁴⁶, avec une capacité d'environ 100 Kg/h (20% maximum de biomasse sèche). L'unité est conçue pour une pression de fonctionnement pouvant aller jusqu'à 35 MPa et une température de 700°C. Ce Pilote est équipé pour fonctionner en continu.

- **Université de Twente, Pays-Bas**

Grâce aux subventions de l'union européenne et aux soutiens financiers de NEDO (Japon), une unité à Enschede (Pays-Bas) a été construite pour étudier la gazéification de la biomasse et des déchets issus de la biomasse ¹⁶.

La construction et la gestion de cette unité ont été confiées au groupe Biomass Technology en collaboration avec l'université de Twente. L'unité possède une capacité de 5 à 30 kg/h et est conçue pour des températures opératoires jusqu'à 650 °C et à une pression d'environ 30 MPa.

V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu que les procédés d'oxydation hydrothermale permettent de transformer la matière organique en dioxyde de carbone et en eau. La présence des éléments azotés et chlorés ou soufrés conduit respectivement à la production d'azote gazeux et d'acides minéraux qui seront neutralisés en sels inorganiques.

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

L'oxydation souscritique par voie humide conduit à un abattement de la matière organique inférieur à 90% pour des temps de séjour de l'ordre de 30 minutes à une heure. L'oxydation souscritique homogène permet d'atteindre des abattements légèrement supérieurs mais avec des temps de séjour de l'ordre de quelques minutes. L'oxydation supercritique permet, pour sa part, d'atteindre des taux de conversion supérieurs à 99% pour des temps de séjour inférieurs à la minute¹³. L'oxydation supercritique est donc le procédé le plus performant au regard du traitement de la charge organique. Par contre l'oxydation hydrothermale supercritique est en phase de développement industriel alors que plus de 200 installations d'oxydation hydrothermale souscritique sont opérationnelles dans le monde dont certaines traitent des déchets issus de la biomasse.

L'étude sur les gisements de la biomasse, nous a permis d'identifier le marché potentiel des déchets organiques traitables par le procédé d'oxydation hydrothermale. Il apparaît que les déchets organiques issus des activités agroalimentaires et agricoles représentent un gisement important pour la production d'électricité ou pour la production de vapeur.

Enfin, cette étude bibliographique sur la valorisation de la biomasse a montré l'intérêt du procédé d'oxydation hydrothermale supercritique pour la production de biogaz, méthanol et biocarburant.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les travaux réalisés sur la simulation thermodynamique du traitement par oxydation hydrothermale des déchets issus de la biomasse avec génération d'énergie.

Bibliographie

- 1 Abrégé statistique de l'environnement, Ifen, Orléan, 2000-2001
- 2 Jacquinet B, *Les entretiens de l'environnement*, Les déchets : Les boues, Pau 26 et 27 mars 2003.
- 3 Vielcazals S., Réacteur d'oxydation hydrothermale à multi injections d'oxydant, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 2004
- 4 Mateos D, Transformation de matériaux énergétiques par oxydation hydrothermale : Etude cinétique globale et simulation du procédé en régime permanent sur des composés modèles, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux1, 2003
- 5 Dagaut P, Daney de Marcillac B, Tann Y, Cathonnet M, Boettner J.C, Chemical kinetic modelling of the supercritical water oxidation of simple fuels : H₂, CO and CH₄, *Journal of Chimical Physic*, 1995, (92) 1124-1141
- 6 Dagaut P, Cathonnet M, Boettner J.C, Chemical kinetic modelling of the supercritical water oxidation of methanol, *Journal of Supercritical Fluids*, 1996, (98) 32-42
- 7 Zimmerman F.J, Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater, US 2.666.249, (1950).
- 8 Deiber G, Foussard J.N, Debellefontaine H, Removal of nitrogenous compounds by catalytic wet air oxidation - Kinetic study, *Environnemental pollution*, 1997, 96(3), 311-319
- 9 Luck F, Wet air oxidation: past, present and future, *Catalysis Today*, 1999, 53, 81-91
- 10 Kolaczowski S. T, Plucinski P, Beltran F. J, Rivas F. J, McLurgh D. B, Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design, *Chemical Engineering Journal*, 1999, 73, 143-160
- 11 Japas M. L, Franck E. U, High pressure phase equilibria and PVT-data of the water-oxygen system including water-air to 673K and 250 MPa, *Berichte Der Bensungesellschaft fur Physikalische Chemie*, 1985, 89, 1268-1275

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

- 12 Lixiong L, Gloyna E.F, Sawicki J.E, Treatability of DNT process wastewater by supercritical water oxidation, *Water Environment Research*, 1993, 65(3), 250-257
- 13 Smith K. A, Harris J. G, Howard J. B, Tester J. W, Griffith P, Herzog H. J, Peters W. A, Latanision R. M, Supercritical water oxidation: principles and prospects, *56th International water conference – official proceedings*, 1995, 468-478
- 14 Schmieder H, Abeln J, Boukis N, Dinjus E, Kruse A, Kluth M, Petrich G, Sadri-E, Schacht M, Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes, *Journal of Supercritical Fluids*. Avril 2000; 17 (2), 145-153
- 15 Hoogwijk M, Faaij A, Van den Broek R, Berndes G, Gielen D, Turkenburg W, Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy, *Biomass and Bioenergy*, 2003, 25, 119-133
- 16 Potic B, van de Beld L, Assink D, Prins W, van Swaaij WPM. Gasification of biomass in supercritical water. In: Proceedings of the 12th European conference on biomass for energy, *Industry and Climate Protection*, Amsterdam, 17–12 June 2002, 777–780.
- 17 Laroche G, Dossier cogénération : *Energie plus*, décembre 2001, 277-280
- 18 Laroche G, Dossier cogénération : *Energie plus*, décembre 2002, 297-301
- 19 APESA, Les entretiens de l'environnement, *Les Déchets* : Le retour au sol des déchets organiques, 26 et 27 mars 2003, Pau
- 20 Ministère de l'Economie des Finances et de l'Industrie, *Observatoire de l'énergie*, Les énergies renouvelables en France de 1970-2003, 2005
- 21 Ministère de l'Economie des Finances et de l'Industrie, *Observatoire de l'énergie*, Bilan énergétique de la France en 2004, 2005
- 22 APESA, Les entretiens de l'environnement, *Les Déchets* : la valorisation énergétique des déchets, 26 et 27 mars 2003, Pau
- 23 Yoshida Y, Dowaki K, Matsumura Y, Matsushashi R, Li D, Ishitani H and Komiyama H, Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies-position of supercritical water gasification in biomass technologies, *Biomass and Bioenergy*, Septembre 2003, 25(3), 257-272

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

- 24 Antal M.J, producing fuels from solar energy, *Toward a solar civilization*, MIT Press, Cambridge, MA (1978), 80-84.
- 25 Antal M.J, Synthesis gas production from organic wastes by pyrolysis/steam reforming, *Energy from Biomass and Wastes*, I.G.T, Chicago, IL (1978), 495-524.
- 26 Van Hook J.P, Methane-steam reforming, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1980, 21, 1-51
- 27 Xu J and Froment G.F, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift : I. Intrinsic kinetics, *AIChE Journal*, 1989, 35, 88-96.
- 28 Xu J and Froment G.F, Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation, *AIChE Journal*, 1989, 35, 97-103.
- 29 Wagner ES, Froment GF, Steam reforming analyzed, *Hydrocarbon processing*, 1992, 69-77.
- 30 Matsumura Y, Minowa T, Potic B, Kersten S, Prins W, Van Swaaij V, Van de Beld B, Elliott D.C, Neuenschwander G.G, Kruse A, Antal Jr.M.J, Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects , *Biomass and Bioenergy*, In Press, Corrected Proof, Available online 21 June 2005
- 31 Elliott D.C, Sealock L.J, Jr and E.G.C Baker, Chemical processing in high-pressure aqueous environments 3. Batch reactor process development experiments for organics destruction, *Industrial and Engineering Chemistry-Research*, 1994, 33, 558-565.
- 32 Kruse A, Abeln J, Dinjus E et al., Gasification of biomass and model compounds in hot compressed water, *Proceedings of the International Meeting of the GVC-Fachauschuß 'Hochdruckverfahrenstechnik'*, Forschungszentrum Karlsruhe, 1999 (1999), 111-114
- 33 Minowa T, Zhen F, Ogi T, Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst, *Journal of Supercritical Fluids*, 1998, 13, 253-259
- 34 Minowa T and Fang A, Hydrogen production from cellulose in hot compressed water using reduced nickel catalyst : product distribution at different reaction temperatures, *Industrial and Engineering Chemistry-Research Japan*, 1998, 31 (3)

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

- 35 Minowa T, Zhen F, Ogi T, Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate : products distribution at different reaction temperatures, *Industrial and Engineering Chemistry-Reseach Japan*, 1997, 30 (1), 186-190
- 36 Yoshida Y, Matsumura Y, Gasification of cellulose, Xylan, and lignin mixture in supercritical water, *Industrial and Engineering Chemistry-Reseach*, 2001, 5469-5474
- 37 Yoshida T, Oshima Y, Matsumura Y, Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water, *Biomass end bioenergy*, 2004, 26, 71-78
- 38 Hao, Guo L.J, Mao X, Zhang X.M, Chen X.J, Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28, 55-64
- 39 Lee IG, Kim MS, and Ihm SK, Gasification of glucose in supercritical water, *Industrial and Engineering Chemistry-Reseach*, 2002, 41, 1182-1188
- 40 Potic B., Kersten S.R.A, Prins W, and Swaaij, A high-throughput screening technique for conversion in hot compressed water, *Industrial and Engineering Chemistry-Reseach*, 2004, 43, 4580-4584
- 41 XU X., Y.Matsumura, J.Stenbert and M.J.Antal, Carbon-catalysed gasification of organic feedstocks in supercritical water, *Industrial and Engineering Chemistry-Reseach*, 1996, 35, 2522-2530
- 42 Yu D, Aihara M and Antal M.J, Hydrogen production by Stream reforming glucose in supercritical water, *Energy and fuels*, 1993, 7, 574-577
- 43 Kruse-A; Gawlik-A, Biomass conversion in water at 330-410°C and 30-50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways, *Industrial and Engineering Chemistry-Reseach*, Janv 2003, 42 (2), 267-279
- 44 Antal MJ, Allen SG., Schulman D, Xu X, Divilio RJ, Biomass gasification in supercritical water, *Industrial and Engineering Chemistry-Reseach*, 2000, 39, 4044-4053
- 45 Watanabe M., Inomata H, Arai K, Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water, *Biomass and Bioenergy*, 2002, 22, 405-410

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur l'oxydation hydrothermale et les déchets issus de la biomasse

46 Boukis N, Diem V, Dinjus E, Galla U, Kruse A, Biomass gasification in supercritical water. Proceedings of the 12th European conference on biomass for energy, *industry and climate protection*, Amsterdam, 17–21 June 2002, 396-399.

47 Sealock Jr.LJ, Elliot DC, Baker EG, Butner RS, Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 1. Historical perspective and conversion developments, *Industrial and Engineering Chemistry-Research*, 1993, 32, 1535-1541

48 Elliott D.C, Phelps M.R, Sealock L.J, and Baker E.G.C, Chemical processing in high-pressure aqueous environments 4. Continuous-flow reactor process development experiments for organics destruction, *Industrial and Engineering Chemistry-Research*, 1994, 33 ,566-574.

49 Minowa T and Ogi T, Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst, 1998, 45, 411-416

CHAPITRE II :
Génération d'énergie par le
procédé d'oxydation
hydrothermale

I. Introduction

L'énergie produite par la transformation de la biomasse est une énergie renouvelable potentiellement prometteuse. Ainsi dans l'optique de valoriser et de transformer cette ressource de nombreuses recherches sur la valorisation de la biomasse ont été initiées et développées à travers le monde. Cette valorisation peut se présenter sous différentes formes : matière, chaleur ou encore électricité.

Ce chapitre s'attache à étudier, par le biais de simulations, la conversion, sous forme d'électricité, de l'énergie dégagée lors de l'oxydation hydrothermale des déchets issus de la biomasse. Le logiciel PROSIM, utilisé pour ces simulations, permet d'analyser un procédé chimique fonctionnant en régime permanent dans lequel diverses opérations de transformation peuvent se produire. Les objectifs sont les suivants :

- résoudre les équations de bilan de la masse et de l'énergie pour l'ensemble des opérations unitaires du procédé ;
- calculer les caractéristiques (débit, composition, température, pression, propriétés physiques) des courants en tout point de l'installation ;
- optimiser les conditions de fonctionnement du procédé par rapport à divers critères (coût, efficacité ...).

Dans ce chapitre, le procédé d'oxydation hydrothermale est décrit dans un premier temps. Puis, les différents éléments qui constituent le procédé sont présentés ainsi que les contraintes technologiques qui leurs sont liées. Ensuite, nous décrirons en détail les résultats obtenus concernant l'optimisation des opérations unitaires du procédé. Enfin, nous conclurons quand à la rentabilité à produire de l'électricité par le procédé d'oxydation hydrothermale des déchets issus de la biomasse.

II. Description du procédé

Comme il a été montré dans le premier chapitre, le procédé d'oxydation supercritique consiste en une oxydation de la charge organique dans des conditions de température et de pression dites supercritiques : $P \geq 22,1$ MPa et $T \geq 374^\circ\text{C}$.

Dans ces conditions, une seule phase fluide existe dans l'enceinte réactionnelle ce qui assure un mélange homogène de l'oxydant et de la charge à traiter. De plus, la température élevée assure des cinétiques de réaction d'oxydation rapides. Tout cela conduit à des taux de destruction de l'ordre de 99% pour des temps de séjour inférieurs à la minute.

A. Le procédé d'oxydation hydrothermale

La figure 13 présente le procédé d'oxydation hydrothermale développé à l'I.C.M.C.B pour le traitement des déchets aqueux. Les principales étapes de ce procédé sont les suivantes :

- Pressurisation du déchet issu de la biomasse qui est constitué de 90% d'eau et 10% de charge organique;
- Préchauffage du déchet à 250°C par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur où circule à contre-courant le déchet traité sortant du réacteur à 550°C ;
- Mélange du déchet avec l'oxygène pur ;
- Introduction du déchet et de l'oxygène dans le réacteur;
- Contrôle de la température à 550°C en sortie du réacteur;
- Refroidissement et réduction de la pression;
- Séparation gaz-liquide conduisant à deux phases : une phase gaz composée principalement de dioxyde de carbone, d'oxygène et d'azote (présent dans le déchet ou dans l'oxydant lorsque celui-ci est de l'air) et une phase liquide
- Décharge du courant gazeux à l'atmosphère.
- Traitement de la phase liquide ou décharge en milieu naturel en fonction de sa composition. En effet, elle peut contenir des minéraux présents initialement dans le déchet.

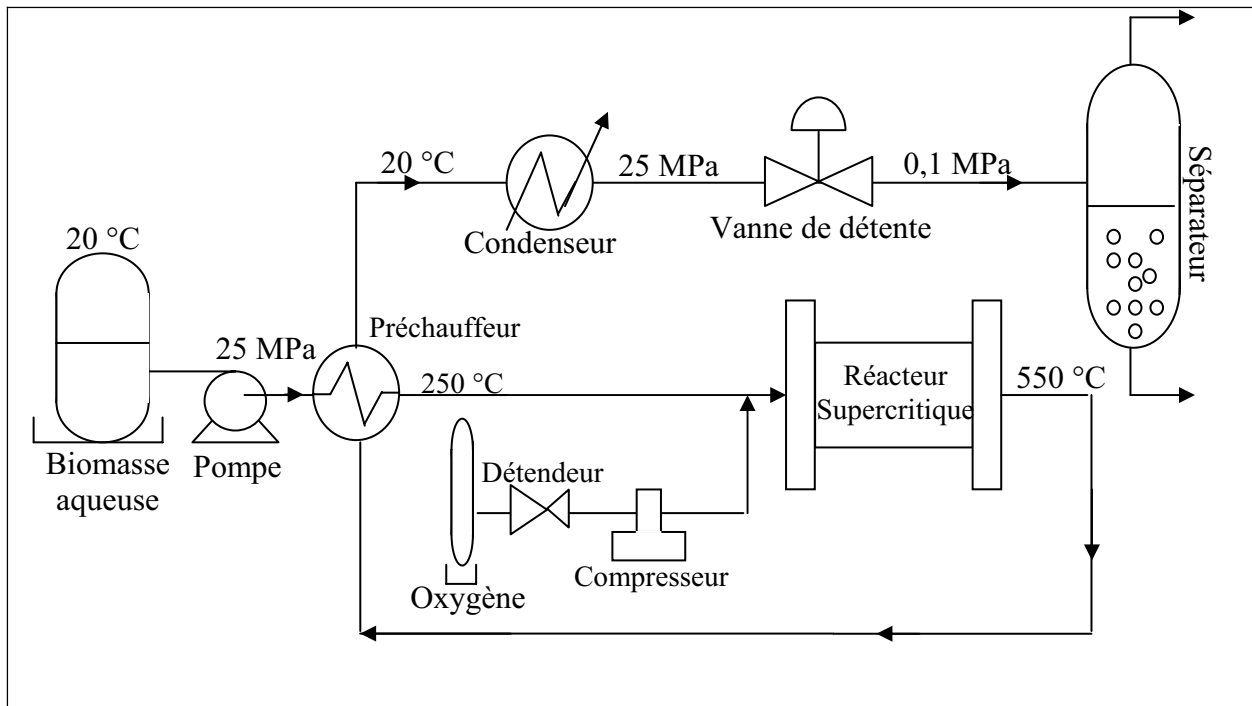


Figure 13: Schéma de principe du procédé d'oxydation hydrothermale développé à l'ICMCB

B. Les éléments du procédés d'oxydation hydrothermale

1. Les différents types de réacteur d'oxydation hydrothermale

Le réacteur, siège de la réaction, constitue le cœur du procédé d'oxydation hydrothermale. Depuis plusieurs années, des développements technologiques ont pour objectif de gérer au mieux les transferts de chaleur (exothermie de la réaction) et de palier aux problèmes de précipitation des sels et de corrosion dans un souci de faisabilité technique, économique et de sécurité. Les études portent sur deux familles de réacteur : les réacteurs tubulaires et les réacteurs réservoirs.

a) Les réacteurs tubulaires

Les réacteurs tubulaires se présentent sous la forme d'un tube ayant un rapport surface sur volume très grand. Leur géométrie peut varier de la spirale au tube en épingle. Différents concepts de réacteur tubulaire ont été développés pour palier au mieux aux contraintes liées à l'exothermie, à la corrosion et à la précipitation des sels minéraux :

- réacteur tubulaire type Modell⁵⁰** : ce réacteur incorpore le préchauffeur, l'enceinte réactionnelle et le refroidisseur sur un seul et unique tube de diamètre interne constant. Les performances du réacteur sont assurées par l'élimination des volumes morts, par des vitesses de fluide calculées de façon à maintenir les solides en suspension. La sortie du réacteur est refroidie pour ressolubiliser les sels entraînés. Les conditions de fonctionnements sont pour la pression de 25 MPa, les températures sont comprises entre 400°C et 600°C.

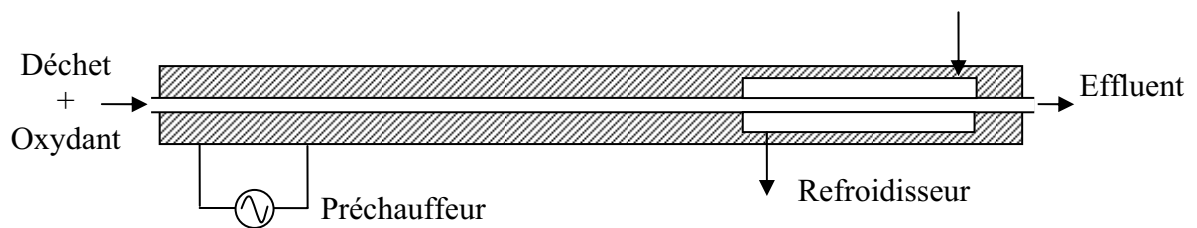


Figure 14 : Schéma du réacteur tubulaire Modell

- réacteur tubulaire HOO⁵¹** : ce réacteur consiste à injecter l'oxydant en plusieurs points du réacteur et à démarrer la réaction d'oxydation à 250°C. Il permet de contrôler thermiquement le procédé grâce à la multi injections d'oxygène, le démarrage de la réaction à 250°C permet de traiter des déchets ayant une charge organique plus importante.

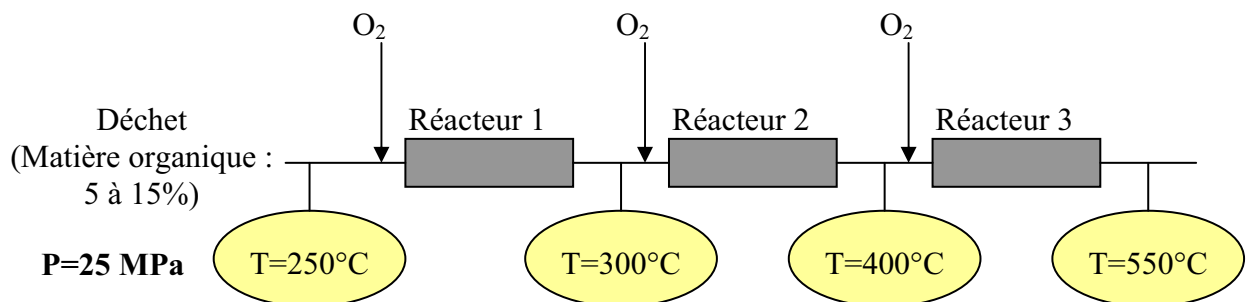


Figure 15 : Schéma du réacteur multi-injections HOO

- **réacteur tubulaire Chematur⁵²** : ce réacteur permet le transport des particules de sel ainsi que le contrôle de l'exothermie de la réaction grâce aux injections successives d'oxydant et d'eau. Il opère à 25 MPa entre 400°C et 600°C. Ce concept permet de traiter une charge élevée en matière organique (de l'ordre de 200g.l⁻¹).

