HAL
open science

Gazéification de déchets organiques dans un réacteur à flux entrainé : impact des inorganiques sur le fonctionnement du réacteur et choix des céramiques réfractaires

Romain Boigelot

To cite this version:

Romain Boigelot. Gazéification de déchets organiques dans un réacteur à flux entrainé : impact des inorganiques sur le fonctionnement du réacteur et choix des céramiques réfractaires. Autre. Université d'Orléans, 2012. Français. NNT : 2012ORLE2055 . tel-00835075

HAL Id: tel-00835075

https://theses.hal.science/tel-00835075v1

Submitted on 29 Aug 2014

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE CEMHTI

(Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation)

THÈSE présentée par :

Romain BOIGELOT

soutenue le **12 Novembre 2012**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Sciences des Matériaux

Gazéification de déchets organiques dans un réacteur à flux entrainé : impact des inorganiques sur le fonctionnement du réacteur et choix des céramiques réfractaires

THÈSE dirigée par :

Jacques POIRIER	Professeur, CEMHTI, Université D'Orléans

RAPPORTEURS :

Dominique GOEURIOT	Directeur de recherche, ENS Mines de Saint Etienne
Agnès SMITH	Professeur, ENSCI, Université de Limoges

JURY :

Dominique GOEURIOT	Directeur de recherche, ENS Mines de Saint Etienne
Agnès SMITH	Professeur, ENSCI, Université de Limoges
Jean-Marie SEILER	Directeur de recherche, LTB, CEA Grenoble
Pascal PRIGENT	Docteur, Ingénieur, TRB
Carlos PEREGRINA	Docteur, Ingénieur, Suez Environnement
Aude-Claire HOUDON	Docteur, ADEME
Jacques POIRIER	Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans

Au moment de conclure ces trois passionnantes années de recherche, mes pensées vont aux personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

Tout d'abord, je souhaiterai remercier le professeur Jacques POIRIER pour la confiance qu'il a su m'accorder. Son expérience, ses conseils avisés et sa disponibilité m'ont été précieux pour mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont également au professeur Agnès SMITH et à Madame Dominique GOEURIOT pour avoir accepté de rapporter mon mémoire de thèse.

Je remercie aussi Messieurs Carlos PEREGRINA et Jean-Marie SEILER d'avoir accepté d'examiner ce travail. J'en profite pour remercier l'ensemble des partenaires du projet SLUGAS et particulièrement Mesdames Karine FROMENT et Françoise DEFOORT ainsi que Messieurs Thomas KOCH et Stéphane GOSSE.

A Monsieur Pascal PRIGENT pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse et pour l'aide apportée lors des essais de corrosion statique.

Je tiens à remercier les organismes sans qui ce travail n'aurait pas pu avoir lieu : L'ANR pour le financement du projet SLUGAS ainsi que l'ADEME et le CNRS qui m'ont permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions. Je remercie tout particulièrement Madame Aude-Claire HOUDON, ingénieur à l'ADEME, qui a assurée le suivi technique de cette thèse.

Je remercie Christine BOURGEL pour son aide en thermodynamique et ses conseils lors de la rédaction du mémoire. Ce fut un réel plaisir de travailler avec toi sur ce projet.

De plus, je remercie Marie-Laure BOUCHETOU pour les innombrables échantillons passés au microscope à balayage électronique, Rémi RAPIN pour les mesures de porosimétrie, Sandra ORY pour les analyses thermiques, Emmanuel VERON pour la diffraction des rayons X en température et également Didier ZANGHY et Séverine BRASSAMIN pour les mesures de cinétiques de volatilisation qui ont permis à ce travail d'être ce qu'il est aujourd'hui.

Merci aux secrétaires du laboratoire Marie-France ROUILLIER, Anne-Marie GUEDON et Raphaëlle DENIN pour les tâches administratives.

Je remercie vivement Emmanuel DE BILBAO, avec qui j'ai partagé la pièce 117 durant deux ans, pour ses conseils et sa bonne humeur.

Une grosse pensée pour les doctorants, post doctorants et stagiaires rencontrés lors de ces trois années : Laura, Salaheddine, Miriam, Olivier, Abdel, Julien, Ophélie, Georges, Mounesha, Thomas, Myriam, Antonine, Stéphanie, Mohamed, Louis, Olga,

Judit ; Benjamin ; Kholoud ; Tan vu, Sébastien, Cédric, Rudy, Mallory, Zalfa, François. J'ai passé de très bon moments et des soirées inoubliables avec vous. J'espère que vos souhaits professionnels et personnels se réaliseront.

J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel du CEMHTI pour leur sympathie, leur disponibilité et tous les petits moments passés ensemble à la cantine, à la cafétéria ou au détour d'un couloir.

Je remercie également les membres de ma famille : mes frères Benjamin et Pierre ainsi que mes parents qui ont toujours cru en moi et qui m'ont soutenu tout au long de mes études.

Merci aux amis rencontrés à Orléans et particulièrement Caroline, Aurore, les Manus, Nicolas, Jean, Edith, Edouard, Nolwenn et les anciens de Paris : Julien, Delya, Philippe; Ligia, Doris, Etienne et Maheshya pour les bons moments passés ensemble.

Enfin un grand merci à Mira qui a su me soutenir durant la rédaction. Je serai également là pour toi quand ton tour viendra.

Sommaire

Introduction Générale 9

Chapitre I : Contexte et enjeux de la gazéification des boues d'épuration *13*

I.1 Introduction 14

I.2 Le secteur de l'énergie en France et dans le monde 14

I.2.1 Etats des lieux 14

I.2.2 Enjeux futurs 18

I.3 Production de biocarburants à partir de la biomasse 20

I.3.1 Les biocarburants de première génération 21

I.3.2 Les biocarburants de seconde génération 22

I.3.3 Les biocarburants de troisième génération 22

I.4 La conversion énergétique de la biomasse 22

I.4.1 La combustion 23

I.4.2 La gazéification 24

I.4.3 La pyrolyse 25

I.4.4 Les différents procédés de gazéification 25

I.4.5 Bilan 27

I.5 La valorisation des boues d'épuration 27

I.5.1 Les filières actuelles de valorisation 27

I.5.2 Une filière en développement : la gazéification/ le cadre de la thèse 30

I.6 Conclusion 32

Références bibliographiques 33

Chapitre II : Détermination des températures de liquidus de composés binaires (SiO_2 P_2O_5) et de composés inorganiques contenus dans les boues de stations d'épuration *37*

II.1 Introduction 38

II.2 Méthodes expérimentales 39

II.2.1 Analyse thermique différentielle (Differential Scanning Calorimetry) 39

II.2.2 Diffraction des rayons X 39

II.2.3 Trempe et Microscopie électronique à balayage 41

II.3 Etude du binaire SiO_2-P_2O_5 43

II.3.1 Bibliographie 43

II.3.2 Préparation des échantillons 45

II.3.3 Détermination des températures de liquidus 48

II.3.4 Modélisation thermodynamique du diagramme SiO_2-P_2O_5 53

II.3.5 Discussion 54

II.4 Détermination des températures de liquidus des composés inorganiques présents dans les boues de stations d'épuration. 55

II.4.1 Bibliographie 55

II.4.2 Préparation des échantillons 57

II.4.3 Détermination des températures de liquidus 61

II.4.4 Discussion 75

II.5 Conclusions 77

Références bibliographique 80

Chapitre III : Volatilisation de l'oxyde de phosphore, P_2O_5, dans les systèmes SiO_2-P_2O_5, CaO-P_2O_5, SiO_2-CaO-P_2O_5 et dans des systèmes complexes représentatifs des inorganiques présents dans les boues d'épuration *85*

III.1 Introduction 86

III.2 Etude bibliographique 86

III.2.1 Le système SiO_2-P_2O_5 86

III.2.2 Le système CaO-P_2O_5 87

III.2.3 Le système CaO-SiO_2-P_2O_5 88

III.2.4 Les systèmes complexes 89

III.3 Techniques et méthodes 89

III.3.1 Approche thermodynamique 89

III.3.2 Cinétique de volatilisation 90

III.4 Etude de la volatilisation du P_2O_5 dans des systèmes modèles binaires et ternaires 92

III.4.1 Calculs thermodynamiques 92

III.4.2 Résultat expérimentaux 96

III.1.1 Discussion 106

III.5 Etude de la volatilisation du phosphore dans des systèmes complexes représentatifs des inorganiques des boues d'épuration 107

III.5.1 Systèmes étudiés 107

III.5.2 Calculs thermodynamiques 107

III.5.3 Résultats expérimentaux 111

III.5.4 Discussion 112

III.6 Conclusion 113

Références bibliographiques 115

Chapitre IV : Interactions entre les inorganiques liquides et les parois réfractaires du réacteur *119*

IV.1 Introduction 120

IV.2 Bibliographie 120

IV.2.1 Les matériaux réfractaires 120

IV.2.2 Les bétons réfractaires à liaison cimentaire 122

IV.2.3 Les principaux phénomènes de dégradation des réfractaires 124

IV.3 Choix, propriétés, préparation et caractérisation des matériaux réfractaires choisis 128

IV.3.1 Choix et mise en œuvre des matériaux 129

IV.3.2 Caractérisation des bétons réfractaires 131

IV.4 Méthodologie adaptée à l'étude de la corrosion des réfractaires 143

IV.4.1 Généralités 143

IV.4.2 Essai de corrosion statique 145

IV.4.3 Essai de corrosion dynamique 148

IV.4.4 Etude de réfractaires usagés d'un réacteur industriel 149

IV.5 Résultats des essais de corrosion 151

IV.5.1 Approche théorique par la lecture des diagrammes de phases 151

IV.5.2 Essais de corrosion statique en auto-creuset 155

IV.5.3 Essais de corrosion dynamique en four rotatif 181
IV.5.4 Expertise des réfractaires usagés d'un gazéifieur industriel 185
IV.5.5 Cinétique de corrosion 191

IV.6 Conclusion 195

Références bibliographiques 198

Conclusion Générale 201

Table des figures 207

Table des tableaux 212

Introduction Générale

Le monde sera confronté au cours du XXIème siècle à deux défis majeurs :

- Un défi énergétique tout d'abord, lié à l'épuisement des ressources d'origine fossile et à la volatilité de leur prix. A ce jour 85% de l'énergie produite est d'origine fossile ;
- Un défi climatique, dont l'origine est liée à l'émission de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone produit par la combustion de composés carbonés, et dont la conséquence est le réchauffement climatique constaté ces dernières années.

Dans ce contexte, les ressources énergétiques renouvelables (biomasse, éolien, solaire, hydraulique…) permettraient de produire une partie de l'énergie qui nous est nécessaire tout en contribuant à la diminution des émissions de CO_2. La biomasse, terme regroupant l'ensemble des composés organiques d'origine non fossile, utilisés pour la production d'énergie, répond favorablement aux critères cités plus haut. En effet, il s'agit d'une ressource naturellement abondante et qualifiée de « neutre en CO_2 ». La biomasse de type ligno-cellulosique (provenant de bois ou de plante à fort taux de croissance) est de loin la plus abondante. Certains déchets organiques, comme les boues d'épuration, peuvent également être utilisés pour la production d'énergie, ce qui présente l'avantage de les valoriser.

Le traitement des eaux usées d'origine industrielle ou urbaine produit une quantité importante de déchets communément appelés boues d'épuration. En France, chaque année les 10000 stations d'épuration produisent 9 millions de tonnes de boues humides. L'accumulation de ces sous-produits pose un réel problème. Les boues d'épuration sont actuellement valorisées sous la forme d'épandage agricole, de compostage ou sont incinérées. La mise en décharge, pratique courante par le passé, est désormais interdite par la législation et l'épandage fait l'objet d'un durcissement des contraintes sanitaires.

Une filière de valorisation intéressante serait la conversion thermochimique des boues afin de produire un gaz de synthèse, riche en monoxyde de carbone et dihydrogène pouvant être utilisé pour la production d'électricité ou de biocarburants (en utilisant le procédé Fisher-Tropsch).
Cependant ces boues contiennent une charge inorganique considérable (jusqu'à 50% en masse de matière sèche), et notamment de la silice, de la chaux et de l'oxyde de phosphore. Cette fraction minérale entraine des effets préjudiciables sur la tenue en service des matériaux réfractaires utilisés pour la construction du gazéifieur et des systèmes de purification du gaz produit qu'il faudra installer.

Cette thèse intitulée, **gazéification de déchets organiques dans un réacteur de flux entrainé : impact des inorganiques sur le fonctionnement du réacteur et choix des céramiques réfractaires** a un double objectif scientifique et technologique :

- Comprendre le rôle des inorganiques dans la gazéification de la biomasse à forte charge en matière minérale.
- Apporter des recommandations sur le choix des céramiques réfractaires utilisées comme garnissage des parois du réacteur.

Ces travaux, cofinancés par l'ADEME et le CNRS, s'inscrivent dans un programme ANR (Agence Nationale de la Recherche) plus global dénommé SLUGAS (sludge gasification), collaboration entre les laboratoires des technologies de la biomasse (LTB, Liten), et de modélisation de thermodynamique et thermochimie (DPC) du CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energie Alternatives), le centre de recherche CIRSEE de Suez Environnement, TKEnergy et le laboratoire CEMHTI (CNRS). Ce programme propose d'évaluer la faisabilité technico-économique de la gazéification des boues d'épuration qui viendrait concurrencer l'incinération. Cette voie est

prometteuse car elle permettrait de produire un gaz de synthèse plus propre et de vitrifier les résidus inorganiques. Ce projet s'intéresse particulièrement au rôle des fortes charges minérales qui peuvent avoir une influence prépondérante sur les conditions de fonctionnement du réacteur. Il offre des perspectives intéressantes pour le développement d'une nouvelle filière énergétique.

Ce mémoire de thèse est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre dresse un état des lieux du secteur de l'énergie, en France et dans le monde. Les enjeux futurs y seront également évoqués. La biomasse, ressource renouvelable et abondante, apparaissant comme une alternative intéressante, ses filières de conversion énergétiques seront présentées. Nous nous intéresseront particulièrement à la gazéification et aux boues d'épuration.

Le second chapitre sera consacré à la caractérisation des inorganiques contenus dans les boues d'épuration. Les températures de liquidus de deux compositions modèles, représentatives de leur fraction minérale, seront déterminées par plusieurs méthodes expérimentales complémentaires (analyses thermiques, diffraction des rayons X après trempe et microscopie électronique à balayage après trempe).
Afin d'améliorer les bases de données thermodynamiques, la température de liquidus a également été déterminée pour deux compositions du binaire SiO_2-P_2O_5, dont le comportement en température est jusqu'à présent peu étudié.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude de la volatilisation de l'oxyde de phosphore (P_2O_5) dans des systèmes binaires ainsi que dans les systèmes représentatifs des inorganiques contenus dans les boues. La volatilisation a d'abord été simulée par des calculs thermodynamiques, réalisés à l'aide du logiciel FactSage®. Ces simulations ont été confrontées à des expériences menées principalement à l'aide d'analyses thermiques.

Le dernier chapitre traite de l'interaction entre les inorganiques caractérisés dans les deux parties précédentes et des matériaux réfractaires. Cinq bétons réfractaires ont été testés par différents essais de corrosion statique et dynamique en vue de choisir le réfractaire adéquat pour le garnissage d'un réacteur industriel. L'influence sur la corrosion, de différents paramètres tels que la présence au sein du laitier de P_2O_5, de l'atmosphère du réacteur et de la température a été évaluée.

En conclusion, les principaux résultats sont rappelés et des recommandations pratiques concernant les conditions de fonctionnement du réacteur et le choix du réfractaire le plus adapté sont données.

Chapitre I

Contexte et enjeux de la gazéification des boues d'épuration

Chapitre I : Contexte et enjeux de la gazéification des boues d'épuration

Résumé

L'épuisement des ressources fossiles et la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre, incite à rechercher de nouvelles sources d'énergie à la fois renouvelables et moins polluantes.
La biomasse, par son abondance, apparait comme une filière intéressante de remplacement des énergies fossiles et notamment du pétrole.
Tout d'abord, le contexte énergétique mondial et les défis majeurs sont traités dans ce chapitre.
Puis, les filières de conversion thermochimique sont détaillées et en particulier la gazéification. Enfin, le cadre général des travaux de thèse est décrit.

I.1 Introduction

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse sont une contribution aux procédés de conversion thermochimique de la biomasse en biocarburants et/ou en électricité. Le premier chapitre abordera les thématiques liées au contexte de ces travaux :

- Le contexte énergétique, à l'échelle mondiale et nationale. Les enjeux cruciaux, que ce secteur d'activité sera dans un avenir proche amené à résoudre seront présentés ;
- La production de biocarburants à partir de la biomasse et de déchets comme source alternative à la diminution des réserves pétrolières ;
- Les technologies de conversion thermochimique de la biomasse (combustion, pyrolyse et gazéification) en un gaz de synthèse valorisable,
- La valorisation des boues d'épuration.

I.2 Le secteur de l'énergie en France et dans le monde

I.2.1 Etats des lieux

Le paysage énergétique connait de nombreuses crises et les enjeux futurs sont importants. En effet, la croissance économique et démographique sont fortement dépendantes des ressources énergétiques. Or les ressources non renouvelables, actuellement utilisées à hauteur de 85%, tendent à disparaitre.
Le second enjeu est à caractère environnemental. Depuis quelques années, une prise de conscience globale émerge : la production d'énergie à partir d'énergie fossile, polluante et très émettrice de gaz à effet de serre, joue un rôle prépondérant dans le réchauffement climatique. Ces émissions devront être fortement réduites à l'avenir.

Pour soutenir la croissance mondiale, maintenir un certain niveau de vie, et réduire l'émission de gaz polluants, nous devons dès à présent songer à de nouvelles filières pour la production d'énergie.

Dans ce contexte, il est usuel d'évoquer les notions d'énergie primaire, secondaire et finale. Voici leurs définitions [1] :

- L'énergie primaire est l'ensemble des produits énergétiques non transformés, exploités directement ou importés. Ce sont principalement le pétrole brut, les schistes bitumineux, le gaz naturel, les combustibles minéraux solides, la biomasse, le rayonnement solaire, l'énergie hydraulique, l'énergie du vent, la géothermie et l'énergie tirée de la fission de l'uranium.
- L'énergie secondaire est toute l'énergie obtenue par la transformation d'une énergie primaire (en particulier électricité d'origine thermique).
- L'énergie finale ou disponible est l'énergie livrée au consommateur pour sa consommation finale (essence à la pompe, électricité au foyer,...).

L'unité de mesure officielle de l'énergie est le joule mais pour des raisons de commodité, les productions et consommations d'énergie "primaire" et d'énergie "finale" sont exprimées dans une unité commune, **la tonne d'équivalent pétrole, tep**, et ses multiples **Mtep, Gtep** [2].

La production mondiale d'énergie primaire

En 2008, la production mondiale d'énergie primaire était estimée par IEA (International Energy Agency) à 12,27 milliards de tep (**Tableau** I-1). Les stocks étant généralement négligeables ou peu variables d'une année à l'autre, la consommation mondiale d'énergie primaire est quasiment égale à sa production. Son évolution a accompagné celle de la production et en est même à l'origine. Les pays dits développés (Europe, Amérique du nord, Japon principalement) produisent environ 31% de l'énergie mondiale tandis que leur consommation est de 46,5% de l'énergie produite. Si l'on ramène cette production au nombre d'habitants, la différence est encore plus flagrante. Ainsi la moyenne mondiale de consommation par habitant est de 1,7 tep tandis que celle des Etats Unis est de 7.5 tep/hab (**Tableau** I-2).
Les ressources énergétiques sont essentiellement d'origine fossile : le charbon, le pétrole et le gaz représentent 85% de la production d'énergie primaire. Les énergies renouvelables comptent pour 10,7% de la production.

Source Primaire	Gtep	%
Pétrole	4,57	33,2
Charbon	3,07	27,0
Gaz naturel	2,59	21,1
Nucléaire	0,71	5,8
Hydraulique	0,27	2,2
Renouvelables	1,31	10,7
Total	12,27	100

Tableau I-1 Production mondiale d'énergie primaire en 2008 en milliards de tep (Gtep) [2]

Zone économique	Consommation d'énergie primaire par habitants (tep/hab)
USA	7,5
Amérique latine	1,24
O.C.D.E. dont *Allemagne* *France*	4,56 *4,08* *4,16*
Afrique	0,67
Moyen orient	2,99
Asie dont *Chine* *Japon*	0,65 *1,60* *3,88*
Moyenne Mondiale	1,7

Tableau I-2 Consommation d'énergie primaire [2]

La consommation en énergie a doublé entre 1971 et 2008 (**Figure** I-1, **Figure** I-2). Si la consommation de charbon a diminué entre ces deux dates, celle des autres ressources non renouvelables (pétrole et gaz) a augmenté.

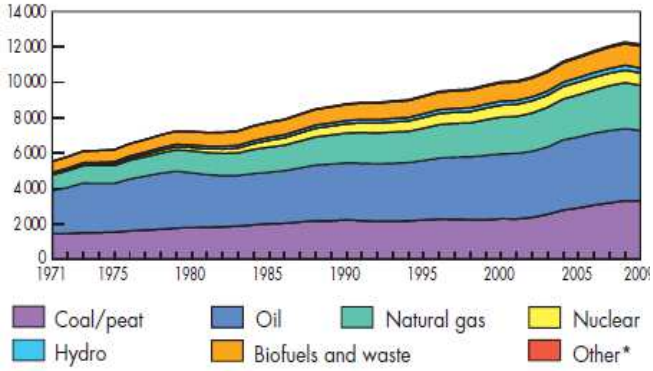


Figure I-1 Evolution de la consommation d'énergie primaire (en millions de tep) par source. (* : géothermie, solaire, éolien) [2]

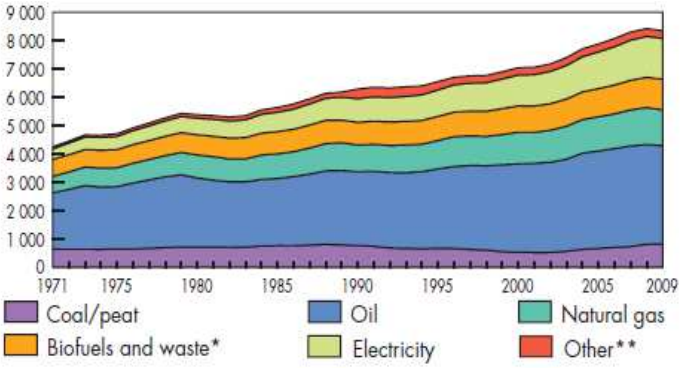


Figure I-2 Evolution de la consommation d'énergie finale (en millions de tep) par source (** : géothermie, solaire, éolien [2])

La production et consommation d'énergie en France

La production d'énergie primaire est de 138 millions de tep, à 85% d'origine nucléaire (**Tableau** I-3). 10% de cette production est issue des énergies renouvelables, ce qui place la France dans la moyenne mondiale.

La consommation d'énergie primaire est de 275 millions de tep en 2010, soit environ deux fois plus que la production nationale (**Figure** I-3). La France, dont le sol est pauvre en énergie fossile, a donc axée depuis les années 1960, sa production énergétique sur le nucléaire pour l'électricité et importe les énergies fossiles qui lui sont nécessaires, notamment dans le secteur des transports.

Production	2010
Électricité primaire	118,4
Hydraulique, éolienne, photovoltaïque	6,7
Nucléaire	111,7
Energies renouvelables thermiques et déchets	17,6
Pétrole	1,8
Gaz naturel	0,6
Charbon	0,1
Total	138

Tableau I-3 Production nationale d'énergie primaire en Mtep ([1], France, 2010)

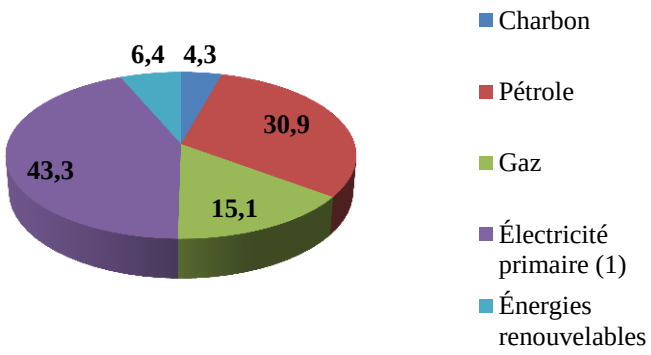


Figure I-3 consommation d'énergie primaire par type d'énergie en %([1], France, 2010)

Le taux d'indépendance énergétique, défini comme étant le rapport entre la production nationale sur la consommation d'énergie primaire, est de 51.2% pour la France en 2010 (**Tableau** I-4). La production d'électricité primaire est suffisamment conséquente puisque le rapport est proche de un. En revanche, pour ce qui est des énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz), la France est fortement importatrice.

Années	**2009**	**2010**
charbon	0.6	1.0
pétrole	1.8	2.2
gaz	2.0	1.5
électricité primaire	102.0	102.3
énergies renouvelables thermiques et déchets	98.8	98.4
total	**50.3**	**51.2**

Tableau I-4 Taux d'indépendance énergétique de la France par type de ressources(en %) [1].

L'hydraulique et le bois (**Tableau** I-5) sont les deux sources principales d'énergie renouvelable et représentent 65% de la production. Les biocarburants, quant à eux, comptent pour environ 10% de la production d'énergie renouvelable (ou 1% de l'énergie primaire produite en France).

Années	2008	2009	2010
Bois énergie	8,726	8,997	10,100
Hydraulique	5,515	4,940	5,421
Biocarburants	1,946	2,256	2,362
Déchets urbains renouvelables	1,093	1,169	1,196
Pompes à chaleur	996	1,292	1,649
Éolien	490	681	830
Biogaz	426	538	608
Résidus agricoles et IAA	362	371	381
Géothermie	88	89	90
Solaire thermique	44	51	59
Solaire photovoltaïque	4	15	49
Total énergie primaire	19,690	20,399	22,745

Tableau I-5 Production d'énergie primaire d'origine renouvelable en ktep [1].

La répartition sectorielle de la consommation met en évidence que le secteur dit « résidentiel-tertiaire » est le plus gros consommateur d'énergie (plus de 70 millions de tep d'énergie finale en 2009, **Figure** I-4). Ce secteur, qui comprend l'habitat, les bureaux et les infrastructures, utilise principalement l'électricité (36%), le gaz (30%) et le pétrole (21%). Entre 1973 et 2009 la consommation du « résidentiel-tertiaire » a augmenté de 25%.

Second secteur consommateur d'énergie, les transports utilisent 51 millions de tep (en 2009) composés à 98% de pétrole. Ce secteur a connu une très forte croissance entre 1973 et 2009 (+75%).

L'industrie (en tenant compte de la sidérurgie) représente 37 millions de tep. Si l'on tient compte des usages non énergétiques, ce chiffre monte à 51 millions de tep. Ce secteur utilise majoritairement le pétrole (38%), le gaz (26%), l'électricité (22%) et le charbon (13%). Ce secteur est le seul à avoir connu une baisse significative de sa consommation entre 1973 et 2009 (moins 30%).

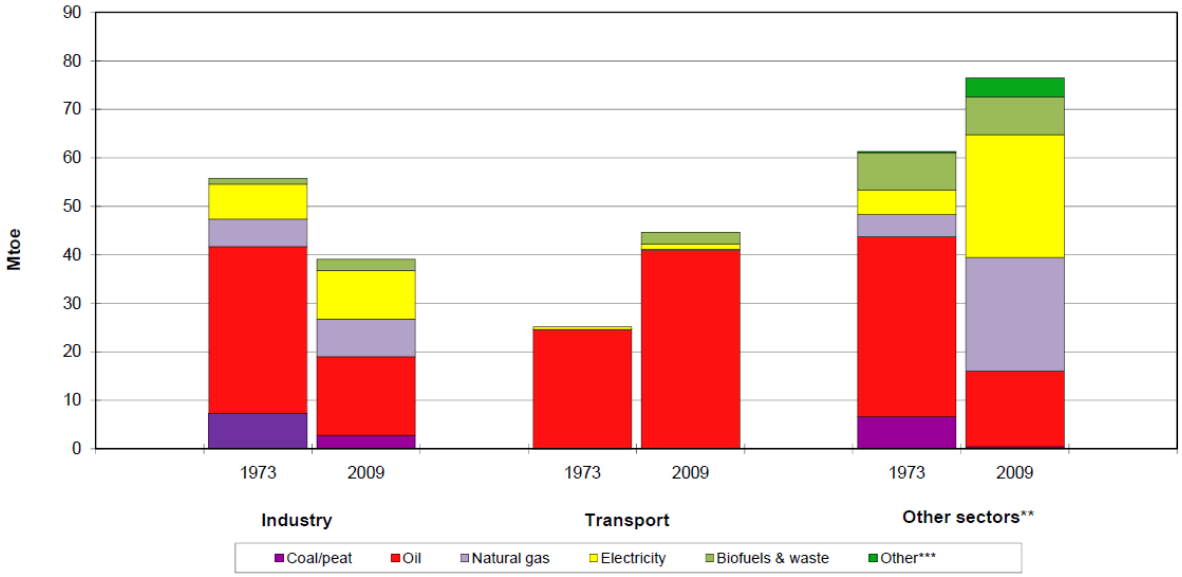


Figure I-4 Consommation d'énergie finale par secteur en 2008, en Mtep, [2]
**** :utilisation non énergétique incluse.***
***** : inclus résidentiel, tertiaire, commerce, services publics, agriculture/sylviculture, pêche et secteurs non spécifiés.***
****** : Inclus l'utilisation directe de la géothermie et du solaire thermique***

La France consomme donc plus d'énergie qu'elle n'en produit. Les énergies fossiles très utilisées dans les transports et l'industrie doivent être importées ce qui pèse fortement sur la balance

commerciale. Les énergies renouvelables, dont la biomasse, pourraient réduire de manière significative le déficit commercial en produisant les énergies nécessaires.

I.2.2 Enjeux futurs

Le secteur de l'énergie doit faire face à de nombreux enjeux : climatique avec la volonté de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Mais aussi en termes de capacité à répondre à une demande en énergie croissante, due à l'émergence de pays tels que la Chine et l'Inde et à l'augmentation de la population mondiale. L'épuisement des ressources non renouvelables fortement utilisées jusqu'à présent, doit être anticipé et de nouvelles solutions énergétiques adoptées.

L'effet de serre peut être défini comme étant la capacité des gaz qui composent l'atmosphère à dans un sens laisser passer le rayonnement solaire et dans l'autre à absorber et renvoyer, dans toutes les directions, le rayonnement infrarouge émis par la terre, ce qui induit un réchauffement du sol. Cet effet existe naturellement et est d'ailleurs l'une des causes de la présence de vie sur la terre. En effet sans ces gaz, la température de la surface de la terre serait de -18°C. Les principaux gaz à effet de serre sont le dioxyde de carbone CO_2, le méthane CH_4 (25 fois plus efficace que le CO_2) et le protoxyde d'azote N_2O (300 fois plus efficace que le CO_2). Malgré un pouvoir de réchauffement global plus faible, le CO_2 est le principal gaz responsable de l'effet de serre car il est présent en quantité bien plus importante (350 ppm dans l'atmosphère). Toute forme de combustion, que ce soit à partir de biomasse ou d'hydrocarbures, entraine le relâchement de CO_2. La production d'énergie et les transports sont les principales causes du réchauffement climatique observé. Entre 1973 et 2009, les émissions de CO_2 ont augmentées de 85% (**Figure** I-5). On observe également une évolution importante dans la répartition géographique de ces émissions puisque les pays en voie d'industrialisation utilisent principalement le charbon, source émettrice de CO_2.

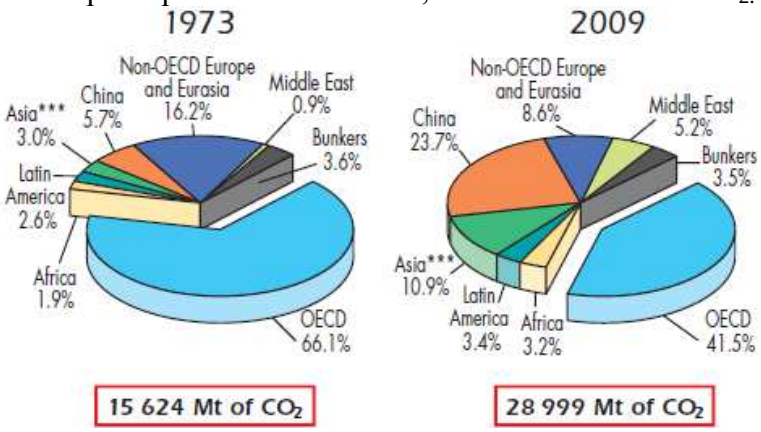


Figure I-5 Emissions de CO_2 par zone géographique
Source: Key World Energy Statistics, IEA – 2010

Le protocole de Kyoto, entré en vigueur en 2005 et ratifié par 168 pays, vise à réduire, entre 2008 et 2012, de 5,2 % par rapport au niveau de 1990 les émissions de six gaz à effet de serre : dioxyde de carbone, méthane, protoxyde d'azote et trois substituts des chlorofluorocarbones.

La conférence de Copenhague de décembre 2010 a réaffirmé la nécessité de contenir le réchauffement de la planète à 2 degrés Celsius par rapport au début de l'ère industrielle. Le texte final ne contient toutefois pas d'engagement chiffré de réduction des émissions de gaz à effet de serre pour 2020 ou 2050 ni de calendrier pour la signature d'un traité juridiquement contraignant.
L'Union européenne maintient son objectif de réduire ses émissions de 80 % d'ici 2050 [3].

Les ressources non renouvelables sont par définition amenées à disparaitre. Tout d'abord, il est très difficile pour certaines d'entre elles, comme le pétrole, de quantifier les réserves mondiales. En effet, il faut tenir compte de plusieurs facteurs tels que :

- La découverte de nouveaux champs pétrolifères ;
- Les progrès techniques rendant l'exploitation des champs profonds moins couteux ;
- La volatilité des prix du baril qui permet d'extraire avec profit du pétrole dont l'extraction est à l'heure actuelle couteuse (à plus de 1500 mètres de profondeur sous la mer et 5000 mètres sous la terre) ;
- La production de pétrole non conventionnel, à partir de sources telles que les schistes bitumineux et les sables asphaltiques.

Le pic pétrolier (**Figure** I-6), défini comme étant le moment où la production plafonnera avant de décliner, est source de polémique entre les grandes compagnies pétrolières et les écologistes.
Selon l'EWG (Energy Watch Group), le pic a été dépassé en 2006. L'ASPO (Association for the Study of Oil Peak) situe la date de ce pic en 2011 [4-6].
Le rapport entre les réserves prouvées et le rythme de production actuel ne cesse d'augmenter passant de 22 ans en 1950, à 40 ans dans les années 1980, et est actuellement estimé à 46 ans (**Tableau** I-6).

Dans le cas du gaz naturel, les réserves prouvées s'élèvent à 187,7 milliards de tep correspondant à environ 60 ans au rythme de la consommation actuelle [7].

Les réserves de gaz naturel et de pétrole sont très inégalement réparties sur la surface du globe. En effet, les pays de l'OPEP détiennent 70% des réserves de pétrole et 76% du gaz naturel. Les pays producteurs (Proche et Moyen Orient) n'étant pas les pays consommateurs (Asie, Europe, Etats-Unis), il pourrait en résulter dans un avenir proche de fortes tensions internationales.

Le charbon est l'énergie fossile la plus répandue et les réserves (826 milliards de tep) permettraient de maintenir le même niveau de production durant plus d'un siècle au rythme actuel.

Concernant l'uranium, les réserves sont estimées à 3,3 millions de tonnes, ce qui, avec la technologie actuelle, suffit pour assurer la production pour les quatre-vingt prochaines années. Les technologies en cours de développement rendraient possible le recyclage des combustibles irradiés et actuellement stockés, fournissant ainsi la production pour cinquante années supplémentaires. Si, à l'avenir, les recherches sur la fusion aboutissaient, le problème ne se poserait plus car celle-ci n'utilise pas d'uranium.

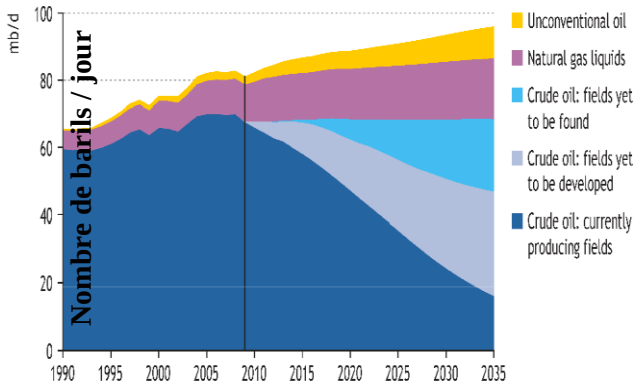


Figure I-6 Pic pétrolier [2]

	Réserves mondiales prouvées (Gtep)	Réserves prouvées/Production (au rythme actuel de consommation) (années)
Pétrole	181,7	45,7
Gaz naturel	187,5	63
Charbon	826	119
Uranium	3300 kt	79

Tableau I-6 Réserves d'énergies primaires non renouvelables [7]

La forte croissance des pays en voie d'industrialisation entrainera une hausse conséquente de la consommation énergétique mondiale. En effet, l'IEA estime que la consommation d'énergie primaire pourrait augmenter de 32% en 2035 (**Figure** I-7) dont seulement un tiers serait consommée par les pays industrialisés. L'augmentation démographique est également à prendre en compte puisque l'ONU, dans son scénario médian (**Figure** I-8), prévoit une population mondiale de 8,3 milliards d'habitants en 2035 [8].