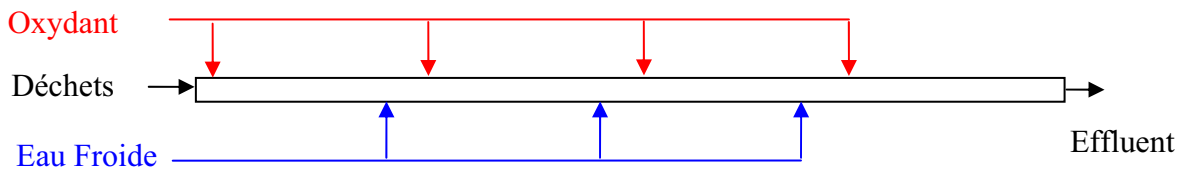


Figure 16 : Schéma de principe du réacteur Chematur

- **réacteur tubulaire à paroi poreuse⁵³** : ce type de réacteur apporte une solution aux problèmes de corrosion. Il est constitué de deux tubes concentriques. Le déchet et l'oxydant sont injectés à l'intérieur du tube interne à paroi poreuse. De l'eau pure circule dans l'espace annulaire entre la paroi externe du réacteur et la paroi poreuse à une pression légèrement supérieure à celle de la zone réactionnelle interne. Cette eau traverse la paroi poreuse et génère un film protecteur le long de la paroi interne du réacteur. Ce film permet donc d'éviter les dépôts de sel sur la paroi ce qui limite la corrosion.

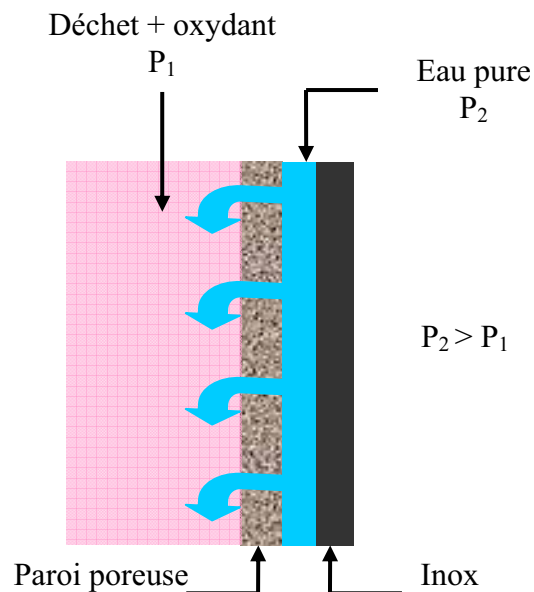


Figure 17: Réacteur à paroi poreuse

- **réacteur coaxial**⁵⁴ : il est constitué d'une double enveloppe où les réactifs sont préchauffés dans la partie annulaire du réacteur par échange de chaleur avec la partie interne où a lieu la réaction d'oxydation. Un filtre est placé à l'entrée de la partie interne du réacteur afin de pouvoir éliminer les particules par la partie inférieure de l'enveloppe.

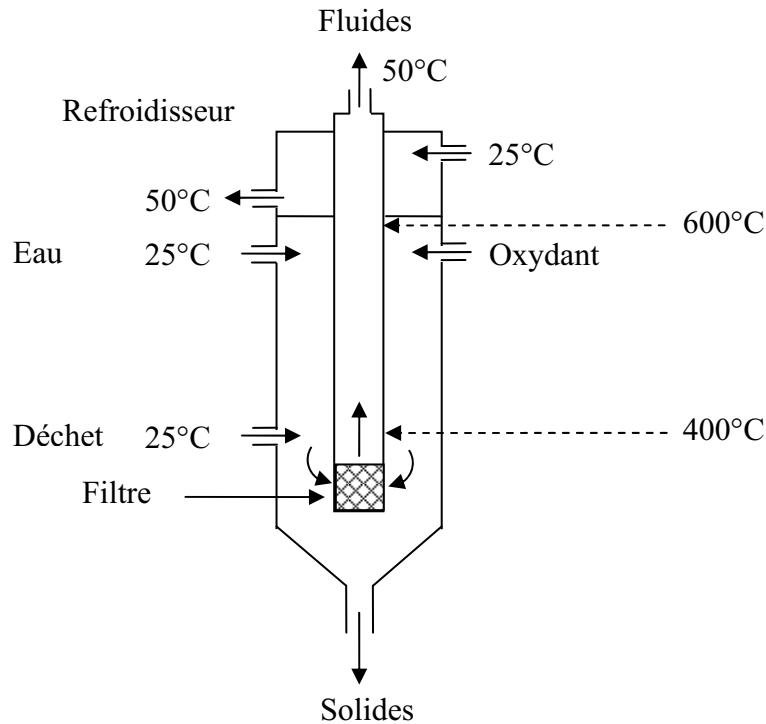


Figure 18: Schéma du réacteur tubulaire coaxial vertical

b) Les Réacteurs réservoirs

Ces réacteurs se caractérisent par une géométrie cylindrique et un rapport longueur sur diamètre inférieur à dix. La géométrie réservoir permet de mieux gérer le phénomène de précipitation des sels et de protéger plus efficacement les parois du réacteur contre la corrosion. Par contre la gestion thermique est plus délicate puisque les surfaces d'échanges mises en jeu sont beaucoup plus faibles.

Différents concepts de réacteur réservoirs ont été développés pour gérer le problème de la précipitation des sels et des transferts de chaleur.

- **Réacteur Modar⁵⁵** : ce réacteur est composé de deux zones : La première fonctionne en conditions supercritiques pour traiter le déchet et la seconde fonctionne en conditions souscritiques pour permettre la solubilisation des sels afin de les récupérer. Le déchet à traiter et l'oxydant sont injectés dans la zone supérieure où les conditions sont supercritiques et où se produit les réactions chimiques et la précipitation des sels. Les sels tombent par gravité dans la zone inférieure alors que le mélange supercritique est évacué en tête du réacteur. Le bas du réacteur est alimenté en eau de refroidissement ce qui maintient la température inférieure à la température critique. Les sels se dissolvent dans cette eau liquide et la saumure sort en continu en fond de réacteur.

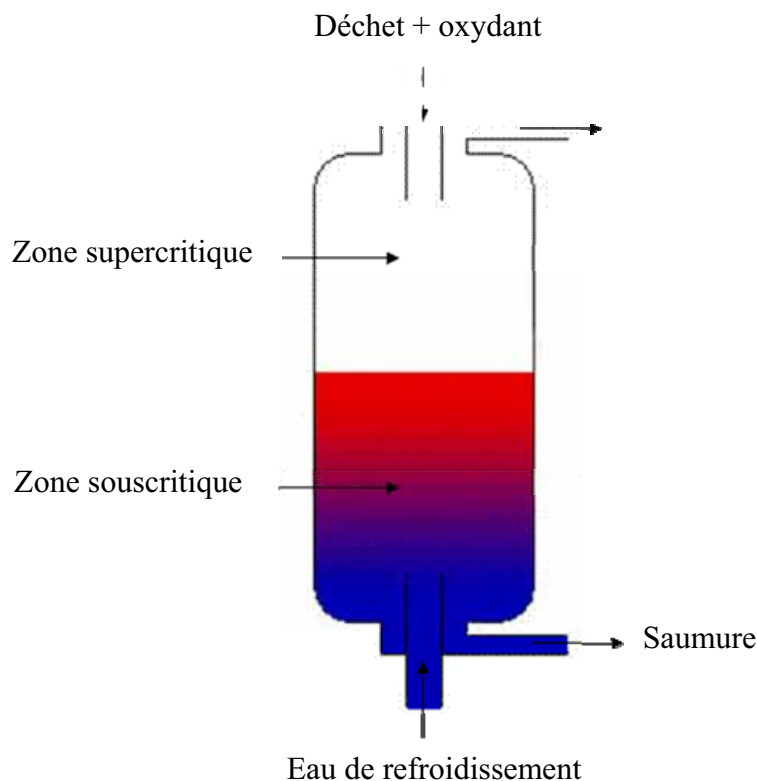


Figure 19 : Schéma du réacteur Modar

- **Réacteur à double enveloppe⁵⁶** : il découple les effets de la température et de la pression sur les matériaux. Les flux de déchet et d'oxydant sont préchauffés pour permettre l'initiation de la réaction. Après stabilisation de son état stationnaire, on injecte séparément le déchet et l'oxydant en deux points du réacteur. Le déchet est injecté dans la double enveloppe en inox (à 25°C) et utilise la chaleur de réaction pour atteindre 400°C au niveau de l'entrée de l'enceinte réactionnelle en inconel (où est injecté l'oxydant). L'enceinte réactionnelle, ne servant pas à tenir la pression (équipression), est de faible épaisseur. Les réactifs se mélangent et la réaction s'initie

dans l'enceinte réactionnelle où la température atteint 600°C. La zone réactionnelle est garnie d'un lit de bille d'alumine pour améliorer les performances du réacteur.

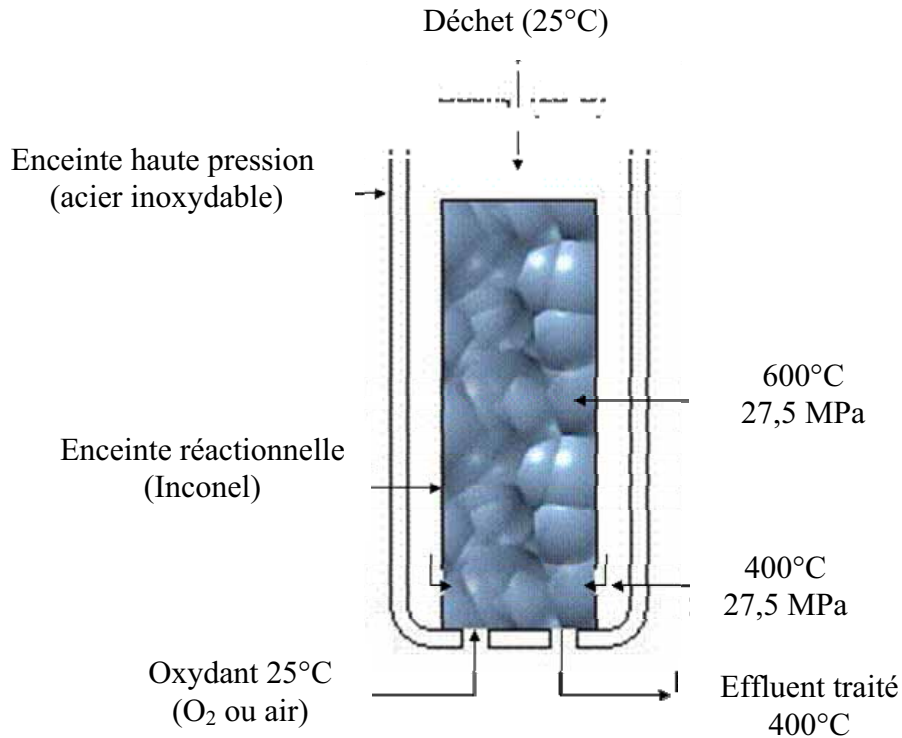


Figure 20 : Schéma du réacteur double enveloppe

Le choix du type de réacteur est lié à la nature du déchet à traiter.

2. Echangeur de chaleur indirect

En principe, les échangeurs⁵⁸ se rencontrent très fréquemment dans les procédés chimiques, mais ils interviennent aussi dans les systèmes de conditionnement d'air, dans les engins spatiaux ainsi que dans les unités de production. Les deux fluides, chaud et froid, s'écoulent dans des espaces séparés par une paroi ou cloison, à faible inertie thermique. La chaleur que le fluide chaud cède à la paroi, par convection le long de la surface de contact, traverse l'épaisseur de la paroi par conduction et est cédée au fluide froid par convection le long de l'autre face.

Il existe trois types d'échangeurs selon le mode respectif des écoulements des deux fluides.

- L'échangeur co-courant : les deux fluides circulent parallèlement avec des sens identiques ;
- L'échangeur contre-courant : les deux fluides circulent parallèlement mais avec des sens opposés. L'avantage de ce dernier, par rapport au co-courant, est de nécessiter pour un même flux de chaleur, des surfaces d'échanges plus faibles ;
- L'échangeur à courants croisés : Ce type d'appareil est normalement utilisé lorsqu'un gaz circule autour d'un faisceau tubulaire à l'intérieur duquel s'écoule un liquide.

Pour favoriser les échanges entre les fluides chaud et froid, il est impératif d'assurer une surface d'échange importante. Deux grandes technologies permettent d'obtenir les spécificités désirées :

- Échangeurs multitubulaires ou à faisceaux de tubes ;
- Echangeurs compacts.

Pour le procédé d'oxydation hydrothermale, l'échangeur compact serait très facilement endommagé à 250 bars. En effet une trop grande pression serait imposée sur les parois ce qui entraînerait un risque de rupture des joints qui relient les plaques. Ainsi, l'échangeur à faisceaux de tubes sera plus adapté à notre procédé car les contraintes mécaniques sur les tubes seront mieux supportées.

La contrainte des matériaux de l'échangeur devra également être prise en compte. En effet, commercialement, les échangeurs sont fabriqués en acier inoxydable 316L ce qui entraîne des conditions limites de fonctionnement surtout au niveau de la température du fluide entrant. Aussi pour chaque échangeur utilisé dans le procédé (condenseur, surchauffeur...) nous nous limiterons à 300°C pour les fluides entrants, le choix de cette température est justifié dans la partie III du chapitre II. Si la température des fluides entrants était augmentée, il faudrait utiliser d'autres matériaux beaucoup plus coûteux.

3. Turbine à vapeur : de l'énergie thermique à l'énergie mécanique.

Les turbines à vapeur utilisent le processus de détente de la vapeur pour produire de l'énergie mécanique. Au cours de la détente la vapeur cède une partie de son énergie interne et sa température baisse. L'énergie mécanique délivrée sur l'axe de la turbine permet d'entraîner l'alternateur.

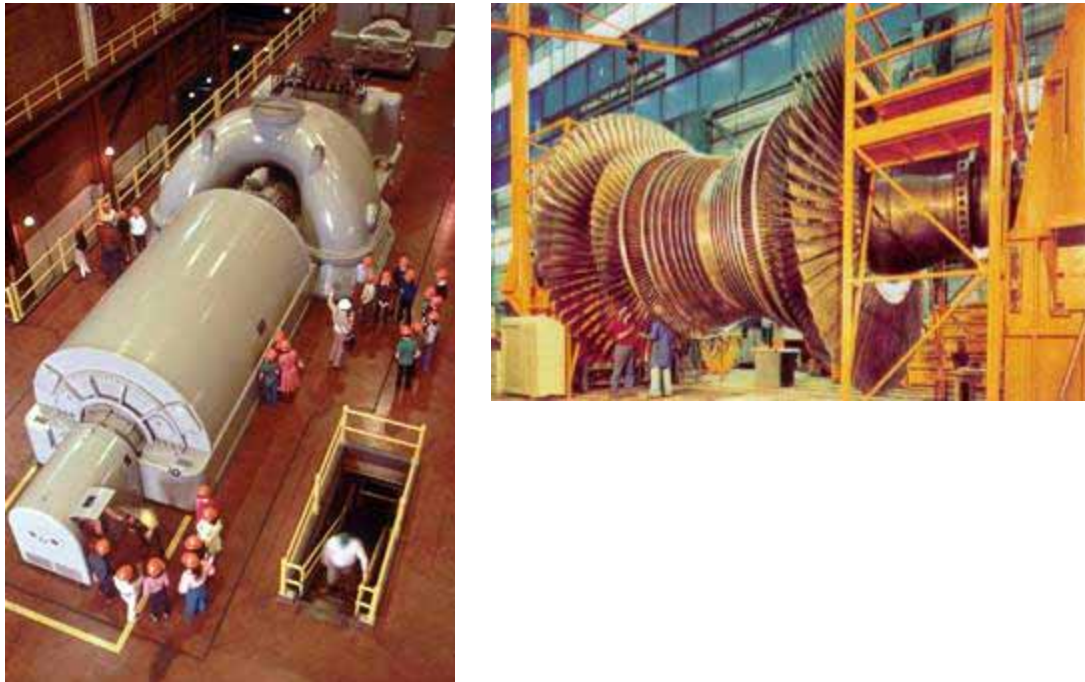


Figure 21 : Photographies de turbines à vapeur

- La turbine à vapeur comporte généralement un corps haute pression et plusieurs corps basse pression. La pression et l'énergie thermique de la vapeur diminuent par étapes successives. Cela permet une utilisation optimale de l'énergie contenue dans la vapeur. La vapeur qui sort du corps haute pression de la turbine est séchée et surchauffée. Cela signifie que la vapeur est exempte de gouttelettes d'eau "nuisibles" pour les aubes et qu'un supplément d'énergie est fourni à la vapeur avant qu'elle n'entre dans les corps basse pression de la turbine.
 - Une turbine à vapeur est constituée d'une série d'aubes montées sur un axe.
 - Le flux de vapeur applique une pression sur les aubes ce qui entraîne la rotation de l'axe.
 - La pression et l'énergie thermique de la vapeur chutent.
 - Une partie de la pression et de l'énergie thermique est convertie en énergie cinétique puis en énergie mécanique.

III. Présentation des contraintes du procédé d'oxydation hydrothermale

A. Contraintes matériaux

1. Corrosion

Depuis les vingt dernières années, les hautes températures et l'eau supercritique sont utilisées dans de nombreux domaines comme les réactions chimiques, les procédés de séparation des sels, la conversion de la biomasse et l'oxydation des déchets organiques. En milieu supercritique, les matériaux sont sévèrement attaqués et sujets à la corrosion du fait des conditions élevées de température et de pression. Les matériaux couramment utilisés pour la construction des réacteurs sont l'acier inoxydable ainsi que les alliages à base de nickel et les alliages à base de titane. Des groupes d'études permettant de mieux appréhender le phénomènes de corrosion ont vu le jour comme le consortium matériaux dont ont fait partie l'I.C.M.C.B et le LaTEP.

Grâce aux différentes études et aux informations récoltées, nous pouvons connaître les conditions limite/critique où la vitesse de corrosion des matériaux ne sera plus acceptable.

Les phénomènes de corrosion, dans les solutions aqueuses à haute température, sont principalement influencés par la dissociation des acides, des sels et des bases mais également par la solubilité des gaz et la solubilité des produits de corrosion. Les interactions entre les paramètres de la solution et la corrosion sont illustrées en figure 22.

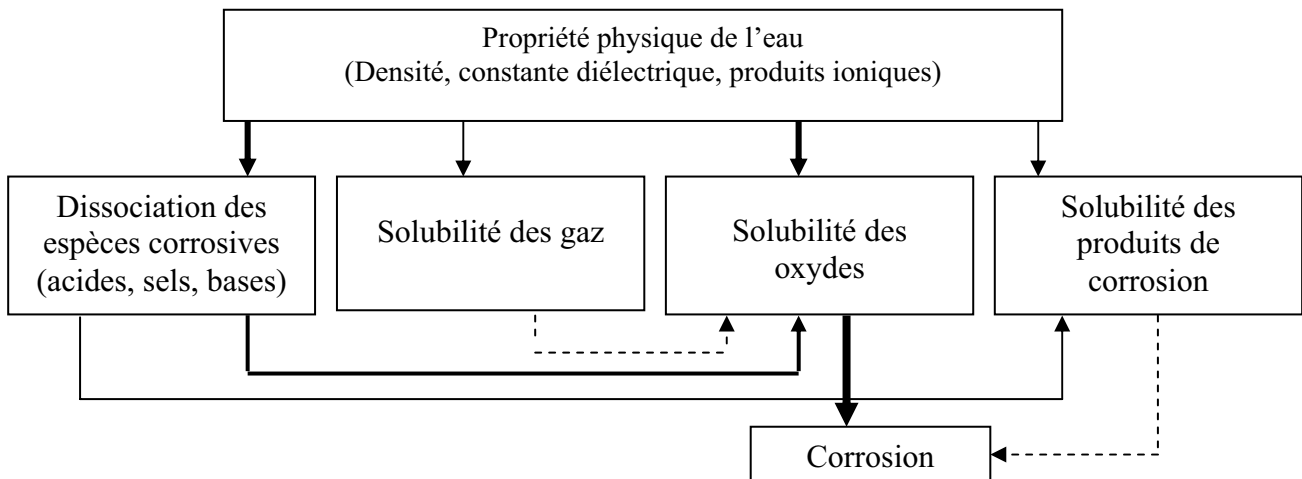


Figure 22 : Connexion entre les paramètres de la solution et la corrosion⁵⁷

La figure 23 présente le taux de corrosion, issue des travaux de Kritzer et all.⁵⁷, provoquée par une solution de HCl à différentes pressions. La limite de température inférieure où il est observé une corrosion générale importante est indépendante de la pression. Cette limite de température est de 320°C.

Par ailleurs, la limite de température supérieure où il est observé une corrosion générale importante est dépendante de la pression et augmente fortement. En effet, la limite de température supérieure est de 380°C pour une pression de 24 MPa et est de 450 °C pour une pression de 38 MPa.

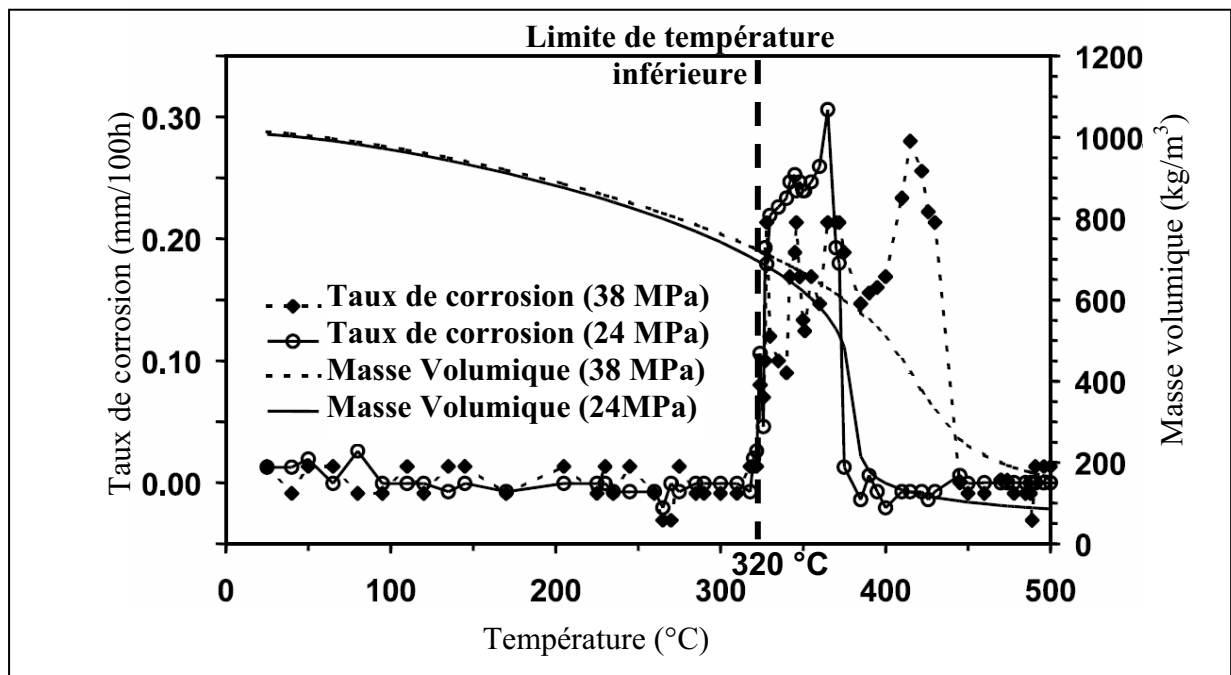


Figure 23 : Taux de corrosion expérimentaux provoqués par une solution de HCl à différentes pressions⁵⁷

La corrosion à haute température dépend de la masse volumique et des produits en solution. La corrosion est d'autant plus élevée que la masse volumique est forte. Elle est faible pour des masses volumiques inférieures à 200-300 kg/m³ (figure 24). En effet, la dissociation des acides, des sels et des bases dépend de la masse volumique et du produit ionique de l'eau.