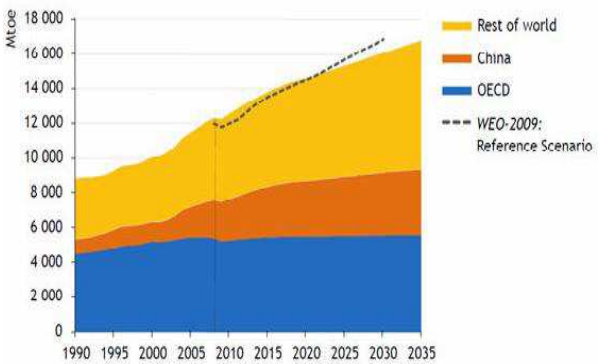


Figure I-7 Evolution de la consommation d'énergie primaire par zone géographique [2]

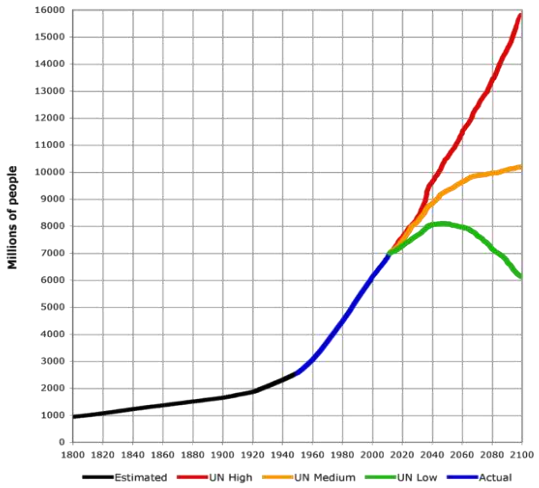


Figure I-8 Croissance démographique mondiale (prévisions 2050) [8]

<u>Bilan</u>

Ces quelques données mettent en évidence l'importance des transformations que le secteur de l'énergie devra mettre en œuvre pour pallier à la fin des ressources fossiles. Certes, cette mutation n'est pas pour tout de suite, mais nous devons nous y préparer dès à présent en développant de nouvelles filières énergétiques comme l'utilisation de la biomasse.

I.3 Production de biocarburants à partir de la biomasse

A la suite du choc pétrolier de 1973, la production de biocarburants fut encouragée en raison de l'augmentation des prix des produits pétroliers et pour favoriser l'indépendance énergétique des pays non producteurs de pétrole. Depuis le début des années 2000 et la prise de conscience du danger des gaz à effets de serre (notamment le CO_2), cette filière connait un regain d'intérêt.
Les biocarburants sont classés suivant les voies de synthèse :

- Ils sont dits de première génération quand ils proviennent de la transformation des sucres et d'huiles végétales issus de graines ;
- La seconde génération provient de la conversion thermochimique ou enzymatique de la cellulose et de l'hémicellulose contenues dans les plantes ou de déchets organiques,
- La troisième génération est la transformation de sucres et d'acides gras contenus dans certaines microalgues.

I.3.1 Les biocarburants de première génération

Les biocarburants de première génération sont produits à partir d'amidon (blé, maïs, pomme de terre), de sucre extrait de la canne à sucre et de la betterave pour la production de bio-essence mais aussi à partir d'huiles végétales provenant principalement de graines de blé, de colza ou de tournesol pour la production de biodiesel.

L'amidon et les sucres sont fermentés pour donner du bioéthanol qui peut être actuellement utilisé de 3 manières [9,10]:

- Tel quel en étant mélangé à l'essence classique dans une proportion de 10% sans modification du véhicule ;

- Transformé en ETBE (éther éthyle tertiobutyle, produit à partir d'éthanol et d'isobutène) pouvant être mélangé à l'essence classique dans une proportion de 15%. L'ETBE présente des propriétés égales ou supérieures à celles de l'éthanol, et est plus facile à mettre en œuvre d'un point de vue technique et logistique. En effet, contrairement à l'éthanol, il ne favorise pas l'évaporation des carburants et n'absorbe pas l'humidité de l'air. Cependant, il est très soluble dans l'eau et de faible biodégradabilité, ce qui en fait un polluant problématique pour les nappes aquifères ;

- Comme carburant à part entière. On citera le carburant E85 constitué de 85% de bioéthanol et de 15% d'essence sans plomb 95. C'est actuellement le plus écologique puisqu'il produit beaucoup moins de gaz à effet de serre que les carburants classiques. Néanmoins, il nécessite des véhicules adaptés.

Il est également possible d'utiliser le bioéthanol pour produire des polymères comme le chlorure de polyvinyle (PVC) et le polyéthylène (PE).
Le Brésil est le pays pionner dans la production de bioéthanol à partir de la transformation de la canne à sucre. La production mondiale de bioéthanol atteint 610 millions d'hectolitres (MhL) en 2007 et 740 MhL en 2009[11].

Les graines de tournesol ou de colza sont pressées pour produire de l'huile végétale qui peut être utilisée pour la fabrication de biodiesel.
Les Esters Méthyliques d'Huiles Végétales (EMHV) sont obtenus par une opération de transestérification. L'EMHV est utilisé sous deux formes en France [12]:

- Une incorporation faible banalisée (de l'ordre de 7 % en volume) dans le gazole, conformément à l'arrêté du 23 décembre 1999 modifié relatif aux caractéristiques du gazole et du gazole grand froid ;
- Une incorporation bien plus élevée (30 % en général), pour utilisation dans des flottes urbaines spécifiques autorisées par dérogation.

Les matières premières utilisées pour produire ce type de biocarburant peuvent être utilisées dans une chaîne alimentaire animale ou humaine ; par conséquent elles entrent en concurrence directe avec celle-ci. De plus, le bilan énergétique et les émissions de CO_2 liés à la production de cette génération de biocarburants (surtout pour l'éthanol) ne sont pas toujours très favorables du fait de l'énergie nécessaire à leur extraction et leur transport (les pays producteurs étant généralement éloignés des pays consommateurs). En 2008, la banque mondiale estimait que la production de biocarburants de première génération était l'une des origines de la hausse des prix des denrées alimentaires constatée entre 2004 et 2008.

I.3.2 Les biocarburants de seconde génération

La production des biocarburants de seconde génération peut être réalisée à partir d'une variété importante de cultures non alimentaires. Il s'agit notamment de la biomasse issue des déchets et de cultures de biomasse fibreuse (par exemple le miscanthus). Ces filières, non concurrentielles avec les cultures alimentaires, ont un meilleur bilan énergétique (rendement supérieur) et environnemental (consommation en eau et engrais réduite) que la première génération. La biomasse ligno-cellulosique est essentiellement composée de cellulose, d'hémicellulose, et de lignine, un polymère complexe aromatique plus résistant à la dégradation biologique que la cellulose, et possède un fort pouvoir calorifique [13]. Ces biocarburants seront opérationnels dans les années à venir.

I.3.3 Les biocarburants de troisième génération

Les biocarburants de troisième génération sont principalement produits par des microalgues. Les microalgues subissent différentes transformations pour être valorisées en biocarburant. Elles peuvent accumuler des acides gras jusqu'à 80 % de leur poids sec, permettant d'envisager des rendements à l'hectare supérieurs d'un facteur 30 aux espèces oléagineuses terrestres. Ces acides gras doivent être extraits puis trans-estérifiés pour produire du biodiesel. D'autres espèces de microalgues peuvent contenir des sucres et ainsi être fermentées en bioéthanol. Enfin, les microalgues peuvent être méthanisées pour produire du biogaz. Cette technologie reste pour le moment du domaine de la recherche et développement.

I.4 La conversion énergétique de la biomasse

Il existe trois voies de valorisation énergétique de la biomasse dite de « seconde génération » : biochimique, enzymatique ou thermochimique [14] :

La conversion biochimique est une hydrolyse des polysaccharides de la biomasse, suivie d'une fermentation des sucres pour former de l'éthanol.
L'hydrolyse acide se fait en deux étapes :
Le premier stade de l'hydrolyse est effectué dans des conditions douces (T= 190°C), qui maximise le rendement pour l'hémicellulose (car elle est plus facilement hydrolysable que la cellulose), tandis que le second stade est optimisé à T=215°C pour hydrolyser la cellulose. A chaque stade, les sucres liquides sont récupérés et fermentés en éthanol. La lignine et la cellulose résiduelles servent à la production d'électricité et de vapeur.

Une seconde option utilisée pour transformer la cellulose en sucres est l'emploi d'enzymes cellulases. Le procédé d'hydrolyse enzymatique comprend typiquement les étapes suivantes :

- Prétraitement de la biomasse, dans laquelle l'hémicellulose est dégradée en sucres solubles C_5 et C_6 ;
- Hydrolyse enzymatique de la cellulose, conduisant à la formation de glucose ;
- Fermentation du glucose, conduisant à l'éthanol ;
- Fermentation des sucres C_5, conduisant à l'éthanol ;
- Distillation de l'éthanol.

La conversion thermochimique se base sur des procédés thermiques (combustion, pyrolyse, gazéification) suivis d'une conversion d'un mélange de gaz de synthèse (constitué de CO et de H_2) en hydrocarbures [15]. Le procédé Fischer-Tropsch est un procédé catalytique (à l'aide de fer ou de cobalt), inventé en 1923 qui a été largement utilisé durant la seconde guerre mondiale pour la production de carburant pour l'armée allemande à partir de charbon.
Les catalyseurs étant sensibles aux impuretés, le mélange utilisé doit être particulièrement pur. Les syngas formés à partir de biomasse doivent ainsi être lavés et purifiés au préalable.
La réaction globale de la synthèse, qui a lieu une température de l'ordre de 200°C et une pression de 25 bars, est la suivante :

$$(2n+1)H_2 + n\,CO \rightarrow C_nH_{(2n+2)} + nH_2O \qquad \textit{(I-1)}$$

Les produits de synthèse (gaz de tête C_1-C_4, naphta C_5-C_9, kérosène C_{10}-C_{14}, gazole C_{15}-C_{20} et cires $C_{>20}$) font ensuite l'objet d'un hydrocraquage catalytique permettant de maximiser la production de carburant liquide.

Le syngas produit par la transformation de la biomasse peut être utilisé pour la production d'énergie électrique (turbine à gaz, piles à combustibles), de bio-carburants, ou de composés chimiques, notamment l'ammoniac et le méthanol (**Figure** I-9).

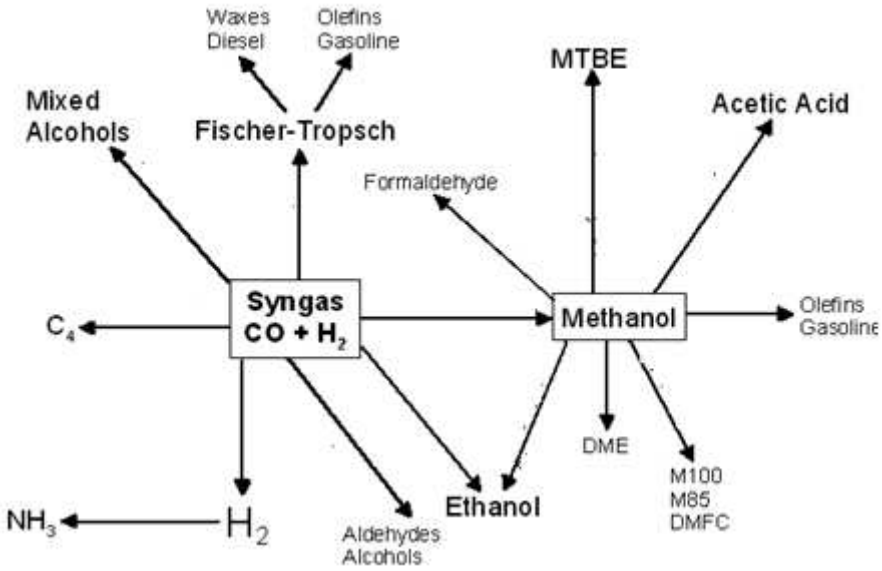


Figure I-9 Possibilités d'utilisation du syngaz [16]

Plusieurs filières de conversion thermochimique existent. Ce paragraphe sans être exhaustif, les présente, par ordre décroissant selon la quantité d'oxygène apportée : la combustion, la gazéification, la pyrolyse.

I.4.1 La combustion

C'est un procédé très ancien. La chaleur produite doit être utilisée immédiatement (stockage non rentable) pour produire de l'électricité et/ou de la chaleur dans un réseau secondaire.
Si l'atmosphère de traitement est oxydante, les matières volatiles gazeuses s'enflamment, après un délai désigné par délai d'inflammation. La chaleur produite par la combustion rapide, du mélange air-gaz volatil permet alors de démarrer un processus de combustion à partir de la surface du carbone fixe résiduel. On a alors affaire à un processus d'oxydation hétérogène de type [17]:

$$C_xH_yO_z + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O$$

(I-2)

L'ensemble de l'énergie calorifique produite à haute température (T = 900-1000°C) entraîne alors les réactions de dégazage et de combustion de la biomasse. Les produits de ces réactions sont des inertes (mâchefers et cendres) et des gaz chauds incombustibles. La récupération d'énergie calorifique est effectuée par refroidissement des fumées à l'aide d'une chaudière permettant la production de vapeur d'eau pressurisée et surchauffée pour une conversion chaleur/force. Les polluants inclus dans les déchets étant majoritairement émis en phase gaz, à cause des températures élevées, les fumées refroidies doivent être épurées avant leur rejet à l'atmosphère.

I.4.2 La gazéification

Il s'agit d'un processus en plusieurs étapes : séchage de la biomasse (**I-3**), pyrolyse ***(I-4)***, combustion ***(I-5)*** à ***(I-7)*** et gazéification (**I-8**) à ***(I-11)***. Les hydrocarbures et le carbone fixe sont convertis en gaz de synthèse dans l'étape de gazéification. La gazéification apparaît comme une bonne alternative à la combustion car le rendement de conversion d'un ensemble gazéification/ turbine à gaz est toujours bien meilleur que celui d'un ensemble combustion/ chaudière/ turbine à vapeur [18].En revanche, les coûts de transformation sont plus élevés. Les réactions principales impliquées dans le processus sont décrites ci-dessous [18, 19]:

Séchage de la biomasse :

$$biomasse\ humide \rightarrow biomasse\ sèche + H_2O$$

(I-3)

Pyrolyse :

$$biomasse \rightarrow gaz\ pyrolysé + C$$

(I-4)

Combustion :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

(I-5)

$$4H + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

(I-6)

$$C_nH_m + (n + \frac{m}{4}) O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2} H_2O$$

(I-7)

Gazéification :

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$

(I-8)

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

(I-9)

$$C_nH_m + n\,H_2O \rightarrow \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2 + nCO$$

(I-10)

$$C_nH_m + n\,CO_2 \rightarrow 2n\,CO + \frac{m}{2} H_2$$

(I-11)

L'énergie nécessaire aux réactions endothermiques de séchage et de pyrolyse est apportée par la chaleur dégagée lors de la combustion.

I.4.3 La pyrolyse

En absence d'oxygène, seule la première étape du processus décrit précédemment se réalise et on obtient une simple décomposition thermique de la biomasse. On parle alors de pyrolyse dont les produits sont un mélange de gaz légers incondensables, d'hydrocarbures lourds (goudrons) et de coke (carbone fixe et d'inertes résiduels), leur proportion relative dépendent des conditions de traitement (**Figure** I-10) [20]:

- En pyrolyse lente (vitesse de chauffe d'environ 1°C/s), le produit de la décomposition est majoritairement solide (coke) et les gaz de pyrolyse (goudrons et gaz) peuvent être brulés pour fournir la chaleur nécessaire à la décomposition de la biomasse. En fonction de la nature et de la quantité de polluants dans les biomasses traitées, le coke peut s'avérer très difficile à purifier, et de ce fait, difficile à valoriser en tant que combustible secondaire ;
- A l'inverse, en pyrolyse rapide (vitesse de chauffe de l'ordre de 200°C/s jusqu'à 1000°/s en flash pyrolyse) le produit majoritaire formé est un gaz combustible et condensable.

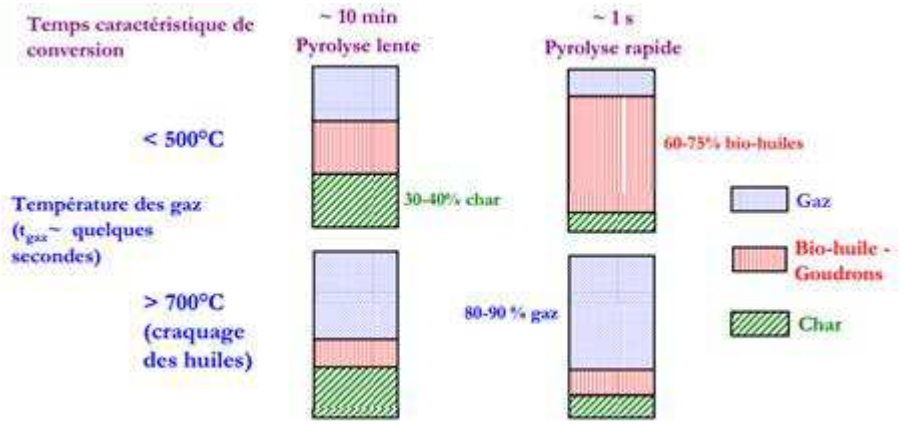


Figure I-10 Distribution des produits de pyrolyse [18]

I.4.4 Les différents procédés de gazéification

Les procédés de gazéification sont regroupés en trois familles suivant le type de réacteur utilisé [14, 21] :

- à lit fixe à co-courant ou à contre-courant ;
- à lit fluidifié (circulant, dense et double, entrainé) ;
- à lit entrainé.

Lit fixe

Le combustible solide est introduit dans la partie supérieure et réagit au contact de l'agent oxydant qui traverse le réacteur [14, 21]. La combustion des résidus carbonés réalise l'apport de chaleur nécessaire à la gazéification. Lorsqu'il s'agit de la technologie à contre-courant [22, 23] (**Figure** I-11), les gaz formés quittent le réacteur en partie haute, entrainant avec eux une partie des produits de pyrolyse et des particules. S'il s'agit d'un lit fixe à co-courant [24, 25] (**Figure** I-12), les gaz sont récupérés en partie basse, après avoir traversé la zone la plus chaude du réacteur, permettant ainsi une meilleure conversion des produits de pyrolyse.

Le gaz est ensuite lavé puis refroidi afin d'éliminer les poussières et de condenser les hydrocarbures lourds (goudrons).
Ce type de gazéifieur, simple de construction, est très largement répandu, pour la gazéification sous pression du charbon et peut être appliqué à la gazéification de coke de pétrole et de déchets solides ou liquides. Il est généralement utilisé dans des installations de petites et moyennes puissances (<500kWe)
En revanche la teneur en goudrons élevée du gaz produit n'en permet pas son utilisation pour la production de biocarburant et d'électricité.

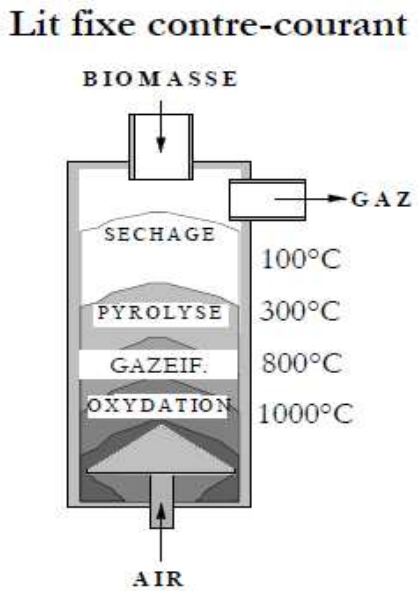


Figure I-11 Réacteur à lit fixe à contre-courant [18]

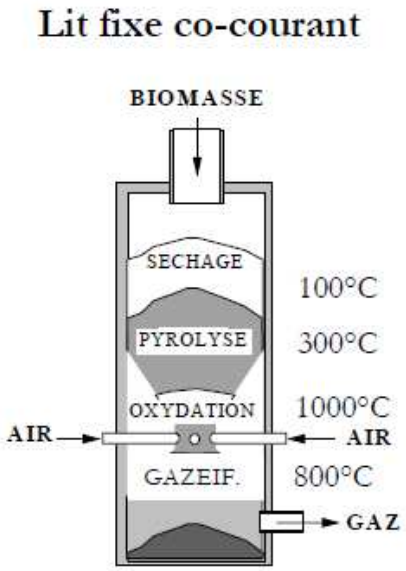


Figure I-12 Réacteur à lit fixe à co-courant [18]

Lit fluidisé

L'alimentation du combustible se fait dans le lit fluidisé (**Figure** I-13), habituellement composé de sable de silice, d'olivine, de dolomite ou d'alumine [14, 21]. L'injection d'air, enrichie ou non en oxygène, à travers la grille provoque la mise en suspension du matériau du lit, favorisant ainsi les transferts de masse et de chaleur. Les vitesses de réaction, plus importantes qu'avec le procédé à lit fixe, assurent un meilleur rendement. Il fonctionne souvent en mode auto thermique (une partie de l'énergie produite lors de la combustion est utilisée), généralement à basse pression et entre 800 et 1100 °C : au-delà le matériau du lit s'agglomère.
La vitesse de mise en suspension du lit est de :

- Moins de 0.2 $m.s^{-1}$ pour les lits fluidisés denses [26] ;
- Comprise entre 4 et 6 $m.s^{-1}$ pour les lits fluidisés circulants [27] ;
- Supérieure à 6 $m.s^{-1}$ pour les lits fluidisés entrainés [29].

Flux entrainé

La réaction de gazéification se produit à haute température (1200°C-1500°C) ce qui permet le craquage des goudrons et améliore le rendement de la conversion en gaz. De plus, ces températures élevées permettent d'obtenir des résidus inorganiques vitrifiés. La **Figure** I-14 montre un réacteur de gazéification en lit entrainé utilisé par la société Texaco.

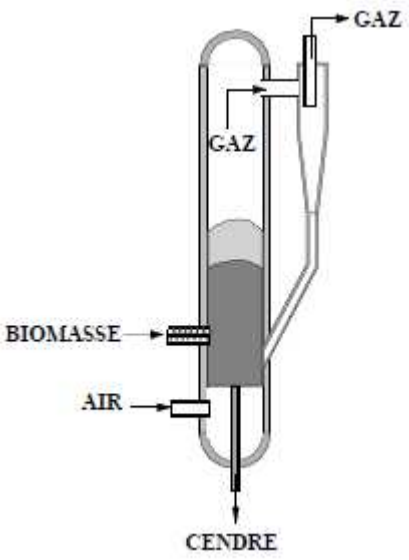


Figure I-13 Réacteur à lit fluidisé [18]

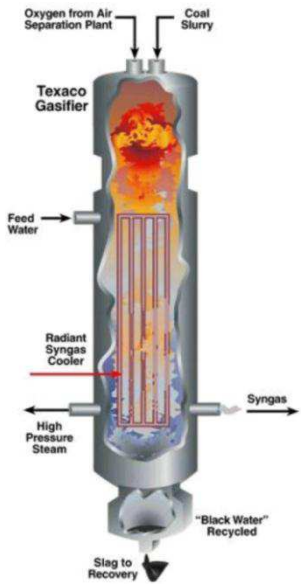


Figure I-14 Réacteur à flux entrainé [28]

I.4.5 Bilan

Le réacteur le plus adapté, pour la gazéification des boues d'épuration, est le réacteur à flux entrainé. En effet, la température élevée permet une réduction très importante des goudrons présents dans les gaz synthétisés qui pourront ainsi être utilisés pour la production de biocarburant. Les hautes températures favorisent également le reformage du CH_4 en CO et H_2 permettant la production d'un gaz plus riche en CO et H_2. De plus, cette technologie accepte plus facilement les fortes charges minérales que les réacteurs à lit fixe ou fluidisés et évite l'agglomération d'un matériau de fluidisation généralement observé sur les réacteurs à lit fluidisé.

I.5 La valorisation des boues d'épuration

I.5.1 Les filières actuelles de valorisation

Les boues sont les sous-produits recueillis au cours des différentes étapes de la dépollution des eaux usées. Elles sont constituées d'eau (à plus de 99%), de matières minérales et organiques. 1000kg d'eau usée domestique donnent, après traitement, 350 à 400 grammes de matières sèches et 1.000 habitants génèrent 15 à 25 tonnes de matières sèches par an. Un pays, comme la France produit environ 1,2 millions de tonnes de boues sèches chaque année [30]. Les boues d'épuration sont des déchets, ce qui implique des obligations légales : traçabilité, responsabilité du producteur jusqu'à la phase d'élimination, obligation d'information. A l'heure actuelle, pour valoriser les boues, les autorités disposent de trois solutions opérationnelles : l'épandage agricole, le compostage et l'incinération. La mise en décharge, pratique courante par le passé, est amenée à disparaitre à l'horizon 2015, par l'application de normes européennes et nationales (directive n°1999/31/CE du 26 avril 1999). La fraction inorganique des boues d'épuration est constituée de nombreux oxydes tels que la silice, la chaux, l'alumine, les oxydes de fer et de phosphore, de potassium et de sodium.

Comme le montrent les **Figure** I-15 et **Figure** I-16, la composition de la partie minérale (hors azote) des boues est très variable.

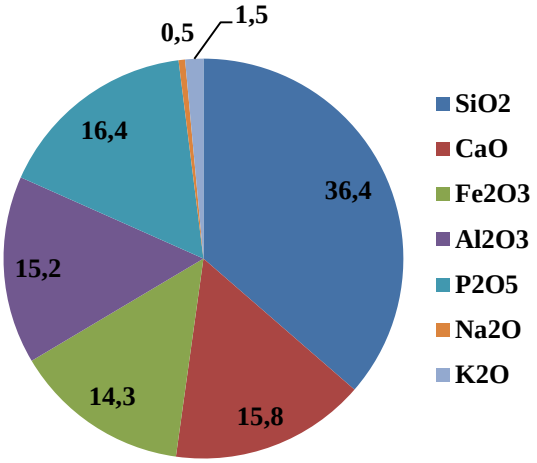


Figure I-15 Composition moyenne (en % massique) de la fraction minérale de 34 boues d'épuration

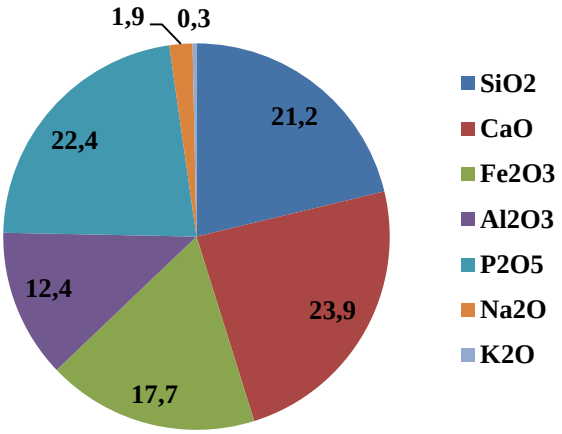


Figure I-16 Composition (en % massique) de la fraction minérale d'une boue danoise

I.5.1.1 L'épandage agricole

Par leur composition riche en azote et phosphore, les boues, une fois épandues, augmentent le rendement des cultures. Elles contiennent des nutriments et servent d'amendements organiques et calciques pour améliorer les propriétés physiques et chimiques du sol, en particulier si elles sont chaulées ou compostées. Des micro-organismes, présents en grand nombre dans le sol, digèrent en partie les matières organiques apportées par les boues et les transforment en éléments minéraux disponibles pour la plante. Une autre partie des matières organiques est incorporée au sol et contribue au développement des racines.

Les boues d'épuration peuvent contenir des composés dont les effets sont indésirables, soit pour la conservation des sols, soit pour la qualité alimentaire des cultures, donc in fine pour la santé. Ces composés contiennent des éléments traces métalliques, des composés traces organiques et des germes pathogènes [31]. Néanmoins, certains éléments traces métalliques sont indispensables aux plantes car ils font partie des oligo-éléments. Des apports répétés de boues par épandage pourraient, à long terme, provoquer dans les sols des accumulations incompatibles avec la qualité des cultures. Ils ont une origine industrielle (Cd, Ni, Hg, Cr) ou domestique (Cd, Cu, Pb). [32]

La réglementation européenne prévoit un durcissement progressif des exigences sur l'innocuité des boues épandues (**Tableau** I-7):

Eléments traces métalliques (mg/kg/MS)	Réglementation française	Réglementation européenne - projet future directive (version 24/05/2000)		
	arrêté du 8/1/1998	2005	2015	2025
Cadmium	10	10	5	2
Chrome	1 000	1 000	800	600
Cuivre	1 000	1 000	800	600
Mercure	10	10	5	2
Nickel	200	300	200	100
Plomb	800	750	500	200
Zinc	3 000	2 500	2 000	1 500
Cu+Cr+Ni+Zn	4 000			

Tableau I-7 Réglementation sur la teneur des boues en métaux lourds pour l'épandage [33]

Les boues conformes à la norme NFU 44095 (publiée au journal officiel n°73 le 26 mars 2004) ne nécessitent pas d'autorisation ou de déclaration préfectorale pour une utilisation agricole.

I.5.1.2 Le compostage

Les boues sont mélangées avec des coproduits carbonés (déchets verts, écorces, sciures). L'aération du mélange favorise le développement de champignons et de bactéries qui vont dégrader la matière organique. L'aération est assurée soit par aspiration de l'air, soit par retournement. La température peut ainsi atteindre 70 à 80°C pendant une quinzaine de jours, au cours de la phase de fermentation qui favorise l'assainissement du compost et assure la perte d'eau par évaporation. Toutefois, composter des boues est onéreux (2 à 3 fois plus cher que le recyclage des boues brutes). En effet, cette technique de traitement des boues nécessite de la surface, de la main d'œuvre et du matériel. Le compost de boues peut aujourd'hui être orienté vers d'autres destinations que l'agriculture. En effet, il peut être utilisé en aménagement routier, en espaces verts, à condition toutefois de bénéficier d'une autorisation préfectorale [30].

I.5.1.3 L'incinération, la co-incinération et l'oxydation en voie humide

L'incinération détruit la matière organique jusqu'à obtenir une très petite quantité de sous-produits minéralisés [34]. L'incinération produit des fumées riches en NO_x devant être traitées, ainsi que des cendres évacuées vers des centres de stockage de classe I, et éventuellement inertées. En France, l'incinération des boues s'effectue seule ou conjointement avec les ordures ménagères. Pour fonctionner dans de bonnes conditions techniques et financières, ce procédé nécessite un coût d'investissement important, il n'est donc viable que pour les grandes installations.
Il est également envisageable d'incinérer les boues avec du charbon (introduction de 3 à 6 % massique de boues sèches) par co-génération dans les centrales à charbon. Une autre voie est l'incinération des boues en cimenterie pour produire l'énergie nécessaire à la cuisson des matières premières.
L'oxydation par voie humide (OVH) est un procédé permettant l'oxydation de la fraction minérale des boues et rejetant du gaz propre dans l'atmosphère (vapeur d'eau, dioxyde de carbone). La température relativement basse (200 à 300°C) de l'oxydation empêche la formation de sous-produits nocifs (dioxines, furannes, NO_x), le résidu solide est alors décanté. La fraction liquide est facilement biodégradable et peut être traitée en tête de station. Le résidu solide ultime, appelé technosable, a une siccité de 50% et est inerte.

D'après l'ADEME (agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), 47% des boues produites en 2008 ont été épandues, 26% sont compostées, 19% ont été incinérées et 8% ont été stockées en décharge [34]. La mise en décharge est amenée à disparaitre et la législation pour l'épandage agricole se durcit, rendant les conditions de plus en plus sévères, il est donc nécessaire de développer et de mettre en place d'autres voies alternatives de valorisation des boues.

I.5.2 Une filière en développement : la gazéification/ le cadre de la thèse

La gazéification peut être une voie de valorisation des boues d'épuration. En effet, les unités de gazéification sont généralement plus compactes que les incinérateurs, et peuvent ainsi être installées dans les stations d'épuration de taille moyenne. Les phases de combustion sont mieux maitrisées et d'un point de vue environnemental, la gazéification permet de réduire les émissions de dioxines et de métaux lourds.
Cependant, les boues d'épuration contiennent une forte charge minérale (30% à 50% massique sur boues sèches). La gestion de ces composés au cours de la gazéification constitue un verrou technologique important. Cette charge minérale entraine des effets sur le fonctionnement du réacteur, le choix des matériaux utilisés pour la conception des parois et les systèmes de purification du gaz de synthèse.
En effet, celle-ci, constituée majoritairement de silice, de chaux, d'alumine, d'oxyde de fer et d'oxyde de phosphore, est liquide à température de fonctionnement du gazéifieur et très agressive vis-à-vis des parois, en céramiques réfractaires, du réacteur.

Le comportement physico-chimique de l'oxyde de phosphore en fonction de la température est mal connu, or celui-ci est présent à hauteur de 15% massique dans la fraction minérale des boues. Compte tenu de son bas point de fusion (environ 300°C), il pourrait diminuer significativement la température de liquidus des inorganiques et rendre la gazéification avec la technologie choisie impossible.

De plus, une partie de cette charge peut, en température, se retrouver en phase gazeuse et polluer le gaz de synthèse produit. Il est donc essentiel de caractériser de connaitre son comportement en température.

Les travaux effectués durant cette thèse réalisée au CEMHTI (Conditions extrêmes et Matériau : Haute Température et Irradiation, UPR 3079) traitent donc des aspects suivants :

- De la connaissance du comportement des inorganiques contenus dans les boues en température : cristallisation, détermination de la température de liquidus, volatilisation de l'oxyde de phosphore ;
- De l'étude de l'interaction entre la partie minérale des boues et des matériaux réfractaires simulant la paroi du réacteur de gazéification, afin de choisir le réfractaire le plus adapté.

Les travaux ont été réalisés dans le cadre d'un projet de recherche intitulé «SLUGAS», du programme national de recherche sur les bioénergies (PNRB) financé par l'agence National de la Recherche (ANR). Ce projet, d'une durée de 3 ans (2009-2011) a pour objectifs globaux [35]:

- D'évaluer la possibilité de valorisation énergétique des boues d'épuration par gazéification ;
- D'étudier la faisabilité technique de la gazéification ;
- De comprendre le comportement des inorganiques au cours de la gazéification.

Le projet « SLUGAS » associe les partenaires suivants :

- Le Laboratoire des technologies de la biomasse du CEA (Liten, Grenoble), porteur du projet ;
- Le Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie du CEA (Saclay) ;
- Le centre de recherche CIRSEE de l'entreprise Suez environnement, multinationale spécialisée entre autre dans le traitement des eaux usées ;
- TKEnergy, PME danoise, spécialisée dans la conversion thermochimique de tous types de biomasse et possédant un gazéifieur prototype à flux entrainé ;
- Le CEMHTI, unité propre de recherche du CNRS, spécialisé dans les matériaux à haute température.

Le partage des tâches du programme « SLUGAS » est présenté à la **Figure** I-17.

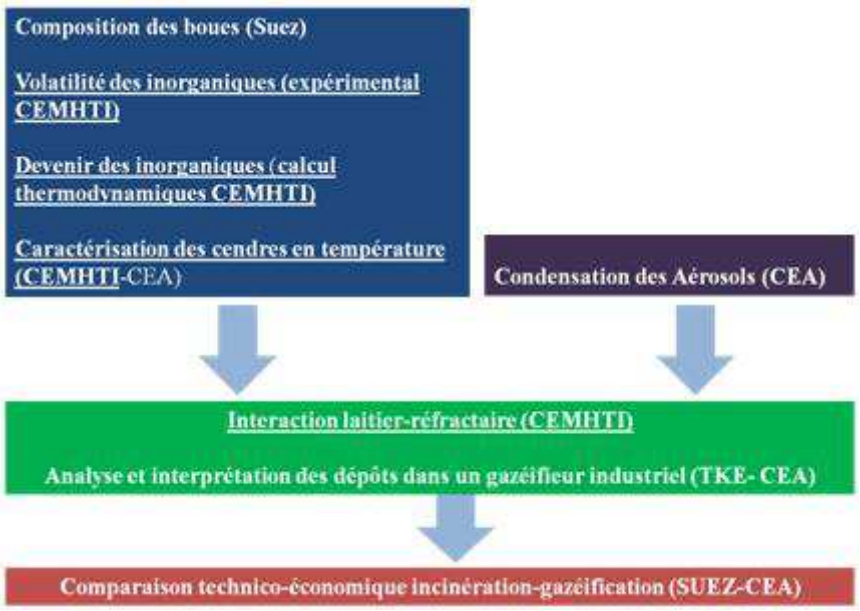


Figure I-17 Le programme « Slugas »

I.6 Conclusion

Ces travaux de recherche prennent place, à part entière, dans le développement de nouvelles filières énergétiques ainsi que dans le cadre de la valorisation de déchets.

En effet, le secteur de l'énergie va être amené à effectuer, dans un avenir relativement proche, de nombreux changements. L'épuisement des ressources fossiles et leur impact environnemental doit nous orienter vers une production d'énergie basée sur les ressources renouvelables dont la biomasse.

De plus, le durcissement concernant la réglementation de l'épandage des boues d'épuration et l'interdiction de leur mise en décharge nous poussent à trouver de nouvelles voies de valorisation.
Contenant entre 50 et 70 % de matière organiques, les boues d'épuration peuvent être valorisées par conversion thermochimique afin de produire un gaz de synthèse transformable en hydrocarbures ou utilisable pour la production d'électricité à l'aide de turbines à gaz.
Actuellement, l'incinération est l'un des rares procédés utilisés pour traiter les boues d'épuration. Seulement, le gaz produit, riche en goudrons, doit être lavé avant transformation. L'incinération est également fortement émettrice de particules polluantes (NOx…).

Cette thèse s'intéresse tout particulièrement au comportement des inorganiques contenus dans les boues et à leur interaction avec la paroi d'un réacteur de gazéification à température de fonctionnement. Elle s'intègre dans le projet ANR « SLUGAS » qui propose une autre filière innovante de conversion thermochimique : La gazéification permettant d'obtenir des gaz plus propres

.