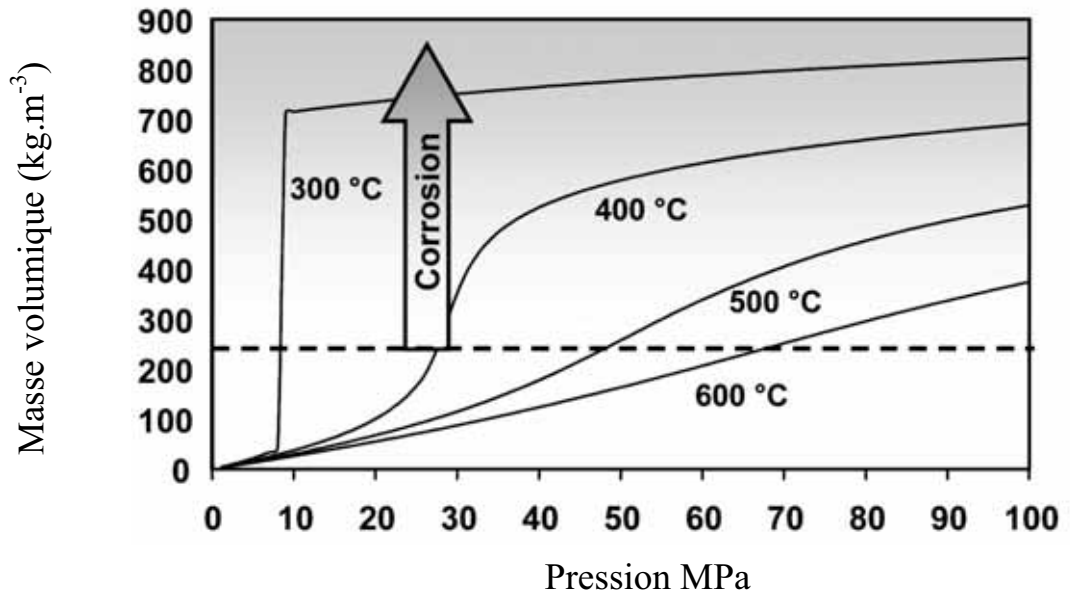


Figure 24 : Variation de la masse volumique en fonction de la pression pour différentes pressions⁵⁷

Pour limiter la corrosion dans les différents éléments constituant le procédé d'oxydation hydrothermale, la température de ces éléments sera fixée en dessous de la température limite la plus basse soit 300°C. Ainsi la dissociation des acides, des sels et des bases en espèces corrosives pourra être négligée.

2. Limites de pression et de température

Tous les métaux ont leurs propriétés mécaniques qui varient en fonction de la température. Ainsi les conditions de température et de pression de l'oxydation hydrothermale entraînent une modification importante de leurs propriétés.

Pour diminuer les coûts de l'installation du procédé, l'ensemble est construit en acier inoxydable. En ce qui concerne le réacteur au sein duquel aura lieu la réaction d'oxydation hydrothermale du déchet (pour $T > 300^{\circ}\text{C}$ et $P > P_C$) un alliage à base de nickel (Inconel 625) plus résistant à la pression sera utilisé. En effet la pression et la température maximale de fonctionnement d'un réacteur dépendent de la conception et des matériaux employés pour sa construction.

L'acier inoxydable 316L résiste bien à la pression à la température ambiante (plus de 600bars). La résistance à la pression de cet alliage décroît avec la température (figure 25) jusqu'à une température de 425°C. Au delà de 425°C, les propriétés du matériau sont modifiées de façon permanente et sa résistance mécanique décroît fortement. Après dépassement de la température de 425°C, l'alliage est considéré en tant que matériau recuit. Ainsi pour une future utilisation, l'acier inoxydable 316L ne résistera qu'à 40% de sa valeur de travail à froid.

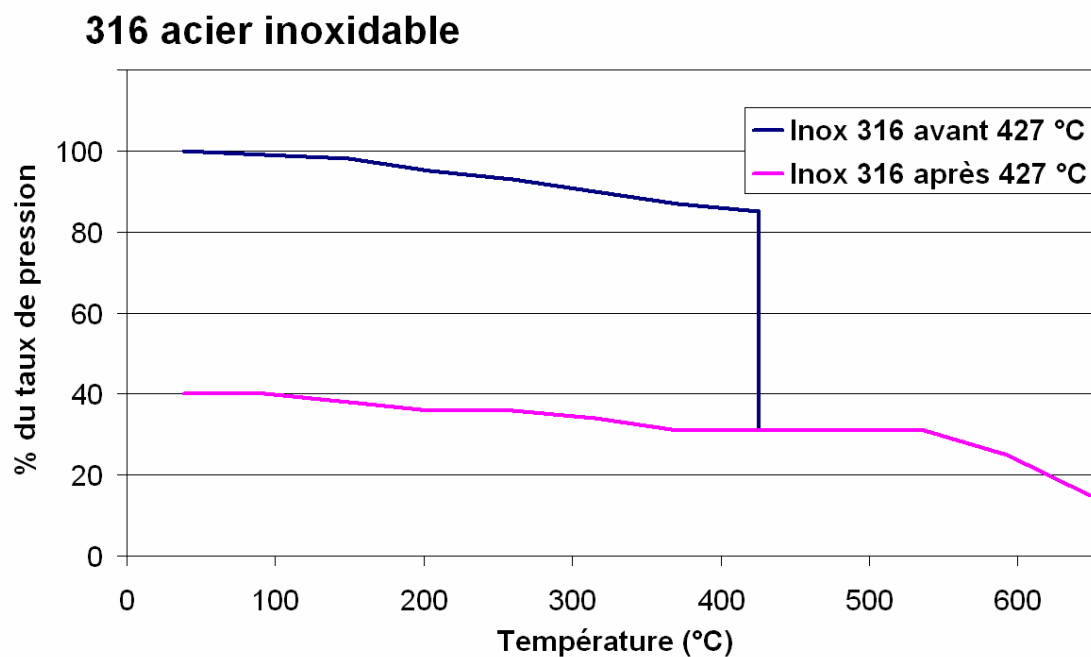


Figure 25: Evolution de la résistance en pression de l'acier inoxydable en fonction de la température (°C)

L'Inconel 625⁵⁹ résiste bien à la pression à la température ambiante. La résistance à la pression de cet alliage décroît avec la température (figure 26) jusqu'à une température de 593°C. Quand il excède cette température, les propriétés du matériau sont modifiées et sa résistance mécanique décroît fortement.

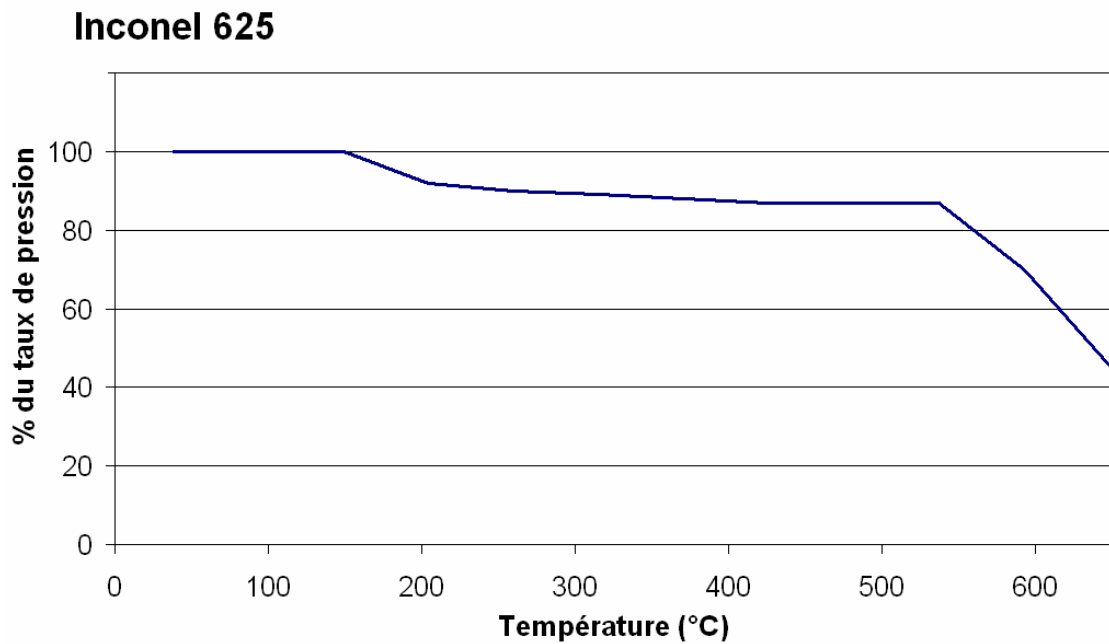


Figure 26: Evolution de la résistance en pression de l'Inconel 625

Les réacteurs utilisés dans le cadre de l'oxydation hydrothermale sont principalement faits en Inconel 625 qui est le matériau qui a le meilleur compromis coût, disponibilité, résistance mécanique et tenu à la corrosion. Etant donné que le réacteur est fait en Inconel 625, nous devons contrôler la température au sein du réacteur pour limiter la réaction d'oxydation. De ce fait, nous fixerons la température maximale à 550°C.

B. Contraintes liées à la turbine à vapeur

Pour produire de l'énergie mécanique dans des applications industrielles, le moteur doit être très puissant et avoir un bon rendement. Les machines comme les turbines à vapeur sont adaptées pour répondre à de telles exigences. Pour la turbine à vapeur, la source de puissance est la vapeur.

A l'entrée de la turbine, la vapeur doit être surchauffée ou saturée. Si il y a condensation de la vapeur au cours de la détente ou présence de liquide à l'entrée de la turbine, les gouttelettes provoqueront une érosion des aubages et une perte du rendement isentropique (1% de rendement pour 1% d'eau liquide). Pour éviter la condensation au cours de la détente, la vapeur surchauffée entrant dans la turbine doit avoir une température minimale. Cette température sera déterminée en fonction de la pression du système de production de vapeur.

IV. Génération d'énergie par le procédé d'oxydation hydrothermale

M.d. Bermejo⁶⁰ a montré que si les effluents sortant du réacteur à 650°C et à 30 MPa étaient épurés de leurs particules et injectés puis détendus dans une turbine à vapeur jusqu' à la pression atmosphérique. L'efficacité énergétique du procédé est de 37% pour le procédé d'oxydation hydrothermale.

Cependant, actuellement il n'existe pas d'équipements capables de filtrer de la vapeur à une pression de 25 MPa et une température de 550°C. C'est pourquoi, nous avons choisi de produire la vapeur dans un cycle indépendant et ensuite de l'injecter dans une turbine. Cette vapeur propre permettra un bon fonctionnement de la turbine à vapeur et empêchera sa destruction rapide due aux particules.

Pour produire de l'énergie sous forme d'électricité, nous avons choisi d'ajouter un cycle de Rankine au procédé d'oxydation hydrothermale présenté précédemment. Le fluide caloporteur utilisé est l'eau car c'est un fluide industriel facilement vaporisable et condensable.

L'eau parcourt en circuit fermé l'installation qui comprend :

- une pompe d'alimentation qui fournit à l'eau liquide une puissance hydraulique ;
- un générateur de vapeur fournissant à l'eau une puissance thermique ;
- une turbine à vapeur recevant la puissance mécanique ;
- un condenseur permettant d'évacuer la puissance thermique cédée par l'eau lors de sa condensation totale.

La figure 27 présente le cycle de Rankine qui a été associé au procédé d'oxydation hydrothermale afin de produire de l'électricité. L'effluent sortant du réacteur à 550°C et 25 MPa, passe par une série d'échangeurs de chaleur (surchauffeur, vaporisateur, économiseur), où il y a transfert thermique pour produire de la vapeur surchauffée. Celle-ci est alors injectée et détendue dans une turbine à vapeur jusqu'à la pression atmosphérique. La vapeur détendue est ensuite refroidie dans un condenseur. Le liquide obtenu est pompé à la pression d'utilisation avant d'être chauffée par l'échangeur de chaleur.

Il est nécessaire de prévoir un système pour ajouter de l'eau d'appoint pour compenser les pertes éventuelles.

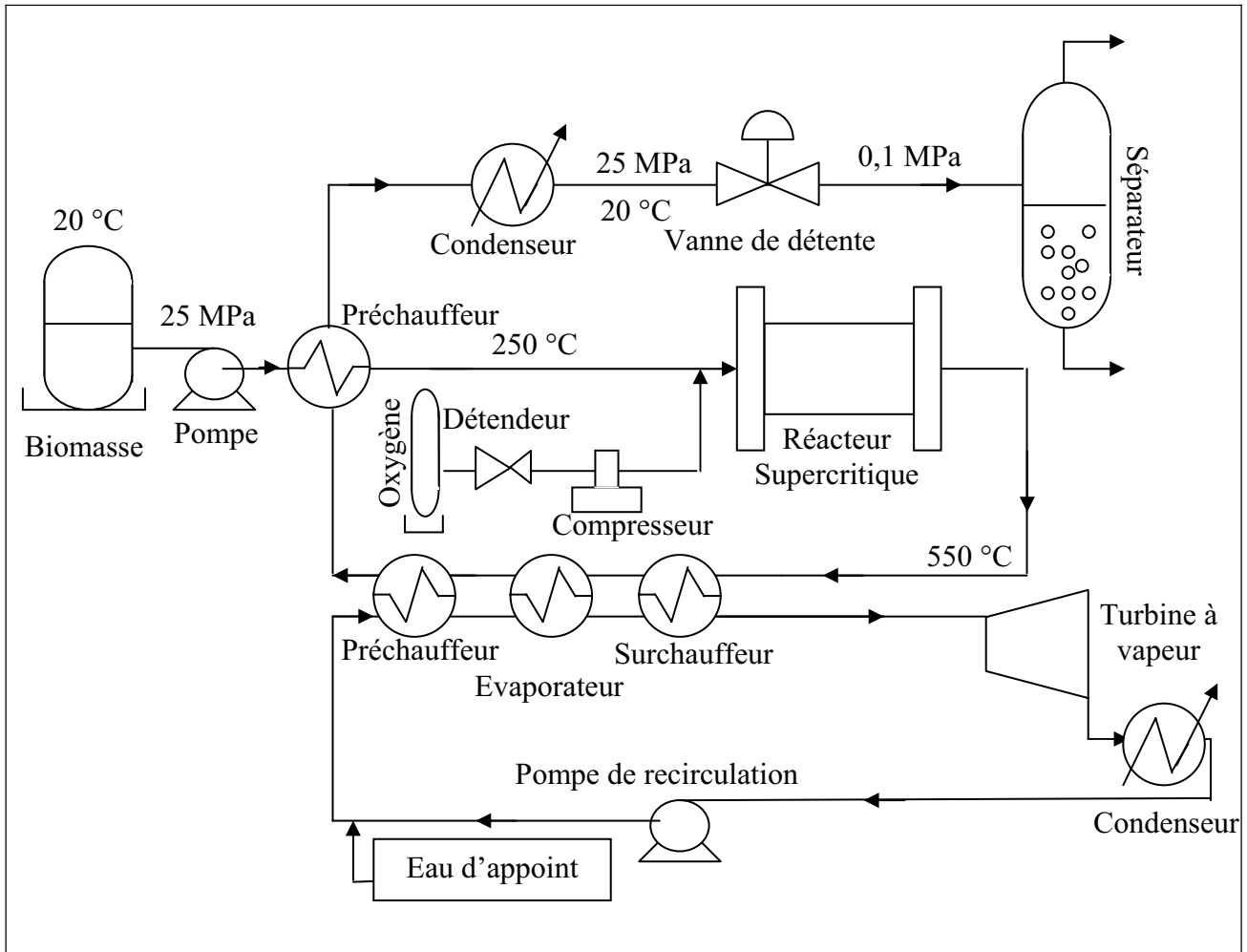


Figure 27: Schéma de principe du procédé d'oxydation hydrothermale couplé à une production d'électricité par un cycle de Rankine

V. Optimisation du procédé d'oxydation hydrothermale

Pour réaliser l'étude de la production d'énergie par le traitement de la biomasse, nous avons établi les bilans énergétiques et thermiques d'une installation de taille industrielle. Grâce à différentes simulations, il a été possible de proposer des voies d'optimisation pour la valorisation énergétique du procédé.

Les propriétés thermodynamiques du mélange réactionnel, utilisées lors des simulations, peuvent être assimilées à celles de l'eau pure. En effet, si l'oxydant utilisé est l'oxygène et que la charge organique à détruire est inférieure à 10% massique (la fraction massique en eau étant alors supérieure à 90%), on peut assimiler le mélange réactionnel à de l'eau pure. Ainsi, les simulations sont réalisées en utilisant le modèle thermodynamique spécifique de l'eau pure proposée par le logiciel ProSimPlus.

A. Contraintes du procédé d'oxydation hydrothermale

Précédemment nous avons présenté les contraintes du procédé d'oxydation hydrothermale, contraintes matériaux et contraintes de la turbine à vapeur. L'ensemble de ces contraintes a été pris en compte pour améliorer l'efficacité globale du procédé d'oxydation hydrothermale couplé à une production d'électricité. Les contraintes du procédé d'oxydation hydrothermale sont les suivantes :

1. La plupart des molécules organiques composant la biomasse (phénol, acide acétique,...) ont une vitesse de dégradation conséquente à partir de 250°C. C'est pourquoi pour permettre un bon démarrage de la réaction d'oxydation hydrothermale, il est important que la température des réactifs à l'admission du réacteur soit fixée à une température limite inférieure de 250°C.
2. Pour abaisser le coût de l'installation, il est impératif de minimiser l'utilisation d'alliages à base de nickel. C'est pourquoi, seul le réacteur où a lieu la réaction d'oxydation hydrothermale est construit avec des alliages à base de nickel. Pour l'ensemble de l'installation, l'acier inoxydable sera utilisé pour la conception. Pour des températures dépassant 300 °C, ces matériaux subissent des taux de corrosion élevés. Par conséquent, la température d'admission pour tous les éléments du procédé comme les échangeurs doit être inférieure à 300°C.
3. La température limite supérieure dans le réacteur d'oxydation hydrothermale est fixée à 550°C pour des raisons de tenue mécanique.
4. À l'admission de la turbine, la vapeur doit être surchauffée, sinon une partie se condensera au cours de la détente. Les gouttelettes formées provoqueront une érosion des aubages et une perte de rendement. Pour éviter la condensation au cours de la détente la vapeur surchauffée entrant dans la turbine doit avoir une température minimale supérieure à la température de saturation (fonction de la pression du système).

5. À la sortie de la turbine, la vapeur doit être surchauffée ou saturée.
6. Le pincement de température (écart de températures entre fluides) au sein des échangeurs de chaleur est fixé à un minimum de 20°C.

B. Optimisation et simulation

1. Partage du débit de l'effluent après traitement

Au sein du réacteur, la température de l'effluent est au maximum de 550°C. Cette température peut être contrôlée par l'ajustement de la DCO du déchet en entrée, par la quantité d'oxygène injectée dans le réacteur ou encore par la température d'entrée du réacteur.

Une fois le déchet traité, il doit être refroidi jusqu'à 300°C avant d'être injecté dans la série d'échangeurs de chaleur afin de produire de la vapeur surchauffée. Cette diminution de température nous assure une faible corrosion. Ce niveau de température est atteint par dilution du milieu réactionnel par de l'eau à température ambiante (20°C).

L'effluent refroidit à 300°C passe par une série d'échangeurs de chaleur (surchauffeur, vaporisateur, économiseur), où il y a transfert thermique pour produire de la vapeur. Cette vapeur doit satisfaire les contraintes suivantes :

- Elle doit être surchauffée avant d'entrer dans la turbine
- Sa température ne peut pas dépasser la température du fluide chaud (déchet traité en sortie du réacteur d'oxydation hydrothermale)
- Le pincement de température dans les échangeurs est de 20°C

Ces contraintes fixent la température maximale de la vapeur dans le cycle de Rankine qui est donc de 280°C et elle impose de ce fait la pression de fonctionnement. Qui a été fixée à 1,6 MPa.

De plus, il a été nécessaire de fractionner (figure 28) l'écoulement en sortie du réacteur. En effet, cette dissociation du flux nous permet d'avoir simultanément aux entrées du préchauffeur (situé en amont du réacteur) et de la série d'échangeur la température maximale de 300°C. Ainsi, nous obtenons de meilleurs échanges thermiques, ce qui entraîne une augmentation du rendement.

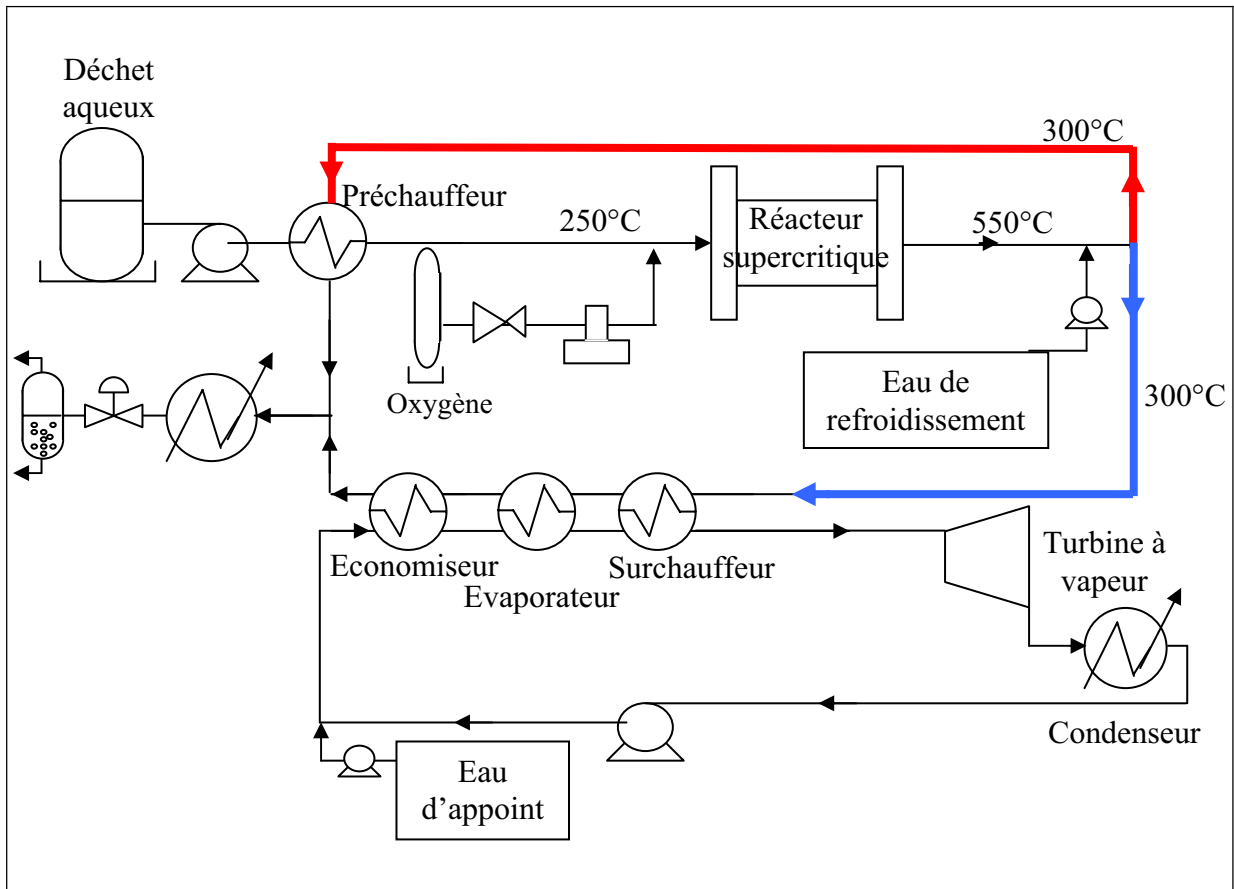


Figure 28 : Vue d'ensemble du procédé d'oxydation hydrothermale après modification

2. Choix de la turbine

Le choix de la turbine a été fixé par les conditions régnant à son admission : pression de 1.6MPa, vapeur surchauffée. Pour les simulations, nous avons utilisé une turbine commerciale COPPUS RLA12L dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 7: Caractéristiques de conception de la turbine commerciale COPPUS RLA12L

| | Condition de vapeur |
|-------------------------|------------------------|
| Pression d'entrée | 16 bars |
| Température d'entrée | 230 °C |
| Efficacité Isentropique | 24,1% |
| Pression de détente | 1 bar |
| Vapeur | surchauffée |

C. Résultat

1. Analyse et évaluation de la simulation

L'organigramme utilisé lors de la simulation est présenté figure 29.

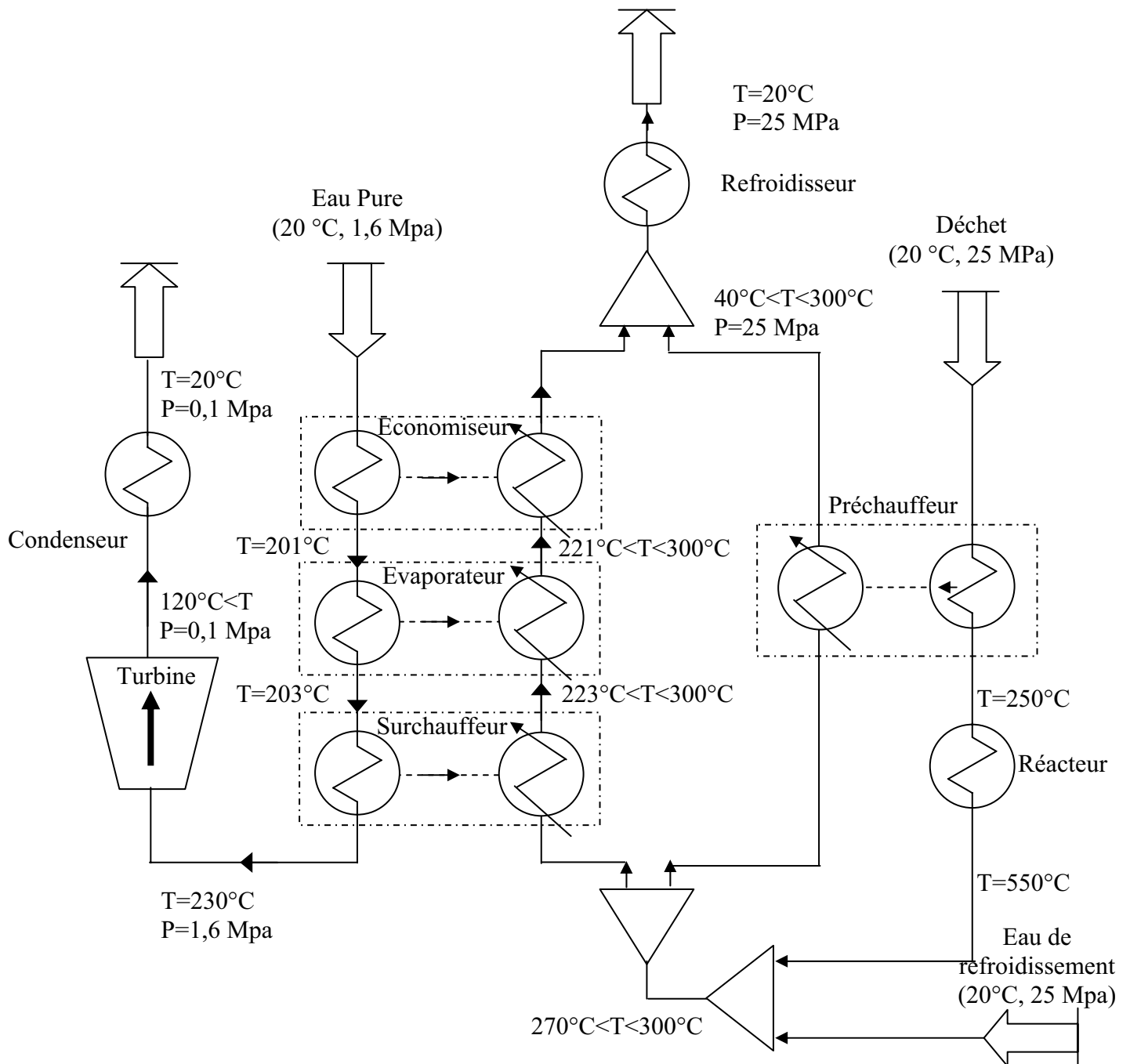


Figure 29 : Organigramme du procédé d'oxydation hydrothermal sur ProSimPlus

Les échangeurs de chaleur

Les échangeurs de chaleur ont été divisés en deux modules afin d'éviter les erreurs numériques lors de la simulation. Sur le fluide froid, nous avons placé le module consignateur de température et sur le fluide chaud le module échangeur simple.

Le module consignateur de température permet d'ajuster la température d'un courant. Ainsi, la température du courant sortant est imposée. L'échangeur simple permet d'effectuer une récupération énergétique, d'utiliser une quantité de chaleur disponible en un point du procédé pour préchauffer ou refroidir un courant. Il permet ainsi de calculer l'état thermique (température et fraction vapeur) du courant sortant. En couplant un module simple échangeur et un module consignateur de température, il est possible d'effectuer un bilan thermique autour d'un échangeur de chaleur fonctionnant à contre courant. La quantité de chaleur échangée est véhiculée par un courant d'information entre les deux modules (trait en pointillé).

Le réacteur d'oxydation hydrothermale

Le réacteur siège de la réaction d'oxydation hydrothermale est représenté par un consignateur de température lors la simulation. En effet comme nous l'avons présenté précédemment, une des contraintes du procédé de l'oxydation hydrothermale est de limiter la température de l'effluent en sortie du réacteur à 550°C. Etant donné que cette température peut être contrôlée par l'ajustement de la DCO du déchet en entrée, par la quantité d'oxygène injecté dans le réacteur ou encore la température d'entrée du réacteur, l'utilisation du consignateur de température apparaît justifiée.

Après avoir élaboré le schéma du procédé d'oxydation hydrothermale (choix des opérations unitaires et leurs interconnexions), des simulations ont été réalisées et les bilans matières résolus en tous points du procédé. L'optimisation du procédé d'oxydation hydrothermale a été initialisé à l'aide des premiers résultats de simulations de la résolution du système d'équations.

Les critères suivants d'optimisation ont été établis :

Les objectifs de l'optimisation :

- maximiser l'efficacité électrique (travail effectué par la turbine/énergie libérée par le réacteur) ;
- satisfaire les contraintes du procédé ;

Les variables d'optimisation :

- le débit massique du déchet aqueux à traiter ;
- le débit massique de l'eau de refroidissement ;
- le taux de partage entre le débit massique du fluide entrant dans le préchauffeur et celui entrant dans le surchauffeur ;
- le débit massique de vapeur dans le cycle de Rankine.

2. Résultats

Après avoir élaboré le schéma de procédé et évalué les critères du procédé, l'optimisation peut être envisagée par une structure figée du schéma en jouant sur les paramètres définis précédemment.

Les résultats d'optimisation suivants ont été obtenus :

Le tableau 8 présente les valeurs de la température et des débits massiques des différents flux du procédé. Le tableau 9 présente la puissance apportée/récupérable du procédé d'oxydation hydrothermale.

Les variables d'optimisation sont les suivantes :

- débit de déchet : 900 kg/h
- débit d'eau de refroidissement : 1620 kg/h
- débit de vapeur : 340 kg/h
- taux de partage : 69,4% ($\text{Flux}_{\text{échangeur}} / \text{Flux}_{\text{total}}$)

A partir de ces valeurs d'optimisation, nous avons calculé l'efficacité électrique (Puissance fournie par la réaction d'oxydation/ Puissance électrique produit par la turbine) qui est de 1,75%. Cette efficacité électrique est très basse.

De plus, il faut noter que pour pressuriser à 25 MPa le déchet et l'eau de refroidissement, il faut apporter approximativement 25 kW. De même, pour pressuriser à 1.6 MPa l'eau du cycle de Rankine, 0,25 kW sont nécessaires.

Ceci signifie que de l'électricité externe (non produite par le procédé) devrait être fournie au procédé. Tenant compte du coût d'une turbine à vapeur et du coût de l'eau d'appoint déminéralisée, cette étude montre que l'électricité ne peut pas être produite en utilisant un procédé d'oxydation supercritique dans l'état actuel des développements technologiques.

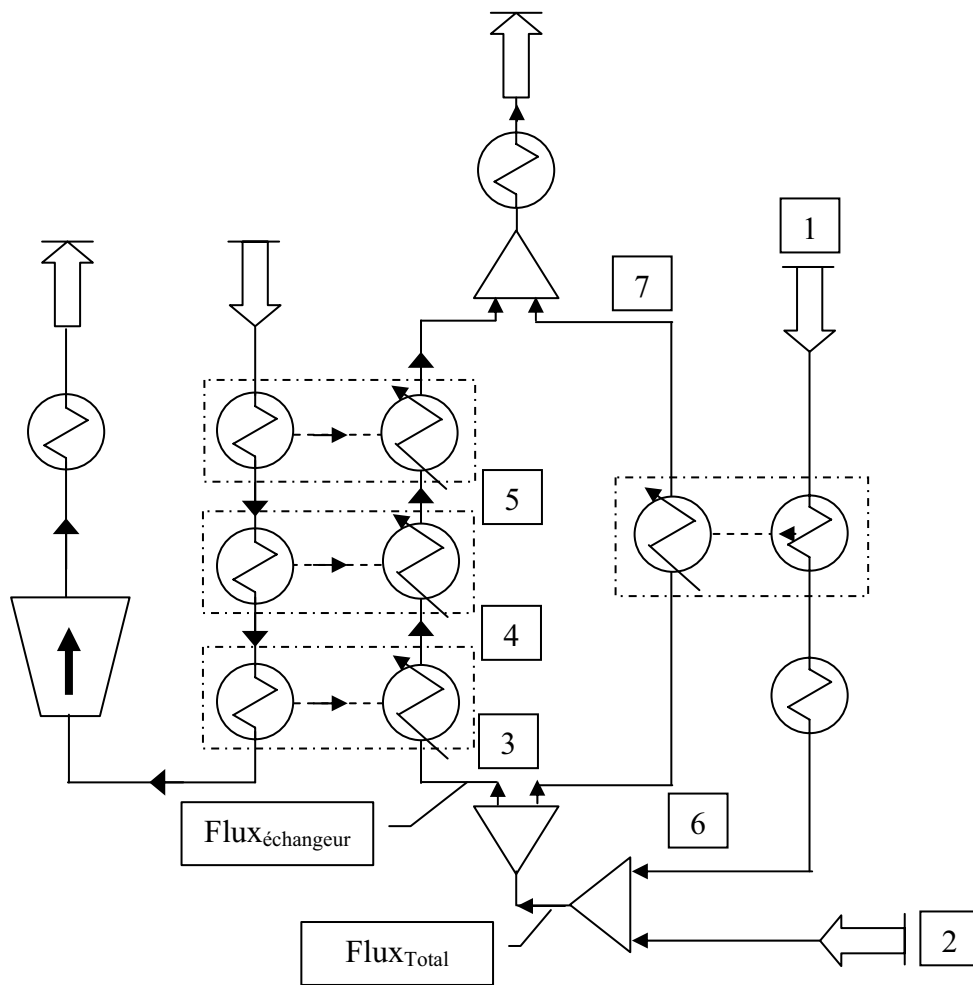


Figure 30: organigramme du procédé d'oxydation hydrothermal sur ProSimPlus avec les points de référence du tableau 8

Tableau 8: Débit dans le cycle traitement du déchet (Pression 25 MPa)

| | Température (°C) | Débit (kg/h) |
|--|------------------|--------------|
| (1) Déchet en entrée | 20 | 900 |
| (2) Eau de refroidissement | 20 | 1620 |
| (3) Surchauffeur (Courant chaud) | 298.9 | 1748 |
| (4) Evaporateur (Courant chaud) | 296.4 | 1748 |
| (5) Economiseur (Courant chaud) | 221 | 1748 |
| (6) Préchauffeur entré (Courant chaud) | 298.9 | 772 |
| (7) Préchauffeur sorti (Courant chaud) | 40.7 | 772 |

Tableau 9: Puissances du procédé d'oxydation hydrothermale

| | Puissance (kW) | |
|-------------------------------|----------------|-----------|
| | Apportée | Récupérée |
| Réacteur | 626 | |
| Turbine à vapeur (Electrique) | | 11 |
| Condenseur (Chaleur) | | 219 |
| Refroidisseur (Chaleur) | | 396 |

Le procédé d'oxydation hydrothermale pourrait être utilisé pour la production d'énergie en termes de chaleur. En effet, une quantité importante d'énergie sous forme de chaleur peut être récupérée. La vapeur produite après la série d'échangeurs peut être utilisée dans des réseaux de chaleur pour alimenter une installation industriel (Papeterie, agroalimentaire...) ou un réseau de chaleur urbain.

VI. Conclusion

Nous avons établi et répertorié les contraintes liées aux différents éléments qui constituent le procédé d'oxydation hydrothermale. Les contraintes telles que la pression et la température au sein des éléments du procédé nous ont permis, par l'utilisation du logiciel de simulation ProSim Plus, de proposer un ensemble de paramètres optimaux qui maximisent la production électrique du procédé.

Le rendement électrique calculé, à partir d'équipements existant, est de 1,75% ce qui est une valeur très basse. Cependant, de l'énergie peut être récupérée par un tel dispositif. En effet, aux niveaux des refroidisseurs du système, une quantité d'énergie égale à l'énergie libérée par la réaction d'oxydation supercritique peut être récupérée. Cette énergie est disponible sous forme chaleur, à une température maximale de 230°C. Elle pourrait être employée sur site ou injecté dans un réseau urbain de chaleur.

Dans les conditions actuelles, la valorisation des déchets issus de la biomasse sous forme électrique n'est pas rentable. Cependant, comme nous l'avons exposé dans le premier chapitre, la valorisation matière des déchets issus de la biomasse (méthanol, biogaz...) par leur traitement par le procédé d'oxydation hydrothermale apparaît comme une voie prometteuse.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les travaux réalisés sur le traitement par oxydation hydrothermale d'une charge solide, modèle d'un déchet issu de la biomasse.

Bibliographie

- 50 Modell M, Kuharich E.F, Rooney M.R, Supercritical water oxidation process and apparatus for waste mixtures containing organics and inorganics, PCT int. Appl 9300304 (1993)
- 51 CansellF, Method for treating waste hydrothermal oxidation, International patent WO 0220414. (14-03-2002)
- 52 RPC waste management services, Inc., Method and apparatus for treating waste water streams, WO 95/26929, (12 oct 1995)
- 53 Mueggenburg H.H, Rousard D.c, young M.F, Supercritical water oxidation reactor with wall conduits for boundary flow contrl, US Patent 5387398. (07-02-1995)
- 54 Li L, Glouna E.F, high temperature wet oxidation using sintered separators, PCT/US92/06459, (1993)
- 55 Modar Inc., Method for solid separation in a wet oxidation type process, US patent 4, 822, 497, (1989)
- 56 Cocero M.J, Soria J.L, Ganado O, Gonzalez R, Fdez-Polanco F, Behaviour of a cooled wall reactor for supercritical water oxidation, high pressure chemical engineering, ed. Rudolf von Rohr Ph, And Trepp Ch., *Elsevier*, (1996)
- 57 Kritzer Peter, Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solution : a review, *Journal Supercritical fluids*, 2004, 29 (1-2), 1-29
- 58 Technique de l'ingénieur, *Echangeur de chaleur*. Vol : B2340-B2345
- 59 Kritzer P, N. Boukis and E. Dinjus. Review of the corrosion of Nickel-Bsed Alloys and Stainless Steels in Strongly Oxidizing Pressurized High-Temperature Solutions at Subcritical and Dupercritical Temperature, *Corrosion*, 2000, 56, 11, 1093-1104
- 60 Bermejo M.D, Cocero.F M.J, Fernandez-Polanco. *Fuel*, 2000, 83, 195-204

CHAPITRE III : Réacteur d'oxydation hydrothermale polyphasique

I. Introduction

Le principal objectif de ce chapitre est d'étudier la faisabilité de la transformation chimique de particules solides par un procédé d'oxydation hydrothermale.

Jusqu'à présent, les réactions mises en jeu dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale étaient exclusivement considérées avec la charge organique totalement dissoute dans le milieu réactionnel. La présence de particules au sein de l'effluent à traiter peut poser de nombreux problèmes comme l'obturation des réacteurs tubulaires qui sont principalement utilisés dans les procédés d'oxydation hydrothermale. L'utilisation d'un réacteur réservoir permet d'effectuer une partie de la dégradation de la matière solide, conduisant, d'une part, à la diminution de la taille des particules et, d'autre part, à la formation de molécules organiques dissoutes dans le fluide. L'obtention d'une oxydation totale peut s'opérer dans un réacteur tubulaire placé en série du réacteur réservoir. C'est pourquoi l'étude du comportement d'une population de particules a été étudiée dans un réacteur réservoir.

Pour étudier la faisabilité de cette opération, un dispositif expérimental a été élaboré à l'ICMCB. Ce dispositif expérimental ainsi que ses principales caractéristiques seront présentés dans la première partie de ce chapitre.

Par ailleurs un modèle numérique a été développé, décrivant le comportement d'un réacteur polyphasique d'oxydation hydrothermale. Ce modèle a été validé grâce à des résultats expérimentaux obtenus sur le pilote de l'ICMCB. Il repose sur un certain nombre d'hypothèses qui seront énoncées. La méthode de résolution du système d'équations caractéristiques sera ensuite exposée. Enfin, les résultats de la simulation seront comparés aux valeurs expérimentales afin de vérifier la validité du modèle.

II. Présentation du pilote d'oxydation supercritique de l'ICMCB

A. Le montage expérimental

Le pilote développé à l'ICMCB est schématisé sur la figure 31. Cette installation fonctionne en continu avec une capacité maximale de traitement de 3 kg.h^{-1} pour des pressions et des températures pouvant atteindre 50 MPa et 350°C.

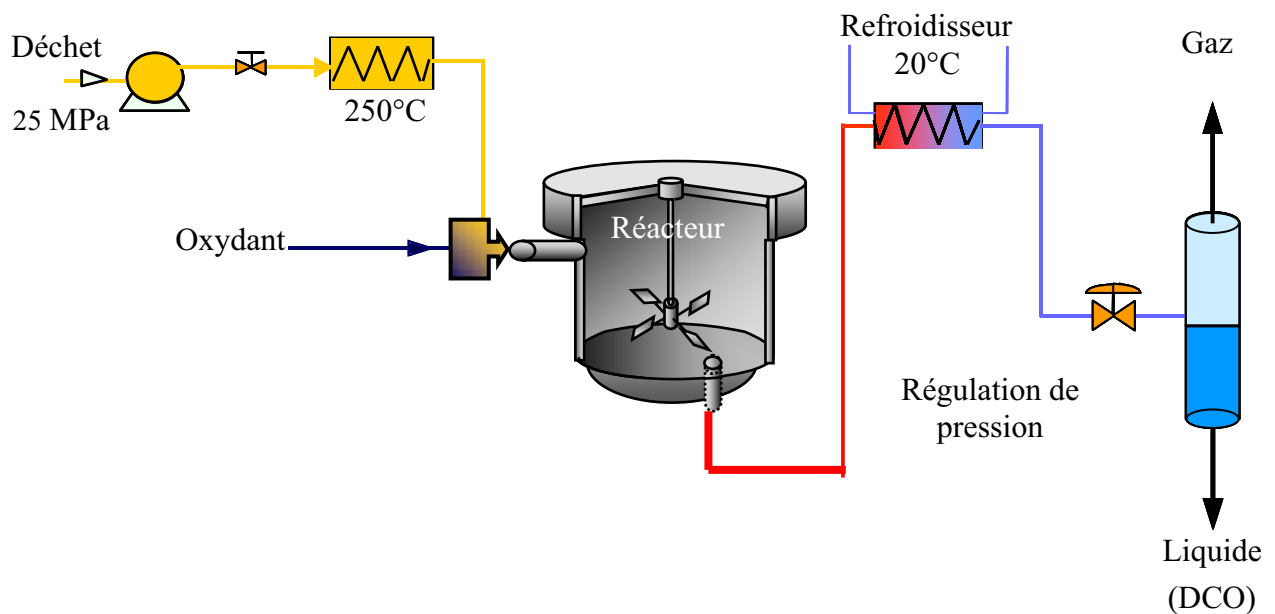


Figure 31 : Schéma de principe du pilote continu d'oxydation hydrothermale de l'ICMCB

Cette installation est composée des six appareils décrits ci-dessous :

- **Alimentation en déchet aqueux** : les solutions sont préparées dans un réservoir de stockage de 10 litres placé sur une balance possédant une sortie analogique reliée à l'ordinateur de contrôle afin de suivre le débit massique en temps réel. Le déchet est injecté grâce à une pompe à membrane haute pression dimensionnée pour un débit volumique de 3 l.h^{-1} et pour une pression de service maximale de 50 MPa. Le servomoteur électrique de cette pompe est piloté par le logiciel d'instrumentation Labview.
- **Préchauffage du flux d'alimentation** : le préchauffeur permet d'amener, à l'entrée du réacteur, le déchet à la température désirée. Ce préchauffeur est constitué de 6 mètres de tube en inconel 625 de diamètre interne 1,6 mm et 3,2 mm de diamètre externe. Ce tube est enroulé et recouvert d'un enroulement chauffant, l'ensemble étant calorifugé. La puissance maximale de chauffe est de l'ordre de 1,5 kW. Ce préchauffeur est régulé en température.