Références bibliographiques

1. INSEE, http://www.insee.fr/fr/themes/ (2010)
2. IEA, *Key World Energy Statistics*, http://www.iea.org/stats/ (2010)
3. http://europa.eu
4. ASPO, www.peakoil.net
5. EWG, peakoil.com
6. J. M. Les nouveaux défis de l'énergie-*ECONOMICA* (2009)
7. CEA, Mémento sur l'énergie. (2010)
8. ONU, (2010)
9. www.eubia.org
10. www.bioethanol85.com/FR/
11. http://www.bioethanolcarburant.com
12. Molle, J. F. Biocarburants. *Techniques de l'Ingénieur*, **A1770**, 11 (1985)
13. I. Lewandowski, J.C. Clifton-Brown, J.M.O. Scurlock, W. Huisman. Miscanthus: European experience with a novel energy crop. *Biomass and Bioenergy* **19**. 209-227, (2000)
14. de Steene, L.V. Etat de la gazéification de la biomasse : Technologies et verrous. Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD). *http://www.cirad.fr*
15. Société d'ingénierie bordelaise experte dans la conversion de biomasse en carbone, THERMYA.*http://www.thermya.com*
16. Spath, P.L. Dayton, D.C. Preliminary screening-technical and economic assessment of synthsis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas, National Reneweble Energy Laboratory, NREL/TP-510-34929, December, (2003)
17. Antonini, G., Hazi, M. Pyrolyse, Gazéification de déchets solides Partie 1 : Etat de l'art des procédés existants. Faisabilité de traitement d'un déchet par Pyrolyse ou Gazéification, *Etude ADEME / PROCEDIS* (2004)
18. Mauviel, G. Dufour, A. Lédé, J. Procédés de gazéification et de pyrolyse de la biomasse. *Séminaire : conversion thermochimique de la biomasse*. Nancy 2009
19. Sutton, D. Kelleher, B. Ross. J.R.H. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*, **73,** 155–173 (2001)

20. Gravalas, G.R. Coal Pyrolysis. *Coal science and technology 4* (1982)

21. de Steene, L.V. Philippe, G. Le point sur la gazéification de la biomasse. Cirad-Fôret. *Bois énergie*, **1**,25-28, (2003)

22. Gao, N. Li, A. Quan, C. Gao, F. Hydrogen-rich gas production from biomass steam gasification in an updraft fixed-bed gasifiers combined with a porous ceramic reformer, *International journal of hydrogen energy*, **33**, 5430–5438, (2008)

23. Saravanakumar, A. Haridasan, T.M. Reed, T.B. Kasturi Bai, R. Experimental investigation and modelling study of long stick wood gasification in a top lit updraft fixed bed gasifiers, *Fuel*, **86** 2846–2856, (2007).

24. Babu, B.V. Pratik, N. Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor, *Energy Conversion and Management*, **47**, 2602–2611, (2006)

25. Lv, P. Yuan, Z. Ma, L. Wu, C. Chen, Y. Zhu, J. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifiers, *Renewable Energy*, **32**,2173–2185, (2007)

26. Lim, M.T. Alimuddin, Z. Bubbling fluidized bed biomass gasification - Performance, process findings and energy analysis, *Renewable Energy*, **33**, 2339–2343 (2008)

27. Pallarès, D. Johnsson, F. Macroscopic modelling of fluid dynamics in large-scale circulating fluidized beds, *Progress in Energy and Combustion Science*, **32**, 539–569, (2006)

28. Suhui Li, Char-slag transition during pulverized coal gasification, Doctoral Thesis

29. Guo, X. Dai, Z. Gong, X. Chen, X. Liu, H. Wang, F. Yu, Z. Performance of an entrained flow gasification technology of pulverized coal in pilot-scale plant, *Fuel Processing Technology*, **88** 451–459 (2007)

30. www.senat.fr/rap/l02-215-1/l02-215-160.htm.

31. DIREN et l'Agence de l'Eau. Colloque ORDIF. (2003)

32. www.inra.fr/dpenv/lesboues.htm

33. Compost de boues de station d'épuration municipales. Qualités agronomiques et utilisation. *ADEME-Recyval*. (2000)

34. Deglise, X. Cogénération biomasse dans l'industrie et sur les réseaux de chaleur. *Colloque ATEE/CIBE* (2007)

35. Seiler, J. M.-impact des inorganiques durant la gazéification de la biomasse-*rapport ANR* 2008

Chapitre II

Détermination des températures de liquidus de composés binaires (SiO_2 P_2O_5) et de composés inorganiques contenus dans les boues d'épuration

Chapitre II : Détermination des températures de liquidus de composés binaires (SiO_2 P_2O_5) et de composés inorganiques contenus dans les boues de stations d'épuration

Résumé

Le manque de données thermodynamiques fiables limite la prévision des comportements en température de systèmes complexes, comme les inorganiques de boues d'épuration. Pour pallier à ce manque, les températures de liquidus de deux compositions du système binaire SiO_2-P_2O_5, qui est peu connu, ont été déterminées :

- 50% m SiO_2-50% m P_2O_5 ;
- 75% m SiO_2-25% m P_2O_5

Pour cela, trois techniques expérimentales ont été utilisées :

- Une méthode basée sur l'observation par microscopie après traitement thermique et trempe des échantillons ;
- Une méthode par diffraction des rayons X après trempe ;
- Des méthodes d'analyses thermiques (ATG et DSC).

La cristallisation, en température, du système est complexe. Plusieurs polymorphes du composé SiP_2O_7 sont observés, la phase cubique étant la plus stable à haute température.
La température de liquidus de la composition 50% SiO_2-50% P_2O_5, est de 1137°C (+/- 20°C) par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage.
Pour la composition 75% SiO_2-25% P_2O_5, les températures de liquidus obtenus sont de 1242°C (+/- 20°C) par diffraction des rayons X et 1262°C (+/- 20°C) par microscopie électronique à balayage.

La température de liquidus des inorganiques contenus dans les boues est une donnée primordiale pour le choix de la température de fonctionnement d'un réacteur à flux entrainé. En effet, celui-ci fonctionne à une température proche de la température de liquidus afin d'une part d'éviter les pertes thermiques.
La température de liquidus a donc été déterminée, par les mêmes méthodes expérimentales que pour le binaires SiO_2-P_2O_5, pour deux compositions représentatives de la partie inorganique des boues d'épuration :

- Une composition S, moyenne de 37 analyses de boues de diverses provenances ;
- Une composition T, riche en CaO et P_2O_5, utilisée par un réacteur industriel opérationnel.

Les phases formées en températures sont l'hématite (Fe_2O_3) et une whitlockite substituée ($Ca_9Fe(PO_4)_7$).
La température de liquidus de la composition S, est de 1257°C (+/-20°C) par diffraction des rayons X et 1292°C par microscopie électronique à balayage.
Pour la composition T, les températures de liquidus obtenus sont de 1358°C (+/-20°C) par diffraction des rayons X et 1337°C (+/- 20°C) par microscopie électronique à balayage.
L'augmentation du taux de P_2O_5 et de CaO induit une température de liquidus plus élevée en formant une plus grande quantité de $Ca_9Fe(PO_4)_7$ cristallisée.

II.1 Introduction

La connaissance de la température de liquidus des composés inorganiques des boues est une donnée essentielle. En effet, celle-ci régie les conditions de travail du gazéifieur qui, pour un fonctionnement optimal, doit avoir une température proche de celle de fusion des boues. Si le réacteur fonctionne à une température plus élevée que la température de liquidus, le risque de corrosion des céramiques est alors accru. Il en est de même concernant l'apport énergétique nécessaire pour maintenir le réacteur à cette température.

Le comportement du phosphore est le paramètre clé et constitue l'un des principaux verrous scientifiques de ce travail. En effet, il est relativement peu connu dans les systèmes à plusieurs oxydes (SiO_2-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5). Au regard de son bas point de fusion (environ 300°C), l'oxyde de phosphore (P_2O_5) pourrait agir comme fondant et diminuer significativement la température de fusion des inorganiques contenus dans les boues, ce qui remettrait en question la faisabilité de la gazéification. En effet, la température de fonctionnement d'un réacteur à lit entrainé doit être supérieure à 1200°C, compte tenu des rendements de transformation visés.

Les boues d'épuration ont les caractéristiques principales suivantes :

- Une forte charge minérale (30% à 50% massique, 35% en moyenne) ;
- La présence de 5 oxydes majoritaires (SiO_2, CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3, P_2O_5) comptant pour plus de 90% des inorganiques ;
- Une composition chimique très variable ;
- Un fort pourcentage de P_2O_5 (plus de 15%m de la matière minérale).

D'autre part la prédiction des températures de liquidus à l'aide de codes thermodynamiques est peu fiable, ceux-ci étant peu renseignés pour des systèmes binaires contenant du P_2O_5 (par exemple SiO_2-P_2O_5).

Après avoir fait un point sur la bibliographie du binaire SiO_2-P_2O_5 et sur les boues d'épuration, la cristallisation et la température de liquidus de deux compositions du système binaire SiO_2-P_2O_5 sont présentées. L'objectif visé est d'améliorer les bases de données thermodynamiques.

Dans un second temps, les températures de liquidus des inorganiques de deux boues ont également été déterminées. La première correspond à la composition moyenne des inorganiques de 34 boues de diverses provenances et la seconde est une boue enrichie en P_2O_5 et CaO et utilisée par une PME (TKE) située au Danemark et possédant un gazéifieur opérationnel.

La cristallisation de ces différents systèmes a été étudiée principalement par diffraction des rayons X après maintien en température et trempe des échantillons.
Les températures de liquidus ont été déterminées par le biais de 3 techniques complémentaires :

- Par analyse thermique différentielle ;
- Par diffraction des rayons X après trempe des échantillons ;
- Par microscopie électronique à balayage après maintien en température et trempe.

II.2 Méthodes expérimentales

II.2.1 Analyse thermique différentielle (Differential Scanning Calorimetry)

Le matériau est chauffé dans un dispositif représenté **Figure** II-1 :

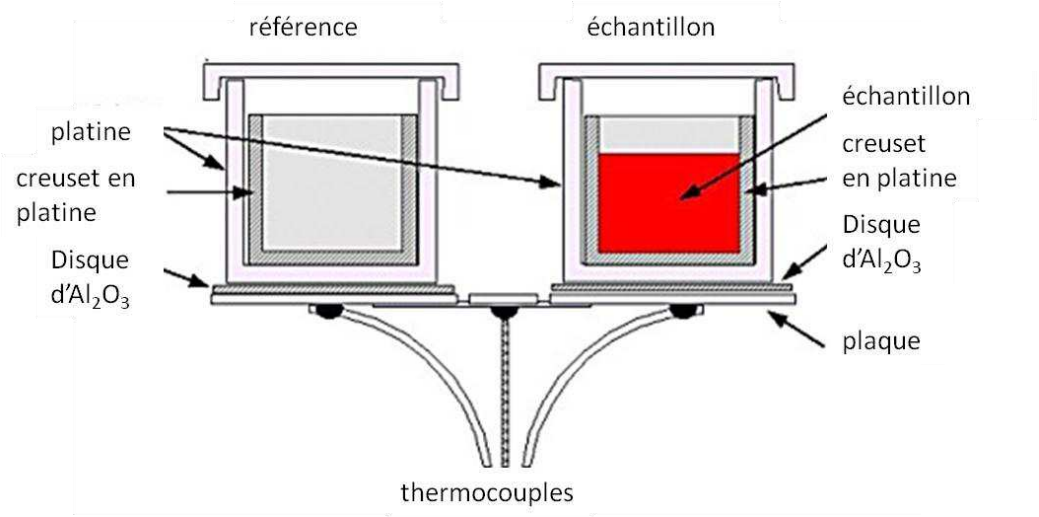


Figure II-1 principe de la DSC

Cette technique est basée sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour qu'il soit maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) est en effet une transition de phase endothermique. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système.
En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage enregistre la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition.
L'échantillon et la référence sont placés dans un même four. Une sonde de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température.
Cette technique mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant un cycle de température. Des résistances électriques fournissent l'énergie nécessaire au chauffage.
L'appareillage utilisé est de marque SETARAM S60/36000. Les spectres DSC enregistrés dans cette étude ont été réalisés sous air pour des échantillons de 300mg avec une rampe de 10°C/min.

II.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X, permet de déterminer les phases cristallines présentes au sein d'un échantillon.

Cette méthode va nous permettre d'une part, de déterminer la température de liquidus de nos mélanges, et d'autre part de connaitre l'évolution (apparition, croissance et disparition) des phases cristallines en fonction de la température.

Les échantillons sont préalablement recuits, broyés et 300mg sont introduits dans un creuset platine. Puis, ils sont portés à la température souhaitée à l'aide d'un four de trempe Nabertherm. Après 3 heures de palier, une trempe à l'eau est effectuée afin de refroidir l'échantillon le plus rapidement possible et ainsi « figer » l'état du matériau à la température de palier (on limite de cette manière toute recristallisation due au refroidissement).

Après un nouveau broyage, le diffractogramme de l'échantillon est obtenu grâce à un diffractomètre Brucker D8 Advance (**Figure** II-4) fonctionnant en géométrie Bragg Brentano (θ-2θ), équipé d'une anticathode en cuivre ($K_{\alpha 1}$=1.5406 Å). La diffraction des rayons X est enregistrée entre 20° et 30° pour les composés binaires et entre 15° et 40° pour les inorganiques des boues, avec une mesure angulaire tous les 0.024°. Un comptage de 5 secondes par mesure est réalisé afin d'améliorer le rapport signal sur bruit qui est proportionnel à la racine carré du temps de comptage.
Les diffractogrammes sont par la suite traités par le logiciel EVA développé par la société Brucker.

La détermination des températures de liquidus est obtenue ainsi :
Chaque composition étudiée subit des trempes pour des températures de palier différentes. L'objectif est de minimiser l'intervalle de température entre laquelle des phases cristallisées sont observées (comme pour T=X°C dans l'exemple **Figure** II-2) et celle ou aucune cristallisation n'est présente (T=Y°C).

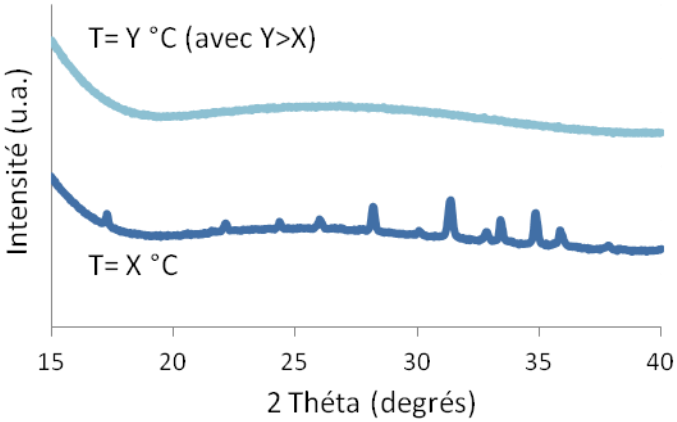


Figure II-2 Détermination de la température de liquidus par diffraction des rayons X

Afin de connaitre la limite de détection des phases cristallisées dans ces conditions opératoires, des échantillons, possédant la même matrice vitreuse que les inorganiques des boues dans laquelle est insérée une quantité connue (0,25%, 0.5%, 1% massique) de quartz cristallisé, ont été enregistrés. Le **Tableau** II-1 résume la composition des mélanges analysés.

Oxydes	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O	Total
Composition matrice vitreuse trempé à 1500°C (%)	34.8	15.8	16.4	13.6	17.5	0.5	1.4	Entre 97 et 99,75%
Phase cristallisée	Entre 0,25% et 3% massique							Entre 0,25% et 3% massique

Tableau II-1 compositions des échantillons utilisés pour la détermination de la limite de détection en DRX

Avec le protocole utilisé, 0.25% massique de phases cristallisées est détecté (**Figure** II-3). Cette technique est donc particulièrement adaptée pour la détermination des températures de liquidus.

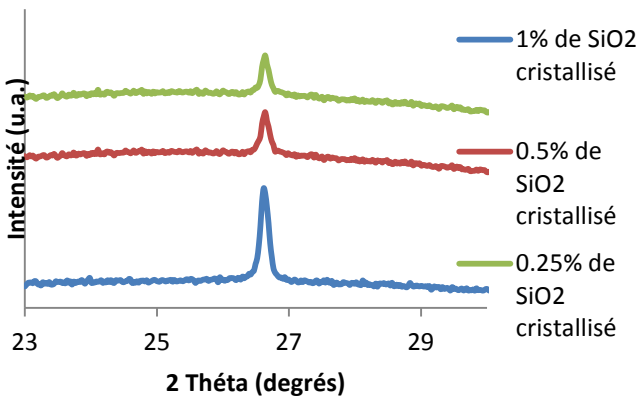


Figure II-3 Limite de détection de cristaux par diffraction des rayons X

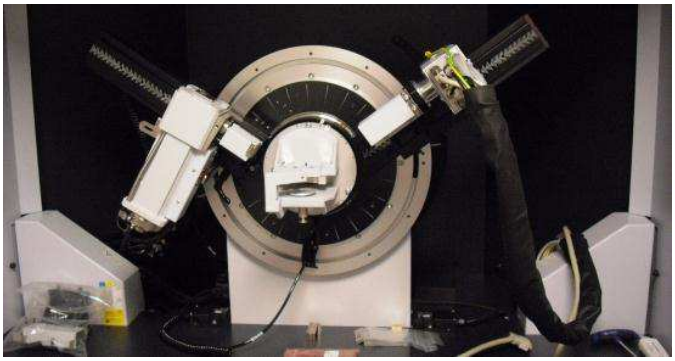


Figure II-4 Diffractomètre BRUCKER D8 advance

II.2.3 Trempe et Microscopie électronique à balayage

Les échantillons (50mg) sont préalablement insérés dans une capsule scellée afin d'éviter la vaporisation de l'oxyde de phosphore (P_2O_5) et des alcalins (voir **Figure** II-5).
Afin de réaliser les capsules, des sections, d'une longueur de 1cm, sont découpés sur un tube de platine de 2 mm de diamètre intérieur. Les sections sont ensuite lavées 2 fois, pour éviter toute pollution et éliminer les résidus. La première fois avec une solution d'acide chloridrique à 10% molaire portée à ébullition et la seconde fois avec de l'eau distillée portée à ébullition.
Une fois lavés, les tubes sont séchés à 110°C dans une étuve.
Puis l'une des extrémités du tube est aplatie à l'aide d'une pince plate et soudée à l'arc. L'échantillon est alors introduit par l'extrémité non scellée du tube qui peut être scellée à son tour [1].
La capsule contenant l'échantillon est accrochée à l'aide d'un fil de Pt de diamètre 0,2 mm sur un double crochet de platine (diamètre 0,5mm) sortant d'un bifilaire d'alumine.
Le montage expérimental est également constitué d'une seconde canne d'alumine contenant un thermocouple et permettant de contrôler la température à 2 cm de l'échantillon avec une précision de de ± 5°C (**Figure** II-5).
Le tout est inséré dans le four de trempe et chauffé à une vitesse de 3,3°C/min, jusqu'à atteindre la température voulue. La température est contrôlée par un thermocouple en platine/platine rhodié. Un palier de 3 heures est réalisé puis l'échantillon est trempé grâce à un court-circuit électrique provoquant la fusion du fil de platine de diamètre 0,2mm. L'échantillon chute alors dans un récipient contenant de l'eau à température ambiante.

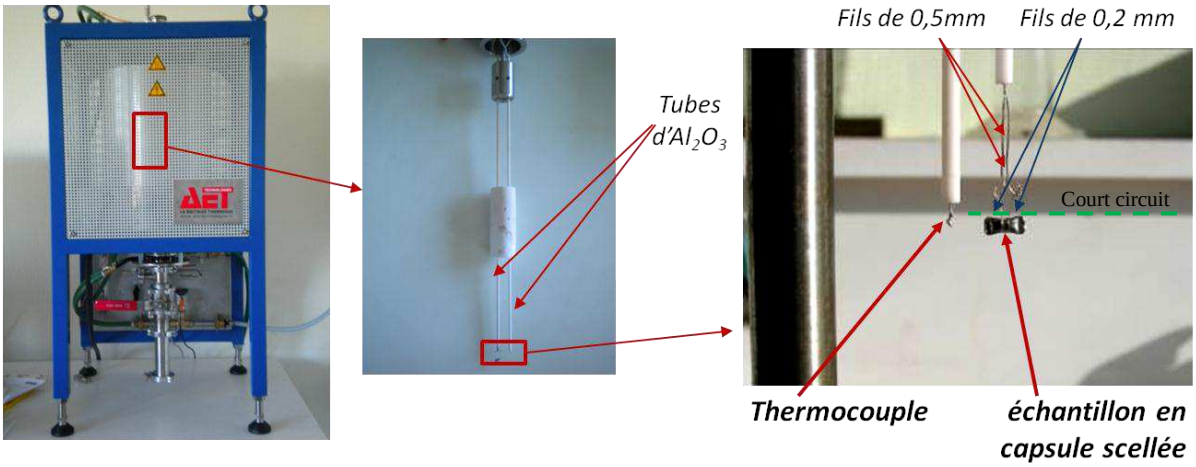


Figure II-5 Montage expérimental pour la trempe en capsule scellée

La capsule est alors ouverte afin de récupérer l'échantillon qui, une fois mis en résine, est poli grâce à des disques de polissage dont la granulométrie minimale est de 1µm (Struers rotopol-31). Pour les échantillons binaires fortement hygroscopiques contenant du P_2O_5, le polissage a été effectué avec du pétrole dénaturé afin d'éviter tout contact entre l'eau et l'échantillon.
Une fois poli, l'échantillon peut être observé et analysé par microscopie électronique à balayage (F.E.I., XL 40 TMP ESEM).

Le taux d'émission d'électrons rétrodiffusés émis au cours de l'observation est une fonction croissante du numéro atomique des atomes présents dans l'échantillon. Ainsi, si un échantillon contient plusieurs phases, celles-ci apparaitront, en mode électrons rétrodiffusés, avec des contrastes différents. La composition chimique des phases est également déterminée par spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) basée sur la détection des rayons X.
Les rayons X sont émis au cours du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons (énergie de l'ordre de 20keV). L'émission se produit dans une « poire » de dimension micrométrique. Ces analyses ont été réalisées avec une référence étalon de cobalt et, à l'aide d'un logiciel développé par Oxford Instruments.

La température de liquidus peut être déterminée par simple observation réalisée par microscopie électronique à balayage. Pour un échantillon trempé au-dessus de la température de liquidus, aucun contraste ne sera observé en mode électron rétrodiffusés puisqu'il n'y aura qu'une seule phase présente (la phase liquide) tandis que l'observation d'un échantillon trempé à une température inférieure à la température de liquidus mettra en évidence la présence de plusieurs phases (deux au minimum, l'une étant cristallisée).

La température de liquidus est donc comprise entre la température de trempe la plus élevée, pour laquelle un contraste de phases est observé (T=X °C dans l'exemple **Figure** II-6) et la température de trempe la plus faible pour laquelle aucun contraste n'est présent lors de l'analyse de l'échantillon (T=Y °C dans l'exemple **Figure** II-6).

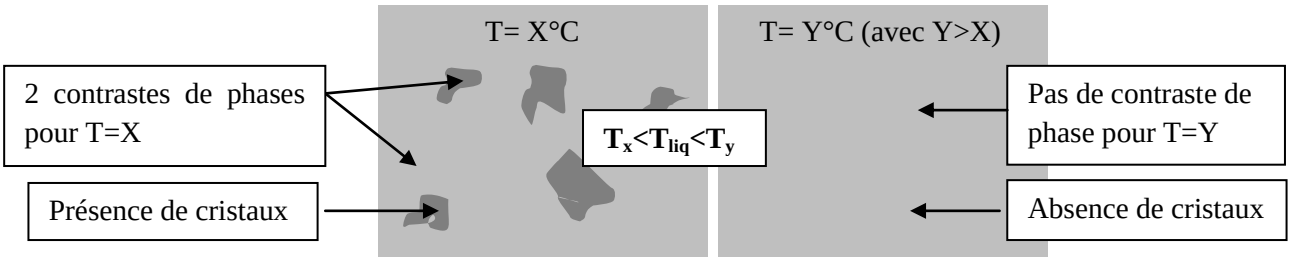


Figure II-6 Détermination de la température de liquidus par microscopie

II.3 Etude du binaire SiO_2-P_2O_5

II.3.1 Bibliographie

Le diagramme de phase a été étudié par Tien et Hummel [2] en 1962 et plus récemment, en 1988, par Mal'shikov et Bondar [3], cependant le système binaire SiO_2-P_2O_5 est encore assez mal connu.
Les phases intermédiaires décrites dans la littérature sont $Si_5P_6O_{25}$ et SiP_2O_7. Les structures cristallographiques de ces composés sont listées dans le **Tableau** II-2.

Formule du composé	groupe d'espace	Paramètre de maille a(nm)	b (nm)	c (nm)	β (nm)	domaine de stabilité
$Si_5P_6O_{25}$	R3	0,7869		2,4138		<1393K
SiP_2O_7						
α' Cubique	Pa3	0,748				1373K < α' < 1523K
α tétragonal		2,236		1,491		1273K < α < 1373K
β monoclinique	$P2_1/n$	0,473	1,202	0,762	9,13	1073 < β < 1273K
β' monoclinique	$P2_1/c$	0,473	0,635	1,473	9,22	773K < β' < 1073K
β" hexagonal	hexagonal $P6_3/m$	0,472		1,182		573K < β" < 773K

Tableau II-2 les composés Si-P [4]

La composition et la structure du composé intermédiaire ne sont pas totalement établies. Sa composition varie suivant les auteurs ([2]→[10]).
Elle peut être $Si_2P_2O_9$, $Si_3P_2O_{11}$ ou encore $Si_5P_6O_{25}$. Les paramètres de maille obtenus par diffraction des rayons X sont trop proches pour permettre une distinction [6].

Tien et Hummel proposent la structure $Si_2P_2O_9$ comme la plus probable, tandis que Mal'shikov et Bondar considèrent que la stœchiométrie (obtenue par rayons X et analyses chimiques) correspondrait au composé $Si_5P_6O_{25}$ (58.5 %m de P_2O_5) qui se décompose à 1393 K.

Le composé intermédiaire, SiP_2O_7, possède quatre transitions polymorphiques [4] :

- La forme α' SiP_2O_7 possède une structure cubique. Le point de fusion congruente est situé à 1523 K ;
- La forme α SiP_2O_7 possède une structure tétragonale. La température de transition avec la forme suivante (α') se situe à 1373 K ;
- La forme β SiP_2O_7 possède une structure monoclinique. La température de transition avec la forme suivante (α) se situe à 1273 K ;
- La forme β' SiP_2O_7 possède une structure monoclinique. La température de transition avec la forme suivante (β) se situe à 1073 K ;

- La forme β'' SiP_2O_7 possède une structure hexagonale. La température de transition avec la phase suivante (β') se situe à 773 K.

Tien et Hummel ont établi, par méthode de trempe en capsule scellée, le diagramme de phase SiO_2-P_2O_5 (**Figure** II-7) pour des proportions molaires de P_2O_5 allant de 0% à 50%.

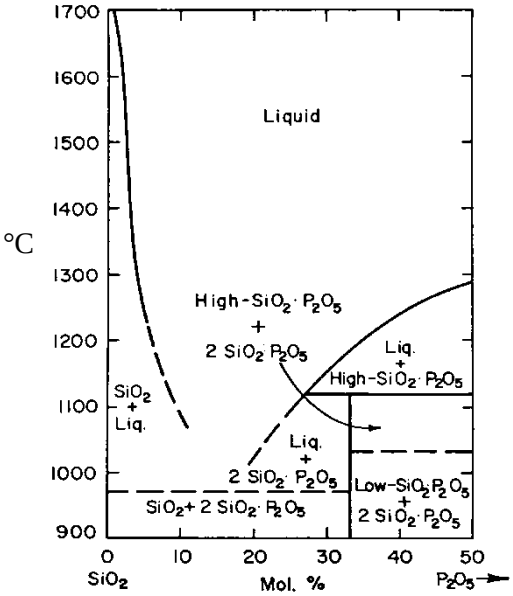


Figure II-7 système SiO_2-P_2O_5 d'après Tien et Hummel [2]

La température de liquidus du mélange est alors comprise entre 1713°C (1986K) (cristobalite pure) et 1290°C (1563K) pour une proportion molaire de 50% de P_2O_5.
Tien et Hummel ont reporté la présence de deux composés intermédiaires : $SiO_2.P_2O_5$ (SiP_2O_7) et $2SiO_2.P_2O_5$ ($Si_2P_2O_9$).

- Le composé $2SiO_2.P_2O_5$ est un composé à fusion non congruente. Il se décompose à 1120°C (1393K) ;
- Le composé $SiO_2.P_2O_5$ possède une transition polymorphique à 1030°C (1303K) (high $SiO_2.P_2O_5$/ low $SiO_2.P_2O_5$).

Dans le domaine le plus riche en P_2O_5 (32 à 50% molaire de P_2O_5) on observe la coexistence des deux composés SiP_2O_7 et $Si_2P_2O_9$ entre 900°C (1173K) et 1120°C (1393K).
Le diagramme n'est que partiellement établi entre 0% et 25% molaire de P_2O_5 en raison d'une probable immiscibilité à l'état liquide. Tien et Hummel ont suspecté la présence d'un eutectique à bas point de fusion, à une température inférieure à 1000°C (1273K) pour une proportion de P_2O_5 de 15% molaire.

Mal'shikov et Bondar ont établi leur diagramme SiO_2-P_2O_5 [3] (**Figure** II-8) pour des proportions massiques de P_2O_5 allant de 0% à 80%. Contrairement à Tien et Hummel, ils ont pu déterminer les températures de liquidus sur le domaine compris entre 0% et 40% massique de P_2O_5.

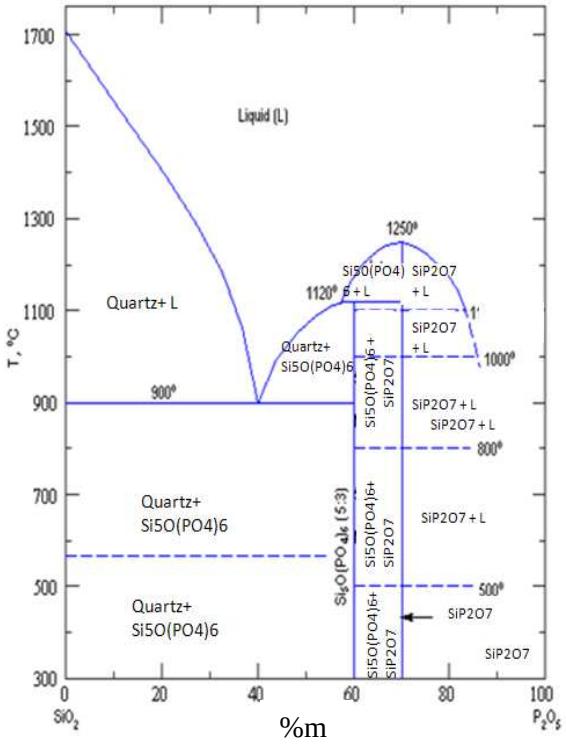


Figure II-8 système SiO_2-P_2O_5 d'après Mal'shikov et Bondar [3]

La température de liquidus est comprise entre 1700°C (1973K) et 900°C (1173K) (eutectique à 38,6% massique= 19.75 % molaire).
Mal'shikov et Bondar mettent en évidence la présence de deux composés définis $Si_5O(PO_4)_6$ [$Si_5P_6O_{25}$] (à 60% massique de P_2O_5) et SiP_2O_7 (à 70% massique de P_2O_5).

- Le composé $Si_5P_6O_{25}$ est un composé à fusion non congruente qui se décompose à 1120°C (1393K). Il possède une transition polymorphique à 580°C (853K) ;
- Le composé SiP_2O_7 est un composé à fusion non congruente et fond à 1250°C (1523K). Il a plusieurs transitions polymorphiques à 500°C, 800°C, 1000°C, et 1080°C (soit 773, 1073, 1273 et 1353K).

Pour des faibles proportions de P_2O_5 (jusqu'à 60%), on observe la coexistence de deux composés quartz (SiO_2) et $Si_5P_6O_{25}$.
Pour des teneurs en P_2O_5 plus forte, les phases cristallisées sont SiP_2O_7 et $Si_5P_6O_{25}$.
La présence d'un eutectique est également confirmé à 900°C (1173K) pour 40% massique de P_2O_5.
Il est difficile de retenir une étude plutôt que l'autre. Les travaux de Mal'shikov et Bondar sont plus complets. Les incertitudes concernant la détermination des composés sont renforcées par l'absence de données thermodynamiques sur ces composés intermédiaires.

II.3.2 <u>Préparation des échantillons</u>

.
Les températures de liquidus de deux compositions du binaire SiO_2-P_2O_5 ont été déterminées pour :

- Un mélange à 75% massique de SiO_2 et 25% massique de P_2O_5 ;
- Un second mélange, plus riche en phosphore, à 50% massique de SiO_2 et 50% massique de P_2O_5.

Ces deux compositions sont reportées sur les diagrammes de phases connus (Tien et Hummel, **Figure** II-9 ; Mal'shikov et Bondar **Figure** II-10).

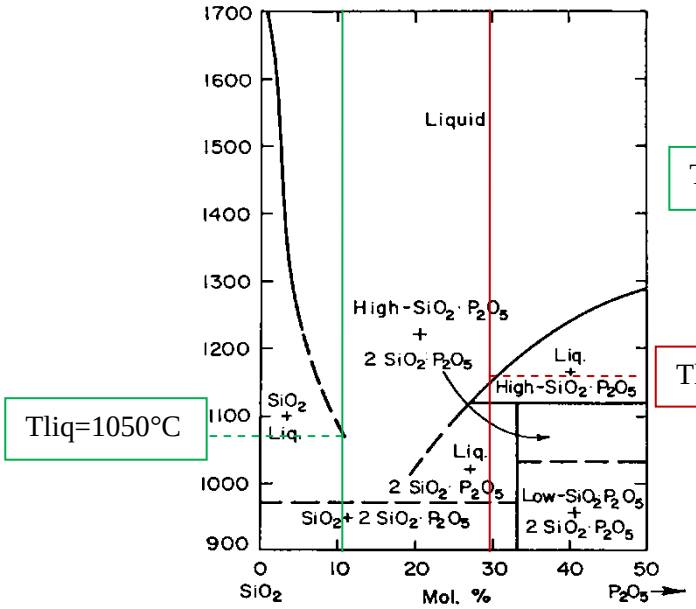


Figure II-9 Compositions replacées dans le diagramme établi par Tien et Hummel

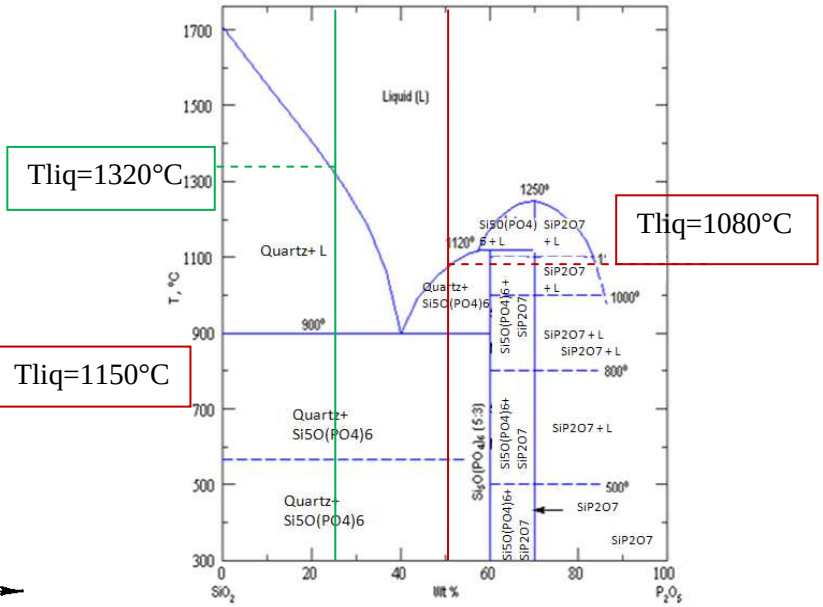


Figure II-10 Compositions replacées dans le diagramme établi par Mal'shikov et Bondar

Pour l'échantillon 50%m SiO_2 et 50%m P_2O_5 la température de liquidus est de 1150°C d'après Tien et Hummel et 1180°C selon Mal'shikov et Bondar.
Pour l'échantillon 75%m SiO_2 et 25%m P_2O_5 les températures de liquidus sont respectivement de 1070°C et 1320°C.
On observe une différence importante sur les valeurs des températures de liquidus obtenues par les deux auteurs. Elle est de l'ordre de 180°C pour la composition 75%m SiO_2 et 25%m P_2O_5 et de 70°C pour la composition 50%m SiO_2et 50%m P_2O_5.
Les composés sont préparés à partir de précurseurs de SiO_2 et de $NH_4H_2PO_4$ qui se décompose en température pour former du P_2O_5, de l'eau et de l'ammoniac gazeux suivant la réaction (II-1) :

$$2\,NH_4H_2PO_4 \rightarrow P_2O_5 + 2\,NH_3 + 3H_2O$$

(II-1)

Le **Tableau** II-3 indique les références commerciales des produits utilisés (fournisseurs et pureté).

	SiO_2 (CAS# 14808-60-7)	$NH_4H_2PO_4$ (CAS# 7722-76-1)
fournisseur	Alfa Aesar	Alfa Aesar
pureté	99.50%m	98.0% m minimum
N° de lot	F30W028	D14R007

Tableau II-3 pureté et fournisseurs des précurseurs utilisés

Les variations de masse ont été mesurées par analyse thermogravimétrique (**Figure** II-13 et **Figure** II-12) pour des températures comprises entre $T_{ambiante}$ et 800°C avec une rampe de 10°C/minute avec un appareillage ATD/ATG de marque SETARAM 7.6 SETSYS 2400 (**Figure** II-11).

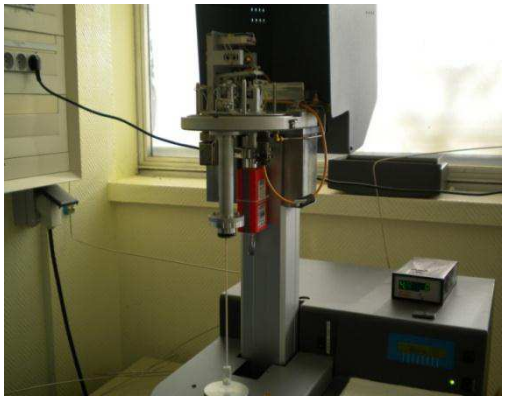


Figure II-11 ATD/ATG SETERAM 7.6 SETSYS 2400

Ces mesures ont été réalisées pour 2 types de préparation :

- Broyage et recuit à 300°C pendant 3h ;
- Broyage et recuit à 800°C pendant 12h. L'opération est ensuite renouvelée une fois.

Théoriquement la perte de masse due à l'évaporation de l'eau et de NH_3 est de 13.41%m pour le composé 75%m SiO_2-25%m P_2O_5 et de 23.65%m sur l'échantillon 50%m SiO_2-50%m P_2O_5. Expérimentalement, les pertes de masses sont de 13,17% et 25.44% respectivement pour les échantillons 75%m SiO_2-25%m P_2O_5 et 50%m SiO_2-50%m P_2O_5. La perte supplémentaire peut être due à la volatilisation du P_2O_5 ou aux impuretés contenues dans la silice et le phosphate d'ammonium utilisés pour ces synthèses.