- **Alimentation en oxydant :** l'oxygène a été choisi comme oxydant car il est généralement utilisé au niveau industriel notamment pour des raisons de coût (par rapport à un oxydant liquide tel que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2). Cet oxygène est injecté à 25 MPa, sans préchauffage, en un seul point du réacteur. Cette injection se fait par l'intermédiaire d'un groupe suppresseur d'oxygène qui alimente le débitmètre massique. La mesure donnée par le débitmètre permet, en liaison avec un logiciel d'instrumentation commandant les vannes, de réguler l'admission d'oxygène dans le réacteur entre 0 et $100 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$.
- **Réacteur d'oxydation hydrothermale :** (décrit au paragraphe suivant).
- **Refroidissement de l'effluent traité :** à la sortie du réacteur, l'effluent traverse un refroidisseur à contre courant afin d'abaisser la température à une valeur proche de la température ambiante. Cet échangeur est constitué d'un tube en titane de 30 cm dans lequel circule l'effluent. Ce tube est placé à l'intérieur d'une enceinte cylindrique en cuivre dans laquelle circule à contre courant de l'eau thermostatée à 20°C .
- **Détente et séparation des phases :** après le refroidisseur, l'effluent est détendu rapidement de la pression de travail à la pression atmosphérique par l'intermédiaire d'un détendeur manuel Tescom. Ensuite, le fluide entre dans un séparateur gaz-liquide qui est une enceinte en verre de 0,5 l, équipée d'une sortie gaz dans sa partie supérieure et d'une sortie liquide dans sa partie inférieure. Le liquide est évacué du séparateur manuellement et conditionné dans des flacons en verre afin d'être analysé.

Cette installation pilote, instrumentée, est gérée à partir d'un logiciel de contrôle commande de procédé « Labview » proposé par National Instruments. Les équipements du pilote sont couplés à des cartes d'entrée/sortie ou des cartes de communication Labview. Cela permet de commander, de contrôler, d'enregistrer et de traiter les principaux paramètres du procédé notamment : les débits des flux d'alimentation, de l'oxydant, la pression dans l'installation et la température dans les différents organes (préchauffeur, réacteur et refroidisseur).

B. Réacteur polyphasique

Le réacteur considéré est un réacteur de type réservoir à injection unique d'oxygène (figure 32). Ce dernier est conçu pour fonctionner dans des conditions de service de 25 MPa et une température maximum de 400°C.

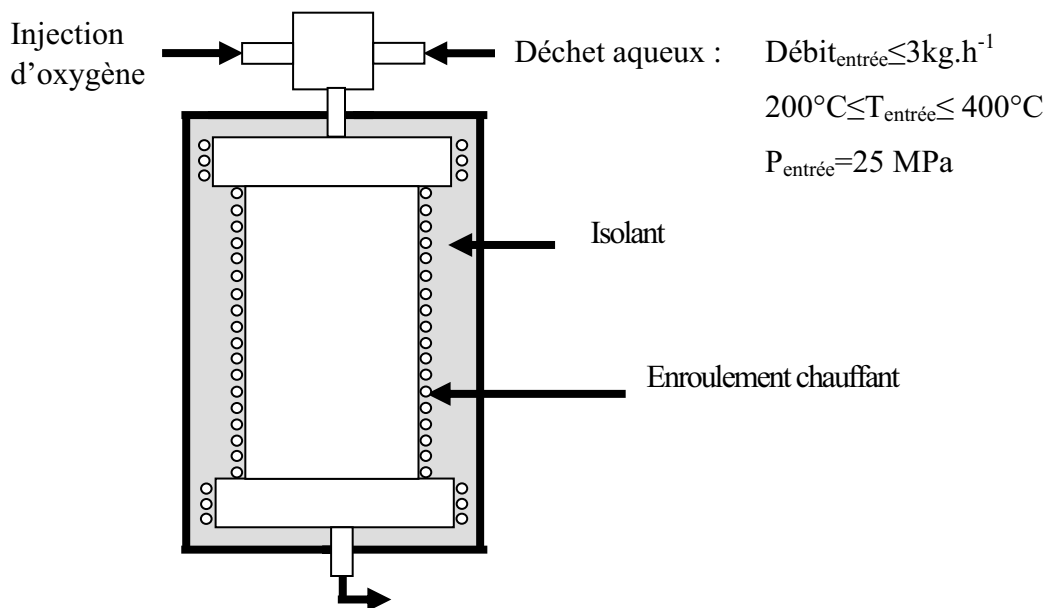


Figure 32 : Schéma du réacteur réservoir d'oxydation hydrothermale

Il est construit avec un corps extérieur en Inconel 625 (alliage de Nickel et de chrome), l'intérieur est chemisé en titane. Il est de forme cylindrique avec un diamètre interne de 4 cm et un volume de 280 cm³. Ce dispositif a été dimensionné pour fonctionner avec un débit nominal d'alimentation de 3 kg.h⁻¹ pressurisé à 25 MPa et dont la température d'entrée se situe entre 200°C et 400°C. Il est équipé de thermocouples positionnés à la fois en surface et à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle. Ce réacteur est entouré d'un bouclier thermique (composé d'enroulements chauffants et d'un matériau isolant) dont le rôle est double ; il permet de compenser une partie des pertes thermiques tout en les limitant grâce à une isolation. L'injection d'oxygène pur, quant à elle, se fait à 25°C et 25 MPa.

III. Modèle mathématique du réacteur polyphasique

L'objectif du modèle mathématique est de modéliser l'écoulement, le mélange au sein des réacteurs polyphasiques et la réaction d'oxydation du carbone. Pour cela, il est nécessaire d'établir des bilans généraux permettant de décrire l'évolution dans l'espace et le temps d'une population d'entités dénombrables dotées chacune d'un ensemble de propriétés caractéristiques. Il s'agit de généraliser les bilans macroscopiques de matière, d'énergie et de quantité de mouvement et de les étendre à des entités microscopiques caractérisées par une ou plusieurs propriétés. Ainsi en partant d'une population parfaitement connue à l'état initial, nous voulons déterminer le bilan de cette population après avoir séjourné dans le réacteur. Grâce à cette simulation, nous pourrions mesurer l'influence des divers paramètres du réacteur polyphasique sur les propriétés finales des entités.

La conception du modèle mathématique a nécessité de poser un certain nombre d'hypothèses en vue de la simplification des équations de conservation.

A. Hypothèses du modèle

La phase continue du réacteur est principalement composée d'eau et dans une moindre mesure d'oxygène et de produits de la réaction du carbone. La prédiction des propriétés thermodynamiques de cette phase devrait donc, en toute rigueur, prendre en compte l'influence de la composition de la phase continue (en plus de l'influence de la pression et de la température). Cependant, compte tenu de la faible charge initiale en carbone, on considérera dans ce qui suit que cette phase peut être assimilée à de l'eau pure. On pose ainsi :

H1 : les propriétés thermodynamiques de la phase continue sont assimilées à celles de l'eau pure et calculés à partir de l'équation d'état de l'eau pure IAPWS-IF97⁶³.

La deuxième hypothèse concerne les propriétés de transport de la phase continue (conductivité thermique, viscosité...). Compte tenu de la très forte teneur en eau dans cette phase et conformément à l'hypothèse **H1**, on suppose que :

H2 : les propriétés de transport de la phase continue sont assimilées à celles de l'eau pure et calculés à partir de l'équation d'état de l'eau pure IAPWS-IF97⁶³.

CHAPITRE III : Réacteur d'oxydation hydrothermale polyphasique

En ce qui concerne les particules de carbone, la première hypothèse à poser concerne leur composition :

H3 : les particules de carbone sont assimilées à des particules de carbone pur.

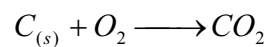
La seconde hypothèse est relative à leur structure interne et leur mode de réaction. La porosité de celles-ci étant très faible (noir de carbone), on suppose que

H4 : les réactions chimiques conduisant à la dégradation du carbone prennent place à la surface externe des particules. Les produits de la réaction sont éliminés de la particule au fur et à mesure de leur formation. La taille de la particule décroît donc avec l'avancement de la réaction.

H5 : Par ailleurs, ces particules sont supposées avoir une forme sphérique.

En ce qui concerne la réaction chimique hétérogène, on considérera dans ce qui suit que :

H6 : seule la réaction d'oxydation du carbone solide en dioxyde de carbone est prise en compte. Le mécanisme réactionnel est donc :



La cinétique réactionnelle est du premier ordre par rapport à la concentration locale en oxygène :

$$R_c = - \frac{M_c}{M_{O_2}} k_s \cdot C_{O_2}^s$$

Avec :

R_c : le débit spécifique net de la consommation de carbone par unité de surface offerte à la réaction ;

k_s : la constante cinétique de la réaction ;

$C_{O_2}^s$: la concentration massique en oxygène à la surface de la particule.

Enfin la dernière hypothèse à poser est relative au mode de circulation des particules dans le réacteur.

H7 : les particules de carbone sont parfaitement agitées au sein de la phase fluide continue et leur temps de séjour dans le réacteur est égal au temps de passage de la phase fluide dans le réacteur.

B. Equations d'état permettant le calcul des propriétés thermodynamiques du mélange réactionnel.

Compte tenu de la faible charge initiale en carbone, on considérera dans ce qui suit que le milieu réactionnel peut être assimilé à de l'eau pure. Dans ce cas les propriétés thermodynamiques du mélange sont assimilées à celles de l'eau pure et donc calculées à l'aide d'une équation d'état appropriée.

1. Les équations d'état de l'eau pure

Comme nous l'avons vu, les propriétés de l'eau varient énormément aux environs du point critique. Cette caractéristique rend les équations d'état de l'eau pure complexes. Parmi les équations d'état de l'eau pure, l'équation de Keenan⁶² donne de très bons résultats. C'est une équation du type Viriel qui comprend un très grand nombre de termes et qui permet de calculer les propriétés thermodynamiques de l'eau telles que la masse volumique, l'enthalpie et l'entropie en fonction de la température et de la pression.

De nombreux travaux ont également été réalisés par l'International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS). Les rapports d'activités de cette association ont donné lieu à plusieurs ouvrages et donnent accès à un très grand nombre de propriétés de l'eau (masse volumique, enthalpie, entropie, capacité calorifique, viscosité dynamique, conductivité thermique, constante diélectrique). Cette formulation, qui a également été choisie dans ce travail de thèse pour le calcul des propriétés de l'eau pure, sera donc développée dans le paragraphe suivant.

2. Formulation de IAPWS-IF 97

Il existe deux formulations : IAPWS-IF67 (datant de 1967) et l'IAPWS-IF97⁶³ (datant de 1997). C'est la formulation de 1997 (plus précise et plus rapide en terme de temps de calcul) qui sera décrite et utilisée ici.

L'IAPWS-IF97 est constituée d'équations différentes suivant le domaine de température et de pression considéré. L'ensemble de ces équations couvre un très large domaine :

$$273,15 \text{ K} \leq T \leq 1073,15 \text{ K} \text{ et } P \leq 100 \text{ MPa}$$

$$1073,15 \text{ K} \leq T \leq 2273,15 \text{ K} \text{ et } P \leq 10 \text{ MPa}$$

Le domaine de validité a été divisé en cinq régions (figure 33) qui sont présentés par la suite.

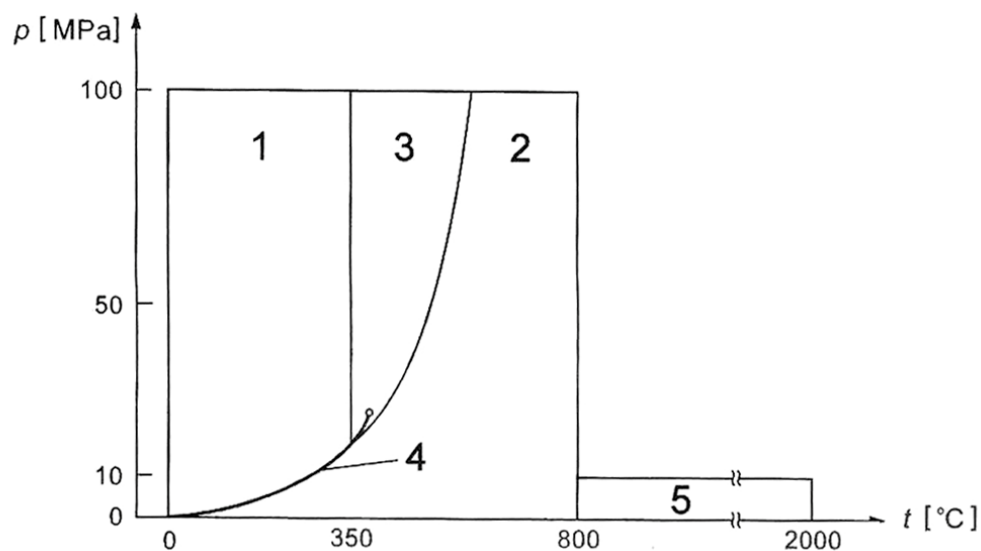


Figure 33: Régions de l'IAPWS-IF97

Voir ANNEXES

3. Modèle *Mathématique*

Compte tenu des hypothèses formulées précédemment, il est possible de calculer à chaque instant, la vitesse de rétrécissement d'une particule :

$$\omega = -\frac{M_C}{M_{O_2}\rho_C} R_{O_2}^{reaction} \quad (1)$$

Où ρ_C désigne la masse volumique de la particule considérée

Le débit spécifique net d'oxygène consommé par la réaction chimique de cette particule s'exprime par :

$$R_{O_2}^{réaction} = -k_S [O_2]^{surface} \quad (2)$$

Où k_S est la constante cinétique qui suit la loi d'Arrhenius ; $k_S = k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT^\infty}\right)$.

Avec :

R : 8,32 J .mol⁻¹.K⁻¹

T[∞] : Température du milieu environnant (K)

Ea : Energie d'activation de la réaction d'oxydation (J.mol⁻¹)

k₀ : Facteur pré exponentiel

Le débit spécifique net d'oxygène apporté depuis le milieu environnant à la surface de la particule s'exprime par

$$R_{O_2}^{transmis} = k_m ([O_2]^{surface} - [O_2]^\infty) \quad (3)$$

Où k_m désigne la constante de transfert de matière vers la particule et $[O_2]^{surface}$ la concentration massique en oxygène du milieu environnant.

La non accumulation d'oxygène à la surface de la particule entraîne l'égalité des deux débits spécifique net :

$$R_{O_2}^{transmis} = R_{O_2}^{reaction} \quad (4)$$

Enfin, le bilan d'énergie sur cette particule conduit à :

$$\rho_C c_{p_c} \left(\frac{r}{3} \frac{dT}{dt} + Tw \right) = \rho_C w \Delta_r H_C - h_m (T_p - T^\infty) \quad (5)$$

Avec :

c_{p_c} : Capacité calorifique massique de la particule ;

$\Delta_r H_C$: Enthalpie standard de la réaction chimique ;

h_m : Constante de transfert de chaleur au voisinage de la particule ;

T^∞ : Température du milieu environnant.

Le bilan massique effectué sur la particule dont le rayon est compris entre r et $r+dr$ prend en compte l'apport généré par l'alimentation, le déficit lié au soutirage, mais également le transfert entre tranches liées au taux de rétrécissement des particules.

Pour établir le bilan de population dans le réacteur, notons $\Phi(r)$ la répartition granulométrique en masse des particules dans le réacteur, W_c , la charge totale en particule dans le réacteur et F_1 le débit massique total des particules quittant le réacteur.

Par définition, $W_c \cdot \Phi(r) \cdot dr$ représente la masse des particules dont le rayon est compris entre r et $r+dr$. Compte tenu de l'hypothèse H8 (parfaite agitation des particules dans le réacteur) le débit massique de particules (dont le rayon est compris entre r et $r+dr$) quittant le réacteur est alors $F_1 \cdot \Phi(r) \cdot dr$. Le bilan massique sur cette classe de particules conduit à :

$$F_0 \phi_0 - F_1 \phi + \frac{d[W_c \omega \phi]}{dr} + \frac{3W_c \omega \phi}{r} = 0 \quad (6)$$

Tandis que la normalisation de la distribution conduit à

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(r, t) dr = 1 \quad (7)$$

Avec :

F_0 : Débit total de particules solides à l'entrée du réacteur ;

Φ_0 : Distribution granulométrique des particules solides en entrée du réacteur.

L'équation (27) traduit que l'accumulation de masse dans la classe de rayon considéré est balancée par :

- l'entrée et la sortie du réacteur ;
- par l'entrée ou la sortie de particules dans cette classe compte tenu de leur vitesse de rétrécissement ;
- par la disparition de masse liée à la réaction au sein de cette classe.

Il reste maintenant à écrire les équations bilan de la matière et de énergie sur la phase continue :

Pour l'oxygène :

$$F_{O_2}^{entr} - F_{O_2}^{sort} + \int_{-\infty}^{+\infty} R_{O_2}^{réaction} \frac{3W_C \phi(r) dr}{\rho_C r} = \frac{dm_{O_2}}{dt} \quad (8)$$

Pour le dioxyde de carbone :

$$F_{CO_2}^{entr} - F_{CO_2}^{sort} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} R_{O_2}^{réaction} \frac{3W_C \phi(r) dr}{\rho_C r} = \frac{dm_{CO_2}}{dt} \quad (9)$$

Pour l'énergie :

$$F_{Déchet}^{entr} h_{Déchet}^{entr} + F_{O_2}^{entr} h_{O_2}^{entr} - F_{eau}^{sort} h_{eau}^{sort} + P_{therm} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{3W_C \phi(r)}{\rho_C r} R_{O_2}^{réaction} \Delta_r H dr = V \frac{d}{dt} (\rho_f h_f) \quad (10)$$

Enfin, on écrit l'égalité des temps de séjour de la phase fluide et de la phase solide :

$$F_1 - \frac{W_C F_{Total}}{V_{reac} \rho_{eau}^{sort}} = 0 \quad (11)$$

C. Résolution numérique

En régime stationnaire, le système constitué des équations 22 à 32 est formé d'équations aux dérivées partielles, d'équation intégrales et d'équation algébriques. La méthode de résolution générale est une méthode itérative où le critère itératif est la masse de particules présentes dans le réacteur.

1. Systèmes d'équations à résoudre

Dans le modèle nous résolvons deux systèmes : l'un pour la distribution granulométrique et l'autre pour le réacteur. Le premier est de la forme :

$$A(t, Y) \frac{dY}{dt} = G(t, Y)$$

Où t est la variable d'intégration (dans notre cas le rayon de la particule), Y le vecteur des variables d'état, A la matrice de masse et G un vecteur de fonctions. Si A est singulière, le système est algébro-différentiel (système particule) :

$$\left\{ \begin{array}{l} w(r) + \frac{M_C}{M_{O_2} \rho_C} k_s [O_2(r)]^{surface} = 0 \\ R_{O_2}^{réaction} - w(r) 4\pi r^2 \rho_s = 0 \\ R_{O_2}^{transmis} - k_d ([O_2]^{surface} - [O_2]^\infty) 4\pi r^2 = 0 \\ R_{O_2}^{réaction} = R_{O_2}^{transmis} \\ \frac{M_C}{M_{O_2}} k_s [O_2]^{surface} \Delta_r H + h(T_p - T^\infty) = 0 \\ F_0 \phi_0 - F_1 \phi + \frac{d[W_C \phi w]}{dr} + \frac{3W_C \phi w}{r} = 0 \end{array} \right.$$

Le système algébro-différentiel est résolu par une méthode prédicteur-correcteur (Gear and petzold⁶¹). La distribution granulométrique est alors connue et il est possible de calculer son intégrale (sous réserve de connaître $[O_2]^\infty$ et T^∞).

On résout ensuite le système non linéaire (système réacteur):

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{O_2}^{entrant} - F_{O_2}^{sortant} + \int_{-\infty}^{+\infty} R_{O_2}^{transmis} \frac{3W_c \phi dr}{\rho_c r} = 0 \\ F_{CO_2}^{entrant} - F_{CO_2}^{sortant} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} R_{O_2}^{transmis} \frac{3W_c \phi dr}{\rho_c r} = 0 \\ F_{Déchet}^{entrée} h_{Déchet}^{entrée}(T_{entrée}) + F_{O_2}^{entrée} h_{O_2}^{entrée}(T_{entrée}) - (F_{eau}^{sortie} h_{eau}^{sortie}(T) + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{3W_c}{\rho_c r} R_c \Delta_r H dr) = 0 \\ F_{particules}^{sortie} - \frac{W_c F_{Total}}{V_{react} \rho_{sortie}} = 0 \\ [O_2]^\infty - \frac{F_{O_2}^{sortie} \rho_{sortie}}{F_{Total}} = 0 \\ \mu_{eau} - \mu_{eau}^{modèle} = 0 \\ h_{eau} - h_{eau}^{modèle} = 0 \\ \rho_{eau} - \rho_{eau}^{modèle} = 0 \end{array} \right.$$

La résolution de ce système linéaire se fera par une méthode de Newton-Raphson compte tenu de la distribution granulométrique précédente. Il est nécessaire de connaître ϕ et W_c pour pouvoir résoudre le système.

La figure 34 illustre la procédure générale de résolution. Nous avons défini deux vecteurs solutions regroupant respectivement les variables du système particules et réacteur.

Le vecteur solution pour la particule (Y_{part}) regroupe :

- Le rétrécissement de la particule de rayon donné;
- La vitesse de transfert à la surface de la particule ;
- La vitesse de transfert de l'oxygène vers la particule ;
- La concentration d'oxygène en surface pour la particule ;
- La température de la particule ;
- La distribution granulométrique en sortie du réacteur.

Le vecteur solution pour le réacteur (Y_{reac}) regroupe :

- Le débit massique de l'oxygène en sortie ;
- Le débit massique du CO_2 en sortie du réacteur ;
- L'enthalpie de l'eau en sortie du réacteur ;
- Le débit massique du déchet en sortie de réacteur ;

CHAPITRE III : Réacteur d'oxydation hydrothermale polyphasique

- La concentration en oxygène dans le réacteur ;
- La température du réacteur ;
- La masse volumique en sortie du réacteur.
- La viscosité dynamique

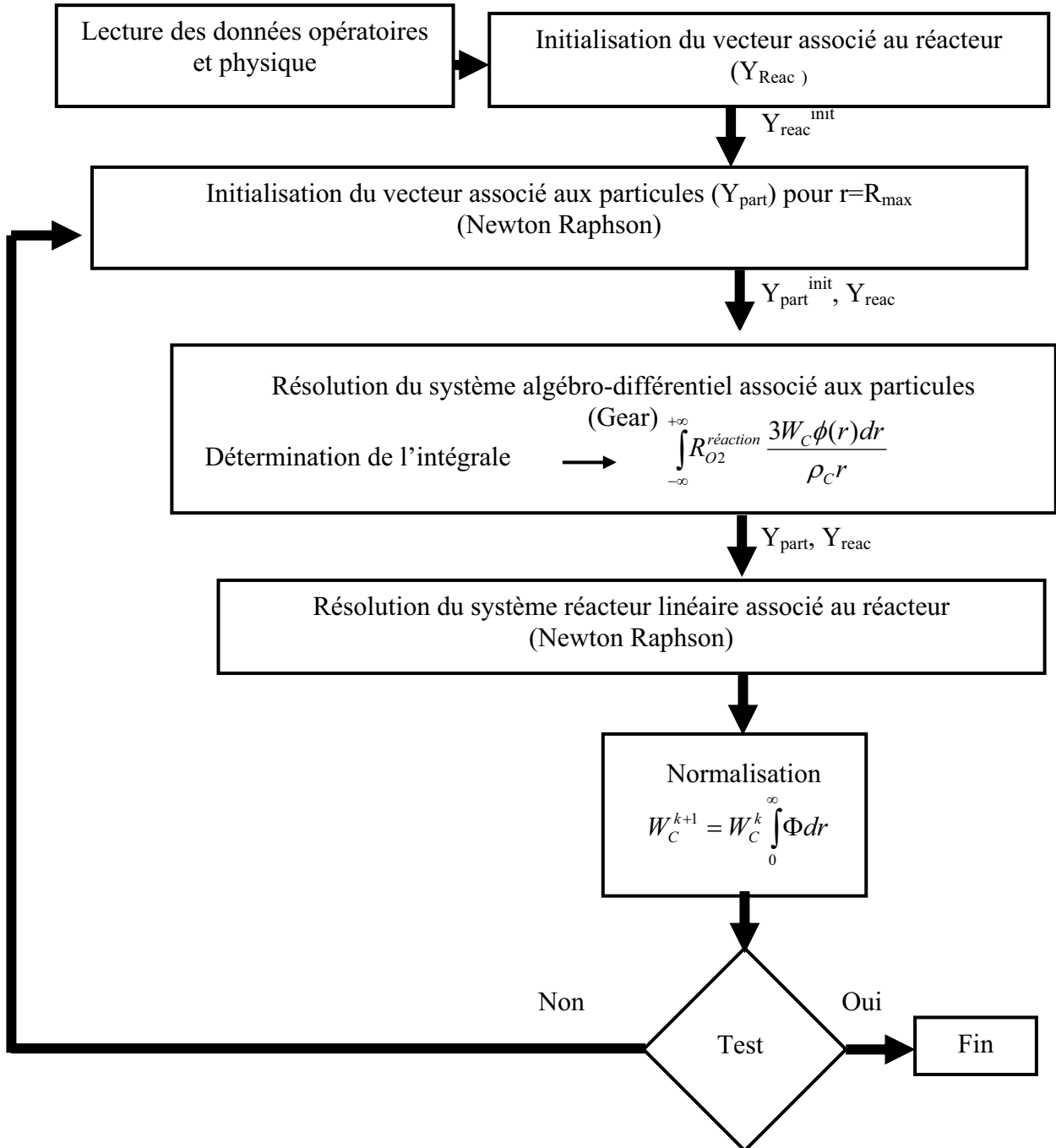


Figure 34 : Algorithme de résolution

2. Données nécessaire au modèle

Les données opératoires nécessaires au modèle sont :

- Le débit massique du mélange en entrée du réacteur (kg.s^{-1})
- La concentration en solide a l'alimentation (kg.kg^{-1})
- La pression de l'alimentation (Eau+solide) (MPa)
- La température de l'alimentation (Eau+solide) (K)
- Le débit massique d'oxygène en entrée du réacteur (kg.s^{-1})
- La pression de l'oxygène en entrée le réacteur (MPa)
- La température de l'oxygène en entrée le réacteur (K)
- Le volume du réacteur (m^3)
- La puissance thermique apportée par les parois du réacteur (W)
- Le gradient de température imposé à la paroi du réacteur (K.m^{-1})
- Le coefficient de transfert de chaleur extérieur ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)
- La température extérieure (K)

Les données Physiques nécessaires au modèle sont :

- La masse volumique intrinsèque du solide (kg.m^{-3})
- La masse molaire du carbone (kg.mol^{-1})
- La masse molaire de l'oxygène (kg.mol^{-1})
- La masse molaire du dioxyde de carbone (kg.mol^{-1})
- L'enthalpie libre de la réaction de combustion du solide (J.kg^{-1})
- La constante des gaz parfaits
- Les constantes cinétiques réactionnelles
- Coefficient de transferts (masse, chaleur)

IV. Validation du modèle mathématique

Le modèle mathématique développé permet de suivre l'évolution d'un certain nombre de paramètres comme la température, la distribution en taille des particules solides, la concentration en déchet et en oxydant. Comme cela a été précédemment mentionné, le modèle mathématique nécessite la connaissance d'un certain nombre de données afin de pouvoir

résoudre les systèmes d'équations. C'est la raison pour laquelle la molécule de carbone, très connue, a été utilisée expérimentalement.

L'objectif de la conversion hydrothermale est l'oxydation de déchets réels tels que la biomasse déjà présenté dans le chapitre I. Le comportement d'un fluide chargé en particules de carbone peut permettre, par comparaison, de se ramener au comportement d'un déchet réel. Pour valider le modèle mathématique d'un réacteur polyphasique, des séries d'expériences ont été réalisées sur le réacteur réservoir d'oxydation hydrothermale, implanté sur le pilote de l'ICMCB.

A. Résultats

1. Caractéristiques d'entrée du carbone

Le carbone utilisé est du charbon actif d'une densité 1,8 à 2,1 g.cm⁻³ (20°C). Il est nécessaire de fournir au modèle mathématique la distribution en taille initiale des particules de carbone. Pour déterminer cette distribution, nous avons utilisé un granulomètre (Malvern, Mastersizer 2000).

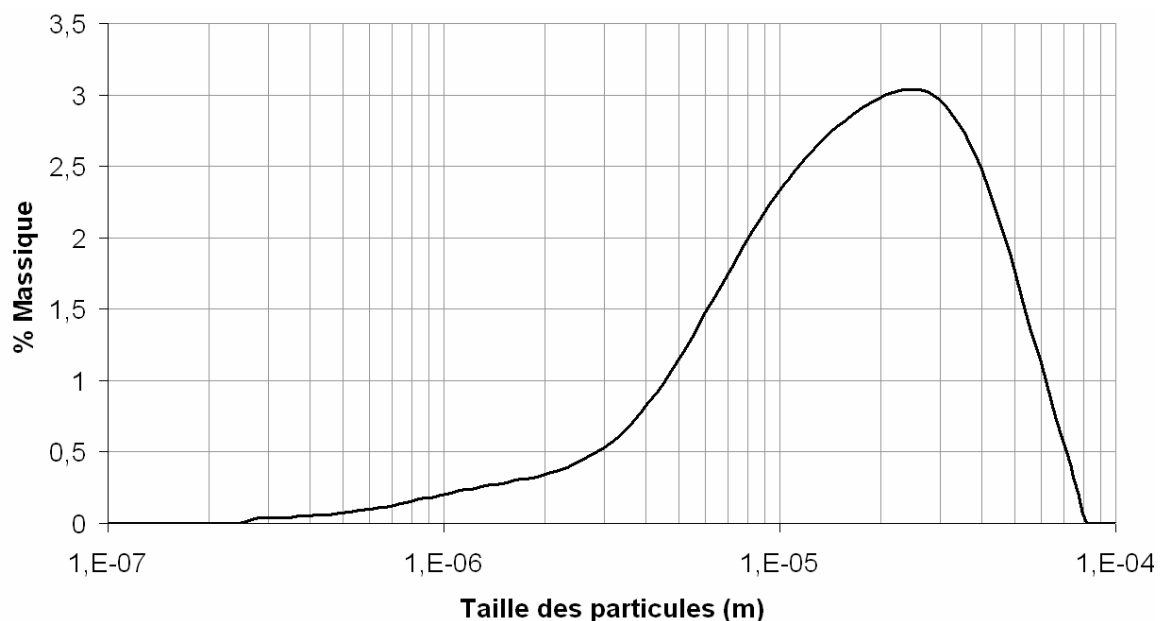


Figure 35 : Répartition des particules en terme de pourcentage massique dans la solution d'entrée

CHAPITRE III : Réacteur d'oxydation hydrothermale polyphasique

La figure 35 nous renseigne sur la répartition des particules en terme de pourcentage massique dans la solution d'entrée. Pour accéder à une bonne connaissance de cette population d'entrée une série de photographies a été réalisée au Microscope Electronique à Balayage (MEB).

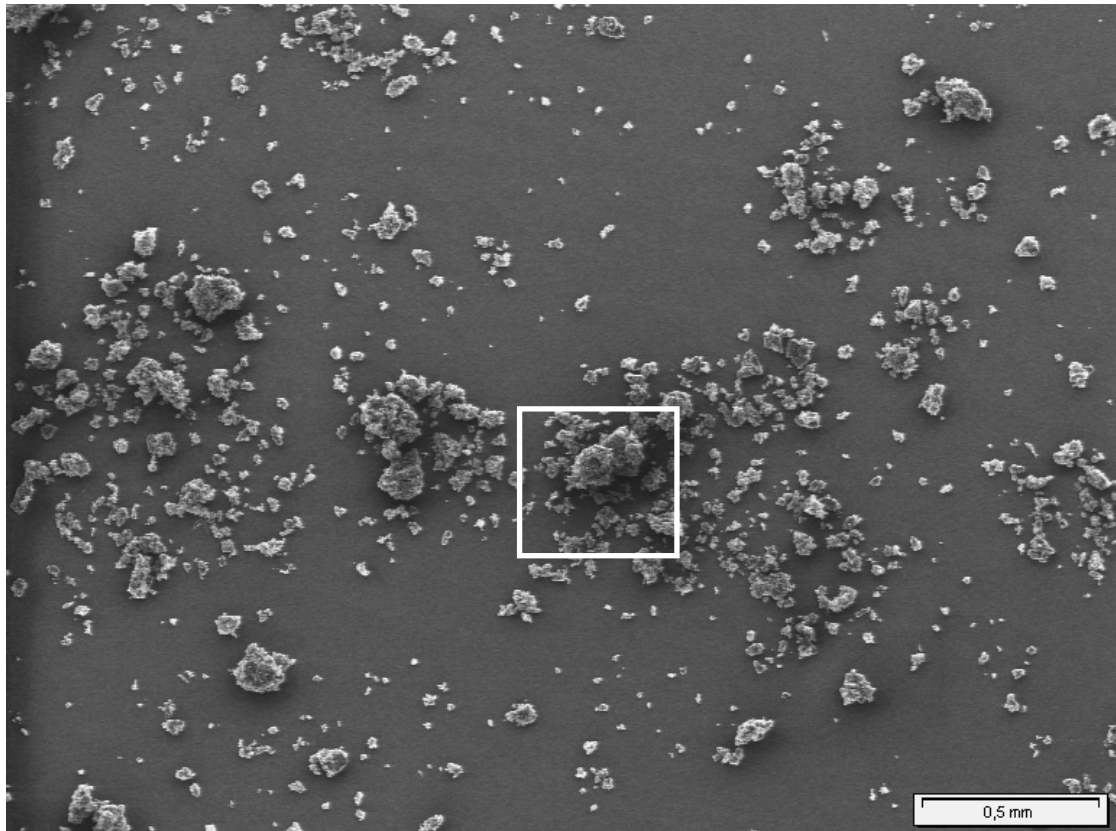


Figure 36 : Photographie prise au MEB de la population des particules de la solution d'entrée

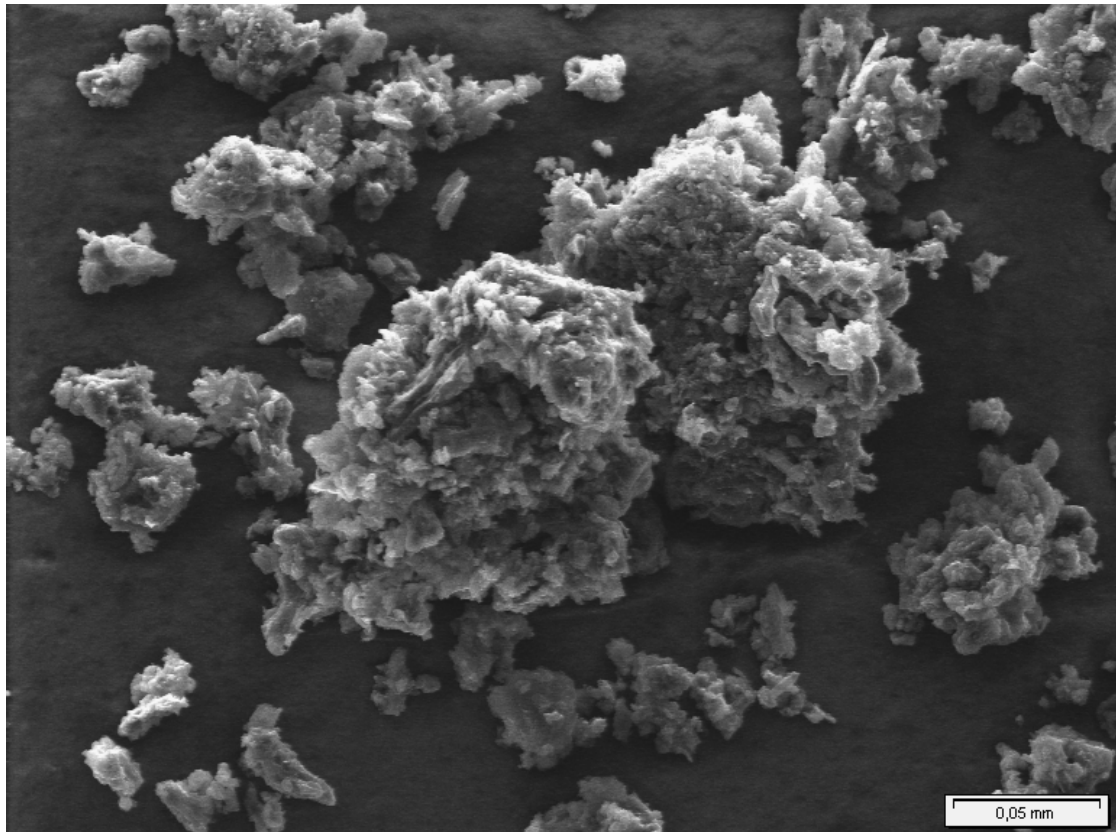


Figure 37 : Grossissement de la photographie prise au MEB présentée à la Figure 36

Les figures 36 et 37 sont deux photographies du même échantillon de la solution d'entrée chargée en carbone. Ces photographies nous montrent la présence d'agrégats de particules de carbone. Par cette observation, nous pouvons penser que la mesure granulométrique effectuée sur la population de particules de l'entrée et modifiée par la présence de ces agrégats.

La figure 38 montre l'évolution de la répartition des particules de carbone ayant séjourné dans le préchauffeur sans présence d'oxygène pour quatre températures différentes (250°C, 280°C, 300°C, 330°C). A partir de ces distributions et des photographies présent au MEB sur les populations de carbone en sortie de préchauffeur (figure 39 à figure 41), nous constatons que les distributions en taille des particules ont évolué et que les agrégats ont disparu.

En ce qui concerne l'influence de la température sur l'évolution de ces distributions, on peut remarquer que la température n'affecte pas la répartition des particules de carbone. En effet, la figure 38 montre une désagrégation avec la température et non, une consommation des particules de carbone.

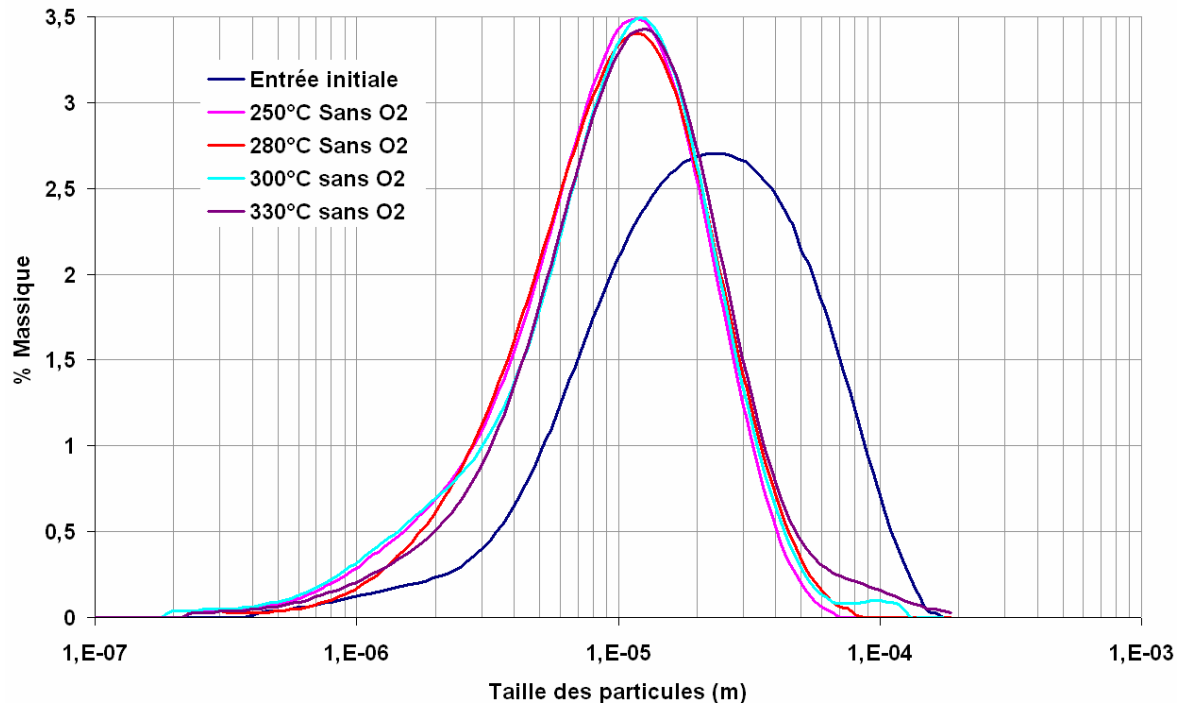


Figure 38 : Evolution de la répartition des particules de carbone de la solution d'entrée

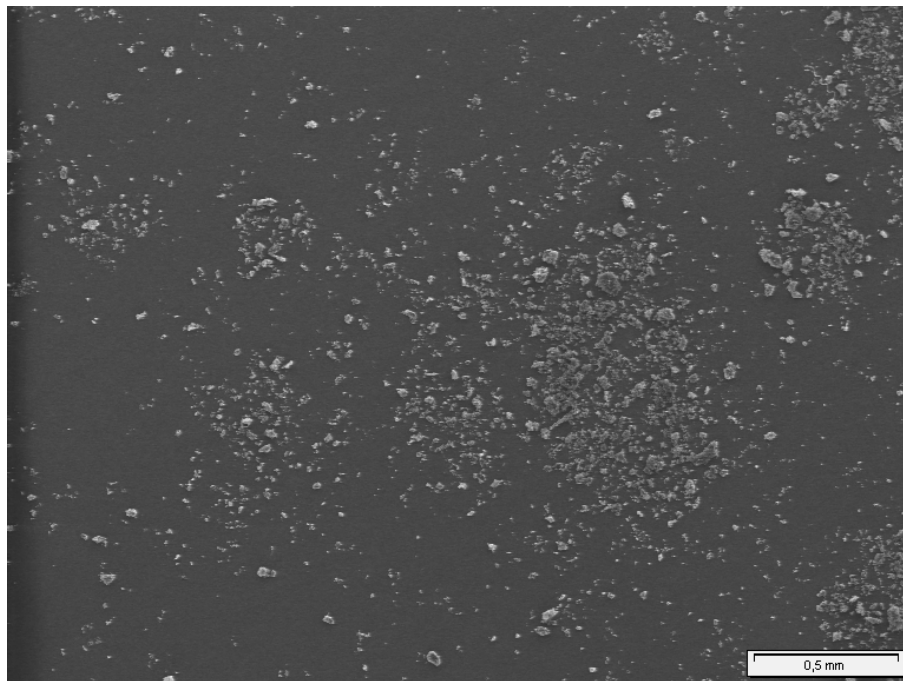


Figure 39 : Photographie prise au MEB de la population des particules à la sortie du préchauffeur à 250°C

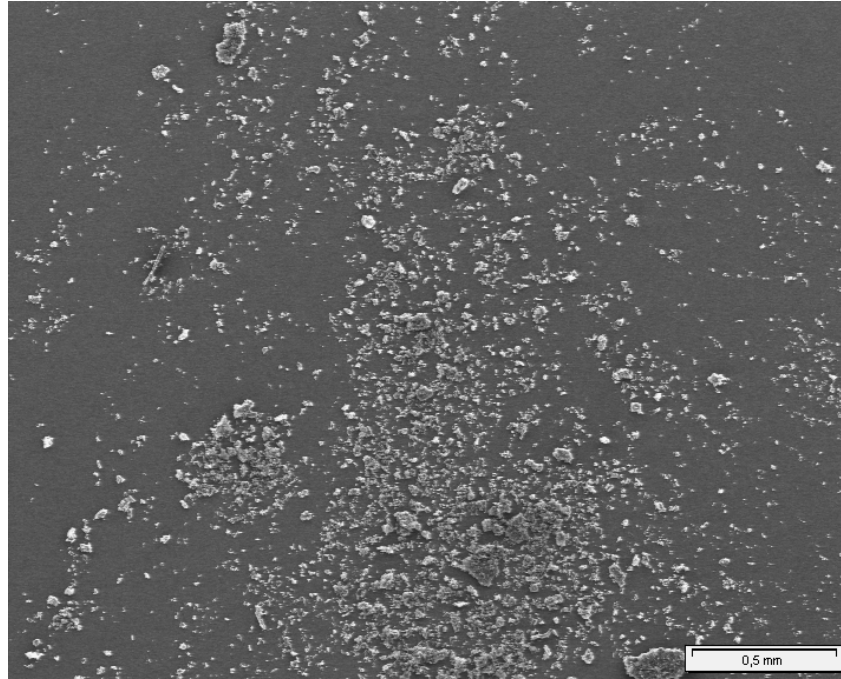


Figure 40 : Photographie prise au MEB de la population des particules à la sortie du préchauffeur à 280°C