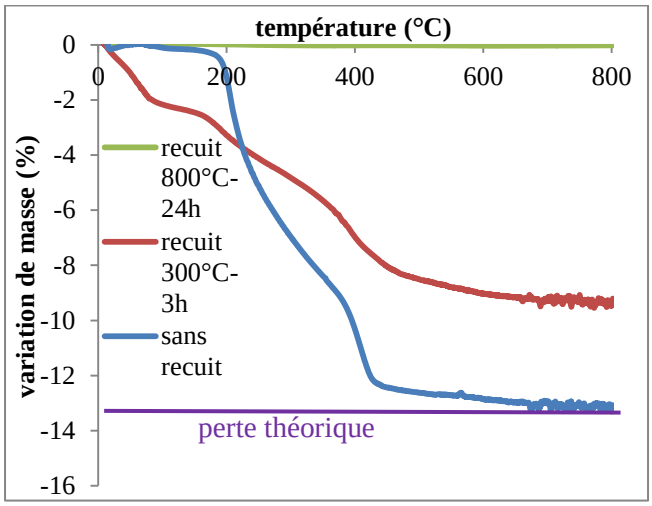


Figure II-12 Analyse thermogravimétrique de l'échantillon 75% SiO_2-25% P_2O_5

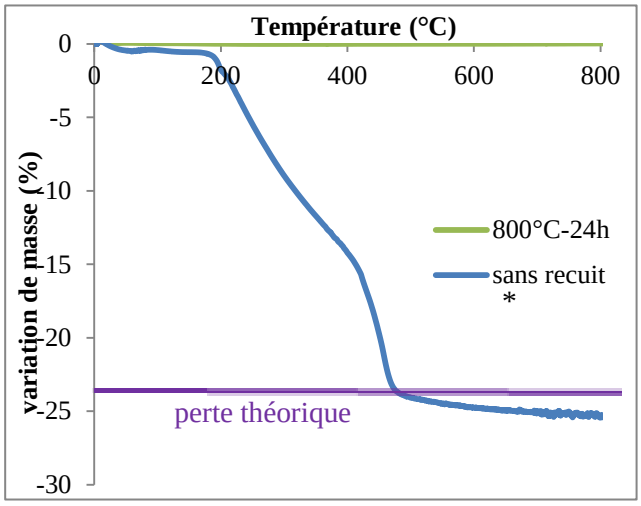


Figure II-13 Analyse thermogravimétrique de l'échantillon 50% SiO_2-50% P_2O_5

** La mesure de perte de masse après recuit à 300°C n'a pu être réalisée en raison d'une trop grande viscosité du mélange.*

L'analyse de l'échantillon après recuit à 300°C durant 3h indique une perte de masse de 9,76% pour le 75%m SiO_2-25%m P_2O_5. Avec ce type de recuit, la transformation du $NH_4H_2PO_4$ en P_2O_5 n'est donc pas totale. La perte de masse d'environ 2% avant 100°C met en évidence un départ de H_2O libre et donc une réhydratation du produit synthétisé après le recuit.

Les échantillons recuits à 800°C durant 12h ne perdent plus de masse entre 20°C et 800°C. La totalité du précurseur utilisé a réagi et ce traitement sera donc utilisé pour préparer les échantillons pour les expériences de détermination des températures de liquidus.

II.3.3 Détermination des températures de liquidus

II.3.3.1 Le composé binaire : 50% SiO_2 50% P_2O_5

Caractérisation par diffraction des rayons X après trempe

Les échantillons, une fois recuits, sont chauffés jusqu'à la température d'essai, puis un palier de 3h est réalisé. Ils sont ensuite trempés et broyés pour les analyser par diffraction X.
Entre 800°C et 1000°C, peu d'évolutions sont à noter (**Figure** II-14). Le composé cristallise sous la forme de quartz (SiO_2), de SiP_2O_7 sous quatre polymorphes (la forme tetragonale et monoclinique, mais également de faible intensité une seconde phase monoclinique et la forme cubique), et d'une forme plus complexe, $Si_5O(PO_4)_6$ ou $Si_3(PO_4)_4$, qui est la phase majoritaire.

Ces résultats sont en accord avec les données de Mal'shikov qui avait mis en évidence la présence d'un mélange de quartz et de $Si_5O(PO_4)_6$ pour des temps de palier de l'ordre de 100h. La cinétique de cristallisation est lente, puisque l'on observe, bien qu'en phase minoritaire, le composé SiP_2O_7.

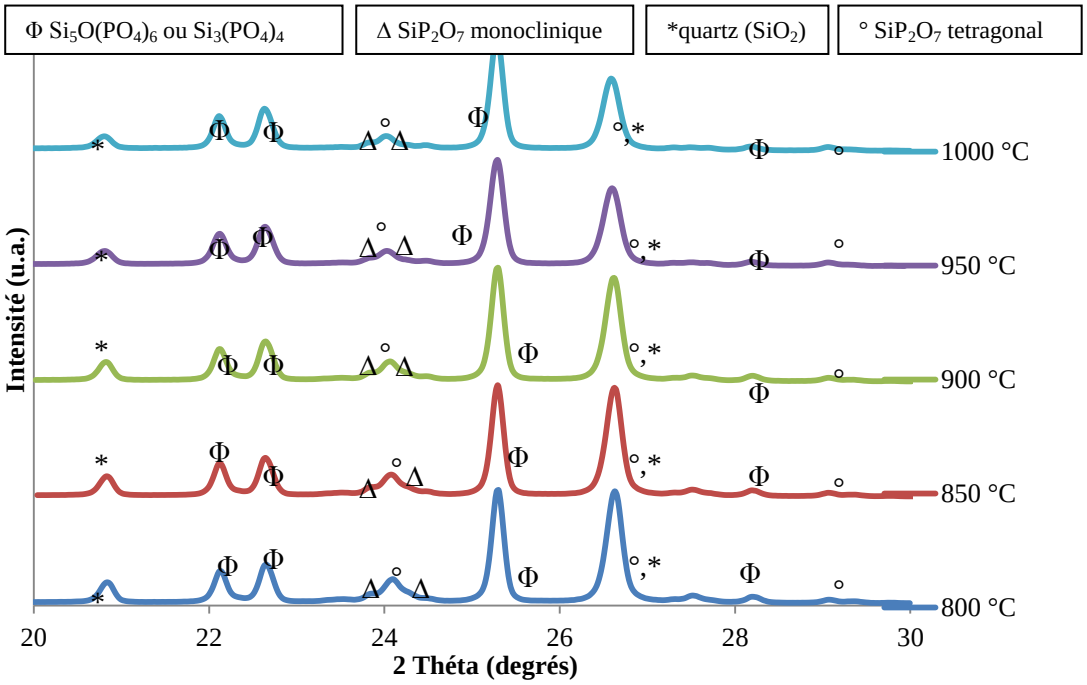


Figure II-14 Cristallisation de l'échantillon 50%m SiO_2 et 50%m P_2O_5 entre 800°C et 1000°C

La phase complexe ($Si_5O(PO_4)_6$ ou $Si_3(PO_4)_4$ et la forme monoclinique de SiP_2O_7 (le polymorphe le moins stable en température d'après la bibliographie) disparaissent entre 1000°C et 1100°C. On observe également (**Figure** II-15) une diminution importante de l'intensité des pics des phases cristallisées après trempe à 1100°C. Le liquidus est compris entre 1125°C et 1150°C ce qui est conforme aux valeurs trouvées par Tien et Hummel (1150°C) mais légèrement plus élevé que celle

établie par Mal'shikov et Bondar (1080°C). La phase cubique de SiP_2O_7 fond de manière congruente.

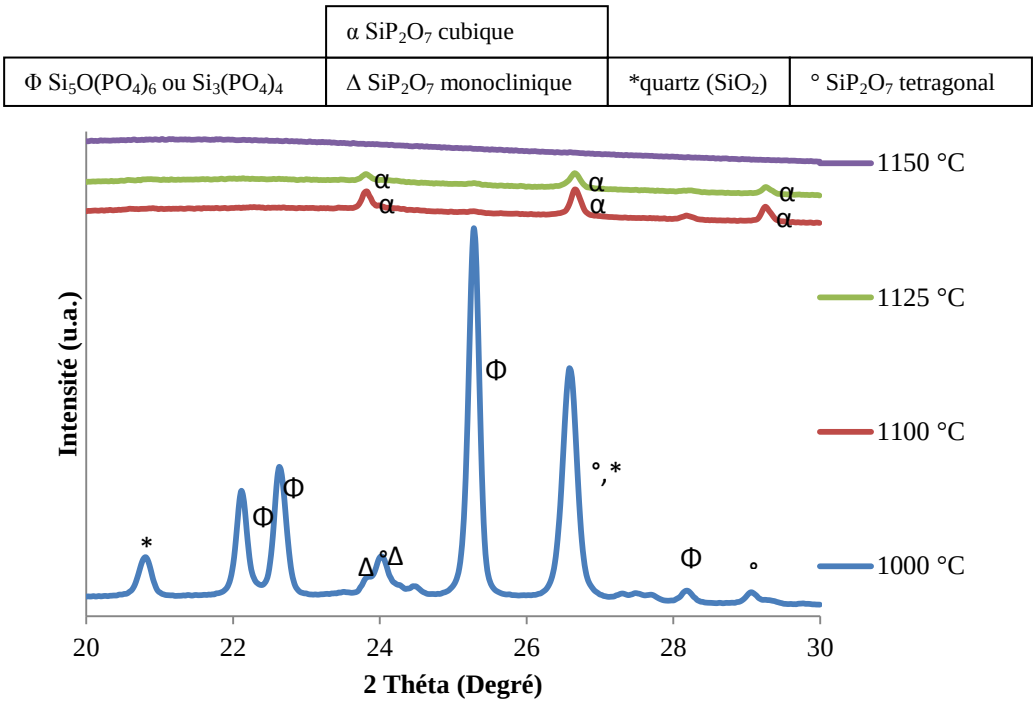


Figure II-15 Température de liquidus de l'échantillon 50%m SiO_2 et 50%m P_2O_5

Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures de DSC (300mg, sous air, rampe de 10°C /min) réalisées (**Figure** II-16) après recuit du système à 800°C indiquent la présence d'un pic endothermique à 1119°C correspondant à la fusion de l'échantillon.

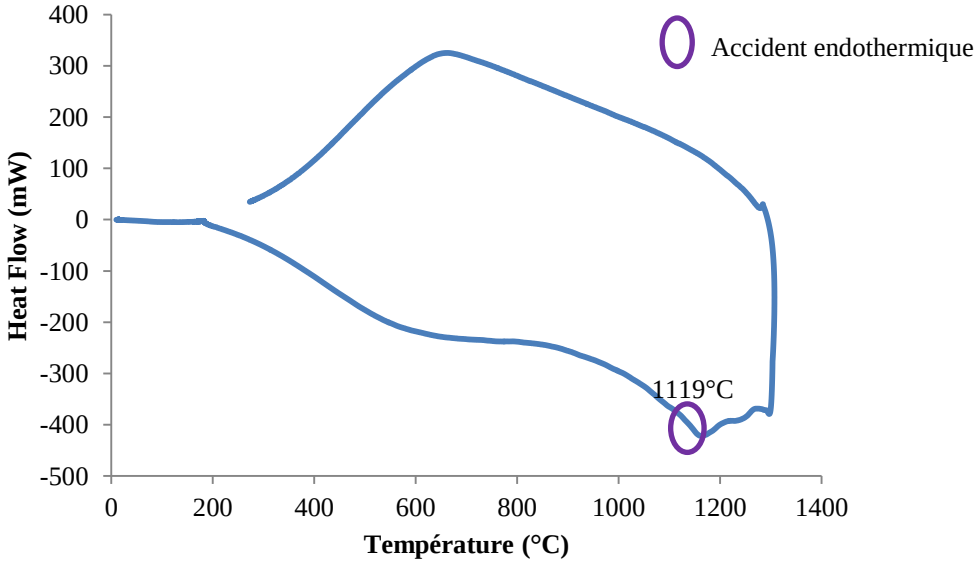


Figure II-16 DSC sur l'échantillon 50%m SiO_2 et 50%m P_2O_5

Observation par microscopie électronique à balayage après trempe

Les échantillons trempés après maintien à 1100°C (**Figure** II-17), 1125°C (**Figure** II-18), 1150°C (**Figure** II-19) ont été analysés par microscopie électronique à balayage.

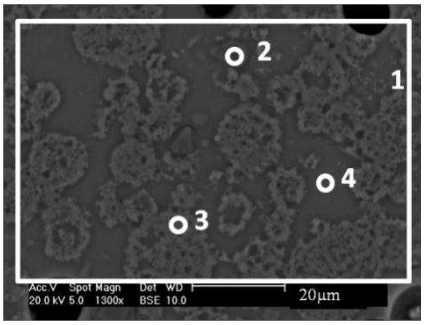


Figure II-17 clichés MEB de l'échantillon trempé à 1100°C (électrons rétrodiffusés)

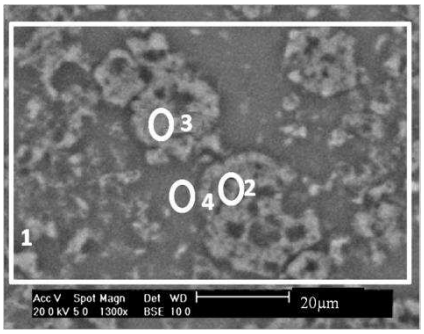


Figure II-18 clichés MEB de l'échantillon trempé à 1125°C (électrons rétrodiffusés)

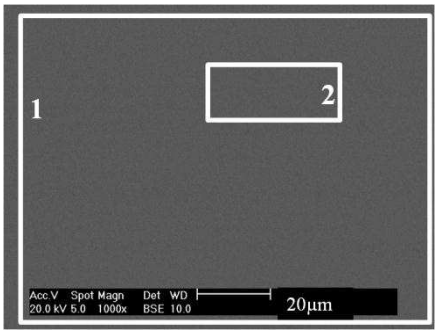


Figure II-19 clichés MEB de l'échantillon trempé à 1150°C (électrons rétrodiffusés)

zone	SiO_2	P_2O_5
1	53.5	46.5
2	96.5	3.5
3	34.5	65.5
4	67.7	32.3

Tableau II-4 composition massique des phases observées à 1100°C

zone	SiO_2	P_2O_5
1	50.8	49.2
2	36.8	63.2
3	36.1	63.9
4	52.5	47.5

Tableau II-5 composition massique des phases observées à 1125°C

zone	SiO_2	P_2O_5
1	50.9	49.1
2	50.3	49.7

Tableau II-6 composition massique des phases observées à 1150°C

A 1100°C, trois phases sont observées et analysées par EDS (**Tableau** II-4):

- Une matrice vitreuse riche en silice (pointé n°4, **Figure** II-17) dont la composition massique est de l'ordre de 67% de SiO_2 et 33% de P_2O_5 ;
- Des grains de quartz (pointé n°2, **Figure** II-17), peu présents sur l'échantillon ;
- Des zones, vraisemblablement cristallisées, riches en P_2O_5 (pointé n°3 **Figure** II-17). Le pourcentage massique en P_2O_5 dans ces zones est de 65% ;

Afin de déterminer la nature des cristaux, les pourcentages massiques des phases identifiées par diffraction des rayons X, sont reportés dans le **Tableau** II-7.

% massique	P_2O_5	SiO_2
SiP_2O_7	70.3	29.7
$Si_5O(PO_4)_6$	58.7	41.3
$Si_3O(PO_4)_4$	61.2	38.8

Tableau II-7 Composition massique de différentes phases Si-P

Vu la très faible taille de ces zones, il est fort probable que les analyses réalisées englobent également une partie de la phase vitreuse riche en SiO_2 (« la poire » de mesure EDS analysant un volume de 1µm^3). Il n'est donc pas possible, par cette technique de déterminer la nature exacte de ces cristaux de petites tailles mais il est envisageable de les attribuer à la phase SiP_2O_7 (avec une mesure correspondant aux cristaux associés à 35% de verre).

A 1125°C, deux phases sont observées et analysées (**Tableau** II-5):

- Une matrice vitreuse s'appauvrissant en SiO_2 (52,7% massique contre 67% à 1100°C) ;
- Des cristaux Si-P de composition 63% P_2O_5 et 37% SiO_2.

A 1150°C, on observe une phase vitreuse uniforme et de composition 50-51% SiO_2 et 50-49% P_2O_5 (**Tableau** II-6).
En conséquence, la température de liquidus est estimée entre 1125°C et 1150°C.

II.3.3.2 Le composé binaire : 75%m SiO_2 25%m P_2O_5

Caractérisation par diffraction des rayons X après trempe

Pour une composition plus riche en silice, on observe une cristallisation sous la forme de SiP_2O_7 (forme cubique) et de quartz (**Figure** II-20). Très peu d'évolutions sont à noter entre 800°C et 1000°C. La diminution de l'intensité des pics de diffraction indique l'apparition d'une phase vitreuse entre 800°C et 850°C dont la proportion augmente avec la température de traitement.

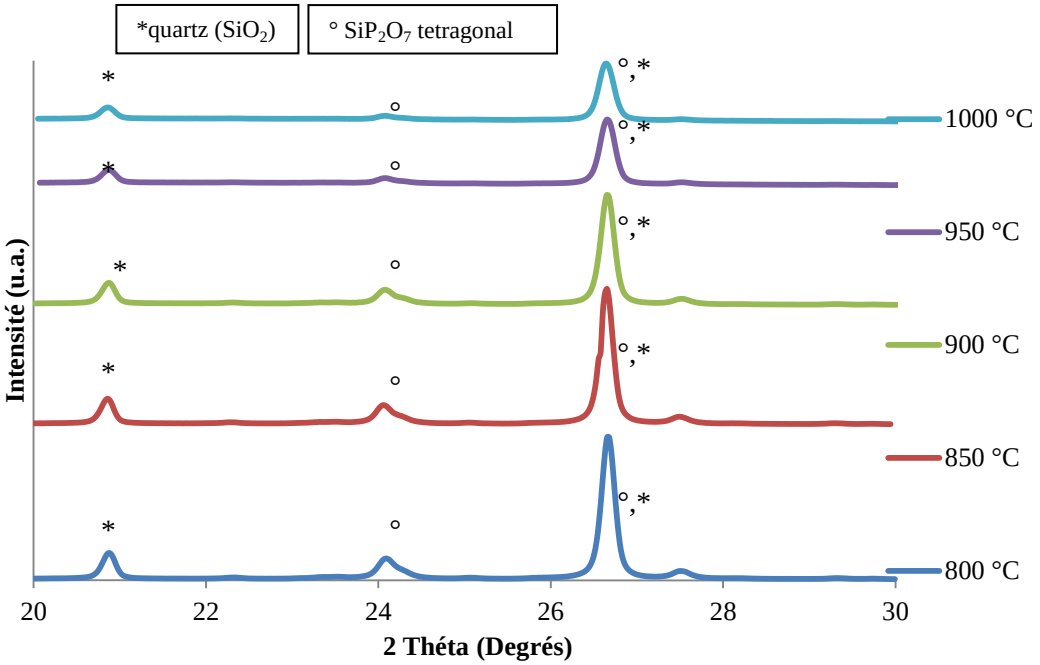


Figure II-20 Cristallisation de l'échantillon 75% SiO_2-25% P_2O_5 entre 800°C et 1000°C

La température de liquidus (**Figure** II-21), est comprise entre 1237°C et 1250°C avec la disparition du quartz.

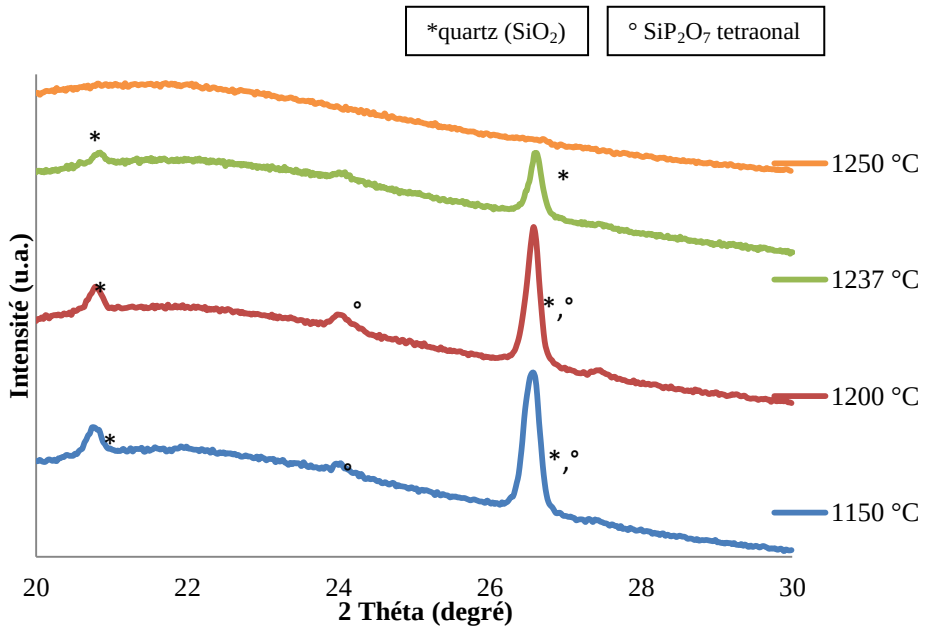


Figure II-21 Température de liquidus de l'échantillon 75 SiO_2-25 % P_2O_5 par DRX

Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

300mg d'échantillon 75%m SiO_2-25%m P_2O_5 ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage entre la température ambiante et 1300°C, sous une atmosphère d'air et une rampe de 10°C/minute.

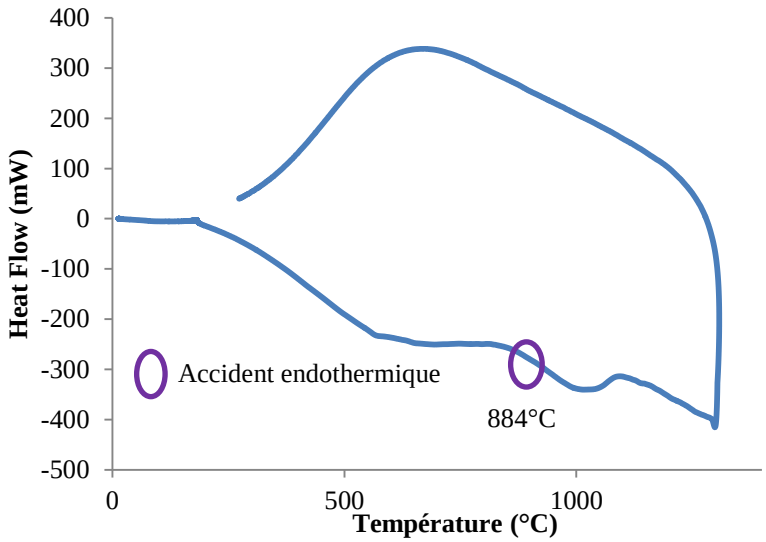


Figure II- 22 analyse thermique différentielle sur l'échantillon 75 %m SiO_2 25%m P_2O_5

Un léger accident endothermique est observé à 884°C (**Figure** II- 22). Cet accident pourrait correspondre à la fusion de l'eutectique.

Microscopie électronique à balayage

Les échantillons trempés après maintien à 1225°C (**Figure II-23**), 1250°C (**Figure** II-24), ont été analysés par microscopie électronique à balayage.

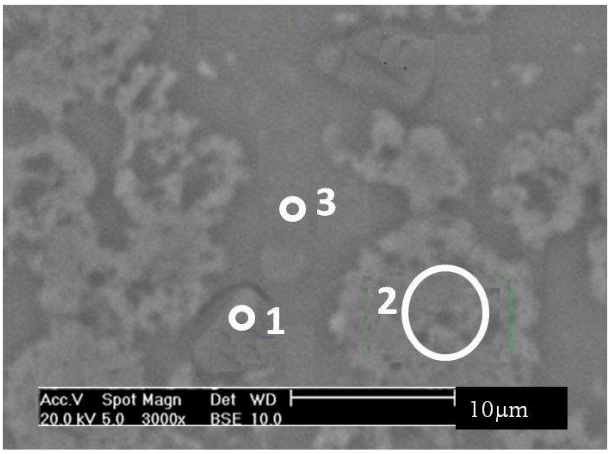


Figure II-23 clichés MEB de l'échantillon trempé à 1225°C (électrons rétrodiffusés)

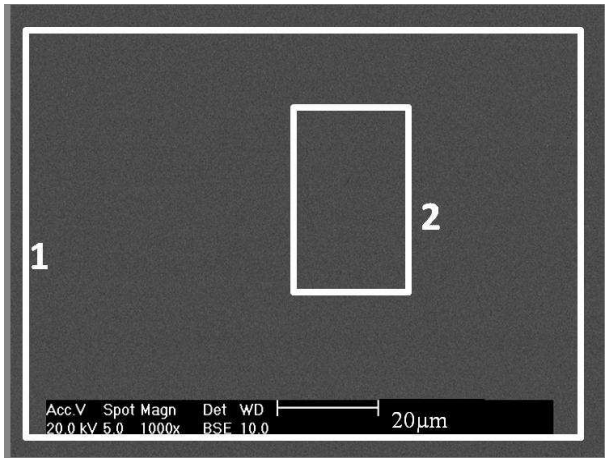


Figure II-24 clichés MEB de l'échantillon trempé à 1250°C (électrons rétrodiffusés)

zone	SiO_2	P_2O_5
1	97.52	2.48
2	41.47	57.62
3	66.33	33.67

Tableau II-8 composition massique des phases observées à 1225°C

zone	SiO_2	P_2O_5
1	76.2	23.8
2	75.8	24.2

Tableau II-9 composition massique des phases observées à 1250°

A 1225°C, trois phases sont observées et analysées par EDS (**Tableau** II-8):

- Une matrice vitreuse riche en silice (pointé n°3, **Figure** II-23) dont la composition massique est de l'ordre de 67% de SiO_2 et 33% de P_2O_5 ;
- Des cristaux de quartz (pointé n°1, **Figure** II-23), peu présents sur l'échantillon ;
- Des zones, vraisemblablement cristallisées riches en P_2O_5 (pointé n°2, **Figure** II-23). Le pourcentage massique en P_2O_5 dans ces zones est de 57%.

A 1250°C (**Figure** II-24), on observe une phase vitreuse uniforme et de composition 76% SiO_2 et 24% P_2O_5 (**Tableau** II-9).
En conséquence, la température de liquidus est estimée entre 1225°C et 1250°C.

II.3.4 Modélisation thermodynamique du diagramme SiO_2-P_2O_5

Les résultats obtenus, ainsi que les données recueillies par Mal'shikov et Tien, ont été intégrés dans un logiciel de calcul thermodynamique Thermocalc®, utilisant la méthode de calcul Calphad [11]. Le diagramme SiO_2-P_2O_5 (**Figure** II-25) a ainsi pu être modélisé par une équipe du Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie du Département de Physico-Chimie (DPC) du CEA-Saclay [4].

Pour la composition 75% SiO_2-25% P_2O_5, les calculs thermodynamiques effectués privilégieraient la formation :

- D'un équilibre quartz + $Si_5P_6O_{25}$ jusque 880°C ;
- Puis d'un équilibre tridymite + $Si_5P_6O_{25}$ jusque 900°C ;
- De l'apparition d'une phase liquide au-delà de 900°C due à la fusion de $Si_5P_6O_{25}$;
- Enfin, la fusion du dernier cristal (tridymite) à 1350°C.

Pour la composition 50% SiO_2-50% P_2O_5, les calculs thermodynamiques indiquent la formation :

- D'un équilibre quartz + $Si_5P_6O_{25}$ jusque 880°C ;
- Puis d'un équilibre tridymite + $Si_5P_6O_{25}$ jusque 900°C ;
- De l'apparition d'une phase liquide au-delà de 900°C ;
- Enfin, la fusion du dernier cristal ($Si_5P_6O_{25}$) à 1130°C.

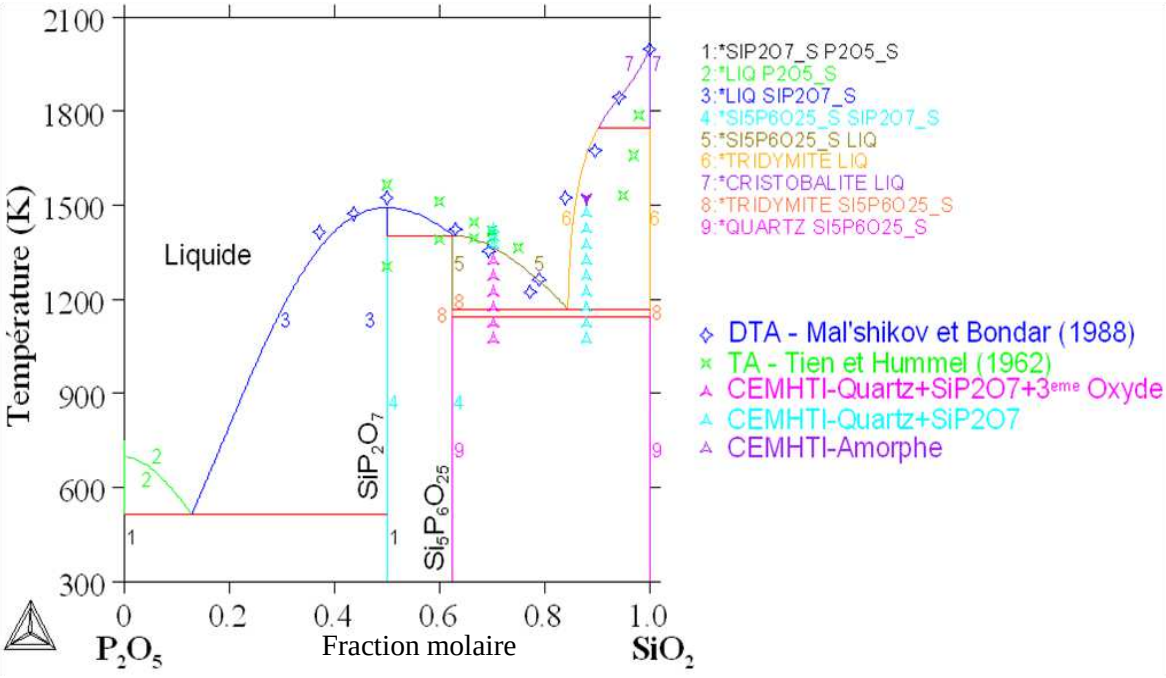


Figure II-25 Diagramme SiO_2-P_2O_5 modélisé [4]

II.3.5 Discussion

Le diagramme de phase SiO_2-P_2O_5 a été étudié pour deux compositions 75% m SiO_2-25% m P_2O_5 et 50%m SiO_2-50% mP_2O_5. Les températures de liquidus de ces deux compositions ont été déterminées par plusieurs techniques complémentaires.

La diffraction des rayons X permet, avec le protocole utilisé, de détecter 0.25% massique de cristaux dans une matrice vitreuse SiO_2-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5.

L'observation par microscopie électronique à balayage présente notamment l'avantage de pouvoir obtenir la composition de la phase vitreuse et des cristaux par analyse EDS.

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer les températures de cristallisation, de transition de phase et de fusion d'un échantillon.

Le système SiO_2-P_2O_5 cristallise en formant un mélange de quartz et de phosphates de silicium sous plusieurs formes. Pour la composition riche en silice, on observe la formation de SiP_2O_7 cubique tandis que pour la composition équi-massique, 3 polymorphes différents sont formés : SiP_2O_7 cubique, SiP_2O_7 monoclinique et un composé plus complexe de formule $Si_5O(PO_4)_6$ ou $Si_3(PO_4)_4$. Pour de faibles proportions de P_2O_5, c'est-à-dire pour la composition 75% SiO_2-25% P_2O_5, la littérature privilégie la formation de ($Si_5O(PO_4)_6$ ou $Si_3(PO_4)_4$), composé défini complexe possédant le taux de phosphore le plus faible. Or, les analyses ont montré que c'est le composé SiP_2O_7 qui cristallise.

Plusieurs auteurs ont étudié la structure des phosphates de silicium par diffraction des Rayons X [10] et par RMN ([12], [13]). Les analyses mettent en évidence la présence d'une coordinence VI du silicium lié à 6 groupements phosphates pour les pyrophosphates. Les phases monocliniques sont des

phases existantes à haute température qui requièrent des temps de recuit long [9] et ne proviennent pas de la transformation en température des phases hexagonales et tétragonales.
La formation de $Si_5O(PO_4)_6$ est observée pour des températures supérieures à 900°C et nécessite une perte élevée de P_2O_5 par exemple par des ruptures de liaison pour former des ions PO_4^{3-}.
L'existence du composé SiP_2O_7 est en désaccord avec les données bibliographiques. En effet, Mal'shikov d'une part et Tien d'autre part ont obtenu une cristallisation respectivement sous forme de quartz + $Si_5O(PO_4)_6$ (ce dernier composé fondant vers 900°C) et de quartz+$Si_2P_2O_9$ (le phosphate de silicium fondant vers 960°C)

Pour la composition riche en P_2O_5, on observe une fusion de la forme cubique SiP_2O_7 qui est le polymorphe haute température.

Pour la composition à 25 % massique de P_2O_5, on observe la fusion du quartz en tant que dernière phase cristallisée.
Les températures de liquidus obtenues sont proches des valeurs de la bibliographie et les résultats obtenus par les méthodes de diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage donnent des résultats identiques.
En revanche, la DSC ne permet pas d'obtenir les valeurs de liquidus de manière précise, notamment pour la composition 75%m SiO_2-25%m P_2O_5.

- Pour la composition 75% SiO_2-25% P_2O_5, les températures de liquidus obtenues sont de 1137°C (+/- 20°C) par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage ;
- Pour la composition 50% SiO_2-50% P_2O_5, les températures de liquidus obtenues sont de 1242°C (+/- 20°C) par diffraction des rayons X et 1262°C (+/- 20°C) par microscopie électronique à balayage.

II.4 Détermination des températures de liquidus des composés inorganiques présents dans les boues de stations d'épuration.

II.4.1 Bibliographie

Les boues d'épuration, sont les principaux déchets produits par une station d'épuration à partir d'effluents liquides ménagers et industriels. Celles-ci sont composées de deux phases distinctes:

- Une phase organique, dont la proportion massique sur matière sèche est de l'ordre de 50 à 70%, valorisable lors de l'incinération ou de la gazéification, car transformable en gaz de synthèse, composé majoritairement de dihydrogène et de monoxyde de carbone. La formule chimique de la partie organique est $CH_{1.62}O_{0.48}N_{0.09}S_{0.01}$;

- Une phase minérale, présente à hauteur de 30% à 50% sur matière sèche. La composition de cette fraction inorganique est très variable mais est principalement constituée de silice, d'oxyde de fer, d'alumine, de chaux et d'oxyde de phosphore. Ces 5 oxydes constituent en moyenne 90% de la phase minérale des boues.

La composition de la fraction minérale dépend de plusieurs facteurs comme l'origine des eaux résiduaires (urbaines, pluviales, industrielles), du type de traitement que les eaux ont subi (primaires, secondaires, tertiaires), des réactifs de traitement utilisés notamment pour la déphosphatation des eaux (polymère, $AlCl_3$ ou $FeCl_3$), de la saison, et du séchage des boues.

Les boues dites primaires sont issues de la première étape de traitement de l'eau, qui consiste à récupérer la matière en suspension par sédimentation, flottation ou par traitement chimique. Des coagulants minéraux ($AlCl_3$ ou $FeCl_3$) sont utilisés pour cette étape.
Les boues secondaires (ou biologiques) sont générées suite à un traitement biologique des boues primaires par des bactéries afin de traiter la pollution restante.
Les boues tertiaires sont issues d'un traitement poussé, généralement pour éliminer l'azote et le phosphore et dans certains cas des composés spécifiques provenant d'effluents industriels. Ces traitements nécessitent une grande quantité de réactifs à bases de fer, d'aluminium et de calcium. Le phosphore et l'azote sont piégés lors de cette étape. Ainsi, une boue ayant subi un traitement tertiaire poussé sera très fortement chargée en phosphates.

Les boues traitées ont une siccité (définie comme le pourcentage de matière sèche) de l'ordre de 5%. Pour être utilisées comme matière première à une valorisation énergétique les boues doivent être déshydratées soit par centrifugation soit par pressage. Après cette étape de déshydratation mécanique la siccité est comprise entre 10% et 35%.

Si la caractérisation des boues d'épuration dans les « métiers de l'eau » est bien connue (matières volatiles/ organiques, mesures de l'humidité et des métaux lourds), elle l'est en revanche nettement moins pour les métiers de la valorisation énergétique pour lesquels il est nécessaire de caractériser finement la partie minérale des boues. En effet, la très forte teneur en charge minérale ne permet pas d'obtenir des rendements énergétiques équivalents à ceux des procédés connus et utilisés comme la gazéification du bois ou du charbon.
La quantité de boues sèches valorisée par traitements thermiques avoisinerait 1,2Mt par an en Europe et aux Etats-Unis [14].

Afin d'améliorer la connaissance de leurs compositions chimiques, 34 fractions minérales de boues de diverses provenances ont été analysées [15].
Il ressort de cette étude que le composé majoritaire des inorganiques des boues est la silice (38% massique en moyenne sur les 34 analyses) et que les oxydes de fer et de phosphore, ainsi que l'alumine et la chaux, sont présents à des teneurs proches de 15% en moyenne mais avec des écarts types très élevés en fonction de la provenance des boues (**Figure** II-26). Cette étude a également permis d'obtenir une composition moyenne.