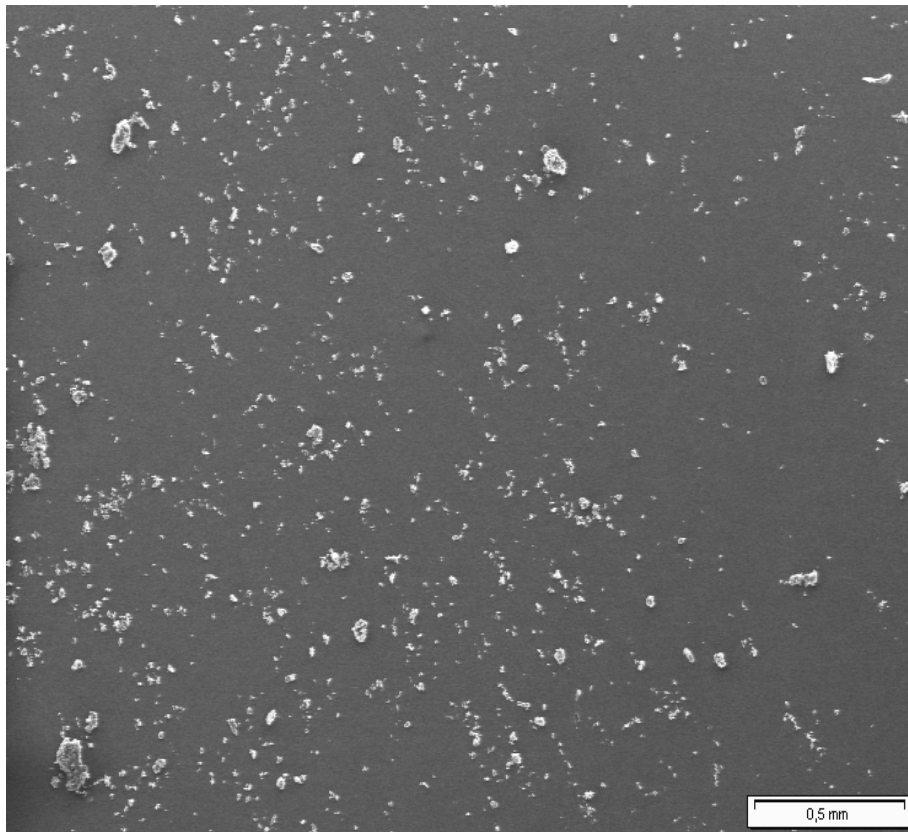


Figure 41 : Photographie prise au MEB de la population des particules à la sortie du préchauffeur à 330°C

2. Choix de la distribution pour les simulations

L'examen de la figure 42 ainsi que de la figure 43, représentant l'évolution de la distribution de sortie du préchauffeur ou d'entrée du réacteur polyphasique pour une même distribution d'entrée du pilote, nous donne une marge d'erreur de 3%. Cette marge d'erreur est à attribuer à la prise d'essai de l'échantillon et à la mesure par le granulomètre. Celle-ci est à considérer et à prendre en compte lorsque les résultats de simulation seront confrontés aux résultats expérimentaux.

C'est la distribution de particules moyenne présentée à la figure 43 qui sera utilisée comme distribution d'entrée du modèle pour comparer la distribution de taille simulée et expérimentale en sortie.

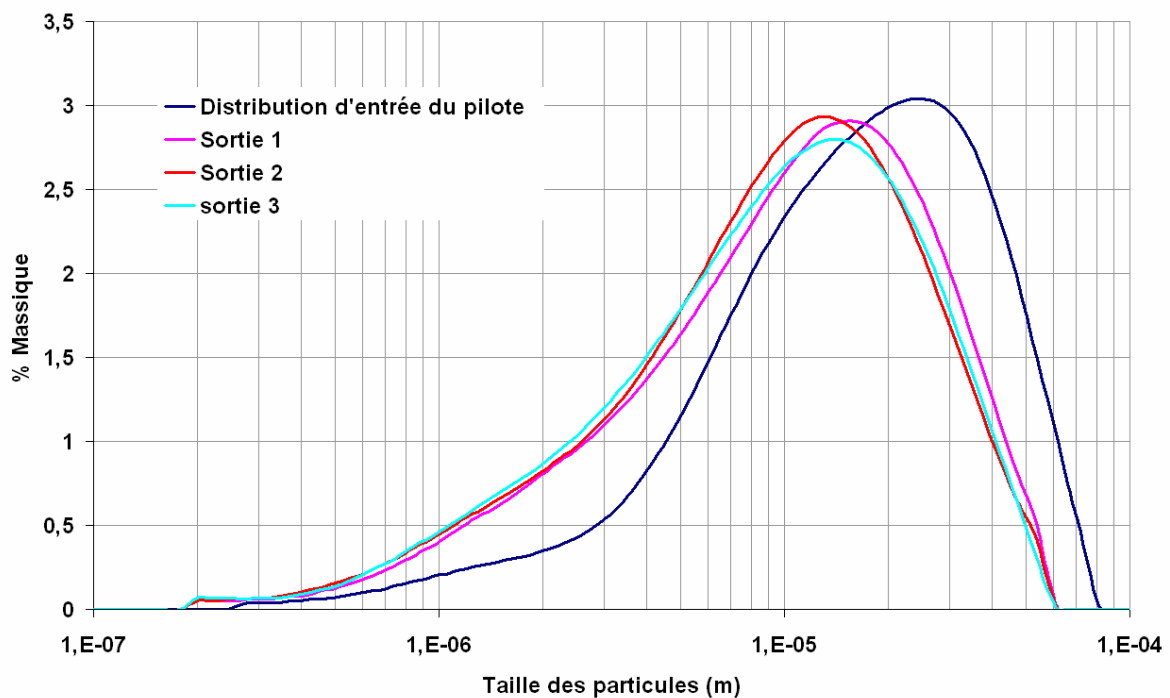


Figure 42 : Evolution de la répartition des particules de carbone pour trois prises d'essais de la solution en sortie

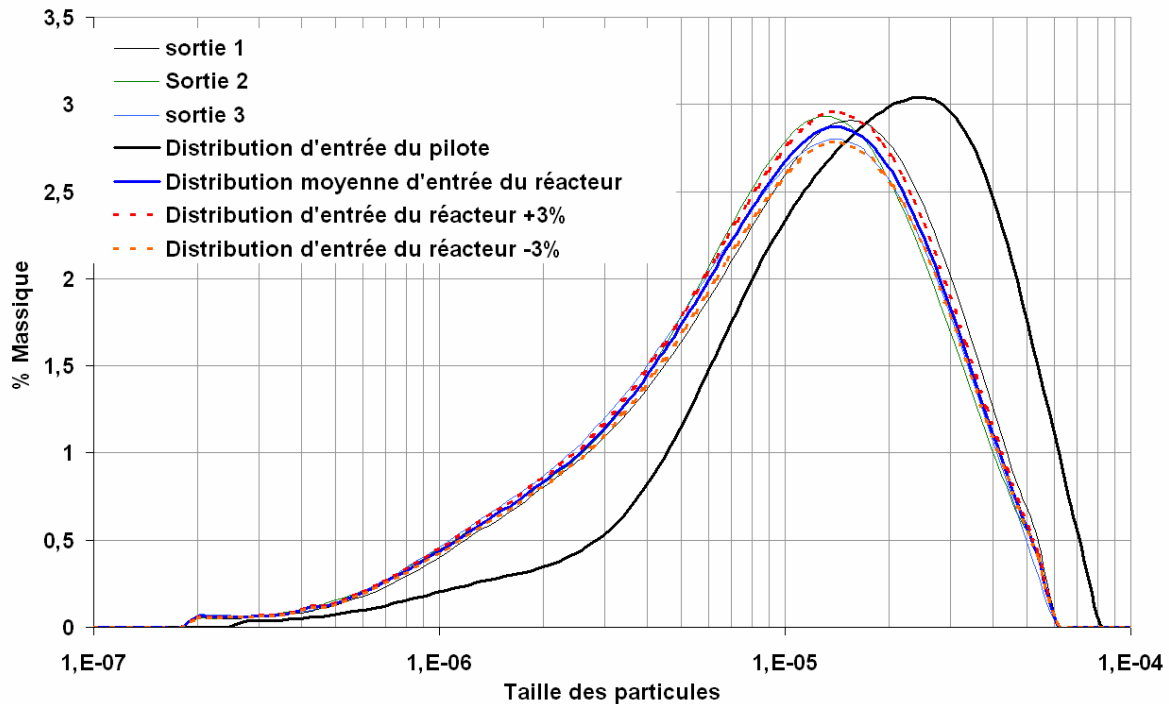


Figure 43 : Evolution de la répartition des particules de carbone de la solution en sortie

B. Résultats de Simulation

1. Choix des constantes cinétiques pour la simulation

La détermination des constantes cinétiques intrinsèques d'un combustible ne peut se faire qu'à partir de mesures expérimentales dans des géométries de réacteurs simples. De plus, les réactions mises en jeu lors de la réaction sont conditionnées par des mécanismes de transferts de chaleur et de matière. L'hydrodynamique de l'écoulement à l'intérieur du réacteur joue donc également un rôle essentiel.

Masakazu Sugiyama⁶⁴ a montré que la détermination des constantes cinétiques était fortement influencée par le type de carbone. En effet, il a étudié l'évolution du rayon d'une particule pour trois types de carbone : le charbon actif, le graphite synthétique et le graphite pyrolytique. Les particules de carbone sont introduites dans une cellule à une pression de 30 MPa, soumise à un flux (eau) en conditions supercritiques avec une fraction d'oxygène de 10% massique et à une température de 500°C pour le charbon actif ou à 600°C pour le graphite et le graphite pyrolytique.

La figure 44 présente l'évolution du taux d'oxydation du graphite observé en conditions supercritiques⁶⁴. Elle présente également les valeurs estimées en utilisant les relations obtenues expérimentales de la combustion du graphite sous pression atmosphérique proposées par Makino *et al*⁶⁵, Bradley *et al*⁶⁶ et Bews *et al*⁶⁷. Ainsi, elle montre clairement que la cinétique en conditions supercritiques est plus rapide que dans des conditions classiques.

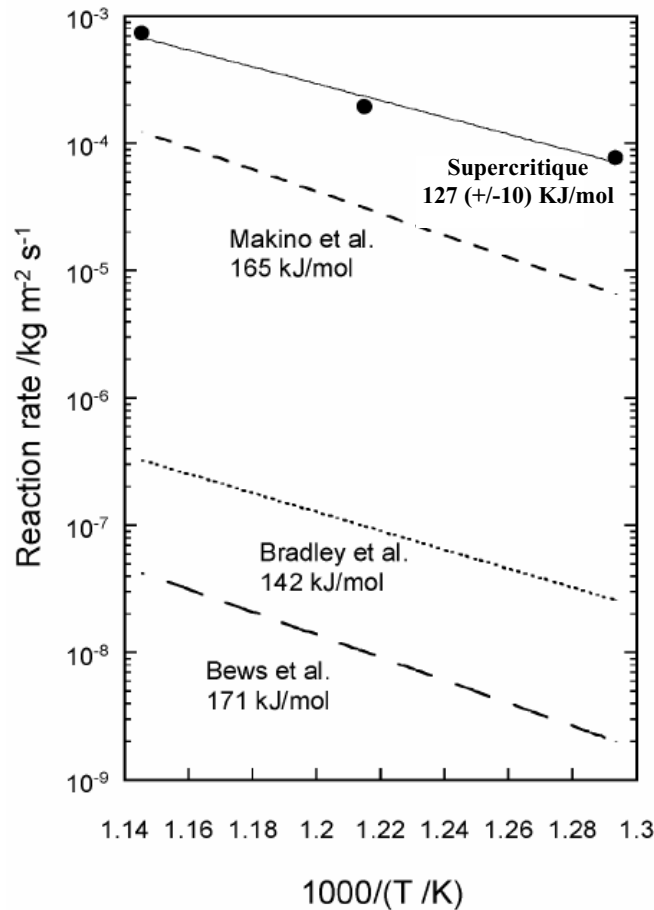


Figure 44 : Comparaison entre le taux de réaction en conditions supercritiques du graphite synthétique avec trois taux de réaction extrapolés sur des relations expérimentales à pression atmosphérique.

Par conséquent, il apparaît difficile de choisir les constantes cinétiques du carbone parmi l'ensemble des valeurs disponibles dans la littérature, puisque de nombreux paramètres influencent les constantes cinétiques tels que le type de carbone et les conditions opératoires. De ce fait, la cinétique utilisée par le modèle a été déterminée à partir d'expériences réalisées sur le pilote de l'ICMCB.

2. Résultats

Les résultats présentés ici sont issus de la simulation. Les transferts de masse et de chaleur sont supposés non limitants. Ainsi la concentration en oxygène à la surface des particules est égale à celle du milieu environnant ; il en est de même pour les températures.

Les constantes cinétiques, utilisées pour l'ensemble des simulations, sont issues de la littérature puis ajustées afin de décrire au mieux l'expérience réalisée dans les conditions opératoires résumées dans le tableau 10.

D'après Sriramulu⁶⁸, la constante cinétique d'oxydation du carbone est représentée par l'équation suivante :

$$k_s(r) = 595T_C \exp\left(\frac{-149220}{RT_C(r)}\right) \text{ en } \left(\frac{\text{m mol carbone}}{\text{s mol oxygène}}\right) \quad (33)$$

Dans cette dernière expression, T_C désigne la température de la particule, supposée uniforme.

Après avoir ajustée la relation (33) de façon à obtenir une bonne adéquation entre l'expérience et le modèle, nous obtenons une nouvelle forme de la cinétique d'oxydation du carbone.

Son expression est la suivante :

$$k_s = 595T_C \exp\left(\frac{-136000}{RT_C}\right) \quad (34)$$

Cette expression sera utilisée dans la suite de ce travail.

a) Température de 330°C

Les conditions expérimentales utilisées pour la réaction d'oxydation du carbone concentré à 2% massique sont résumées dans le tableau 10 ci-dessous :

Tableau 10 : Conditions expérimentales utilisées lors de la réaction d'oxydation du carbone à 330°C

| | |
|---|-------|
| Débit massique de mélange liquide/solide entrant dans le réacteur (kg.h ⁻¹) | 1 |
| Concentration massique totale en solide à l'entrée du réacteur (kg.kg ⁻¹) | 0,002 |
| Pression d'entrée du mélange eau solide (MPa) | 25,0 |
| Température d'entrée du mélange eau solide (°C) | 330 |
| Débit massique d'O ₂ entrant dans le réacteur (kg.h ⁻¹) | 0,03 |
| Volume du réacteur (m ³) | 0,028 |
| Puissance thermique totale apportée au niveau du réacteur par les résistances chauffantes (W) | 10 |

La figure 45 représente les distributions granulométriques simulée et expérimentale obtenues lors de la réaction d'oxydation du carbone concentré à 2% massique. Seule la distribution de sortie est normée par l'abattement de la population en sortie du réacteur. La comparaison entre l'expérience et la simulation montre un très bon accord. De plus, la simulation indique un abattement de la charge organique de 64,3% alors que l'analyse expérimentale de la solution en sortie conduit à un abattement de 55% +/- 5%. Le modèle estime donc de façon satisfaisante la quantité de carbone consommée par la réaction.

La figure 45 nous renseigne également sur l'évolution de la structure de la distribution granulométrique. Ainsi, elle montre que les particules les plus petites sont les plus affectées par la réaction puisque leur proportion devient plus faible. Ce qui est classiquement observée puisque leurs surfaces massique est plus grandes.

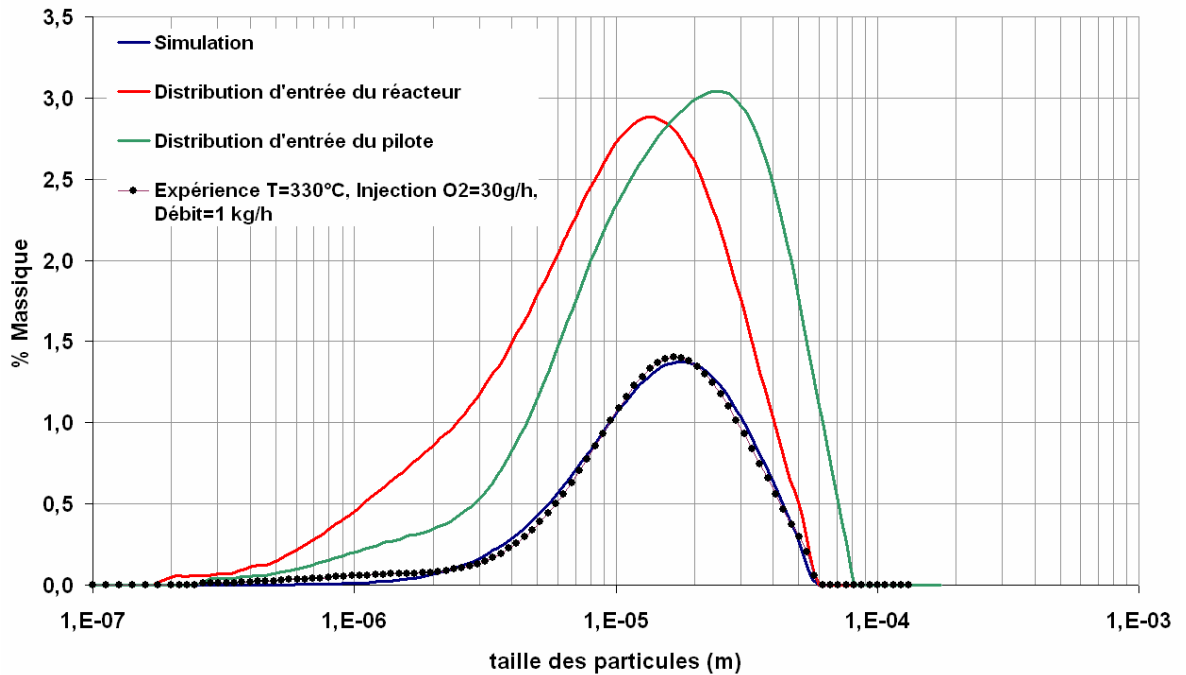


Figure 45 : Confrontation entre l'expérience et la simulation pour une température de 330°C

b) Température de 300°C

Les conditions expérimentales utilisées pour la réaction d'oxydation du carbone concentré à 2% massique sont résumées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Conditions expérimentales de la réaction d'oxydation du carbone à 300°C

| | |
|--|-------|
| Débit massique du mélange liquide/solide entrant dans le réacteur (kg.h^{-1}) | 2 |
| Concentration massique totale en solide à l'entrée du réacteur (kg.kg^{-1}) | 0,002 |
| Pression d'entrée du mélange eau solide (MPa) | 25,0 |
| Température d'entrée du mélange eau solide ($^{\circ}\text{C}$) | 300 |
| Débit massique d' O_2 entrant dans le réacteur (kg.h^{-1}) | 0,06 |
| Volume du réacteur (m^3) | 0,028 |
| Puissance thermique totale apportée au réacteur par les résistances chauffantes (W) | 10 |

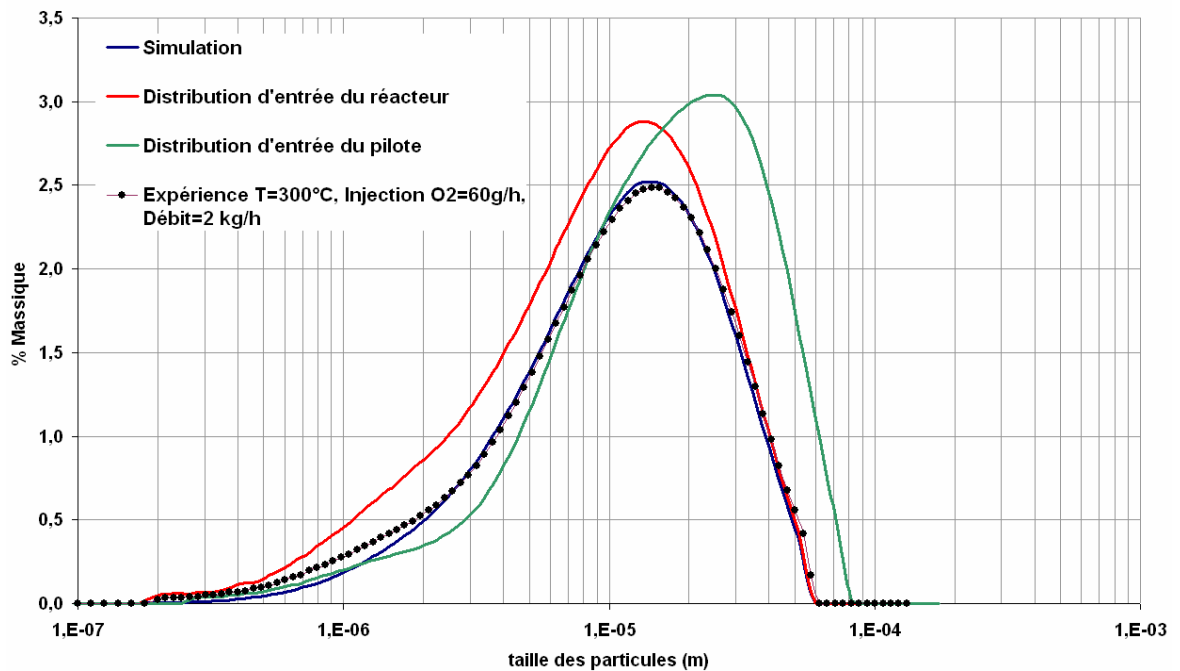


Figure 46 : Confrontation entre l'expérience et la simulation pour une température de 300°C

La figure 46 représente les distributions granulométriques simulée et expérimentale obtenues lors de la réaction d'oxydation du carbone concentré à 2% massique. Comme précédemment, seule la distribution de sortie est normée par l'abattement de la population en sortie du réacteur. La comparaison des résultats du modèle et l'expérience montre un très bon accord. La simulation indique un abattement (simulé) de la charge organique de 20,7 %.

c) Température de 280°C

Les conditions expérimentales utilisées pour la réaction d'oxydation du carbone concentré à 2% massique sont résumées dans le tableau 12.