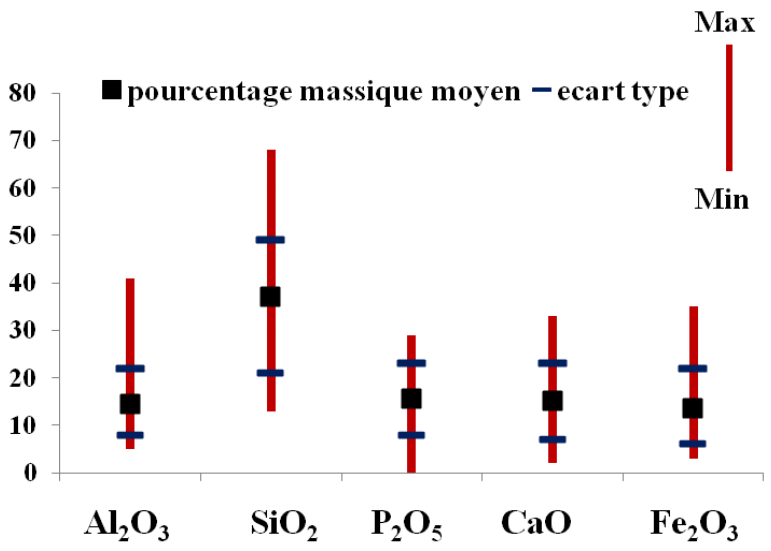


Figure II-26 Ecart type sur la composition des inorganiques contenus dans les boues [15].

Plusieurs auteurs ont caractérisé les inorganiques contenus dans les boues notamment lors de la co-gazéification avec le charbon. L'ajout de boues d'épuration, a pour objectif d'abaisser le point de fusion du mélange minéral afin de rendre la gazéification sur un réacteur à flux entrainé moins coûteuse énergétiquement parlant [16]. L'ajout de boues est estimé entre 20 et 30% massique. Les métaux lourds contenus dans les boues sont alors piégés par solidification lors de la fusion des cendres du charbon [17].

La cristallisation d'un mélange constitué des inorganiques de boues et de charbon a été étudiée par diffraction des rayons X après recuit à 800°C. Les phases présentes majoritairement sont le quartz α (SiO_2), l'anorthite ($CaSiAl_2O_8$), l'hématite (Fe_2O_3) et un silicate de calcium et de sodium. Cheeseman et al[18] ont mis en évidence que la cristallisation de la fraction minérale se faisait sous la forme de whitlockite ($Ca_7Mg_2P_6O_{24}$), d'hématite et de quartz α.

K. Shimauchi et al [19,20] ont étudié la distribution du P_2O_5 entre la phase cristallisée Ca_2SiO_4 et une phase liquide contenant CaO-SiO_2 et Fe_2O_3 en faisant varier d'une part le pourcentage massique de P_2O_5 et d'autre part la composition de la phase liquide. Les mélanges sont fondus à 1600 °C puis refroidis à une vitesse de 10°C/minute jusque 1300°C. La cristallisation d'une solution solide Ca_2SiO_4- $Ca_3(PO_4)_2$ se produit au cours du refroidissement. La cinétique de formation de la phase $Ca_3(PO_4)_2$ à l'interface laitier-Ca_2SiO_4 est très rapide, de l'ordre de la seconde [21]. Ces auteurs ont mis en évidence une relation entre la température, le ratio CaO/SiO_2 et la cristallisation de cette solution solide. L'augmentation du ratio CaO/SiO_2 a pour effet d'accroitre la proportion de P_2O_5 en phase solide et donc favorise la formation de $Ca_3(PO_4)_2$-Ca_2SiO_4. Une augmentation de température favorise à l'inverse la dissolution de ce composé.

Les whitlockites minérales ont pour formule générale $Ca_{18}X_2H_2(PO_4)_{14}$. Elles sont souvent substituées avec X=Fe, Na, Mg. Les cations Ca^{2+} présents dans la structure ont 5 sites cristallographiques non équivalents allant d'une coordinance de 6 à 9 ([22]). Ces structures peuvent d'ailleurs être stabilisées par l'introduction de sodium au sein de la structure pour former $Ca_{18}(Mg,Fe)_2Na_2(PO_4)_{14}$ [23]. Les whitlockites sont étudiées pour des applications de supers conducteurs, de céramiques avec un faible coefficient d'expansion et comme catalyseur notamment pour la conversion d'énergie fossile ([24]→[28]).

La caractérisation de la whitlockite $Ca_9Fe(PO_4)_7$, et plus particulièrement les réactions rédox du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} en fonction de l'atmosphère a été étudiée par Lazoriak et Morozov ([29]→[33]).
En atmosphère oxydante le composé $Ca_9Fe(PO_4)_7$ se forme suivant la réaction (II-2) :

$$Ca_9\,Fe^{2+}_{0.9}Fe^{3+}_{0.1}H_{0.9}(PO_4)_7 + 0.225O_2 \rightarrow Ca_9\,Fe(PO_4)_7 + 0.45\,H_2O \qquad \textbf{(II-2)}$$

A l'inverse en présence de H_2, on forme un composé de formule $Ca_9Fe^{2+}{}_{0.9}\,Fe^{3+}{}_{0.1}H_{0.9}\,(PO_4)_7$ suivant la réaction (II-3) :

$$Ca_9\,Fe(PO_4)_7 + 0.45\,H_2 \rightarrow Ca_9\,Fe^{2+}_{0.9}Fe^{3+}_{0.1}H_{0.9}(PO_4)_7 \qquad \textbf{(II-3)}$$

La réduction du fer^{III} en fer^{II} n'est pas totale et s'accompagne d'un changement de coloration du composé qui passe d'une coloration rouge à blanche.

II.4.2 Préparation des échantillons

La température de liquidus a été déterminée pour deux compositions d'inorganiques contenus dans les boues:

- La première est une composition moyenne de 34 analyses chimiques de boues de diverses provenances ;
- La seconde est une boue très riche en P_2O_5 et CaO, utilisée comme matière première par une société danoise (Thomas Koch Energy) qui possède un gazéifieur pilote.

Afin de simplifier les compositions, les éléments minoritaires (MgO, SO_3, TiO_2, MnO_2) contenus dans les inorganiques des boues n'ont pas été pris en compte lors de la synthèse. Le **Tableau** II-10 présente les compositions réelles et synthétisées de la fraction minérale des boues.

	Oxydes (%m)	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	SO_3	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO_2
boue S	Composition réelle	34.7	15.1	13.6	14.5	15.6	1.8	2.2	0.5	1.4	0.4	0.1
	composition synthétisée	36.4	15.8	14.3	15.2	16.4	-	-	0.5	1.5	-	-
boue T	Composition réelle	19.8	22.3	16.5	11.6	20.9	3.4	2.5	0.3	1.8	1.0	-
	composition synthétisée	21.2	23.9	17.7	12.4	22.4	-	-	1.9	0.3	-	-

Tableau II-10 Composition réelles et modélisées

Ces échantillons ont été élaborés par plusieurs procédés :
- Une synthèse par fusion ;
- Une synthèse par broyage suivie d'un frittage à 800°C ;
- Une synthèse par broyage sans recuit.

<u>Synthèse par fusion</u>

Cette synthèse a été réalisée par la société SCHOTT. Les précurseurs de chaque oxyde sont indiqués dans le **Tableau** II-11.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O
précurseur utilisé	SiO_2	$Al(OH)_3$	$CaCO_3$	$Al(PO_3)_3$	Fe_2O_3	K_2CO_3	Na_2CO_3-
fournisseur	BQW	CFB	SUM	ME	ANK	ME	ME

Tableau II-11 Précurseurs utilisés pour la synthèse par fusion

Les compositions synthétisées ont été contrôlées par analyse EDS et sont présentées dans le **Tableau** II-12.

	Oxydes (%m)	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O	Total
composé S	composition visée	36.4	15.8	14.3	15.2	16.4	0.5	1.5	100.0
	analyse EDS	34.8	15.8	16.4	13.6	17.5	0.5	1.4	100.0
composé T	composition visée	21.2	23.9	17.7	12.4	22.4	1.9	0.3	100.0
	analyse EDS	21.1	22.6	19.1	10.9	24.3	0.3	1.7	100.0

Tableau II-12 Vérification des composés élaborés par EDS

Les compositions réalisées sont proches de celles désirées, les oxydes de fer et de phosphore étant présents à des proportions légèrement supérieures (de 1 à 2 point d'écart) tandis que l'alumine (Al_2O_3) est en défaut (1.5 point).

L'analyse thermogravimétrique des échantillons préalablement recuits 12 heures à 800°C (**Figure** II-27) montre qu'il n'y a pas de variation de masse entre 50°C et 800°C.

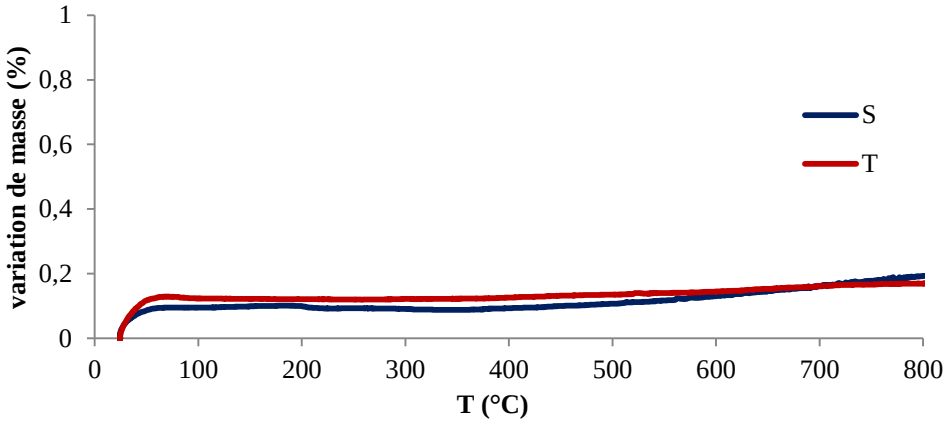


Figure II-27 Analyse thermogravimétrique sur les compositions modélisées

Après recuit à 800°C (**Figure** II-28), les boues S et T cristallisent sous la forme de $Ca_9Fe(PO_4)_7$ et d'hématite (Fe_2O_3).

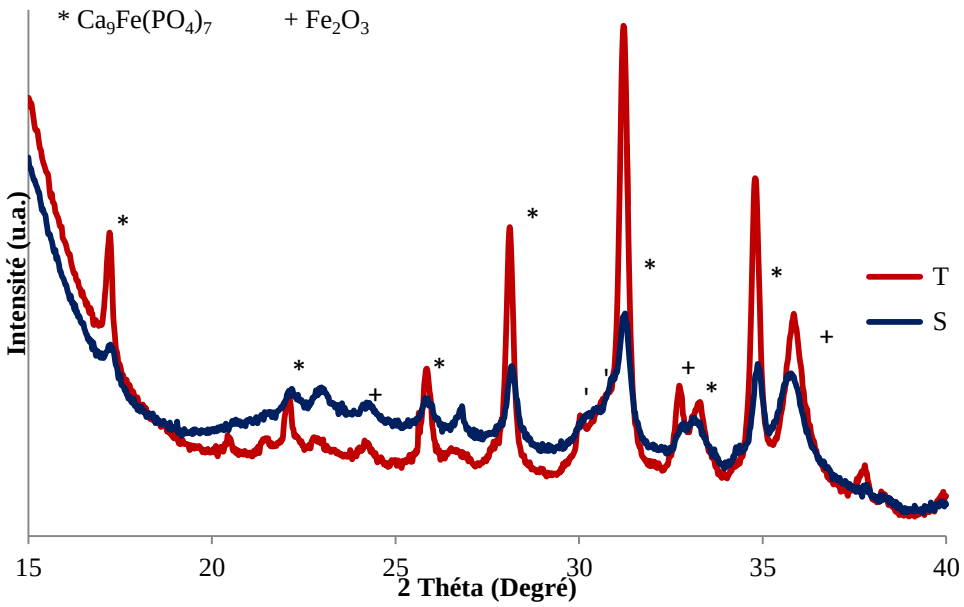


Figure II-28 Diffractogrammes des compositions S et T préparées par fusion

La diffraction des rayons X met en évidence une cristallisation plus faible du composé S et l'absence de silice et d'alumine cristallisées. Or, ces deux oxydes peuvent avoir une influence sur la température de liquidus s'ils forment des composés cristallisés tels qu'$AlPO_4$ par exemple.

Afin de favoriser la cristallisation de ces oxydes, une synthèse par frittage, sans passer par l'état liquide du système, a été réalisée.

<u>Synthèse par frittage à 800°C</u>

Les compositions ont été synthétisées à partir des oxydes répertoriés dans le **Tableau** II-13.

	SiO_2 (CAS# 14808-60-7)	$NH_4H_2PO_4$ (CAS# 7722-76-1)	$CaCO_3$ (CAS# 471-34-1)	Fe_2O_3 (CAS# 1309-37-1)	Al_2O_3 (CAS# 1344-28-1)	K_2CO_3 (CAS# 584-08-7)
fournisseur	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Fisher
pureté	99.50%	98.0% min	98.0% min	99.50%	99.50%	99.0% min
N° de lot	F30W028	D14R007	K11T025	A12U017	C12T006	813541

Tableau II-13 oxydes et précurseurs utilisés pour la synthèse par frittage

Après broyage, les échantillons sont recuits à 800°C durant 12h. Le diffractogramme, **Figure** II-28, montre les phases cristallisées.

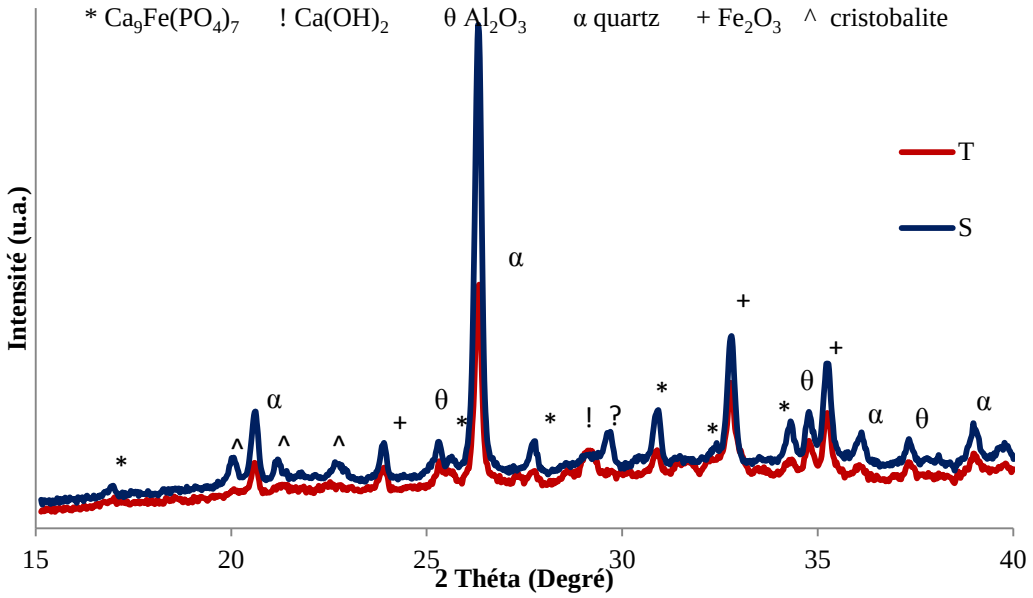


Figure II-29 Diffractogrammes des échantillons S et T préparées par frittage 12h à 800°C

Avec la préparation par voie de frittage, la cristallisation de la silice (sous forme de quartz pour l'échantillon T et de quartz et de cristobalite pour l'échantillon S) et de l'alumine sont obtenues. La seule phase phosphorée (**Figure** II-29) cristallisée est la phase $Ca_9Fe(PO_4)_7$. On observe, concernant l'échantillon T, une légère hydratation du CaO libre (présence de portlandite).

Le ratio massique CaO/P_2O_5 (**Tableau** II-14) dans nos deux échantillons est très proche du ratio CaO/P_2O_5 contenu dans la phase $Ca_9Fe(PO_4)_7$. Les diffractogrammes mettent donc en évidence une consommation totale de la chaux (CaO) pour former cette phase. Dans l'échantillon T, possédant un léger excès de chaux, on observe la cristallisation de la portlandite tandis que l'échantillon S, présentant un léger défaut de chaux, aucune autre phase contenant du calcium n'est formée.
En tenant compte de cette hypothèse, cela signifierait que dans l'échantillon S, 1.11% du P_2O_5 serait en excès, la formation d'une autre phase (minoritaire) contenant du P_2O_5 ou bien une vaporisation sont donc possibles.

%massique (sur le binaire $CaO-P_2O_5$	dans l'échantillon S	dans l'échantillon T	dans le composé $Ca_9Fe(PO_4)_7$
% CaO	0.49	0.51	0.50
% P_2O_5	0.51	0.48	0.49

Tableau II-14 pourcentage de CaO et P_2O_5 dans le binaire $CaO-P_2O_5$ pour les échantillons S, T et pour le composé $Ca_9Fe(PO_4)_7$

Dans les conditions réelles de gazéification, les boues ne sont pas recuites. Il est donc nécessaire de connaitre également la cristallisation de celles-ci sans frittage.
Pour cela un troisième type de préparation a été effectué.

Synthèse par broyage sans recuit

Les précurseurs utilisés pour la synthèse sont répertoriés dans le **Tableau** II-13. Il s'agit des mêmes que ceux utilisés pour la synthèse par frittage. Les deux échantillons, préalablement préparés à l'aide d'un mélangeur automatique, sont ensuite broyés dans un mortier en agate puis analysés par diffraction des rayons X.
On observe (**Figure** II-30) la cristallisation des composés suivants : SiO_2, $CaCO_3$, Al_2O_3, Fe_2O_3. En revanche le $NH_4H_2PO_4$ n'apparait pas sur le diffractogramme. Celui-ci s'est décomposé pour former SiP_2O_7 et probablement les espèces gazeuses NH_3 et H_2O.

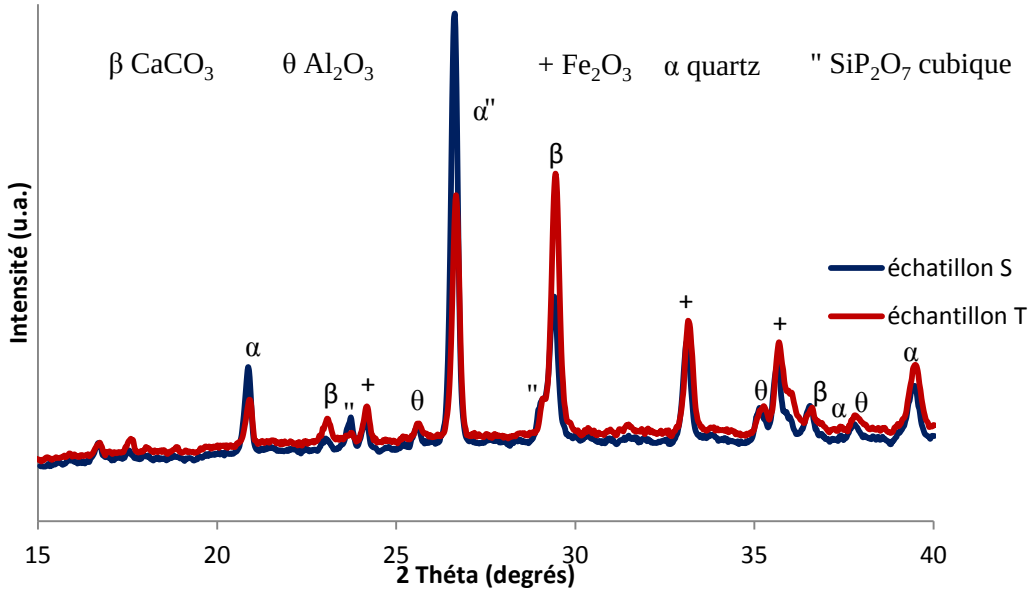


Figure II-30 Diffractogrammes des échantillons S et T préparés par broyage

Ce mode de préparation permet de former sans chauffage des espèces Si-P et non Ca-P comme observé sur les préparations par frittage et fusion.

II.4.3 Détermination des températures de liquidus

La température de liquidus est déterminée, à l'aide des techniques expérimentales décrites plus haut, pour les compositions S et T.
Chaque échantillon, préparé par fusion, est recuit à différentes températures comprises entre 800 et 1300°C, maintenu 3h, puis trempé.

II.4.3.1 Composition S

Caractérisation par diffraction des rayons X après trempe

Pour faciliter la lecture, la cristallisation des inorganiques contenus dans les boues est présentée pour des températures comprises entre 800°C et la température de liquidus -50°C environ.

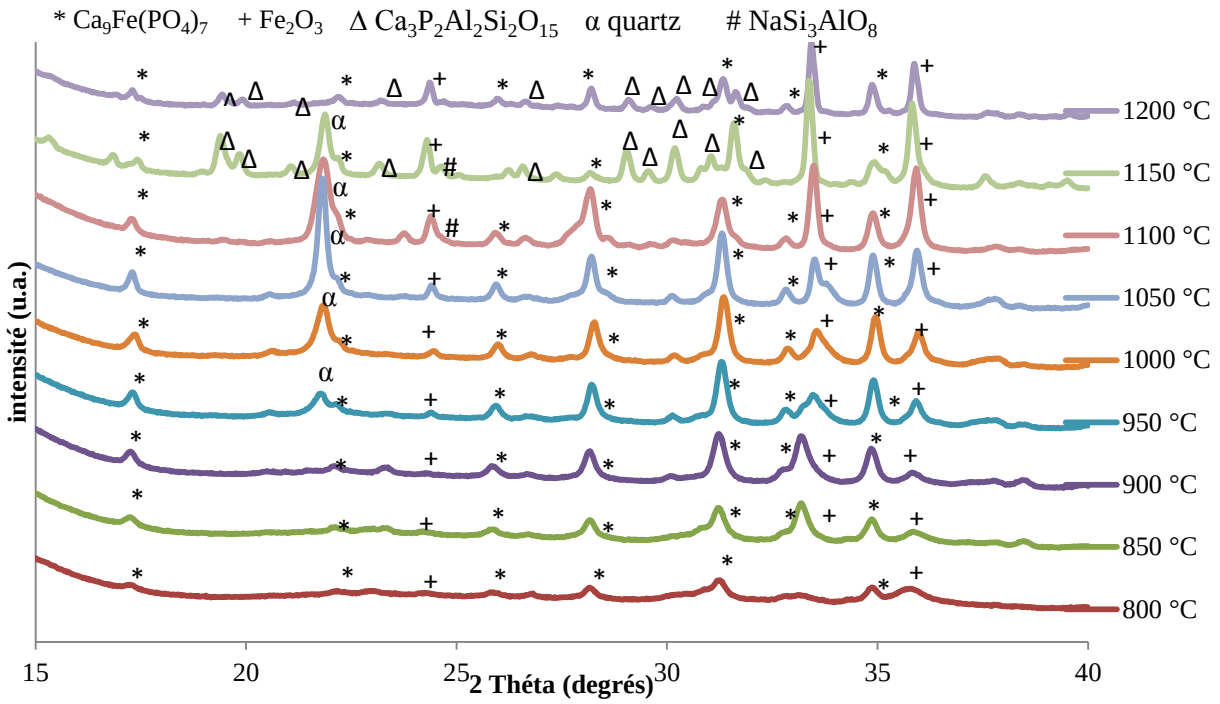


Figure II-31 cristallisation de la composition S entre 800°C et 1200°C

L'échantillon S cristallise (**Figure** II-31) sous la forme de $Ca_9Fe(PO_4)_7$ et d'hématite (Fe_2O_3). Les quantités de ces deux phases cristallines augmentent jusque 1050°C et 1150°C respectivement. Vers 950°C la silice, présente à hauteur de 37% massique dans l'échantillon, cristallise sous la forme de quartz α. Ces cristaux disparaissent entre 1150°C et 1200°C.

En dessous de 1150°C, on observe l'apparition d'une seconde phase contenant du P_2O_5 : $Ca_3Al_2P_2Si_2O_{15}$.

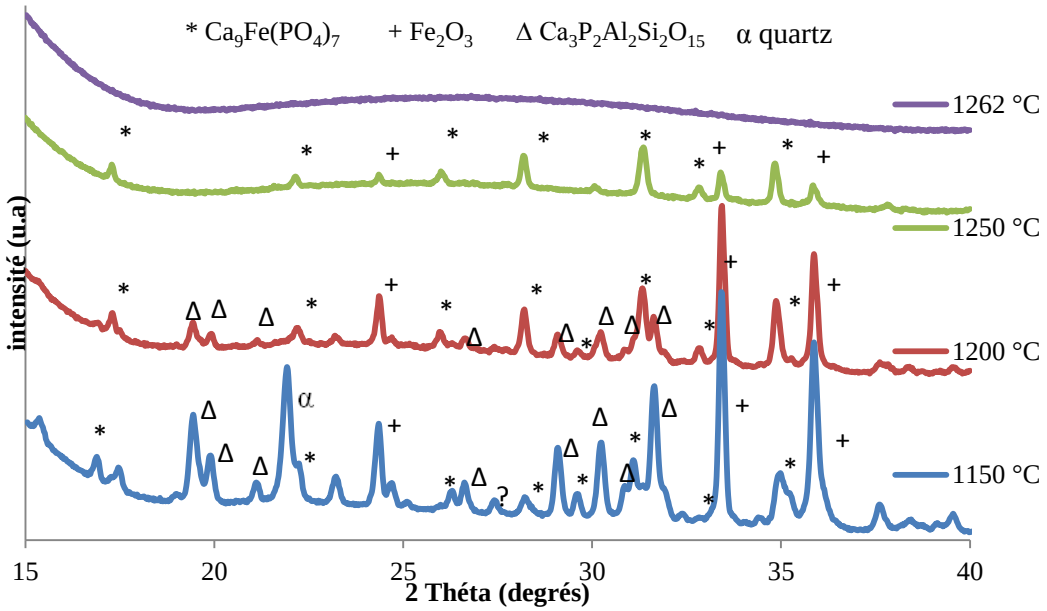


Figure II-32 Température de liquiduss de la composition S par diffraction des rayons X

La température de liquidus est comprise entre 1250°C et 1262°C (**Figure** II-32), les phases $Ca_9Fe(PO_4)_7$ et Fe_2O_3 sont les dernières phases solides présentes.

Cinétique de cristallisation

Durant le procédé de gazéification, les boues d'épuration se transforment en gaz et inorganiques (cendres liquides) en un temps très court, de l'ordre de la quelques secondes. Les caractérisations effectuées en laboratoire (détermination des phases cristallisées et des températures de liquidus) ont été réalisées dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique et donc éloignées des conditions réelles subies par les boues. Il est donc essentiel d'étudier :

- L'effet de la cinétique sur les transformations de phases des inorganiques présents dans les boues ;
- L'influence des conditions de synthèse des échantillons (par fusion, recuit…) sur les températures de liquidus.

Les essais ont été réalisés sur l'échantillon S. Les conditions expérimentales sont précisées dans le **Tableau** IV-15. Deux températures de traitement et deux temps de recuits ont été étudiés.

Mode de synthèse de l'échantillon	Température de traitement (°C)		Temps de recuit	
non recuit	1250	1262	10 min	3h
recuit 12h à 800°C	1250	1262	10 min	3h
par fusion puis recuit 12h à 800°C	1250	1262	__	3h

Tableau IV-15 Conditions expérimentales de l'étude cinétique

La température de 1250°C est la température la plus élevée pour laquelle des cristaux sont observés par la méthode fusion avec un recuit de 3h. A 1262°C, celui-ci est totalement liquide.
Les diffractogrammes de la composition S après recuit à 1250°C et 1262°C, pour des temps de maintien de 10 minutes et 3 heures sont présentés **Figure** II-33 et **Figure** II-34.

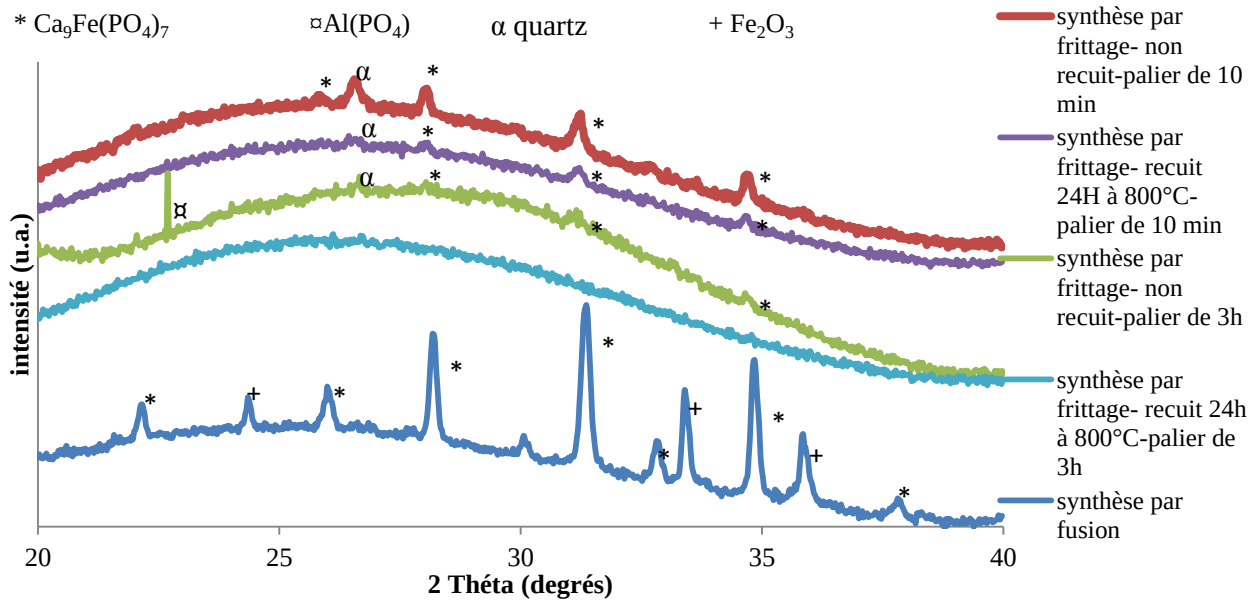


Figure II-33 Diffractogrammes de la composition S trempé à 1250°C suivant différentes préparations

La préparation par fusion (courbe bleu, **Figure** II-33) est la plus cristallisée à 1250°C. Contrairement aux autres méthodes de préparation, on observe toujours la présence d'hématite cristallisé. Les

recuits de 10 minutes ne sont pas suffisamment longs pour fondre la totalité du quartz. La synthèse par broyage avec un palier de 3h est la seule préparation où la phase $AlPO_4$ cristallise.

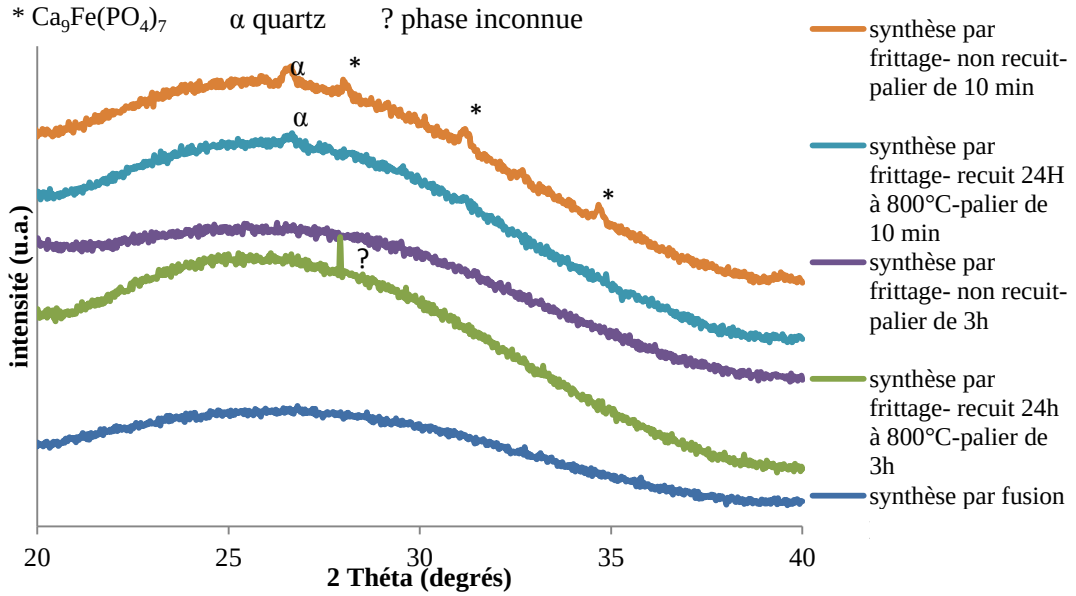


Figure II-34 Diffractogrammes de la composition S trempé à 1262°C suivant différentes préparations

L'échantillon le plus proche des conditions réelles de gazéification, c'est à dire non recuit et trempé après un temps de palier de 10 minutes, n'est pas totalement fondu à 1262°C (**Figure** II-34). Cependant la fusion des cristaux d'hématite, qui a lieu peu avant la fusion totale de l'échantillon, a déjà eu lieu à 1262°C. De plus, les 10 minutes de palier ne suffisent pas à fondre totalement les cristaux de quartz.

<u>Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</u>

300mg d'échantillon S ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage entre la température ambiante et 1300°C, sous une atmosphère d'air et une rampe de 10°C/minute.

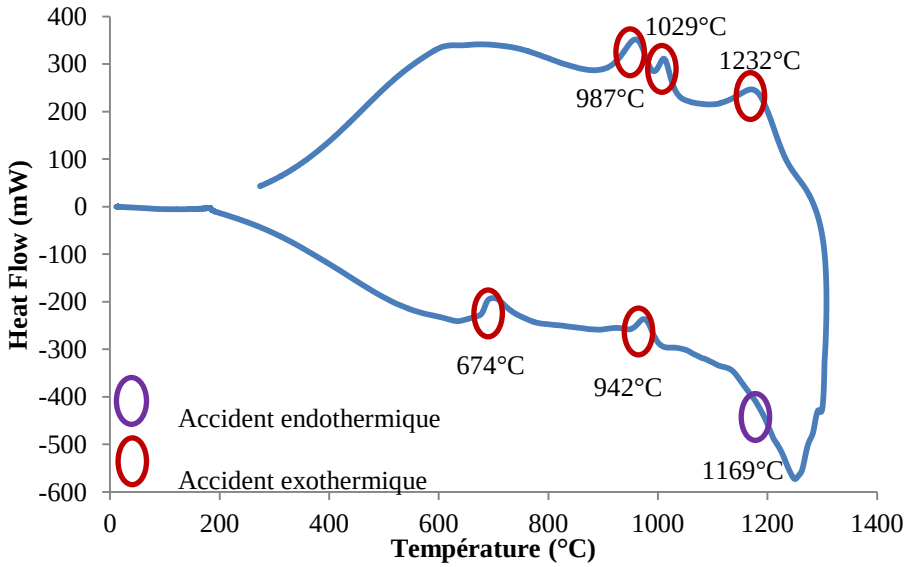


Figure II-35 DSC sur l'échantillon S

Deux accidents exothermiques sont observés lors de la montée en température (**Figure** II-35) :

- à 674°C, dû à la formation de l'hématite ;
- à 942°C, dû à la cristallisation de quartz ;

Un accident endothermique :

- à 1169°C qui pourrait correspondre à la fusion du quartz ;

Trois accidents exothermiques sont observés lors du refroidissement :

- à 1232°C, dû à la recristallisation de la phase $Ca_9Fe(PO_4)_7$;
- à 1029°C, dont l'origine est inconnue
- à 987°C, d'origine inconnue.

Observation par microscopie électronique à balayage après trempe

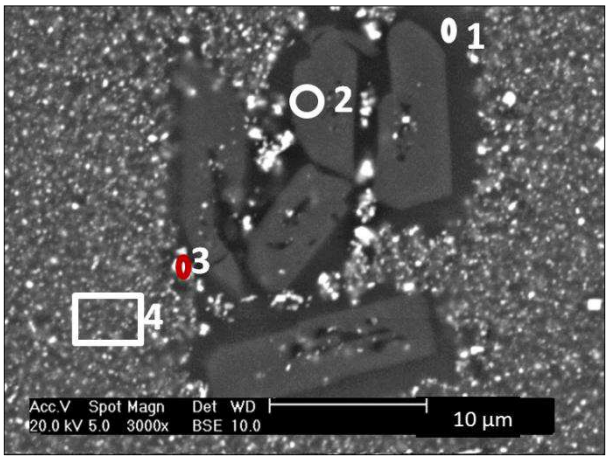
La **Figure** II-36 présente l'évolution des microstructures, en mode électrons rétrodiffusés, en fonction de la température de recuit.

A 1150°C et 1180°C, la présence de phases identiques est observée :

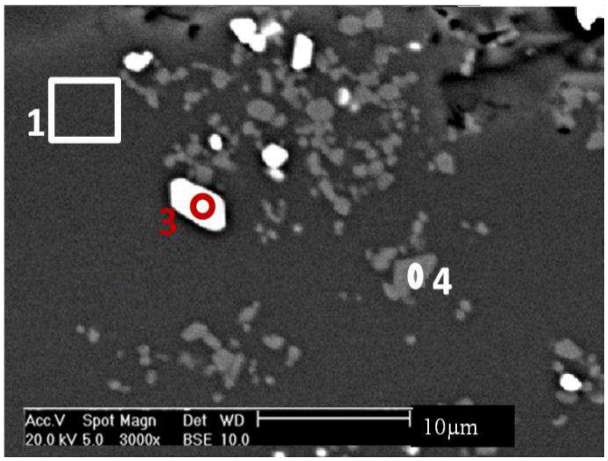
- Une phase contenant majoritairement du fer (pointé n°3) ;
- Une phase contenant du calcium, du phosphore et du fer (pointé n°4) ;
- Une seconde phase phosphorée de nature plus complexe contenant à la fois Ca, Si, Al, et P ;
- Une phase légèrement enrichie en silice (par rapport à la composition initiale) et contenant tous les éléments de départ. Il s'agit donc vraisemblablement d'une phase liquide à ces températures.

Entre 1180°C et 1240°C, la phase Ca, Al, P, Si disparait et un enrichissement en Al et Si du verre est remarqué.
Entre 1260°C et 1280°C, on observe, la disparition de la phase composée majoritairement de fer. Il ne reste que la phase Ca, P, Fe.

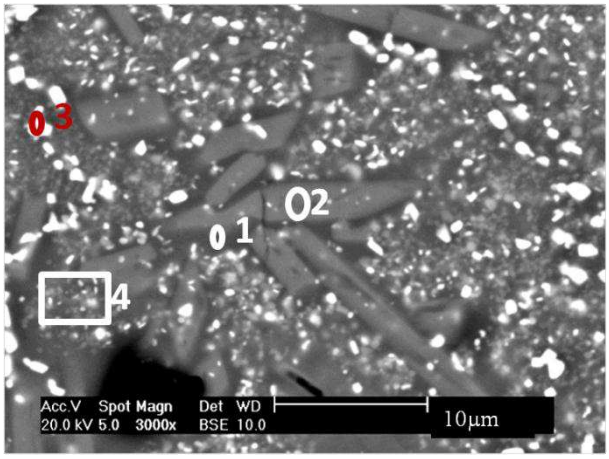
Entre 1280°C et 1305°C, la fusion totale de l'échantillon est observée, la composition du verre ainsi obtenu étant très proche de la composition initiale de l'échantillon S.
La composition (valeur moyenne de 5 analyses EDS par température) des cristaux Ca, P, Fe est donnée **Tableau** II-16.



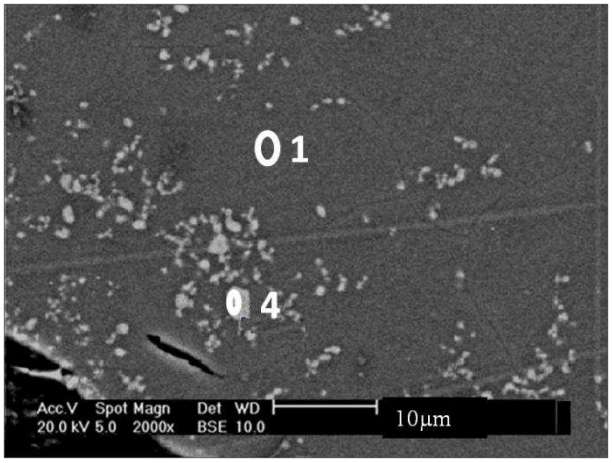
1150°C



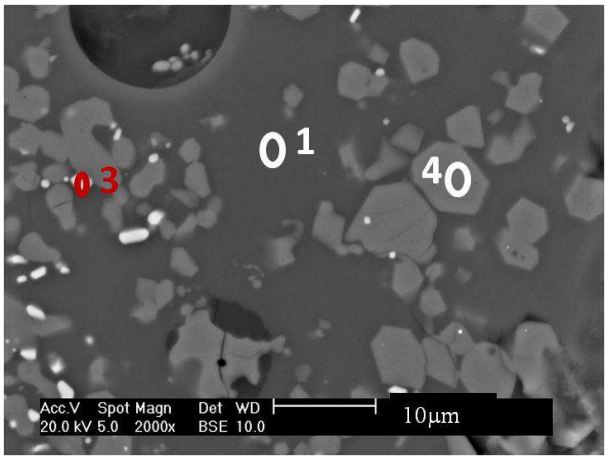
1260°C



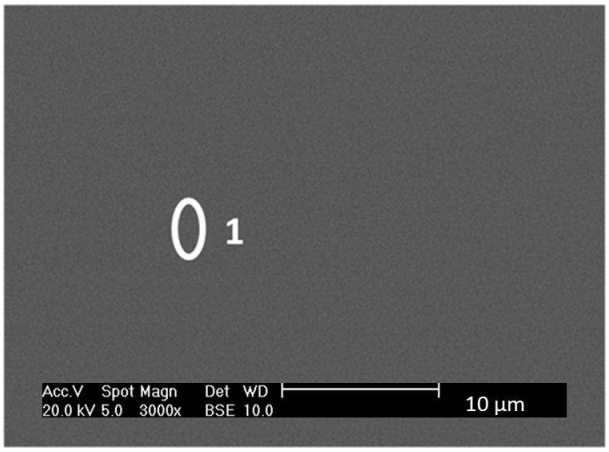
1180°C



1280°C



1240°C



1305°C

Figure II-36 Microstructures de l'échantillon S en fonction de la température de recuit. Observées au MEB en mode électrons rétrodiffusés

A 1150°C et 1180°C la composition de cette phase est proche du composé $Ca_3Al_2P_2Si_2O_{15}$. Ces larges et longs cristaux sont bien identifiables sur les clichés en mode électrons rétrodiffusés (pointé n°2) pour ces deux températures.

A plus haute température ceux-ci ne sont plus observés et les cristaux présents (pointé n°4) s'enrichissent en CaO et P_2O_5.

	% massique / T (°C)	Na_2O	**Al_2O_3**	SiO_2	**P_2O_5**	K_2O	**CaO**	Fe_2O_3
Composition des cristaux en fonction de la température de recuit	1150	_	**16.3**	24.9	**25.9**	0.1	**28.1**	4.4
	1180	_	**16.3**	28.5	**24.4**	0.5	**26.0**	4.1
	1240	0.2	8.4	21.3	**31.4**	0.8	**28.9**	8.7
	1260	0.6	13.5	34.9	**22.8**	1.2	**16.7**	9.9
	1280	_	2.7	6.5	**43.5**	0.3	**39.7**	6.9
Composition initiale	échantillon S	0.5	13.6	34.8	17.5	1.4	15.8	16.4
Composition théorique	$Ca_3Al_2P_2Si_2O_{15}$		19.1	22.5	31.6		26.6	
	$Ca_9Fe(PO_4)_7$				45.9		46.6	7.3

Tableau II-16 composition par EDS des cristaux (Ca, P, Si, Al, Fe)

II.4.3.2 Composition T

Caractérisation par diffraction des rayons X après trempe

A 800°C, L'échantillon T (**Figure** II-37) a le même type de cristallisation que la composition S : $Ca_9Fe(PO_4)_7$ et hématite, phases stables jusque 1250°C. On observe également la cristallisation de la phase $Ca_3Al_2P_2Si_2O_{15}$ mais sur une gamme de températures moins large (entre 1150°C et 1250°C). Par contre, la cristallisation du quartz α n'est pas observée pour cet échantillon.

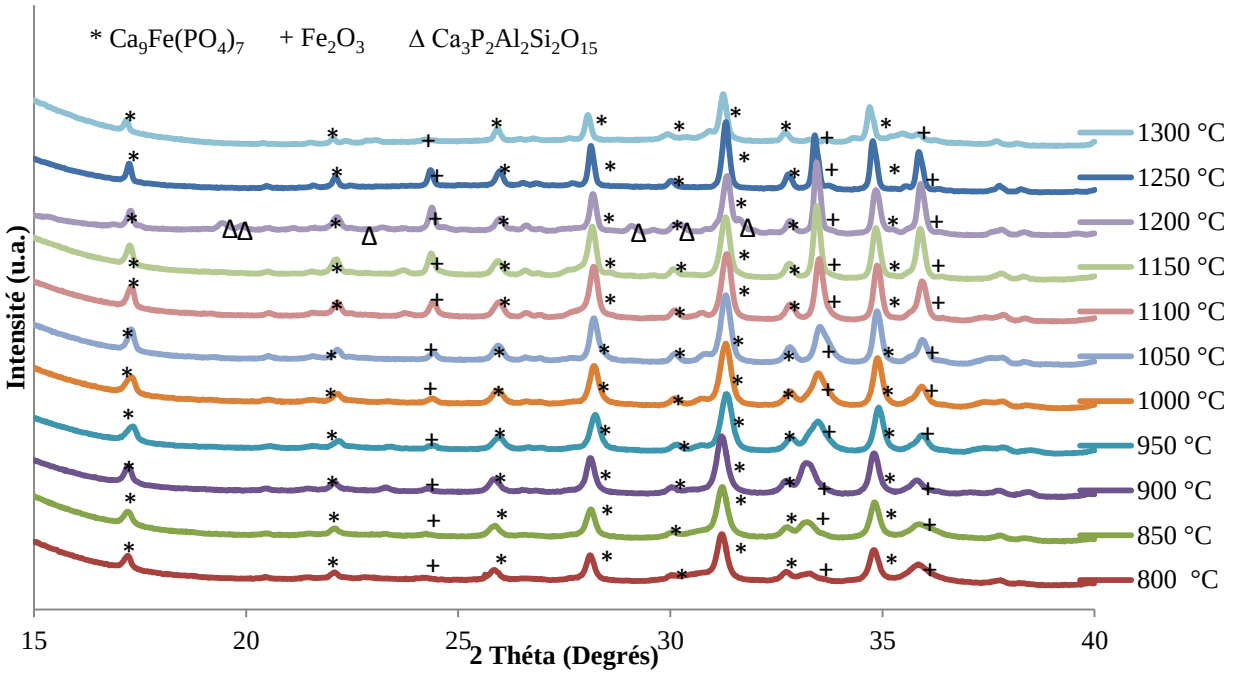


Figure II-37 Cristallisation de la boue T entre 800°C et 1300°C

Entre 1300°C et 1350°C (**Figure** II-38), la disparition du l'hématite et de la phase $Ca_9Fe(PO_4)_7$ est observée. La chaux et l'oxyde de phosphore (P_2O_5) se recombinent pour former $Ca_3(PO_4)_2$. La température de liquidus est obtenue pour une température comprise entre 1350°C et 1367°C.

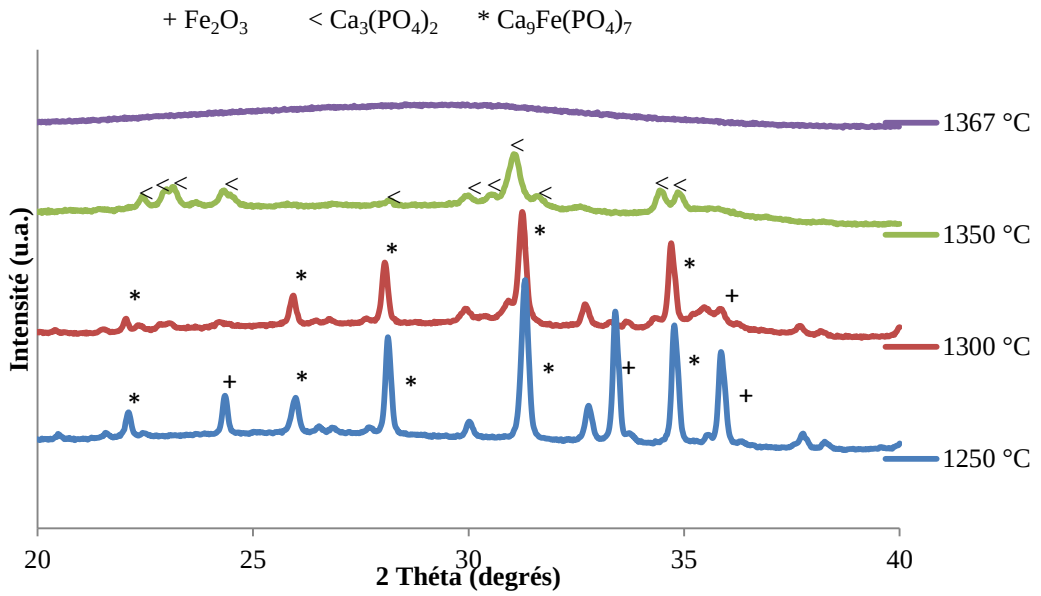


Figure II-38 Température de liquidus de la composition T entre 1350°C et 1367°C

Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

300mg d'échantillon T ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage entre la température ambiante et 1300°C, sous une atmosphère d'air et une rampe de 10°C/minute.

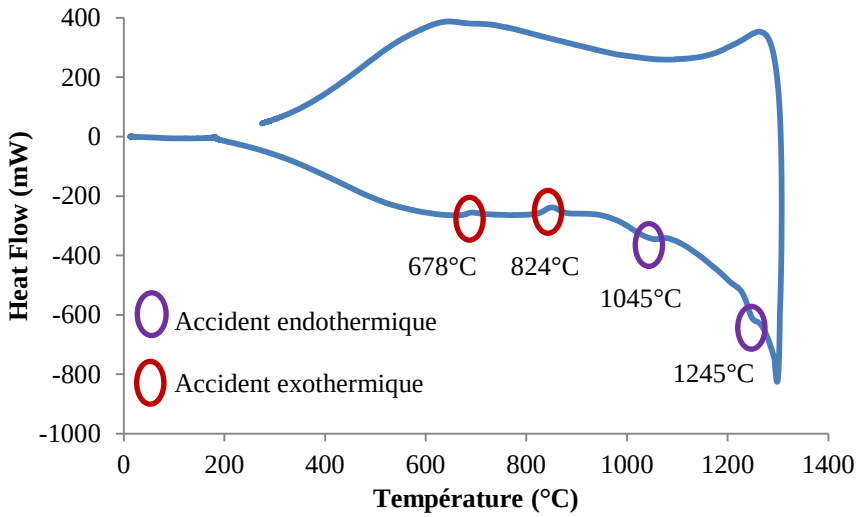


Figure II-39 DSC sur l'échantillon T

Deux accidents exothermiques sont observés lors de la montée en température (**Figure** II-39) :

- à 674°C, dû à la formation de l'hématite ;
- à 824°C, dont l'origine est inconnue.

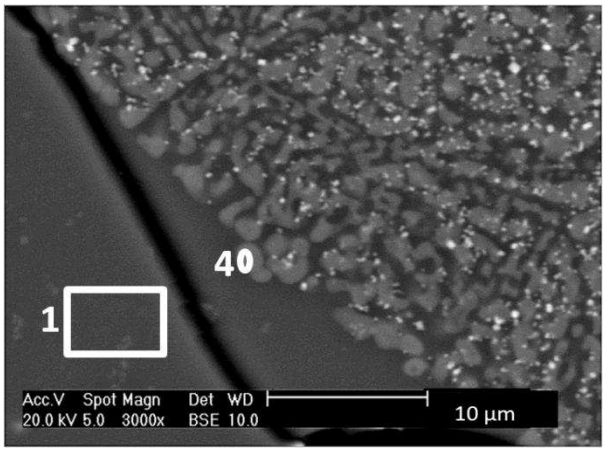
Deux accidents endothermiques sont également observés :

- à 1045°C, dû à la fusion d'une phase minoritaire ;
- à 1245°C, dû à la fusion de la phase $Ca_3P_2Al_2SiO_{15}$.

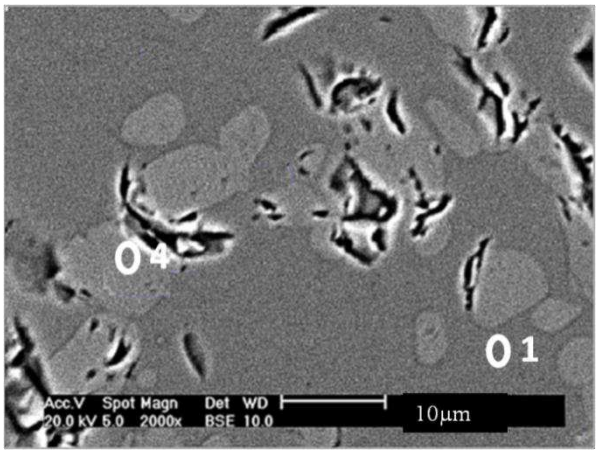
Observation par microscopie électronique à balayage après trempe

Entre 1200°C et 1305°C (Figure II-40), la présence de phases identiques est observée :

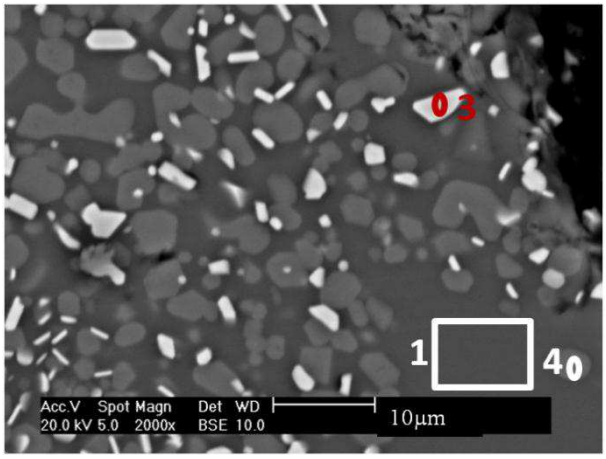
- une phase contenant majoritairement du fer (phase n°3) ;
- une phase contenant du calcium, du phosphore et du fer (pointé n°4) ;
- une phase liquide à la température de recuit, dont la composition est légèrement enrichie en SiO_2 (par rapport à la composition initiale).



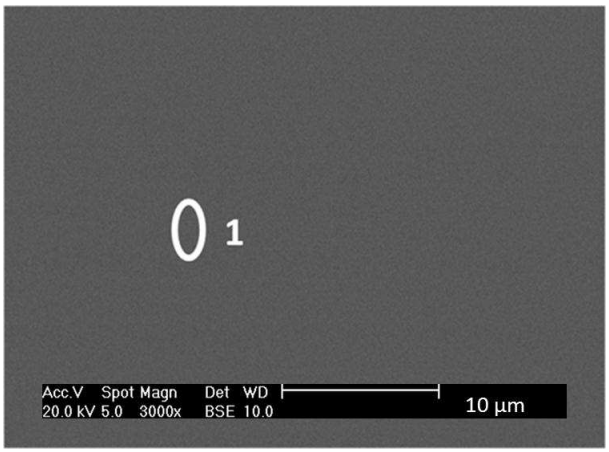
1200°C



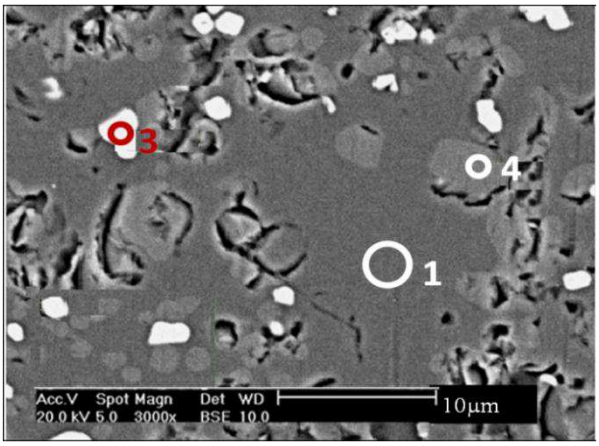
1325°C



1270°C



1350°C



1305°C

Figure II-40 Microstructures (mode électrons rétrodiffusés) de l'échantillon T en fonction de la température de recuit.

Entre 1305°C et 1325°C, on observe la disparition de la phase composée de fer. Il ne reste que la phase Ca, P, Fe et la phase vitreuse dont la proportion massique de SiO_2 a diminué.

Entre 1325°C et 1350°C, la fusion totale de l'échantillon est observée, la composition du verre ainsi obtenu étant très proche de la composition initiale de l'échantillon T.

Le **Tableau** II-17 présente la composition massique des cristaux analysés par EDS pour chaque température de recuit. Les cristaux étant de très petites tailles (de l'ordre du µm), les mesures réalisées englobent une partie des cristaux et de la phase vitreuse. Ceux-ci sont essentiellement constitués de CaO et de P_2O_5 (les proportions massiques initiales étant respectivement de 22,6%, et 24,3%). La composition à 1305°C et 1325°C est relativement proche de la composition de $Ca_9Fe(PO_4)_7$ avec un léger appauvrissement en Fe_2O_3 et un enrichissement en P_2O_5.

	% massique /T (°C)	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	**P_2O_5**	K_2O	**CaO**	Fe_2O_3
Composition des cristaux en fonction de la température de recuit	1200	0.23	6.41	12.80	**34.01**	1.29	**31.57**	13.70
	1270	0.20	5.30	10.00	**38.17**	0.94	**35.74**	9.66
	1305	0.32	-	-	**50.11**	-	**45.46**	4.09
	1325	-	-	-	**52.64**	-	**43.26**	4.11
Composition initiale	échantillon T	0.3	10.9	21.1	24.3	1.7	22.6	19.1
Composition théorique	$Ca_3Al_2P_2Si_2O_{15}$		19.1	22.5	31.6		26.6	
	$Ca_9Fe(PO_4)_7$				45.9		46.6	7.3

Tableau II-17 Evolution de la composition (valeur moyenne de 5 analyses EDS par température) des cristaux Ca, P, Fe en fonction de T

II.4.3.3 Evolution de la composition des phases liquides des boues S et T et de leur viscosité

Aspect structural d'un mélange d'oxydes liquides

Les constituants d'un mélange liquide peuvent être séparés en plusieurs groupes jouant chacun un rôle différent sur la structure des mélanges d'oxydes fondus.

Les oxydes « acides » ou formateurs de réseau : Ces oxydes seront présents dans le réseau sous la forme d'anions tétraédriques complexes (type SiO_4^{4-}). L'assemblage de ces polyèdres par le biais des oxygènes forme ainsi un réseau polymérisé.

Les oxydes dits « basiques », également appelés modificateur de réseau : Ces oxydes de formule générale MO (avec M=Fe, Mg, Ca) vont se dissocier dans le liquide et fournissent ainsi des ions O^{2-}. Ces cations peuvent s'insérer dans les lacunes du réseau de tétraèdre et modifient ainsi la structure du réseau.

Les fondants (K_2O, Na_2O…): Ils induisent une dépolymérisation du réseau en provoquant des ruptures de certaines liaisons Si-O-Si [34] qui aura pour conséquence une diminution de la viscosité.

Le comportement du P_2O_5 dans les mélanges silicatés fondus a été etudié par Ryerson et al [35]. Dans le réseau silicaté pur, le phosphore agit comme formateur de réseau. En revanche, dans les mélanges silicatés de type M_xO_y-SiO_2-P_2O_5 (avec M=Fe, Mg, Ca), l'oxyde de phosphore (P_2O_5) polymérise le réseau en déstructurant les liaisons Si-O-M-O.

Viscosité d'un mélange d'oxydes liquides

La viscosité (η) est une grandeur physique qui exprime la capacité d'un corps à s'opposer au cisaillement. En d'autres termes, un liquide très visqueux est un liquide présentant un frottement interne élevé.

La viscosité est un processus activé thermiquement qui peut être exprimé par la loi d'Arrhenius (II-4) :

$$\eta = A_A e^{B_A/RT} \quad \textbf{(II-4)}$$

Avec :
η exprimée en Pa.s
A un facteur pré exponentiel
B est l'énergie d'activation en $kJ.mol^{-1}$
R est la constante des gaz parfaits en $J.mol^{-1}.K^{-1}$
T est la température en K

Pour les silicates fondus, l'équation (II-4) doit être ajustée par un facteur correctif en utilisant les équations de Weymann (II-5) et Brostow (II-6) [36].

$$\eta = A_W \times T\, e^{B_W/RT} \quad \textbf{(II-5)}$$

$$\eta = \exp(A_B + \frac{B_B}{T} + C_B \log T) \quad \textbf{(II-6)}$$

Les ions formateurs de réseaux (SiO_2, P_2O_5, TiO_2…) augmentent la viscosité du mélange (car ils augmentent l'énergie d'activation) tandis que les modificateurs de réseaux et les fondant vont diminuer l'énergie d'activation rendant le mélange plus fluide.

La viscosité est donc liée à la polymérisation du mélange liquide. Plus le fluide sera polymérisé, plus il sera visqueux.

De nombreux modèles théoriques permettent d'estimer la viscosité des silicates fondus. Ces modèles relient la viscosité à la température et à une composition simplifiée du liquide. En revanche, ils ne s'appliquent qu'aux seuls fluides newtoniens (fluides totalement fondus avec une viscosité constante).
Le modèle d'Urbain [37] a été choisi pour l'évaluation des viscosités de nos phases liquide. Celui-ci est basé sur l'équation de Weymann-Frenkel (II-7) reliant la viscosité à la température :

$$\eta = A_U \times T\, e^{10^3 B_U/RT} \quad \textbf{(II-7)}$$

Avec A_U et B_U dépendant uniquement de la composition du liquide. Urbain [38] à relié ces deux paramètres suivant l'équation (II-8) :

$$-LnA_U = mB_U + n \quad \textbf{(II-8)}$$

Avec m=0.29 et n=11.57 pour des liquides ioniques.
Le paramètre B_U est décrit par la forme polynomiale suivante :

$B_U=B_{Uo}+B_{U1}X+B_{U1}X^2+B_{U3}X^3$, avec $B_{Ui}=a_i+b_i\alpha+c_i\alpha^2$ avec i=0, 1, 2, 3
Le paramètre X (II-9) étant la fraction molaire équivalente des formateurs de réseau et α (II-10) étant la fraction molaire des modificateurs/ (modificateurs(MO) + amphotères(A_2O_3) :

$$X = N(SiO_2) + 1.6N(P_2O_5) \quad \textit{(II-9)}$$

$$\alpha = \frac{\mathrm{MO}}{\mathrm{MO} + \mathrm{A_2O_3}} \quad \textit{(II-10)}$$

Les valeurs a_i, b_i et c_i pour un mélange SiO_2-Al_2O_3-CaO-Fe_2O_3-P_2O_5 sont répertoriés dans le **Tableau** II-18.

i	a_i	b_i	c_i
0	13.8	39.8	-44
1	30.5	-117.1	130
2	-40.9	234	-300
3	60.8	-153.9	211.2

Tableau II-18 Valeurs des coefficients a_i, b_i et c_i pour un mélange SiO_2-Al_2O_3-CaO-Fe_2O_3-P_2O_5

Une fois B calculé grâce aux valeurs de a_i, b_i et c_i, la viscosité des deux compositions S et T en fonction de la température a pu être déterminée.

Echantillon S

La matrice vitreuse s'enrichit (**Figure** II-41) fortement en silice entre 1150°C et 1240°C du fait de la fusion du quartz (observé entre 1150°C et 1200°C en DRX) et de la fusion de la phase $Ca_3Al_2P_2Si_2O_{15}$ (entre 1200°C et 1250°C).
La fusion de la phase Ca-Fe-P et de la phase riche en fer entraine une augmentation importante du taux de chaux et d'oxyde de fer dans la partie liquide entre 1240°C et 1280°C. La proportion de P_2O_5 reste constante pour le même intervalle de température.

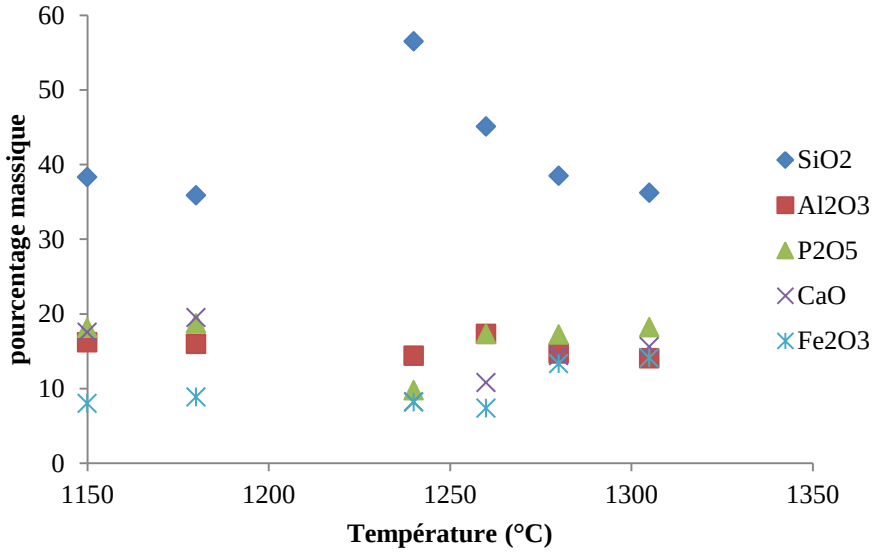


Figure II-41 évolution de la composition massique de la phase vitreuse de la composition S en fonction de la température

Grace au modèle d'Urbain, l'évolution de la viscosité de la phase liquide en fonction de la température a pu être déterminée.

De manière générale, la viscosité diminue lorsque la température à laquelle est soumis le système augmente mais la viscosité dépend également de la composition du système, certaines espèces, comme l'oxyde de phosphore (formateur de réseau dans des systèmes SiO_2-P_2O_5-M_xO_y) et surtout la silice, augmentent la viscosité. En revanche une augmentation du taux de CaO, de Fe_2O_3 et d'Al_2O_3 a pour conséquence une diminution importante de la viscosité.
Afin de déterminer l'influence de la température, la viscosité a également été calculée pour notre système sans variation de composition de la phase vitreuse (en prenant la composition initiale), comme si aucune cristallisation n'avait lieu dans le système.

Concernant notre mélange S, les fusions de la cristobalite et de la phase $Ca_3Al_2P_2Si_2O_{15}$ ont pour conséquence une très forte augmentation de la viscosité entre 1200°C et 1240°C (**Figure** II-42) malgré l'augmentation de température. A partir de 1280°C, la composition de la phase vitreuse observée au MEB se rapprochant de la composition initiale la viscosité diminue.

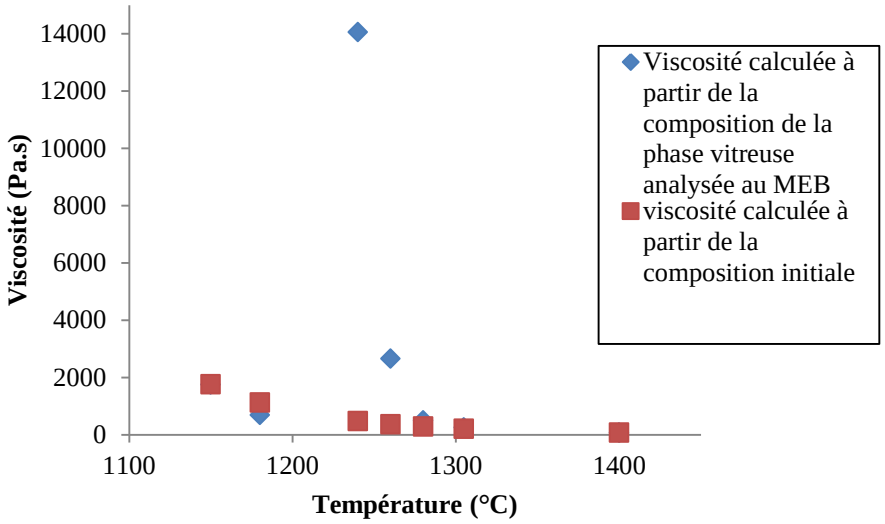


Figure II-42 Evolution de la viscosité de la phase vitreuse de la composition S en fonction de la température

Echantillon T

Comme le montre la **Figure** II-43 la phase vitreuse est enrichie en silice (43%m) à 1200°C. Ce pourcentage diminue au fur et à mesure de la dissolution des cristaux riches en chaux et en oxyde de phosphore dans le verre.

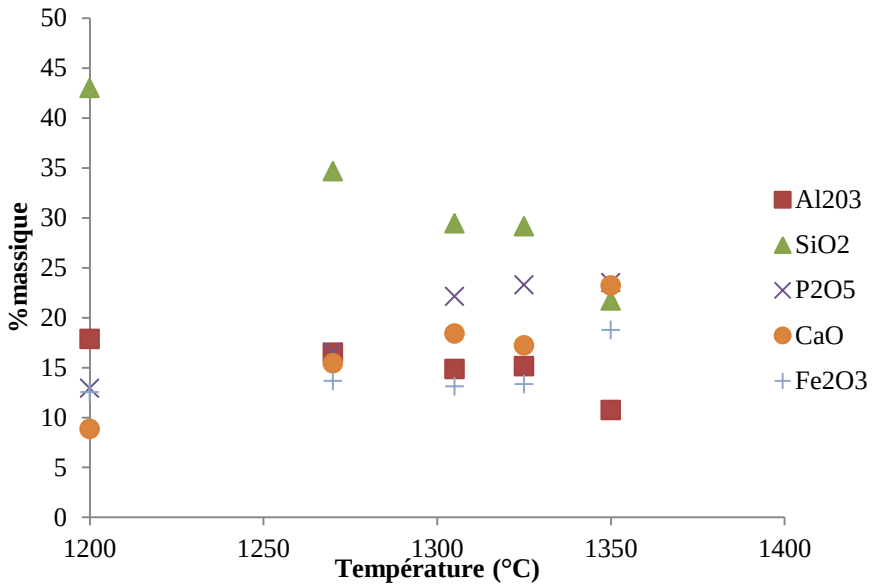


Figure II-43 Evolution de la composition de la phase vitreuse de la composition T en fonction de la température

Le calcul de la viscosité par le modèle d'Urbain pour les différentes températures de trempe indique une chute importante de la viscosité entre 1200°C et 1270°C (**Figure** II-44).Ceci est dû au fait que la totalité de la silice, à l'origine de l'augmentation de viscosité, est en phase liquide dès 1200°C (pas de cristallisation de cristobalite pour cet échantillon). De plus, le composé $Ca_3Al_2P_2Si_2O_{15}$ est déjà fondu.

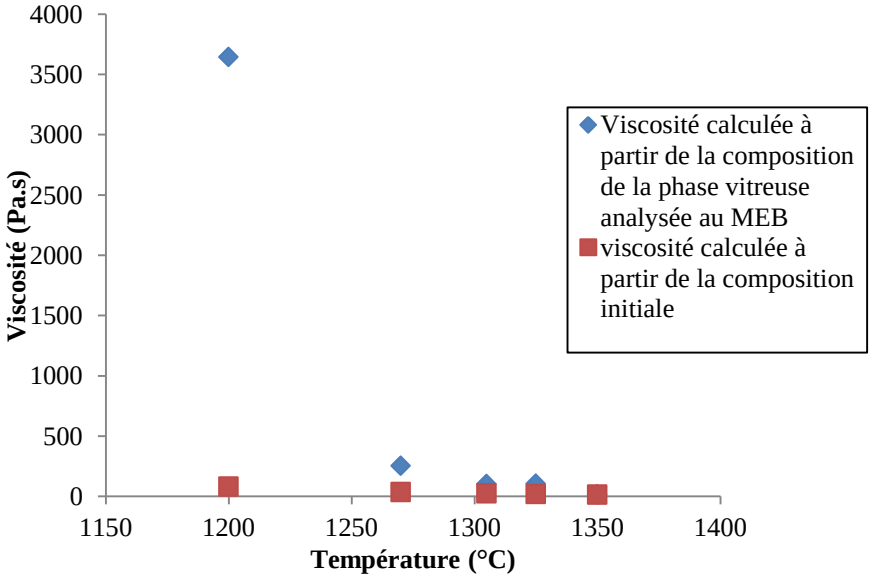


Figure II-44 Evolution de la viscosité en fonction de la composition de la phase vitreuse de la composition T

La viscosité des échantillons S et T a été comparée aux températures de liquidus et à 1375°C (**Tableau** II-19), températures pour laquelle les deux compositions sont totalement liquides.

Viscosité (Pa.s)	S	T
à température de liquidus	242	16,5
à 1375°C	88	13

Tableau II-19 Viscosité comparée des échantillons S et T

Si la gazéification a lieu à la température de fusion, la composition de type S sera beaucoup plus visqueuse ce qui pourra rendre l'écoulement des cendres liquides sur les parois plus difficile mais réduira l'imprégnation du réfractaire (voir paragraphe IV.2.3).

II.4.4 Discussion

Résultats sur les compositions S et T

Les cristallisations et les températures de liquidus de mélanges complexes contenant 7 oxydes ont été étudiées.
Ces compositions modèles représentent les inorganiques contenus dans les boues de stations d'épuration en négligeant les oxydes minoritaires tels que le SO_3, MgO, TiO_2.
Pour les deux compositions étudiées, on observe une cristallisation sous la forme de whitlockite substituée ($Ca_9Fe(PO_4)_7$) et d'hématite (Fe_2O_3) principalement. Une seconde phase phosphorée $Ca_3Al_2P_2Si_2O_{15}$ cristallise également entre 1100° et 1250°C environ. Pour la composition la plus riche en SiO_2 (S), le quartz est présent entre 900°C et 1100°C.

Les différences majeures sur les compositions initiales sont le ratio molaire Ca/Si (égal à 0.44 pour la composition S et 1.04 pour la composition T) et le taux de P_2O_5 et CaO initiaux (respectivement 17% et 16% pour l'échantillon S et 23% et 22% pour l'échantillon T).

Ceci explique les différences de température de liquidus puisque un taux de CaO et P_2O_5 et un ratio Ca/Si élevés entraineront une cristallisation plus importante de la whitlockite et donc une fusion à une température plus élevée ([19], [20]).

Influence du mode de préparation des échantillons

Les différents modes de préparation des échantillons (par fusion, par frittage et par broyage) aboutissent à des températures de liquidus proches. La méthode par fusion permet de mieux cristalliser les phases $Ca_9Fe(PO_4)_7$ et Fe_2O_3. Pour les méthodes par fusion et frittage à 800°C, l'oxyde de phosphore se combine avec le CaO et Fe_2O_3 pour former directement $Ca_9Fe(PO_4)_7$, tandis qu'avec la préparation par broyage sans recuit, le P_2O_5 réagit avec le SiO_2 pour former SiP_2O_7 cubique. Lors du recuit de 3 h opéré pour déterminer les températures de liquidus, le P_2O_5 de la phase SiP_2O_7 se recombine avec la chaux pour former $Ca_9Fe(PO_4)_7$.

Influence du temps de recuit avant trempe

Afin de se rapprocher des conditions réelles de gazéification, des recuits courts (de l'ordre de 10 minutes) ont été effectués. Les résultats sur les températures de liquidus indiquent que l'équilibre thermodynamique n'est pas totalement atteint après 10 minutes et par extrapolation ne sera pas non plus atteint lors de la gazéification des inorganiques des boues d'épuration (les composés restant moins d'une minute au sein du réacteur), ce qui pourrait avoir pour conséquence la présence de silice non fondue au sein du mélange d'oxydes.

Rôle du phosphore

Une étude sur la cristallisation des inorganiques contenus dans les boues à 800°C avec un pourcentage variable en P_2O_5 a été réalisée afin de comprendre l'influence du ratio CaO/P_2O_5 sur la cristallisation (Les boues S et T ayant à l'origine un ratio CaO/P_2O_5 très proche de celui de la phase $Ca_9Fe(PO_4)_7$). Pour cela, 3 types d'échantillons d'inorganiques contenus dans les boues ont été recuits à 800°C, et analysés par diffraction des rayons X :

- Une composition sans P_2O_5 ;
- Une composition avec le taux de P_2O_5 initial ;

- Une composition dopée au P_2O_5 (avec un pourcentage massique de 44%).