Tableau 12 : Conditions expérimentales de la réaction d'oxydation du carbone pour une température de 280°C

| | |
|--|-------|
| Débit massique de mélange liquide/solide entrant dans le réacteur (kg.h^{-1}) | 2 |
| Concentration massique totale en solide à l'entrée du réacteur (kg.kg^{-1}) | 0,002 |
| Pression d'entrée du mélange eau solide (MPa) | 25,0 |
| Température d'entrée du mélange eau solide (°C) | 280 |
| Débit massique d' O_2 entrant dans le réacteur (kg.h^{-1}) | 0,03 |
| Volume du réacteur (m^3) | 0,028 |
| Puissance thermique totale apportée au réacteur par les résistances chauffantes (W) | 10 |

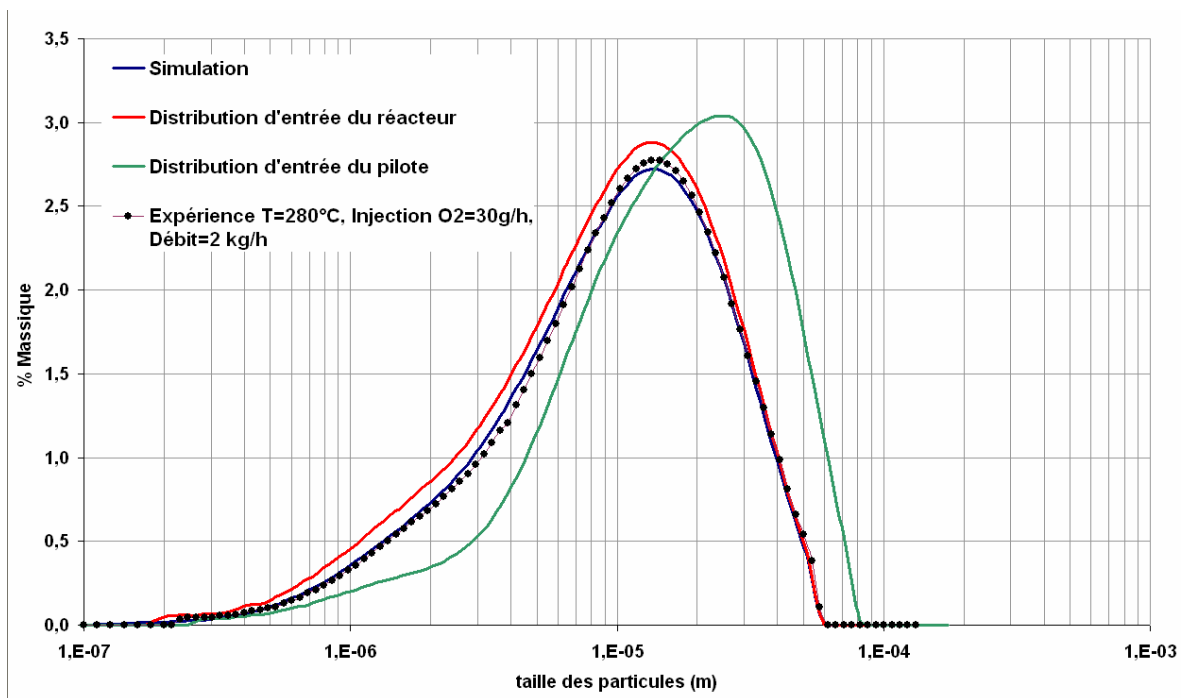


Figure 47 : Confrontation entre l'expérience et la simulation pour une température de 280°C

La figure 47 représente les distributions granulométriques simulée et expérimentale obtenues lors de la réaction d'oxydation du carbone concentré à 2% massique. Seule la distribution de sortie est normée par l'abattement de la population en sortie du réacteur. La comparaison des résultats du modèle et l'expérience montre un très bon accord. La simulation indique un abattement (simulé) de la charge organique de 8,2 % (expérimentalement).

Les résultats obtenus précédemment sont très encourageants. En effet, la confrontation entre les résultats du modèle et l'expérience, nous permet de conforter l'ensemble des hypothèses émises. Ainsi, le modèle développé pour modéliser le comportement d'une population de particules de carbone dans un réacteur polyphasique est validé.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit en détail le modèle permettant de simuler le comportement d'une population de particules de carbone dans un réacteur réservoir. Ce modèle repose sur un certains nombres d'hypothèses et d'équations qui ont été détaillées.

Dans l'optique de la validation du modèle mathématique dans le cas de réactions d'oxydation, il fallait auparavant bien caractériser la distribution granulométrique des particules de carbone en entrée et sortie du pilote (Microscope Electronique à Balayage et distribution de taille des particules).

Une partie de ce chapitre a été consacrée à la validation sur le pilote de l'ICMCB du modèle mathématique dans le cas des réactions d'oxydation à différentes températures. L'ensemble de ces simulations a montré une très bonne adéquation entre le modèle et l'expérience pour l'ensemble des conditions opératoires testées et cela malgré le fait que ce modèle repose sur un concept global à savoir que :

- seule la réaction d'oxydation du carbone solide en dioxyde de carbone est prise en compte. La cinétique réactionnelle est du premier ordre par rapport à la concentration locale en oxygène ;
- Les transferts de masse et de chaleur sont supposés ne pas être limitants ;
- Les propriétés thermodynamiques du milieu réactionnel ont été assimilées à celles de l'eau pure.

Les perspectives à ce travail sont d'améliorer les performances de ce modèle afin d'accéder à un meilleur contrôle des réactions chimiques misent en jeu.

Bibliographie

- 61 Gear, C.N., Petzold, L.R., ODE methods for solution of differential/algebraic systems, *J.Num. anal.*,1984, (4) 716
- 62 Wu G. Z. A., Stiel L. I., *A generalized equation of state for the thermodynamic properties of polar fluid*, Aiche Journal, Vol. 31, N°10, p. 1632-1644, (1985).
- 63 Schmidt E., *Properties of water and steam in SI units*, Springer-Verlag, Berlin, Heildenberg New-York, (1989).
- 64 Masakazu Sugiyama, Oxidation of Carbon Particles in Supercritical Water : Rate and Mechanism *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (3), 690 -699, 2004
- 65 Makino A., Araki N., Mihara Y., Combustion of artificial graphite in stagnation flow- estimation of global kinetic- parameters from experimental result, *Combust. Flame*, 1994, 96, 261
- 66 Bradley D., Dixon-Lewis G., Habik S.E., Oxidation rates of carbon particules in methane air flames, *Combust. Flame*, 1991, 86, 12
- 67 Bews I.M., Hayhurst A.N., Richardson S.M., Taylor S.G., The order, Arrhenius parameters, and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon, *Combust. Flame*, 2001, 124, 231
- 68 S. Sriramulu, S. Sane, P.Agarwal, T. Mathews, ‘‘ Mathematical modelling of fluidized bed combustion. 1. Combustion of carbon in bubbling beds.’’, *Fuel*, 75, 1351-1362 (1996).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCUSION ET PERSPECTIVES

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre général de la valorisation des déchets issus de la biomasse et plus particulièrement par le procédé d'oxydation hydrothermale. En effet, ce procédé se présente comme une alternative technico-économique pour le traitement des effluents aqueux trop dilués pour être incinérés et trop concentrés pour être traités par voie biologique.

Dans le premier chapitre, l'état de l'art sur l'oxydation hydrothermale a été dressé. Ceci a permis de mettre en avant trois types de procédé d'oxydation hydrothermale. En ce qui concerne la technologie en milieu souscritique, elle est arrivée à maturité mais doit être couplée à d'autres techniques de traitement en sortie de procédé, d'une part, pour la phase gaz (élimination de la charge azoté notamment) et, d'autre part, pour les phases liquide et solide qui contiennent une fraction importante de matière organique. En revanche la technologie en milieu supercritique permet un rejet de la phase gaz sans post traitement et un abattement quasi-total de la charge organique dans les effluents liquides et solide. Cette dernière technique est en phase de développement industriel.

L'étude sur les gisements de la biomasse, nous a permis d'identifier les déchets organiques traitables par le procédé d'oxydation hydrothermale. Cette étude montre que les déchets organiques issus des activités agricoles et agroalimentaires représentent un marché potentiel important de traitement par oxydation hydrothermale.

Le second chapitre s'est attaché à étudier, par le biais de simulations, la conversion, sous forme d'électricité, de l'énergie dégagée lors de l'oxydation hydrothermale des déchets issus de la biomasse. Compte tenu des développements technologiques actuels l'efficacité électrique du procédé est de 1,75 %. La valorisation des déchets issus de la biomasse, sous forme électrique, n'est donc pas viable industriellement et n'est pas un atout pour le développement industriel du procédé d'oxydation hydrothermale. Néanmoins, si un système était développé pour épurer les effluents en sortie de réacteur à $P=25\text{MPa}$, $T=550^\circ\text{C}$, l'injection directe de l'effluent dans une turbine permettrait une valorisation des déchets issus de la biomasse par le procédé d'oxydation hydrothermale. A ce jour la valorisation énergétique du procédé d'oxydation hydrothermale peut être envisagée sous forme d'utilités vapeur.

CONCUSION ET PERSPECTIVES

Dans le troisième chapitre, un modèle mathématique a été développé pour simuler le comportement d'une population de particules dans un réacteur réservoir. Ce modèle a été validé sur le pilote réservoir d'oxydation hydrothermale de l'ICMCB. Cette validation a été réalisée pour la réaction d'oxydation de particules de carbone à différentes températures. L'ensemble de ces simulations a montré une très bonne adéquation entre le modèle et l'expérience.

Ce travail s'inscrit d'une part dans une meilleure compréhension des procédés d'oxydation hydrothermale et d'autre part dans une meilleure évaluation de leurs potentialités technico-économique. Ce travail s'inscrit également dans la continuité des travaux portant sur la modélisation des réacteurs d'oxydation hydrothermale (réacteurs tubulaires) et se différencie par la présence de particules au sein du fluide à traiter. La compréhension des mécanismes de dégradation de particules solides, constitue la base essentielle pour le développement du procédé d'oxydation hydrothermale pour le traitement de particules issues des déchets de la biomasse.

Les atouts majeurs de ce procédé en phase de développement industriel sont :

- une destruction quasi-totale de la charge organique dans les phases liquide et solide ;
- pas de traitement de la phase gazeuse ;
- fonctionnement, autotherme du procédé en régime permanent avec possibilité de produire des utilités vapeur.

Les perspectives à ce travail sont d'établir un modèle plus précis de transformation de particules de la biomasse. Ce modèle devra notamment prendre en compte :

- la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de la particule (à travers les pores) ;
- des réactions chimiques plus complexes ;
- le transport des produits de la combustion vers l'extérieur de la particule, puis vers le milieu environnant.

Cette dernière étape peut influencer sur la combustion lorsque les produits formés consomment l'oxygène avant qu'il ne puisse atteindre la particule (c'est le cas du monoxyde de carbone) ou encore lorsqu'ils sortent à une vitesse telle que les effets convectifs deviennent importants.

L'un des objectifs étant de mieux contrôler les transformations chimiques au sein du réacteur dans une optique de valorisation matière des déchets issus de la biomasse.

ANNEXES

Formulation de IAPWS-IF 97

- **Zone 1** : La zone 1 couvre le domaine de température et de pression suivant :

$$273,15 \text{ K} \leq T \leq 623,15 \text{ K} \text{ et } P_{\text{sat}}(T) \leq P \leq 100 \text{ MPa}$$

Les propriétés de l'eau sont calculées, dans cette première zone, à partir de l'énergie libre de Gibbs g : Les coefficients n_i , I_i , J_i , étant tabulés.

$$g(P, T) = R.T \sum_{i=1}^{34} n_i \cdot \left(7,1 - \frac{P}{P^*}\right)^{I_i} \cdot \left(\frac{T^*}{T} - 1,222\right)^{J_i} \quad (12)$$

Avec :

T : Température

P : Pression

$P_{\text{sat}}(T)$: Pression de saturation.

R : Constante des gaz parfaits

$P^*=16,53 \text{ MPa}$, $T^*=1383 \text{ K}$, $R=0,461526 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- **Zone 2** : La zone 2 couvre les domaines de température et de pression suivants :

$$273,15 \text{ K} \leq T \leq 623,15 \text{ K} \text{ et } 0 < P \leq P_{\text{sat}}(T)$$

$$623,15 \text{ K} < T \leq 863,15 \text{ K} \text{ et } 0 < P \leq P_{2/3}(T)$$

$$863,15 \text{ K} < T \leq 1073,15 \text{ K} \text{ et } 0 < P \leq 100 \text{ MPa}$$

$$\frac{P_{2/3}}{P^*} = n_1 + n_2 \cdot \frac{T}{T^*} + n_3 \cdot \left(\frac{T}{T^*}\right)^2 \quad (13)$$

Où $P_{2/3}(T)$ est la pression à la frontière des zones 2 et 3. Les coefficients n_1 , n_2 , n_3 étant tabulés.

Dans cette seconde zone, les propriétés de l'eau sont également calculées à partir de l'énergie libre de Gibbs g :

$$\frac{g(P, T)}{RT} = \gamma \left(\frac{P}{P^*}, \frac{T^*}{T} \right) = \gamma^0 + \gamma^r \quad (14)$$

γ représente la forme adimensionnelle de l'énergie libre de Gibbs.

ANNEXES

L'équation (3) est composée de la forme adimensionnelle de l'énergie libre de Gibbs dans le cas de gaz idéaux (γ^0) ainsi que d'une partie résiduelle traduisant l'écart à l'idéalité (γ^r). γ^0 et γ^r étant définis de la façon suivante :

$$\gamma^0 = \ln\left(\frac{P}{P^*}\right) + \sum_{i=1}^9 n_i^0 \cdot \left(\frac{T^*}{T}\right)^{J_i^0} \quad (15)$$

$$\gamma^r = \sum_{i=1}^{43} n_i \cdot \left(\frac{P}{P^*}\right)^{I_i} \cdot \left(\frac{T^*}{T} - 0,5\right)^{J_i} \quad (16)$$

Avec $P^*=1$ MPa et $T^*=540$ K ; Les coefficients n_i^0 , J_i^0 , I_i , J_i , sont tabulés.

- **Zone 3** : La zone 3 couvre le domaine de température et de pression suivant :

$$623,15 \text{ K} \leq T \leq 863,15 \text{ K} \text{ et } P_{2/3}(T) < P \leq 100 \text{ MPa}$$

La pression à la frontière des zones 2 et 3 ($P_{2/3}(T)$) est calculée par l'équation (3). Dans cette troisième zone, les propriétés de l'eau sont calculées à partir de l'énergie libre d'Helmholtz f :

$$f(\rho, T) = RT \cdot \left[n_1 \cdot \ln\left(\frac{\rho}{\rho^*}\right) + \sum_{i=2}^{40} n_i \cdot \left(\frac{\rho}{\rho^*}\right)^{I_i} \cdot \left(\frac{T^*}{T}\right)^{J_i} \right] \quad (17)$$

$$\rho^* = \rho_c = 322 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3},$$

$$T^* = T_c = 647,096 \text{ K},$$

$$R = 0,461526 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Les coefficients n_i , I_i , J_i sont tabulés.

ρ_c représentant la masse volumique de l'eau pure au point critique et T_c la température critique de l'eau pure.

ANNEXES

- **Zone 4** : Cette quatrième zone correspond à la courbe d'équilibre liquide-vapeur. Pour des températures comprises entre 273,15 K et 647,096 K, la pression de saturation ($P_{sat}(T)$) est calculée grâce à l'équation(7):

$$P_{sat} = P^* \cdot \left[\frac{2.C}{-B + (B^2 - 4.A.C)^{0,5}} \right]^4 \quad (18)$$

$P^*=1$ MPa, et $T^*=1$ K. Les coefficients n_i sont tabulés.

Avec :

$$A=v^2+n_1 \cdot v+n_2 \quad (19)$$

$$B=n_3 \cdot v^2+n_4 \cdot v+ n_5 \quad (20)$$

$$C=n_6 \cdot v^2+n_7 \cdot v+n_8 \quad (21)$$

$$v= \frac{T}{T^*} + \frac{n_9}{(T/T^*)-n_{10}} \quad (22)$$

- **Zone 5** : La zone 5 couvre le domaine de température et de pression suivant :

$$1073,15 \text{ K} \leq T \leq 2273,15 \text{ K} \text{ et } 0 < P \leq 10 \text{ MPa}$$

Dans cette dernière zone, les propriétés de l'eau sont calculées à partir de l'énergie libre de Gibbs g :

$$\frac{g(P,T)}{RT} = \gamma \left(\frac{P}{P^*}, \frac{T^*}{T} \right) = \gamma^0 + \gamma^r \quad (23)$$

Où $P^*=1$ MPa et $T^*=1000$ K. Les coefficients n_i^0 , J_i^0 , I_i , J_i , sont tabulés.

Avec :

$$\gamma^0 = \ln \left(\frac{P}{P^*} \right) + \sum_{i=1}^6 n_i^0 \cdot \left(\frac{T^*}{T} \right)^{J_i^0} \quad (24)$$

$$\gamma^r = \sum_{i=1}^5 n_i \cdot \left(\frac{P}{P^*} \right)^{I_i} \cdot \left(\frac{T^*}{T} - 0,5 \right)^{J_i} \quad (25)$$

L'énergie libre de Gibbs au sein de cette zone est définie de façon identique à celle de la zone 2 à la différence près de la valeur des coefficients (n_i^0 , J_i^0 , I_i , J_i) et de leur nombre en quantité moins important ici.

Suivant la zone considérée de température et de pression, la masse volumique et l'enthalpie seront calculées soit à partir de l'énergie libre de Gibbs ou de l'énergie libre d'Helmholtz. Nous allons voir comment, à partir de ces deux fonctions thermodynamiques, il est possible de déterminer la masse volumique ainsi que l'enthalpie de l'eau pure.

- **Calcul de la masse volumique et de l'enthalpie à partir de l'énergie libre de Gibbs :**

Concernant les zones 1, 2 et 5, la masse volumique et l'enthalpie seront calculées à l'aide des relations (15).

$$\frac{1}{\rho} = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T \quad (26)$$

$$h = g - T \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P \quad (27)$$

- **Calcul de la masse volumique et de l'enthalpie à partir de l'énergie libre d'Helmholtz :**

Contrairement à l'énergie libre de Gibbs qui est une fonction de la température et de la pression, l'énergie libre d'Helmholtz est, quant à elle, fonction de la masse volumique et de la température. Pour la troisième zone, le calcul de la masse volumique à partir de l'équation 17 ne peut pas donc se faire directement et va nécessiter la résolution de cette équation en utilisant une méthode adaptée (de type dichotomie, par exemple).

Connaissant alors la masse volumique, le calcul de l'enthalpie se fera alors sans problème grâce à l'équation 18

$$P = \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T \quad (28)$$

$$h = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_\rho + \rho \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T \quad (29)$$

- **Calcul de la viscosité dynamique μ :**

L'équation 19 permettant le calcul de la viscosité dynamique de l'eau pure est basée sur un jeu de valeurs expérimentales. De plus, contrairement au cas de la masse volumique et de

ANNEXES

l'enthalpie, son calcul est identique quelque soit le domaine de température et de pression considéré.

$$\Psi\left(\frac{\rho}{\rho^*}, \frac{T^*}{T}\right) = \Psi_0 \cdot \Psi_1 \quad (30)$$

Ψ : La viscosité dynamique réduite : $\Psi = \frac{\mu}{\mu^*}$

Avec $\mu^* = 55,071 \times 10^{-6}$ Pa.s, $\rho^* = 317,763$ kg.m⁻³ et $T^* = 647,226$ K.

La viscosité dynamique réduite est composée de deux termes : la viscosité dynamique réduite du gaz idéal (Ψ_0) ainsi que Ψ_1

$$\Psi_0 = \left[\tau^{0,5} \cdot \sum_{i=1}^3 n_i \cdot \tau^i \right]^{-1} \quad (31)$$

$$\Psi_1 = \exp \left[\frac{\rho}{\rho^*} \sum_{i=1}^{19} n_i \left(\frac{\rho}{\rho^*} - 1 \right)^{I_i} \left(\frac{T^*}{T} - 1 \right)^{J_i} \right] \quad (32)$$

RESUME

L'oxydation hydrothermale est une méthode de traitement des effluents industriels aqueux. Elle consiste en une minéralisation totale de la matière organique en présence d'un oxydant dans de l'eau sous pression et sous haute température. Le travail de thèse a pour objectif de construire des outils de simulation permettant le développement et le dimensionnement d'unités industrielles d'oxydation hydrothermale. Le premier chapitre s'est attaché à présenter, les propriétés physicochimiques spécifiques de l'eau supercritique. Puis, un état du marché potentiel de la biomasse, disponible et traitable par le procédé d'oxydation hydrothermale, est décrit. Enfin, l'état de l'art des procédés générateurs d'énergie et des travaux traitant de la valorisation de la biomasse par oxydation hydrothermale est dressé. Le second chapitre présente les résultats liés à la valorisation des déchets issus de la biomasse sous forme électrique pour le procédé d'oxydation hydrothermale. Dans ce chapitre, le procédé d'oxydation hydrothermale est décrit, ses contraintes et les résultats d'optimisation sont présentés. Le troisième chapitre est dédié à la modélisation d'un réacteur réservoir polyphasique et à la validation de ce modèle grâce aux résultats expérimentaux obtenus sur le pilote de I.C.M.C.B. L'originalité de ce modèle réside en la prédiction du comportement d'une population de particules dans un réacteur réservoir en conditions supercritiques.

Mots clés : oxydation hydrothermale, réacteur polyphasique, modélisation, validation expérimentale, population de particules.

ABSTRACT

Hydrothermal oxidation is a method of aqueous industrial liquid waste processing. It consists of a total mineralization of the organic matter in the presence of an oxidant in water under pressure and high temperature. The thesis work has for aims to build simulation tools allowing the development and the design of hydrothermal oxidation unit. The first chapter of the memory introduce the physico-chemical properties of supercritical water. Then, a state of the market potential of the biomass, available and treatable by the process of hydrothermal oxidation, is described. The state of the art of the generating processes of energy and work treating of the valorisation of the biomass by hydrothermal oxidation is drawn up. The second chapter present the results related to the electric valorisation of waste resulting from the biomass for the hydrothermal oxidation process. In this chapter, the process of hydrothermal oxidation is described; its constraints and the results of optimization are presented. The third chapter is dedicated to the modelling of a polyphase engine tank and to the validation of this model thanks to the experimental results obtained on the pilot of I.C.M.C.B. The main originality of this model comes from the prediction of the behaviour of a population of particles in an engine tank in supercritical conditions.

Keywords: hydrothermal oxidation, polyphase engine, modelling, experimental validation, population of particles.