Il ressort de cette étude que sans présence de P_2O_5, la chaux se combine avec la silice pour former la wollastonite (Ca_3SiO_5). Lorsque le ratio massique CaO/P_2O_5 est proche de 1, la chaux réagit avec le P_2O_5 et le fer pour former un phosphate de chaux et de fer ($Ca_9Fe(PO_4)_7$)
Avec un ratio CaO/P_2O_5 proche de 0.5, on observe la cristallisation de la phase $Ca_2P_2O_7$ et d'une phase inconnue dont les principaux pics de diffraction sont à 21° et 24°. Il pourrait s'agir d'une phase Fe-P. L'alumine et le quartz étant toujours cristallisés, l'oxyde de phosphore s'associe d'abord à la chaux (avec des réarrangements possibles en fonction du ratio CaO/P_2O_5) puis, lorsque toute la chaux est consommée, le phosphore s'associe au fer.

Comparaison avec des prélèvements industriels

L'échantillon S a des recristallisations différentes en fonction de la vitesse de refroidissement. Néanmoins, les phases majoritaires qui se forment sont les phases $Ca_9Fe(PO_4)_7$ et Fe_2O_3. Une troisième phase recristallise mais la cinétique semble plus lente puisque l'intensité de ses pics de diffraction est bien plus élevée lors d'un refroidissement lent opéré à 1°C/min.
L'échantillon T présente les mêmes recristallisations, $Ca_9Fe(PO_4)_7$ et Fe_2O_3. Nous avons également pu comparer ces résultats avec un résidu vitrifié de gazéification, provenant du réacteur de la société TKEnergy, dont la vitesse de refroidissement, est plus élevée que la vitesse de refroidissement de nos essais en laboratoire.
L'analyse par diffraction des rayons X du résidu, indique une recristallisation seulement sous la forme de $Ca_9Fe(PO_4)_7$, l'oxyde de fer restant amorphe.

II.5 Conclusions

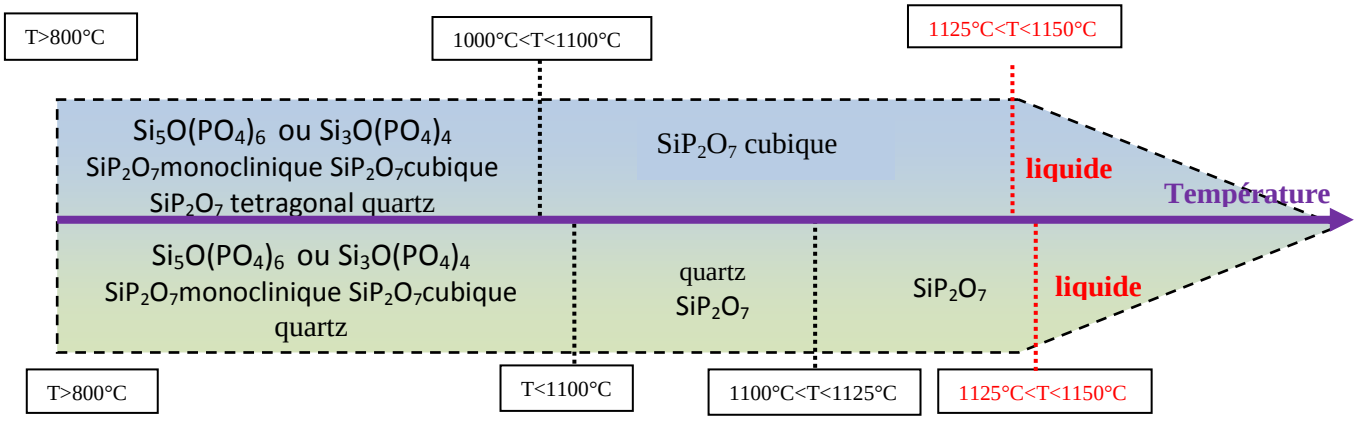
L'objectif de ce chapitre était double :

- Améliorer la connaissance du système SiO_2-P_2O_5 permettant ainsi d'enrichir les bases de données thermodynamiques ;
- Déterminer les températures de liquidus des inorganiques des boues d'épuration afin d'apporter une contribution sur leur utilisation comme matières premières dans les procédés de gazéification.

Pour la composition 50% SiO_2-50% P_2O_5, les températures de liquidus obtenues sont de 1137°C (+/- 20°C) par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage.

Pour la composition 75% SiO_2-25% P_2O_5, les températures de liquidus obtenues sont de 1242°C (+/- 20°C) par diffraction des rayons X et 1262°C (+/- 20°C) par microscopie électronique à balayage. L'évolution de phases cristallines en fonction de la température est répertoriée à la **Figure** II-45.

<u>Echantillon 50% SiO_2-50% P_2O_5</u>



<u>Echantillon 75% SiO_2-25% P_2O_5</u>

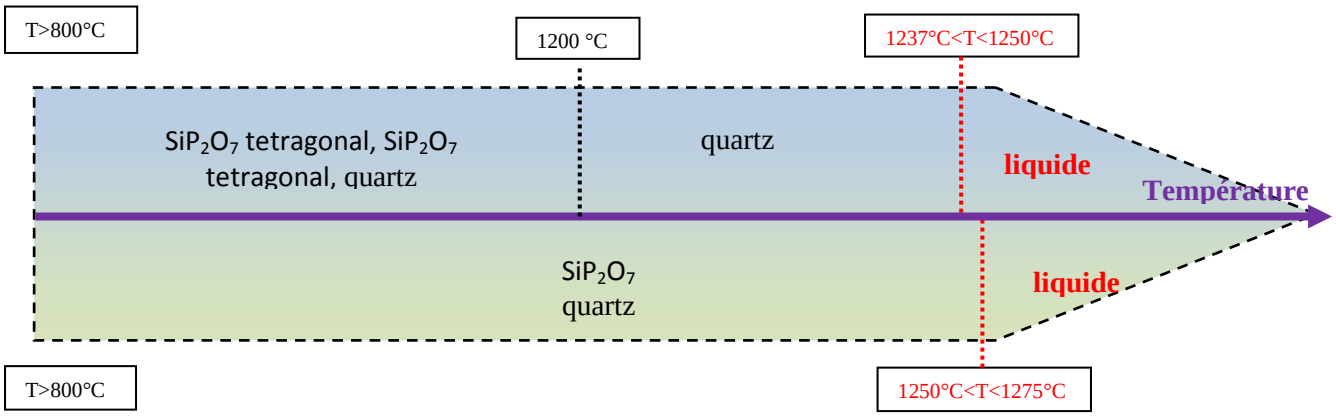
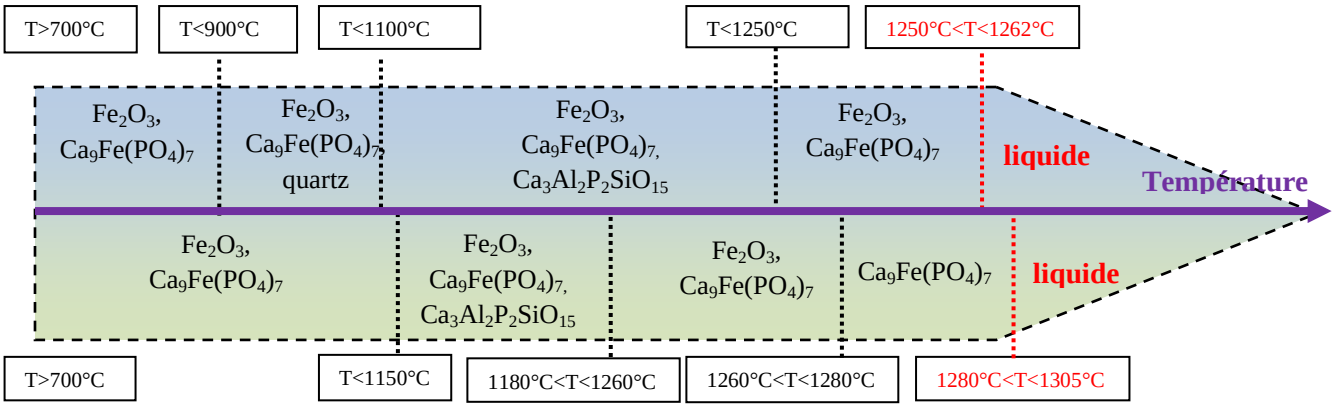


Figure II-45 Phases observées au MEB et par DRX en fonction de la température pour les binaires SiO_2 P_2O_5

Les systèmes complexes, représentatifs des phases minérales des boues d'épuration, ont été synthétisés. Leurs températures de liquidus ont été déterminées et sont présentées dans le **Tableau** II-20. L'évolution des phases cristallines en fonction de la température est répertoriée dans la **Figure** II-46.

Composé S

Oxydes (%m)	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O	Total
Composition composé S	34.8	15.8	16.4	13.6	17.5	0.5	1.4	100.0



Composé T

Oxydes (%m)	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O	Total
Composition composé T	21.1	22.6	19.1	10.9	24.3	0.3	1.7	100.0

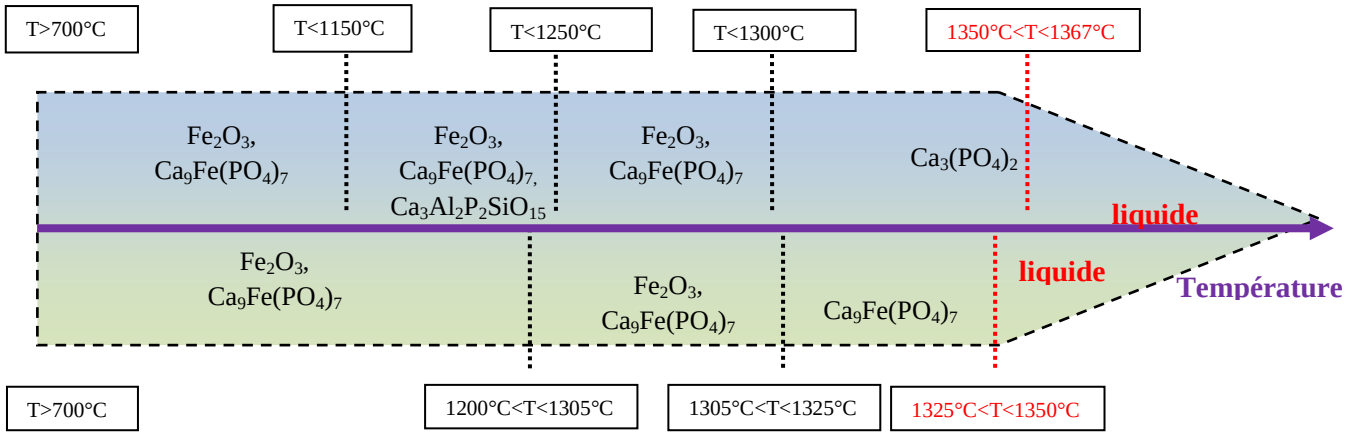


Figure II-46 phases observées au MEB et par DRX en fonction de la température pour les composés S et T

La connaissance des températures de liquidus des composés inorganiques des boues d'épuration est un élément fondamental du fonctionnement du réacteur à flux entrainé.
En effet, la température de fonctionnement du réacteur doit être proche de la température de liquidus :

- Si la température de service est très au-dessus de la température de liquidus, le revêtement céramique du réacteur sera corrodé par dissolution ;
- Si la température de service est au-dessous de la température de liquidus, les phases solides réfractaires des inorganiques adhéreront aux parois, conduiront à des dépôts de fortes épaisseurs pouvant amener à l'obstruction du réacteur, à l'alourdissement de la structure voire à la destruction des parois.

Pour répondre aux exigences des procédés de gazéification des boues de station d'épuration et obtenir un rendement de gazéification suffisant, la température de fonctionnement du réacteur doit impérativement être supérieure à 1200°C.
Les valeurs expérimentales des températures de liquidus indiquent clairement que ces températures sont effectivement supérieures à 1200°C et sont donc compatibles avec les contraintes de cinétiques de gazéification.
En effet, le P_2O_5, dont la température de fusion est très basse (de l'ordre de 300°C), forme avec CaO et Fe_2O_3, des phosphates de chaux et de fer réfractaires dans les zones de compositions qui nous intéressent.

Grâce à des études complémentaires, des précisions ont été apportés sur la cinétique de formation de $Ca_9Fe(PO_4)_7$ qui s'avère être suffisamment rapide pour se former lors de l'injection des boues dans le réacteur (les boues restant une minute au plus dans le réacteur).

Pour la composition S, les températures de liquidus obtenues sont de 1257°C (+/-20°C) par diffraction des rayons X et 1292°C par microscopie électronique à balayage.
Pour la composition T, les températures de liquidus obtenues sont de 1358°C (+/-20°C) par diffraction des rayons X et 1337°C (+/- 20°C) par microscopie électronique à balayage.

En revanche, la calorimétrie différentielle à balayage ne semble pas être adaptée pour la détermination des températures de liquidus de ces systèmes.

Tliquidus	DRX après trempe	MEB après trempe	DSC
75 SiO_2- 25 P_2O_5	1137°C	1137°C	accident endothermique à1162°C
50 SiO_2- 50 P_2O_5	1242°C	1262°C	accident endothermique à 1062°C
S	1257°C	1292°C	accident endothermique à 1250°C
T	1358°C	1337°C	accident endothermique à 1250°C

Tableau II-20 Température de liquidus en fonction de la technique employée

Références bibliographique

1. Colombel, L. Gazéification de la biomasse : interaction entre les composés inorganiques et le matériau réfractaire à haute température. *Thèse de doctorat*. Université d'Orléans

2. Tien, T. & Hummel, F. The system SiO_2-P_2O_5. *Journal of the american ceramic society* **45**, 422-424 (1962).

3. Malshikov, A. & Bondar, I. Physical and chemical study of the SiO_2-P_2O_5 system. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* **33**, 198-202 (1988).

4. Graz, Y. Gossé, S. Synthèse bibliographique sur les systèmes binaires CaO-P_2O_5 et SiO_2-P_2O_5. *Document technique Den/CEA*- NTDPC\SCP 10-378 indice A (2010)

5. Bissert, G. & Liebau, F. Crystal structure of monoclinic silicon phosphate, SiP_2Oa_7(iii), a phase with siO_6-octahedra. *Acta crystallographica section b-structural crystallography and crystal chemistry* **b 26**, 229 (1970).

6. Liebau, F. & Hesse, K. Crystal structure of second monoclinic silicon diphosphatase, SiP_20_7a (iv), with octahedrally coordinated silicon. *Zeitschrift fur kristallographie kristallgeometrie kristallphysik kristallchemie* **133**, 213 (1971).

7. Liebau, F., Koppen, N. & bissert, G. Synthesis and crystallographic properties of some phases in SiO_2-P_2O_5 system. *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine chemie* **359**, 113 (1968).

8. Mayer, H. Crystal-structure of $Si_5O(PO_4)_6$. *Monatshefte fur chemie* **105**, 46-54 (1974).

9. Makart, H. Untersuchungen an siliciumphosphaten. *Helvetica chimica acta* **50**, 399 (1967).

10. Poojary, D., Borade, R., Campbell, F. & clearfield, A. Crystal-structure of silicon pyrophosphate (form-i) from powder diffraction data. *Journal of solid state chemistry* **112**, 106-112 (1994).

11. Zi-Kui Liu. First-Principles Calculations and CALPHAD Modeling of Thermodynamics. ournal of Phase Equilibria and Diffusion **30** 5, 517-534 (2009)

12. Coelho, C. *Et al.* Application of the mas-j-hmqc experiment to a new pair of nuclei {^{29}Si,^{31}P}: $Si_5O(PO_4)_6$ and SiP_2O_7 polymorphs. *Journal of magnetic resonance (san diego, calif. : 1997)* **179**, 114-9 (2006).

13. Lejeune, C. *Et al.* Studies of silicophosphate derivatives by ^{31}P; ^{29}Si cp mas nmr. *Solid state nuclear magnetic resonance* **27**, 242-246 (2005).

14. Analyse Balingen (Allemagne) – University of Stuttgart 2002.

15. Peregrina C., Large M., Caractérisation de la partie minérale des boues de STEP. *Suez environnement*. (2009)

16. Weidong, L., Ming, L., Weifeng, L. & Haifeng, L. Study on the ash fusion temperatures of coal and sewage sludge mixtures. *Fuel* **89**, 1566-1572 (2010).

17. Marrero, T.W., Mcauley, B.P., Sutterlin, W.R., Steven Morris, J. & Manahan, S.E. Fate of heavy metals and radioactive metals in gasification of sewage sludge. *Waste management (new york, n.y.)* **24**, 193-8 (2004).

18. Cheeseman, C.R., Sollars, C.J. & Mcentee, S. Properties, microstructure and leaching of sintered sewage sludge ash. *Conservation and recycling* **40**, 13-25 (2003).

19. Shimauchi K., Kitamura S., Shibata H., distribution of P_2O_5 between solid dicalcium silicate and liquid phases in CaO-SiO_2-Fe_2O_3 system. *ISIJ International* **49**, 505-511 (2009).

20. Pahlevani K., Kitamura S., Shibata H., distribution of P_2O_5 between solid solution of $2CaO.SiO_2$-$3CaO.P_2O_5$. *ISIJ International* **50**, 822-829 (2010).

21. Yang Xiao, Matsuura H., Tsukihashi F., Condensation of P_2O_5 at the interface $2CaO.SiO_2$ and CaO-SiO_2-FeO_x-P_2O_5 slag. *ISIJ International* **49**, 1298-1307 (2009).

22. Dowty, E., Phosphates in angra dos reis: structure and composition of the $Ca_3(PO_4)_2$ minerals. *Earth and Planetary Sciences Letters* **35**, 347-351 (1977).

23. Legrouri, A., Romdhane, S., Lenzi, J., Lenzi, M. & Bonel, G. Influence of preparation method on catalytic properties of mixed calcium-cobalt. *Journal of materials science* **31**, 2469-2473 (1996).

24. Chapman, A. & Thirlwell, L. Spectra of phosphorus compounds .1. The infra-red spectra of orthophosphates. *Spectrochimica acta* **20**, 937-947 (1964).

25. Carrasco, M., Guillem, M. & Alamo, J. Preparation and structural study of sodium germanium phosphate-sodium titanium phosphate solid-solutions .2. Evolution of thermal-expansion with composition. *Materials research bulletin* **29**, 817-826 (1994).

26. Gulens, J., Longhurst, T., Kuriakose, A. & Canaday, J. Hydrogen electrolysis using a nasicon solid protonic conductor. *Solid state ionics* **28**, 622-626

27. Attali, S., Vigouroux, B., Lenzi, M. & Pescia, J. Determination of the active-center in calcium-nickel phosphate dehydrogenation catalyst. *Journal of catalysis* **63**, 496-500 (1980).

28. Ziyad, M. *Et al.* Behavior of silver-thorium phosphate $AgTh_2(PO_4)_{(3)}$ in butan-2-ol conversion. *Applied catalysis a-general* **147**, 363-373 (1996).

29. Lazoryak, B.I., Morozov, V.A., Belik, A.A. & Khasanov, S.S. Crystal structures and characterization of $Ca_9Fe(PO_4)_7$.*Journal of solid state chemistry* **21**, 15-21 (1996).

30. Lazoryak, B., Morozov, V., Safonov, M. & Khasanov, S. Redox reactions in double calcium and iron phosphates. *Materials research bulletin* **30**, 1269-1275 (1995).

31. Lazoryak, B.I. *et al.* Ferroelectric phase transition in the whitlockite-type $Ca_9Fe(PO_4)_7$; crystal structure of the paraelectric phase at 923 k. *Solid state sciences* **6**, 185-195 (2004).

32. Safonov, M., Lazoryak, B., Pozharskii, S. & Dashkov, S. Thermodynamic efficiency of 2-stages oxidation of hydrogen with a participation of solid-phased intermediator. *Doklady akademii nauk* **338**, 633-637 (1994).

33. Lazoryak, B., Oralkov, S., Golubev, V. & Zhdanova, A. Interaction of $Ca_3(PO_4)_2$ with $FePO_4$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* **34** , 1710-1713 (1989).

34. Zacharasien, W.H, The atomic arrangement in glass. *Journal of the american ceramic society* **54**, 3841-2851 (1932).

35. Ryerson, F.J., Hess P.C. The role of P_2O_5 in silicate melts. *Geochimica et Cosmochemica Acta* **44**, 611-624 (1979).

36. Sichen, D., Bydgen J., & Seetharaman S. A model for estimation of viscosities of complex metallic and ionic melts. *Metallurgical and Materials Transactions B* **25B**, 519-525 (1994).

37. Urbain, G., Cambier F., Deletter M., Anseau, M.R. Viscosity of silicate melts. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **80**, 139-141 (1981).

38. Urbain, G., Viscosity estimation of slags. *Steel Res.*. **58**, 111-116 (1987).

Chapitre III

Volatilisation de l'oxyde de phosphore, P_2O_5, dans les systèmes SiO_2-P_2O_5, CaO-P_2O_5, SiO_2-CaO-P_2O_5 et dans des systèmes complexes représentatifs des boues d'épuration

Chapitre III : Volatilisation de l'oxyde de phosphore, P_2O_5, dans les systèmes SiO_2-P_2O_5, CaO-P_2O_5, SiO_2-CaO-P_2O_5 et dans des systèmes complexes représentatifs des inorganiques présents dans les boues d'épuration

Résumé

La vaporisation des inorganiques durant le procédé de gazéification doit être connue afin de d'évaluer son influence sur une modification de la composition des cendres liquides, la pollution des gaz de synthèse produits et la corrosion des structures métalliques en aval du réacteur

Afin de se prémunir contre ces risques, la volatilisation du P_2O_5 en température a été étudiée :

- pour des systèmes binaires SiO_2-P_2O_5 et CaO-P_2O_5 et ternaire CaO-SiO_2-P_2O_5 ;
- pour des systèmes plus complexes représentatifs de la fraction minérale des boues.

Pour chaque système, une approche thermodynamique, dans les conditions d'équilibre, a été effectuée à l'aide du logiciel FactSage®. Les résultats de ces calculs sont comparés à des expériences de cinétique de volatilisation, réalisées par des analyses thermiques (DSC, ATG), et par spectrométrie de masse. L'évolution des phases condensées et gazeuses en fonction de la température a ainsi pu être déterminée.
Une bonne concordance est observée entre les prédictions thermodynamiques (à l'équilibre) et la cinétique (hors équilibre) pour les systèmes contenant de la chaux. En effet, les deux approches mettent en évidence la formation de phosphates de calcium tel que $Ca_3(PO_4)_2$ et $Ca_9Fe(PO_4)_7$, stables sur une large gamme de températures, limitant fortement le relâchement du phosphore :

- les compositions 50%m CaO - 50%m P_2O_5 et CS30P (36%m CaO - 36%m SiO_2 - 28%m P_2O_5), ne présentent pas de perte de masse que ce soit par analyses thermogravimétriques ou par approche thermodynamique.
- les échantillons CS40P (30%m CaO - 30%m SiO_2 - 40%m P_2O_5) et CS50P (25%m CaO - 25%m SiO_2 - 50%m P_2O_5), plus riches en phosphore, présentent une volatilisation plus élevée (respectivement 1,9%m et 3.2%m à 1300°C par ATG).

En revanche, une différence importante est obtenue pour le binaire SiO_2-P_2O_5 : L'équilibre thermodynamique prévoit une volatilisation totale du phosphore dès 550°C tandis que les analyses thermogravimétriques indiquent une volatilisation de 7.4%m du P_2O_5 initial (sur un échantillon contenant 50% massique de P_2O_5). La raison est l'absence dans les bases de données thermodynamiques des phosphates de silicium qui se forment en température. La spectrométrie de masse a permis d'identifier les espèces P, P_2 et P_4 en phase gazeuse pour des températures supérieures à 1000°C.

Enfin, les analyses thermogravimétriques mettent en évidence une vaporisation quasi nulle dans les systèmes représentatifs des inorganiques des boues (0.2%m pour la composition S et 0.4%m pour la composition T). D'un point industriel, le temps de séjour de la biomasse en température étant moins que la durée des essais réalisés, on peut s'attendre à avoir une volatilisation encore plus faible en conditions de gazéification.

III.1 Introduction

Dans le cadre d'une application industrielle, les cinétiques de volatilisation, dans les conditions réelles de gazéification, doivent être connues. La biomasse ne restant que quelques secondes au sein du réacteur, il est important de connaitre quelles espèces sont susceptibles de se volatiliser pendant cette courte durée. En effet, la volatilisation de certaines espèces peut avoir pour conséquences :

- une modification de la composition des cendres liquides ;
- une corrosion des réfractaires avec des mécanismes différents ;
- une condensation des espèces volatiles en aval pouvant entrainer la corrosion des structures métalliques ou des dépôts ;
- une pollution des gaz de synthèse produits.

Les mécanismes pouvant entraîner la volatilisation d'une partie de la fraction minérale des boues sont complexes. En effet, celle-ci est constituée d'une vingtaine d'oxydes. Afin de comprendre les mécanismes il a été choisi :

- d'étudier la volatilisation au sein de systèmes binaires et ternaires à base de silice et de chaux et contenant de l'oxyde de phosphore qui sont les oxydes majoritaires des boues d'épuration ;
- D'étendre cette étude à des systèmes complexes représentatifs des inorganiques des boues.

Le choix a donc porté sur deux systèmes binaires (SiO_2-P_2O_5 et CaO-P_2O_5) et un système ternaire (SiO_2-CaO-P_2O_5).
Les compositions choisies pour les systèmes complexes sont :

- une composition moyenne de 34 analyses de fractions minérales de boues de diverses provenances, dénommée S ;
- une composition plus riche en P_2O_5, appelé T, utilisée dans le réacteur de gazéification de la société TKEnergy.

Pour chacun des systèmes, une approche thermodynamique a été effectuée par des calculs à l'aide du logiciel FactSage® afin d'obtenir des informations dans les conditions d'équilibre. Les expériences réalisées par analyses thermiques apportent des informations sur la cinétique de volatilisation. De plus, l'évolution des phases condensées et gazeuses en fonction de la température a été déterminée. Enfin, le rôle du calcium ainsi que l'effet de l'atmosphère a été particulièrement étudiée.

La comparaison des données thermodynamiques et cinétiques permettent de mieux comprendre les mécanismes de volatilisation et permettant ainsi d'apporter des préconisations industrielles.

III.2 Etude bibliographique

III.2.1 Le système SiO_2-P_2O_5

Selon Tananaev et Rozanov [1], aux températures proches de 1000°C, les di-phosphates (composés du type ($X_3(PO_4)_2$) commencent à se décomposer et relâchent du P_2O_5 gazeux.
En étudiant la transformation du composé défini SiP_2O_7 par spectroscopie de masse en température, ces auteurs ont montré qu'entre 925°C et 1025°C, dans des conditions proches de l'équilibre et à une pression d'une atmosphère, l'espèce gazeuse qui se forme est P_4O_{10}. Dans la même gamme de températures mais sous vide et dans des conditions relativement éloignées de l'équilibre, Flemish et Tressler [2] notent l'apparition d'autres espèces gazeuses P_4O_6 et PO_2.

La phase condensée est composée, pour les deux cas, de SiP_2O_7 et de $Si_2P_2O_9$ cristallisés ainsi qu'une phase amorphe $SiO_2.P_2O_5$.

Lopatin et Semenov [3] ont également étudiés par spectrométrie de masse, la volatilisation de l'oxyde P_2O_5 associé avec différents éléments du groupe IV notamment SiO_2.
En cas de vaporisation incomplète (l'échantillon étant dans ce cas placé dans une capsule scellée), on observe entre 1027°C et 1043°C une vaporisation de PO_2^+ et de PO^+ dans un ratio 100 : 45.
Dans le cas d'une vaporisation complète, PO_2^+ et PO^+ sont observés dans un ratio 5 : 100 entre 1177°C et 1227°C.
A partir de 1477°C, l'espèce gazeuse SiO^+ est détectée par spectrométrie de masse jusqu'à la fusion de l'échantillon. PO^+ est toujours observé à cette température. Les composés $SiPO_3$ et $SiPO_2$ n'ont pas pu être identifiés en phase gaz.
Le pourcentage molaire de phosphates dans les gaz augmente parallèlement à la basicité du cation auquel est lié le phosphore et dépend également de la température de vaporisation du cation. Si celle-ci débute vers 1400°C, une dissociation thermique se produit avec le passage du P_2O_5 en phase gazeuse (surtout dans le cas des polyphosphates et diphosphates). En revanche si celle-ci débute entre 600 et 1100°C, on a d'abord la vaporisation du métal jusqu'à la température de fusion congruente du système, la dissociation de l'oxyde de phosphore étant observée pour des températures supérieures.

III.2.2 Le système CaO-P_2O_5

La bibliographie sur la volatilisation du phosphore dans ce système binaire est très pauvre.

Le diagramme de phase CaO-P_2O_5 (**Figure** III-1) a été étudié par Hill et al en 1944 [4] pour le domaine pauvre en CaO (jusque 44% massique) et par Tromel et Fix en 1961 [5] pour le domaine plus riche (entre 44%m et 62% massique).

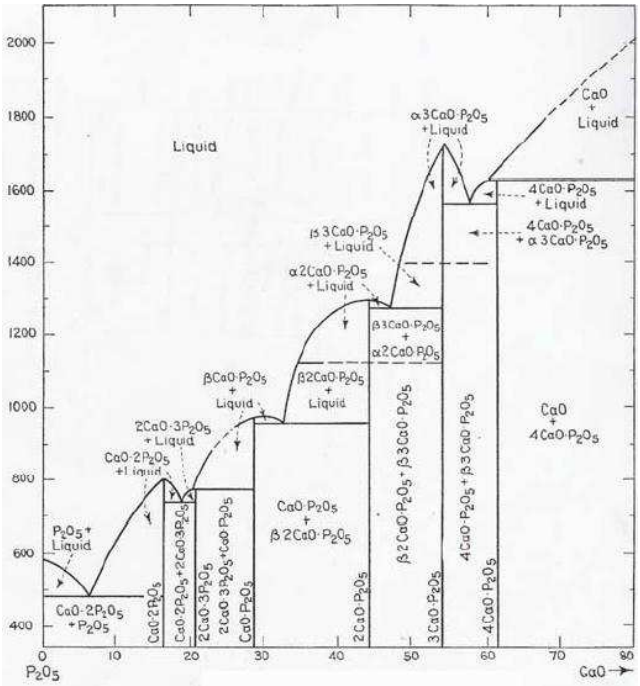


Figure III-1 Diagramme de phase CaO-P_2O_5 (% massique)

Sur les domaines de composition de nos échantillons les composés se formant sont les suivants :

- Entre 44 et 53% massique de CaO, les composés $Ca_2P_2O_7$ et $Ca_3(PO_4)_2$ sont formés. On note l'apparition d'une phase liquide pour des températures supérieures à 1300°C.
- Les composés CaP_2O_6 et $Ca_2P_2O_7$ coexistent entre 28% et 44% massique de CaO. On observe la fusion de CaP_2O_6 vers 950°C, tandis que celle de $Ca_2P_2O_7$ a lieu à 1300°C environ.

$Ca(PO_3)_2$	Domaine de stabilité
α	963°C<α<984°C
β	β<963°C [6,7]
$Ca_2P_2O_7$	
α	α<1171°C
β	750°C<β<1171°C
γ	γ<750°C [7 8 9 10]
$Ca_3(PO_4)_2$	[7 11 12]
α'	α'<1470°C
α	1350°C<α<1470°C
β	1103°C<β<1150°C

Tableau III-1 domaines de stabilité des composés Ca-P [13]

Pour ces intervalles de composition, la chaux s'associe au phosphore sous la forme de $Ca(PO_3)_2$, de $Ca_2P_2O_7$ et de $Ca_3(PO_4)_2$, ce qui devrait limiter fortement la volatilisation du phosphore.

III.2.3 Le système CaO-SiO_2-P_2O_5

Le diagramme CaO-SiO_2-P_2O_5 a été étudié par Barrett et MacCaughey en 1942 [14] (**Figure** III-2). Les zones CaO-SiO_2 et CaO-P_2O_5 ont été largement étudiées avec l'existence de composés définis tels que Ca_2SiO_4, $CaSiO_3$, $Ca_2P_2O_7$, $Ca_3P_2O_8$, $Ca_4P_2O_9$. En revanche, la zone riche en phosphore et SiO2 est méconnue.

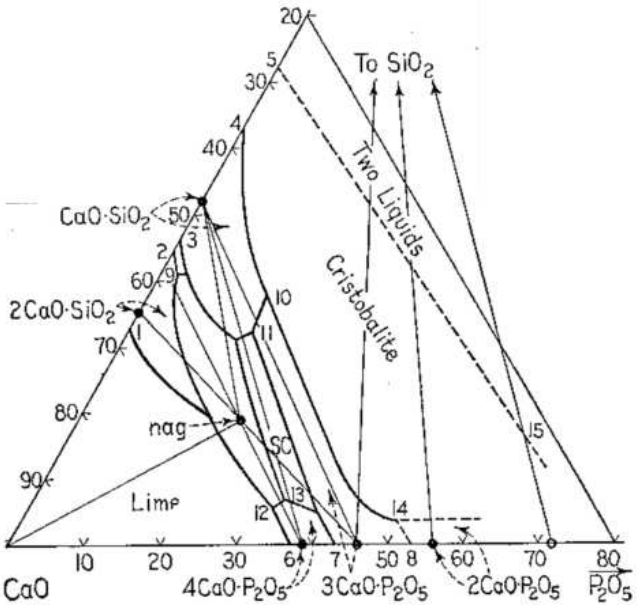


Figure III-2 Le diagramme CaO-SiO_2-P_2O_5

III.2.4 Les systèmes complexes

La volatilité du phosphore pour des systèmes complexes représentatifs des boues d'épuration a été peu étudiée dans la littérature. Les principales publications traitent du relâchement du P_2O_5 en atmosphère réductrice. Ryu et al [15] ont montré que la cinétique de réduction du P_2O_5 est contrôlée par le transfert de masse du P_2O_5 en phase liquide. Matinde et al [16] ont pu, par spectrométrie de masse, déterminer sous quelle forme le phosphore se volatilise dans les boues d'épuration : en dessous de 1000°C, le relâchement du phosphore est majoritairement composé de formes oxydées PO (g) et PO_2 (g). Pour des températures supérieures, la forme métallique, P_2 (g), prédomine. De plus, la vaporisation du phosphore semble augmentée par la présence d'oxyde de fer, Fe_2O_3 dont la cinétique de réduction ((III-1) est plus rapide que celle du P_2O_5 (III-2, (III-3) et permet de former du monoxyde de carbone.

$$3\,Fe_2O_3(s) + C \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + CO \qquad \textit{(III-1)}$$

$$3\,P_2O_5\,(s) + 3\,C \rightarrow 2\,PO\,(g) + 3\,CO \qquad \textit{(III-2)}$$

$$P_2O_5\,(s) + C \rightarrow PO_2\,(g) + CO \qquad \textit{(III-3)}$$

Au-dessus de 1000°C, le monoxyde de carbone réagit alors avec l'oxyde de phosphore pour former PO (g) et PO_2 (g) (III-4 et (III-5).

$$P_2O_5(s) + 3CO \rightarrow 2\,PO\,(g) + 3\,CO_2 \qquad \textit{(III-4)}$$

$$P_2O_5(s) + CO \rightarrow 2\,PO_2\,(g) + CO_2 \qquad \textit{(III-5)}$$

III.3 Techniques et méthodes

Pour cette étude, des calculs thermodynamiques sont associés à une approche cinétique de volatilisation.

III.3.1 Approche thermodynamique

Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel FACTSAGE® (version 6.0), avec les bases de données suivantes :

- ELEM : base thermodynamique des éléments ;
- FACT 53 : base utilisée pour les espèces gazeuses et condensées.

Les modèles de solutions n'ont pas été pris en compte car ils complexifient les calculs, et bien souvent, ne permettent pas d'aboutir à une convergence.

Ces calculs ont pour objectif de déterminer les espèces susceptibles de se volatiliser et celles restant en phase condensée (solide ou liquide) durant le procédé. Le logiciel calcule les phases à **l'équilibre thermodynamique** comme c'est le cas lors de l'établissement des diagrammes de phases.

Les résultats sont présentés sous la forme de diagrammes. Nous nous sommes particulièrement intéressés à:

- L'évolution, pour chaque élément *i*, des fractions partielles dans la phase gazeuse, F_i (III-6), afin de définir dans quelle phase (condensée ou gazeuse) se trouve préférentiellement chaque élément ;

$$F_i = \frac{n_i\ (dans\ le\ gaz)}{n\ (élément\ i\ initial)} \qquad \textbf{(III-6)}$$

- L'évolution des phases condensées, des phases gazeuses en fonction de la température.

Les paramètres utilisés pour les calculs <u>des échantillons binaires et ternaires</u> sont :

- 100g d'inorganiques ;
- 3 moles de mélange gazeux (80%N_2 et 20% O_2 pour la simulation en atmosphère oxydante et 80% N_2 et 20% H_2 pour le calcul sans oxygène).

Pour les calculs <u>des systèmes complexes</u>, les paramètres sont :

- 1 mole (soit 145g) de $C_6H_9O_4$, composé représentatif de la partie organique des boues d'épuration ;
- 1.3 moles d'oxydes représentatifs de la partie minérale des boues d'épuration (correspondant à la quantité d'inorganiques pour 100 g de boues sèches) ;
- 2.5 moles d'O_2 et 0.5 mole de N_2, représentant l'atmosphère, enrichie en O_2, du réacteur.

De plus, des composés ont dû être éliminés manuellement afin de rendre les calculs possibles :

- Les gaz, solides et liquides pour lesquels la température maximale d'énergie spécifique (C_P) ; est inférieure à 700K (les calculs étant effectués à partir de 793 K) ;
- Les liquides de la base FT53.

Sans cette opération, les espèces formées sont trop nombreuses (>1500) et la limite du logiciel est dépassée (=1500).

III.3.2 <u>Cinétique de volatilisation</u>

L'approche expérimentale a été réalisée à l'aide de diverses méthodes expérimentales :

- Par des analyses thermiques (ATG, DSC) en fonction de la température afin de comparer les pertes de poids en fonction de la teneur en phosphore et de déterminer les températures caractéristiques des transitions de phases. L'appareillage DSC utilisé est de marque SETARAM S60/36000. Les spectres sont enregistrés avec une rampe de 10°C/min entre la température ambiante et 1300°C. Concernant les analyses ATG, celles-ci ont été réalisées pour des températures comprises entre $T_{ambiante}$ et 1300°C avec une rampe de 10°C/minute avec un appareillage ATD/ATG de marque SETARAM 7.6 SETSYS 2400 ;
- Par diffraction des rayons X (diffractomètre Brucker D8 Advance), après trempe afin d'identifier les phases condensées en fonction de la température de maintien ;
- Par spectrométrie de masse (cellule de Knudsen), afin d'identifier les espèces gazeuses se formant en température. Il s'agit d'un essai complémentaire, limité et semi-quantitatif. En effet l'appareil utilisé n'a pu être étalonné.

<u>Compositions étudiées et synthèse des échantillons</u>

Compte tenu de la complexité et l'étendue des systèmes CaO-SiO_2-P_2O_5, l'étude a porté sur 7 compositions (3 binaires et 4 ternaires):

- <u>Système binaire :</u>

50% massique SiO_2 - 50% massique P_2O_5 et 75% massique SiO_2-25% massique P_2O_5
50% massique CaO - 50% massique P_2O_5

Pour le système SiO_2 - P_2O_5 deux types de recuits ont été effectués :

- Un recuit de 1h à 500°C
- Un recuit de 24h à 800°C. La méthode pour ce recuit est identique à celle réalisée au paragraphe II.3.2).

- <u>Système ternaire</u> :

4 échantillons avec des teneurs variables en P_2O_5 ont été préparés.

- 50%m SiO_2 - 50%m CaO - 0%m P_2O_5 (triangle vert **Figure** III-3);
- 36%m SiO_2 - 36%m CaO - 28%m P_2O_5 (triangle orange **Figure** III-3);
- 30%m SiO_2 - 30%m CaO - 40%m P_2O_5 (triangle rose **Figure** III-3);
- 25%m SiO_2- 25%m CaO - 50%m P_2O_5 (triangle bleu **Figure** III-3);

Le ratio massique CaO/SiO_2 reste constant pour chaque échantillon du ternaire et est égal à 1.
Les échantillons ont été synthétisés en mélangeant des poudres de $CaCO_3$, SiO_2 et un précurseur du phosphore $NH_4H_2PO_4$ en proportions stœchiométriques (**Tableau** III-2)

	SiO_2 (CAS# 14808-60-7)	$NH_4H_2PO_4$ (CAS# 7722-76-1)	$CaCO_3$ (CAS# 471-34-1)
fournisseur	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar
pureté	99.50%m	98.0% m minimum	98.0% minimum
N° de lot	F30W028	D14R007	K11T025

Tableau III-2 Poudres utilisées pour la synthèse des échantillons binaires et ternaires

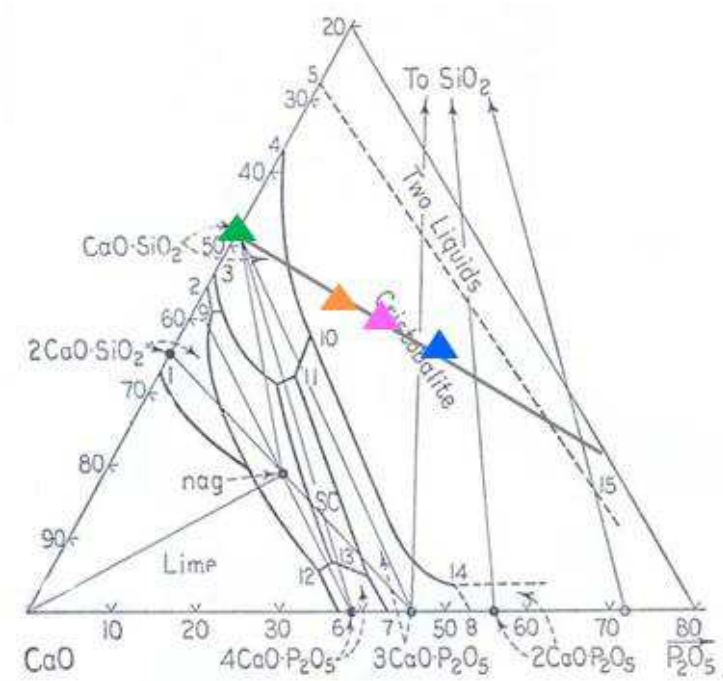


Figure III-3 Composition des échantillons préparés dans le diagramme de phase CaO-SiO_2-P_2O_5 [17]

Après broyage, les échantillons sont chauffés à 500°C durant 1h afin de vaporiser NH_3 et H_2O présent dans le précurseur de P_2O_5.

- Système complexes représentatifs des inorganiques contenus dans les boues :

2 compositions (**Tableau** III-3) ont été choisies et synthétisées par la société SCHOTT. Cette synthèse est présentée en détail au paragraphe II.4.2.

Oxydes (%m)	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O	Total
composé S	36.4	15.8	14.3	15.2	16.4	0.5	1.5	100.0
composé T	21.2	23.9	17.7	12.4	22.4	1.9	0.3	100.0

Tableau III-3 Compositions des échantillons complexes

Après traitement thermique de 12h à 800°C, les phases $Ca_9Fe(PO_4)_7$ et Fe_2O_3 sont cristallisées. Les autres éléments sont vitreux.

III.4 Etude de la volatilisation du P_2O_5 dans des systèmes modèles binaires et ternaires

III.4.1 Calculs thermodynamiques

III.4.1.1 Le système SiO_2-P_2O_5

Ces calculs ont été effectués sur la composition 50% massique SiO_2-50% massique P_2O_5.

- En l'absence d'oxygène (**Figure** III-4), la totalité du P_2O_5 est relâché dans la phase gazeuse entre 175°C et 200°C. Les espèces phosphorées volatiles, provenant de la décomposition de $NH_4H_2PO_4$ à 175°C sont P_4, P_2, PO, PO_2, $(P_2O_5)_2$, PH, PH_2, PH_3, PN, $(P_2O_3)_2$, cette dernière espèce comptant pour plus de 99% molaire du phosphore en phases gazeuse.
- En atmosphère oxydante (**Figure** III-4), la volatilisation totale du P_2O_5 a lieu à 550°C. Les espèces volatiles sont les mêmes mais le gaz majoritaire est ici le composé $(P_2O_5)_2$. $H_3PO_4^{2-}$ est présent en phase liquide entre 50°C et 550°C.

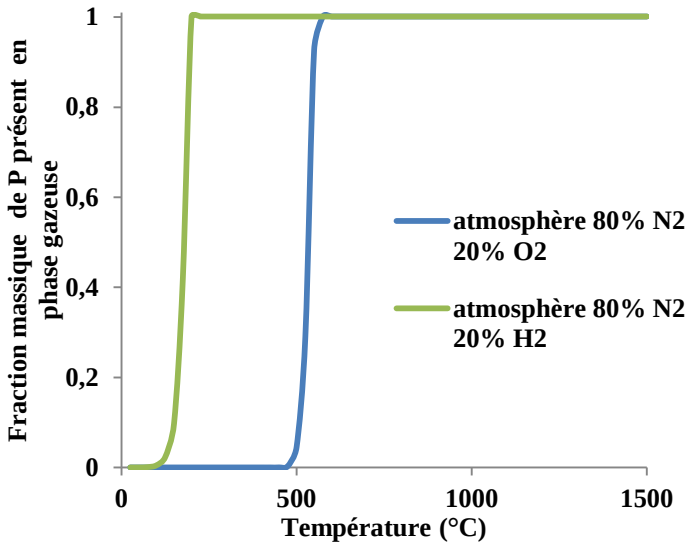


Figure III-4Fraction massique du phosphore en phase gazeuse en fonction de la température pour la composition50%m SiO_2- 50%m P_2O_5

D'après les calculs, la volatilisation du P_2O_5 dans les systèmes SiO_2-P_2O_5 serait totale et ce pour une température inférieure à 550°C.

III.4.1.2 Le système CaO-P_2O_5

Ces calculs ont été effectués sur la composition 50% massique CaO - 50% massique P_2O_5 :

- En l'absence d'oxygène, 15% molaire du P_2O_5 est relâché dans la phase gazeuse entre 675°C et 700°C. Les espèces phosphorées volatiles sont P_4, P_2, PO, PO_2, $(P_2O_5)_2$, PH, PH_2, PH_3, PN, $(P_2O_3)_2$, cette dernière espèce comptant pour plus de 99% molaire du phosphore en phases gazeuse (**Figure** III-5).
- En atmosphère oxydante, aucune volatilisation du P_2O_5 n'est observée entre 25°C et 1500°C. Afin d'expliquer ce résultat, l'évolution des phases condensées a été calculée en fonction de la température (**Figure** III-5).

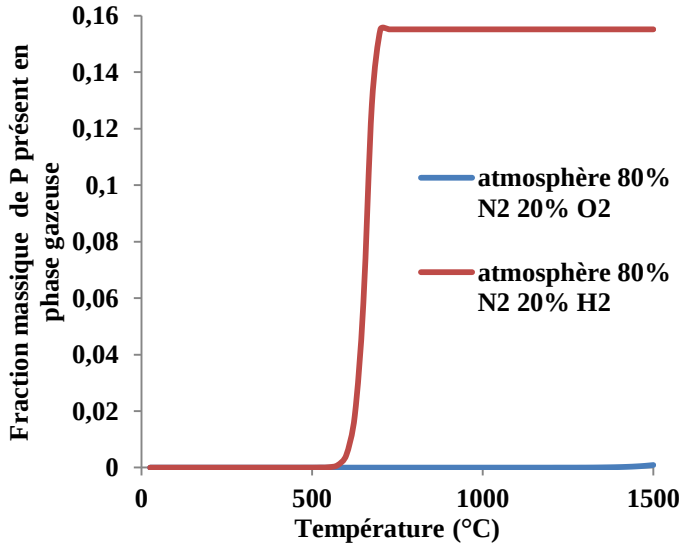


Figure III-5 Fraction massique du phosphore en phase gazeuse en fonction de la température pour le binaires 50% massique CaO-50% massique P_2O_5

Que l'on soit sous atmosphère inerte ou oxydante (**Figure** III-6), les phases condensées sont identiques : $Ca_2P_2O_7$, $Ca_3(PO_4)_2$ et $Ca_5HO_{13}P_3$. $Ca_3(PO_4)_2$ est le plus stable et toujours présent à 1500°C. Tandis que $Ca_5HO_{13}P_3$ disparait à 550°C.

En atmosphère oxydante, le mécanisme de déshydratation, est le suivant :

$$Ca_5P_3HO_{13}\ (s) + 0.5\ Ca_2P_2O_7\ (s) \rightarrow\ 2\ Ca_3(PO_4)_2\ (s) + 0.5\ H_2O\ \ (g) \qquad \textit{(III-7)}$$

La fusion de la phase $Ca_2P_2O_7$ se produit à 980°C. Aucun gaz n'est libéré.

En atmosphère neutre (**Figure** III-7), les réactions suivantes sont observées :

A 50°C et 550°C, la déshydratation en deux étapes de la phase $Ca_5P_3HO_{13}$:

$$0.5\ Ca_5P_3HO_{13}\ (s) +\ H_3PO_4\ (l) \rightarrow 1.25\ Ca_2P_2O_7\ (s) + 1.75\ H_2O\ \ (g) \qquad \textit{(III-8)}$$

$$0.5\ Ca_5P_3HO_{13}\ (s) +\ 0.25\ Ca_2P_2O_7\ (s) \rightarrow\ Ca_3(PO_4)_2\ (s) + 0.25\ H_2O\ \ (g) \qquad \textit{(III-9)}$$

A 600°C, la phase $Ca_2P_2O_7$ se transforme en $Ca_3(PO_4)_2$, en libérant du P_2O_5 suivant la réaction :

$$Ca_2P_2O_7\ (s) \rightarrow \frac{2}{3}\ Ca_3(PO_4)_2\ (s) + \frac{1}{3} P_2O_5\ (g) \qquad \textit{(III-10)}$$

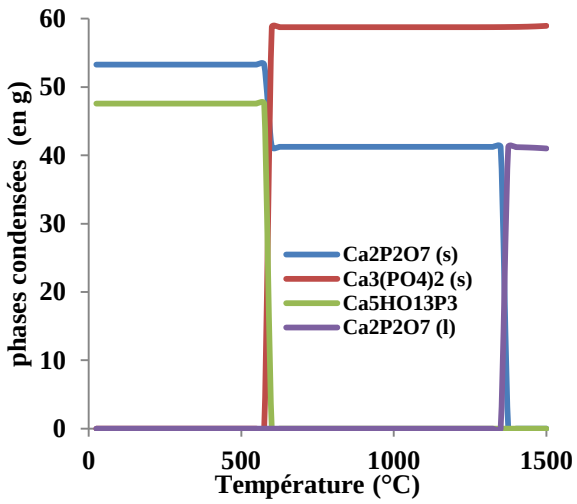


Figure III-6 Phases condensées en fonction de la température sous atmosphère oxydante pour 50%m CaO-50%m P_2O_5

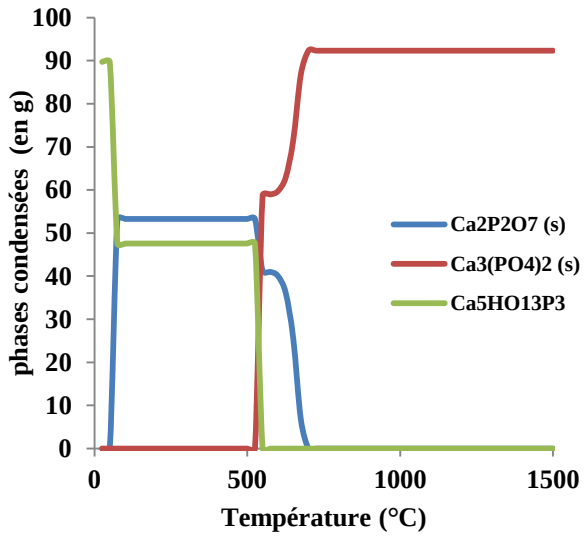


Figure III-7 Phases condensées et liquides en fonction de la température en absence d'oxygène pour 50%m CaO-50%m P_2O_5

III.4.1.3 Le système CaO-SiO_2-P_2O_5

Les calculs thermodynamiques ont été effectués sur les compositions suivantes :

- 50%m SiO_2-50%m CaO - 0%m P_2O_5 (CS0P);
- 36%m SiO_2-36%m CaO - 28%m P_2O_5 (CS30P);
- 30%m SiO_2-30%m CaO - 40%m P_2O_5 (CS40P);
- 25%m SiO_2-25%m CaO - 50%m P_2O_5 (CS50P).

Le composé CS30P est composé exclusivement de $Ca_3(PO_4)_2$. Cette phase, solide, n'évolue pas entre 700°C et 1500°C. Les composés CS40P et CS50P sont composés d'un mélange de CaP_2O_7 et de $Ca_2P_2O_7$, ces deux phases, solides à 700°C, fondent entre 950 et 1000°C pour CaP_2O_7 et entre 1350°C et 1400°C pour $Ca_2P_2O_7$ (fusion non congruente).

L'évolution de la fraction massique du phosphore en phase gazeuse (**Figure** III-8), montre que la composition contenant 30% massique de phosphore (CS30P) ne relâche pas de phosphore dans la phase gaz, la seule phase condensée, $Ca_3(PO_4)_2$, ne fondant pas avant 1500°C. Pour les compositions CS40P et CS50P, le relâchement de P en phase gaz, à 1500°C, est de respectivement 5% et 36% par rapport au phosphore initialement présent.

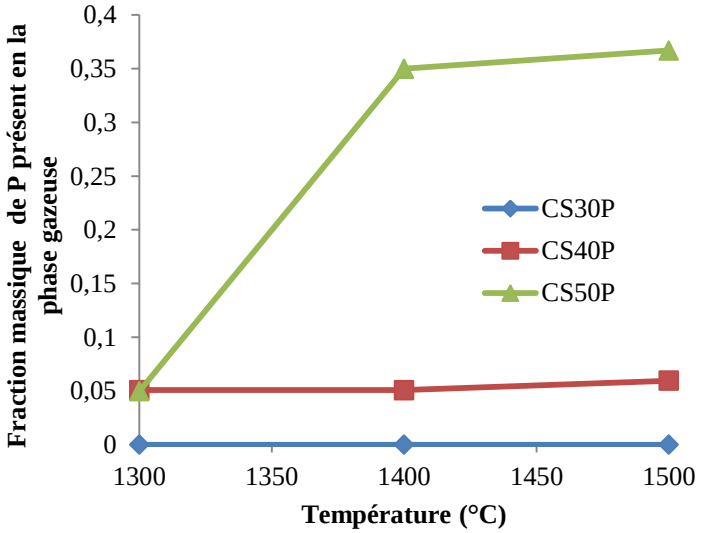


Figure III-8 Evolution de la fraction massique du phosphore en phase gazeuse en fonction de la température

Le relâchement du phosphore a pour origine la dissolution de la phase CaP_2O_6 dans le liquide avec formation d'une phase plus stable $Ca_2P_2O_7$. En effet, entre 1300 et 1400°C (**Figure** III-9) la fraction massique de P dans $Ca_2P_2O_7$ (l) croit au dépend de CaP_2O_6 (l). Ce phénomène a été mis en évidence sur les compositions CS40P et CS50P.

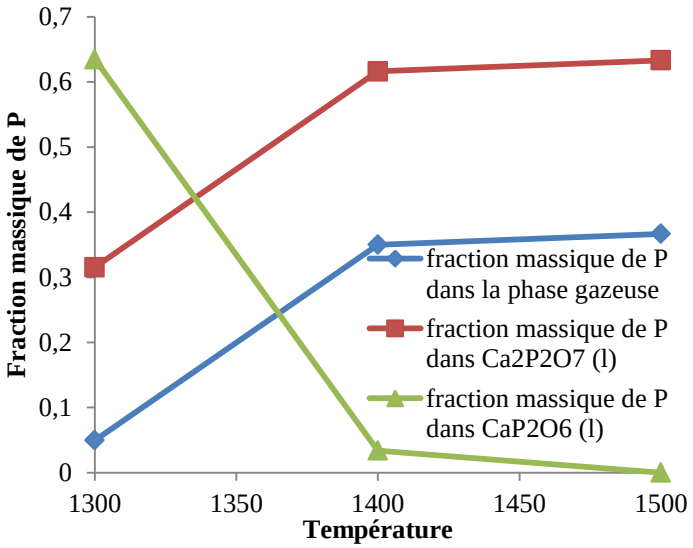


Figure III-9 Fraction massique de phosphore dans les phases $Ca_2P_2O_7$ et CaP_2O_6 en fonction de la température

Pour chaque composition la stœchiométrie est la suivante :

- CS30P : 100% massique de $Ca_3(PO_4)_2$ de la phase condensée ;
- CS40P : 10% molaire (soit 8% massique) de CaP_2O_6 et 90% molaire (soit 92% massique) de $Ca_2P_2O_7$. A la fusion de l'échantillon (entre 1300 et 1400°C) on observe la transformation du CaP_2O_6 en $Ca_2P_2O_7$, jusqu'à la consommation totale de la chaux présente :

$$O.1\ CaP_2O_7(l) \rightarrow 0.1\ Ca_2P_2O_7(l) + \ 0.05\ P_2O_5(g) \qquad \textit{(III-11)}$$

Cette réaction aboutit au relâchement de 5% massique du P_2O_5.

- CS50P est composé de 73% molaire (soit 68% massique) de CaP_2O_7 et 27% molaire (soit 32% massique) de $Ca_2P_2O_7$. La conversion du CaP_2O_6 en $Ca_2P_2O_7$ aboutit au relâchement de 36% du P_2O_5 initial.

III.4.2 Résultat expérimentaux

III.4.2.1 Le système SiO_2-P_2O_5

Dans un premier temps, des expériences ont été réalisées par ATG, DSC et diffraction des rayons X pour des échantillons de composition variable en P_2O_5 et de recuits différents. Puis, lors d'une seconde expérience la température de maintien est fixée à 1150°C et les pertes de masse sont enregistrées en fonction du temps de maintien. Enfin par spectrométrie de masse, les espèces se volatilisant ont pu être déterminées.

Etude de la volatilisation du P_2O_5 en fonction de la composition du mélange et du recuit

Les échantillons testés ont pour composition et traitement thermique :

- 50%m SiO_2 et 25% m de P_2O_5, recuit 1h à 500°C,
- 50% m SiO_2 et 50%m de P_2O_5, recuit 24h à 800°C,
- 75% m SiO_2 et 25%m de P_2O_5, recuit 24h à 800°C.

Les analyses thermiques réalisées entre 20°C et 1300°C avec une rampe de montée en température de 10°C/min sont présentées à la **Figure** III-10.

- Pour l'échantillon 50 % m SiO_2-50% m P_2O_5 (en rouge), la perte de masse est de 5,2 % massique sur cette gamme de températures. Si l'on s'intéresse à l'intervalle compris entre 1000 et 1300°C, la perte correspond à 7.4 %m du P_2O_5,
- Pour l'échantillon recuit 24h à 800°C (en bleu), la perte de masse totale est de 2,75%m entre l'ambiant et 1300°C, ce qui correspond à 5,5%m du P_2O_5 initial,
- Pour l'échantillon moins riche en P_2O_5 (en vert), la perte cumulée est de 0.75%m à 1300°C (1.5%m du P_2O_5 initial).

Les échantillons recuits 24h à 800°C ne perdent pas de masse avant 1000°C, ce qui n'est pas le cas pour le recuit d'une heure où l'on observe une perte de 2% entre 0 et 1000°C.
Les pertes de masse observées avant 1000°C correspondent à l'évaporation du NH_3 et H_2O résiduel.

Les pertes observées au-dessus de 1000°C peuvent être dues à la volatilisation du P_2O_5. Cette hypothèse est renforcée par le fait que l'échantillon contenant moins de P_2O_5 (25% au lieu de 50%) a une plus faible perte de masse (environ 1,5% massique). La perte de masse, est donc liée à la concentration en P_2O_5.

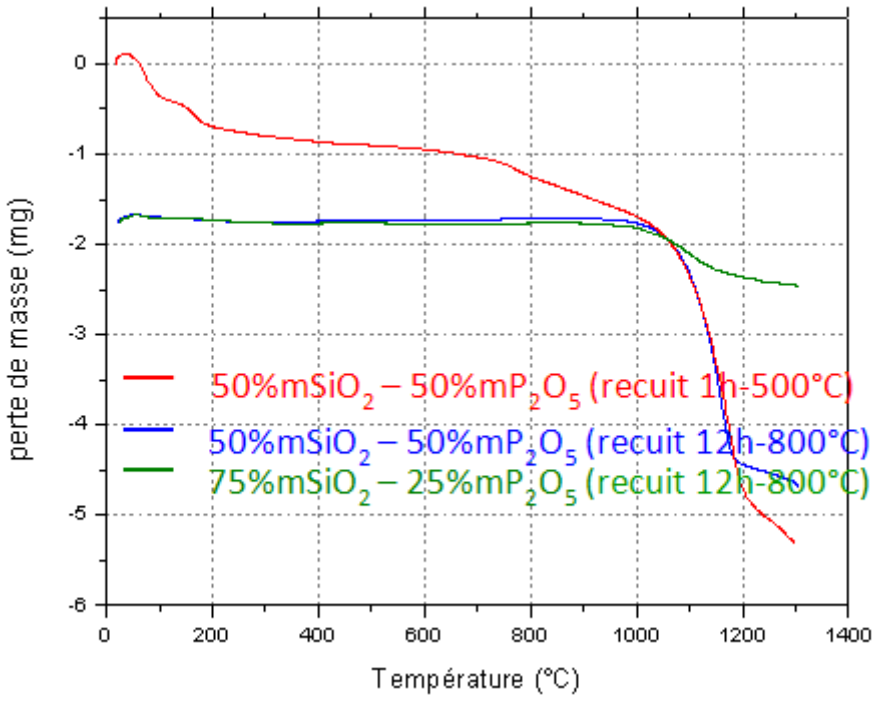


Figure III-10 Courbes ATG pour le binaire 50% SiO_2-50% P_2O_5 (courbes rouge et bleue) et 75% SiO_2-25% P_2O_5 (courbe verte) suivant des traitements thermiques différents en fonction de la température.

Des trempes, après un maintien de 1h en température à 950°C et 1200°C, ont été réalisées sur l'échantillon 50 % m SiO_2-50% m P_2O_5 (recuit 1h à 500°C). Les phases cristallisées, déterminées par diffraction des rayons X sont répertoriées dans le **Tableau** III-4. Entre 900 et 1200°C, les phases cristallisées SiP_2O_7 et $Si_5O(PO_4)_6$ disparaissent.

Temperature de maintien (°C)	
950	1200
SiO_2 (Quartz)	SiO_2 (Quartz)
$Si_5O(PO_4)_6$ or $Si_3(PO_4)_4$	-
SiP_2O_7 cubique	-
SiP_2O_7 Monoclinique	-
Verre	Verre

Tableau III-4 Composition qualitative de l'échantillon CP après des trempes à différentes températures

La teneur en P_2O_5 d'une part et le temps de maintien de l'échantillon ont donc une influence sur la perte de masse observée :

- Un maintien long limite les pertes en favorisant la formation de phosphate de silicium ;
- Plus le taux de P_2O_5 est élevé plus l'échantillon perd de masse en température.

Etude de la volatilisation du P_2O_5 en fonction du temps de maintien en température

Des mesures de cinétique de perte de masse ont été réalisées sur l'échantillon 50%m SiO_2-50%m P_2O_5 recuit 24h à 800°C. Pour cette expérience, l'échantillon a été chauffé à 1150°C (température à laquelle est situé le point d'inflexion sur la courbe ATG et cette température est également très proche de la température de fusion du composé). Des paliers de durée variable (de 45 min à 96h) ont été effectués. La perte de masse est déterminée par pesée pour chaque température de palier. Les résultats obtenus sont présentés **Figure** III-11.

La perte de masse croit avec l'augmentation du temps de palier. Cette perte est due à la vaporisation du P_2O_5, puisque ce type de recuit permet le dégazage complet des précurseurs. Après 96h à 1150°C la perte de masse est de 6%m soit 12%m du P_2O_5 initial.

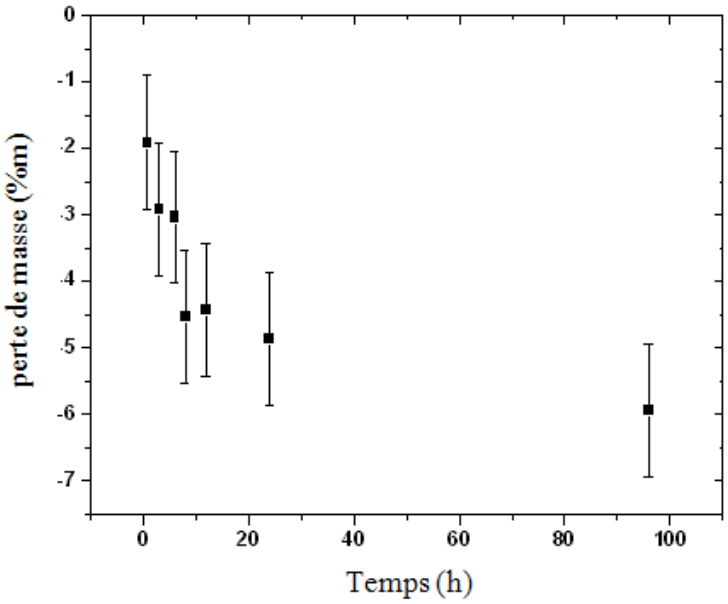


Figure III-11 Perte de masse de l'échantillon 50 % m SiO_2-50% m P_2O_5 en fonction du temps de palier à 1150°C

Etude de la volatilisation du P_2O_5 par spectrométrie de masse

La volatilisation de l'oxyde de phosphore dans le système SiO_2-P_2O_5 a été également étudiée par le laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie du Département de Physico-Chimie (DPC) du CEA-Saclay. Les espèces volatiles des compositions 50% m SiO_2 - 50%m P_2O_5 et 75%m SiO_2 - 25%m P_2O_5 ont été caractérisées à l'aide d'un spectromètre de masse en température. Il s'agit d'une expérience semi-qualitative. En effet, le spectromètre n'ayant pas été calibré, il n'est pas possible de remonter à la quantité de phosphore volatilisé.

Le spectromètre de masse à haute température est associé à un réacteur chimique dit cellule d'effusion ou de Knudsen. La cellule (sous vide) produit un jet moléculaire sans collision jusqu'à la chambre d'ionisation d'un spectromètre de masse [18]. L'analyse de la répartition isotopique des ions collectés après séparation par un prisme magnétique permet de remonter à la nature et à la composition de la phase gazeuse. La relation spectrométrique de base relie l'intensité ionique détectée de l'ion I_i à la pression de l'espèce moléculaire mère p_i dans la cellule, à la température de la cellule via la sensibilité pour l'espèce mesurée (Si):

$$p_i S_i = L_i T$$

(III-12)

Un faisceau moléculaire est produit sous une atmosphère raréfiée, collimaté par des diaphragmes puis est introduit dans la chambre d'ionisation du spectromètre. Les molécules sont ionisées par impact électronique, et les ions formés sont accélérés par un champ électrique puis déviés par un champ magnétique en fonction de leur rapport masse/charge. L'analyse de leur répartition isotopique permet d'identifier l'ion. Par association avec les courbes d'efficacités d'ionisation il est possible de remonter à leur molécule d'origine [19].

Cet appareillage permet de comparer directement la pression de vapeur de la même espèce provenant de différents échantillons indépendamment de toute calibration car la sensibilité s'élimine [18].
Lorsque l'on veut obtenir des valeurs de pressions partielles, la calibration s'effectue en relation avec la perte de masse de l'échantillon (la cellule). Avec plusieurs espèces, il est nécessaire de connaître les sensibilités relatives calculées dans notre cas selon la relation :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{SCL_iT}{S_i\sqrt{2\pi M_i RT}} = \frac{sC \times p_i}{S_i\sqrt{2\pi M_i RT}}$$

(III-13)

Avec :
s : section du cylindre (en m)
S : section du réacteur (en m)
C : conductance du cylindre (en S)
I : intensité mesurée
T : Température (en K)
p : pression partielle (en Pa)
R : constante des gaz parfaits (en $J.mol^{-1}K^{-1}$)
M : masse molaire de la substance analysée (en g mol^{-1})

Dans un premier temps, les espèces susceptibles de se volatiliser en fonction de la température ont été calculées grâce au logiciel Thermocalc®. Comme le montre la **Figure** III-12 les espèces les plus

volatiles sont P_2, P_3, P_4, ayant respectivement 62, 93, 124 pour masse molaire. Celles-ci ainsi que P (M=31), SiO_2 (M=60), SiO (M=44) seront donc recherchées par le spectromètre de masse.

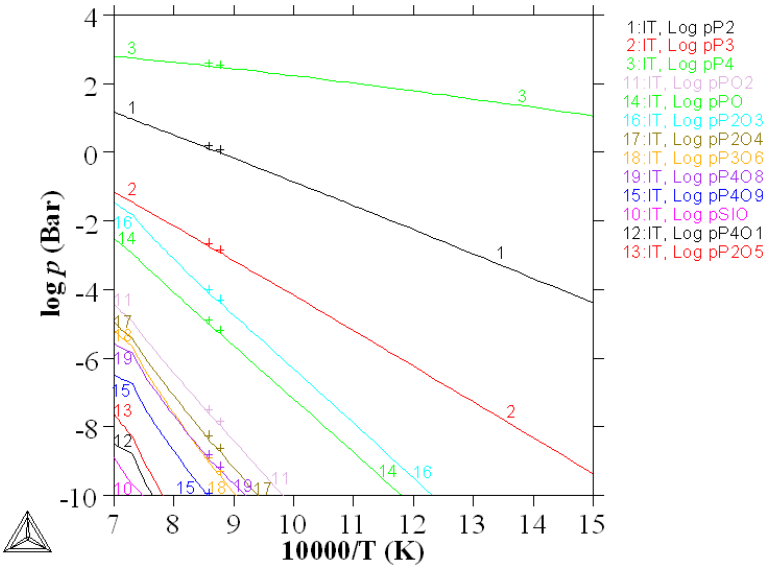


Figure III-12 Volatilité des espèces phosphorées dans le binaire SiO_2-P_2O_5 calculé avec Thermocalc®

Puis les échantillons sont placés dans un creuset en nitrure de bore et insérés dans le spectromètre de masse avec un creuset de référence contenant de la silice (**Figure** III-13).

Figure III-13 Creusets utilisé en nitrure de bore- 2 échantillons et la référence en silice pure

Figure III-14 75%m SiO_2-25%m P_2O_5 (à gauche)
50%m SiO_2-50%m P_2O_5 (à droite) àprès essai

Les résultats sont exprimés en intensité ionique multipliée par la température. Ce produit est directement proportionnel à la pression (le spectromètre n'a pas été étalonné pour remonter directement aux activités chimiques). La perte de masse de l'échantillon (Δm) est ainsi corrélée aux produits gazeux.

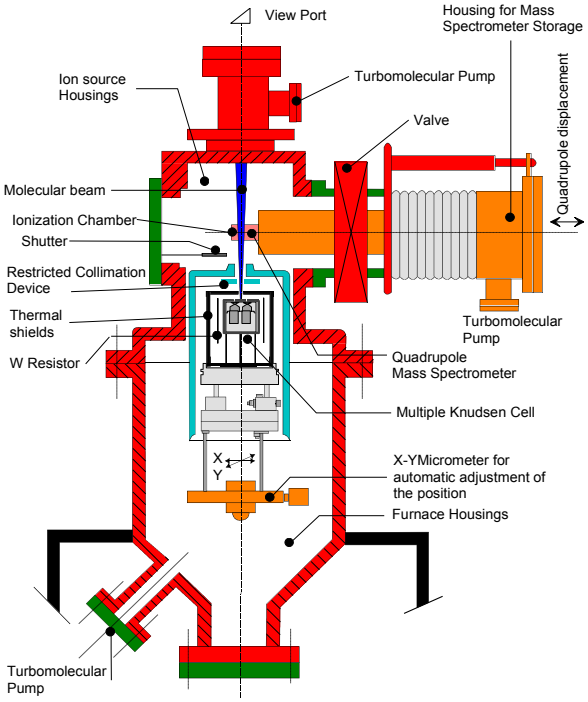


Figure III-15 Spectromètre de masse haute température

La volatilité des espèces des deux échantillons a été suivie pour quatre températures : 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C.

Le phosphore s'évapore majoritairement sous la forme de P (IT 31 B **Figure** III-16 et **Figure** III-17), de P_2 (IT P2 B **Figure** III-16 et **Figure** III-17) et en proportion moindre sous la forme de P_4 (IT P4 B **Figure** III-16 et **Figure** III-17).De même, le relâchement de P_4 semble débuter pour des températures plus élevées (vers 1100°C) que P_2 et P. En revanche la forme P_3 n'est quasiment pas volatile.

Pour les deux compositions l'augmentation de la température se traduit par une augmentation de la volatilité des espèces P, P_2 et P_4.

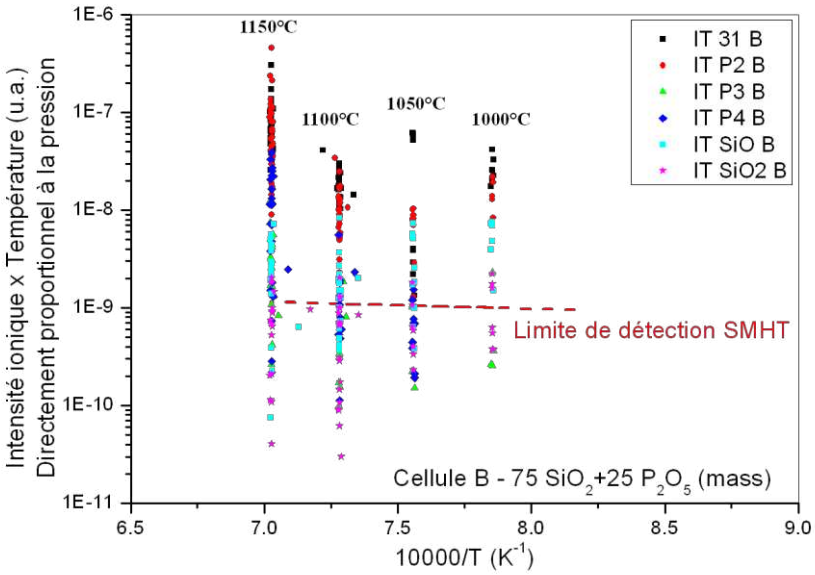


Figure III-16 Espèces détectées par le spectromètre de masse en fonction de la température pour l'échantillon 75% SiO_2- 25% P_2O_5

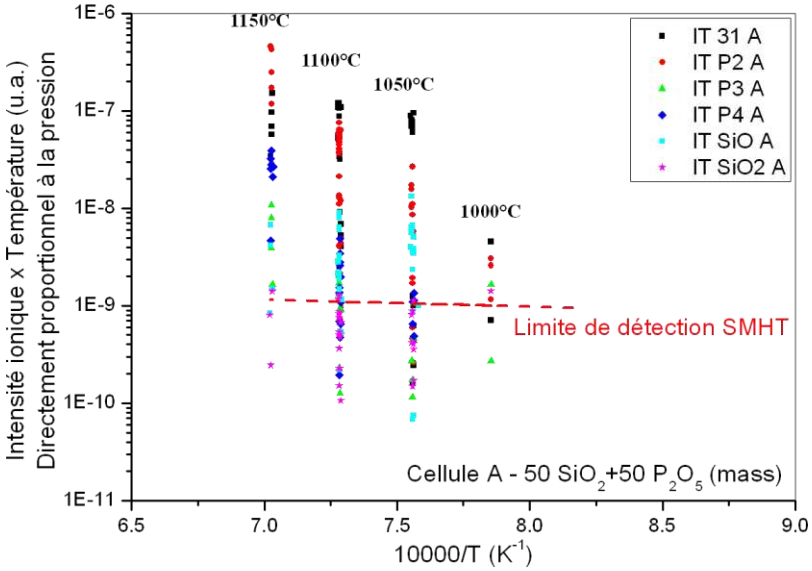


Figure III-17 Espèces détectées par le spectromètre de masse en fonction de la température pour l'échantillon 50% SiO_2- 50% P_2O_5

III.4.2.2 <u>50%m CaO- 50%m P_2O_5</u>

La **Figure** III-18 présente les résultats obtenus par ATG (en rouge) et par DSC (en bleu). 100mg de poudre de composition 50%m CaO-50%m P_2O_5) ont été analysés entre 400 et 1300°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Les cercles violets représentent les températures caractéristiques de changement de phase observés par DSC. A l'aide de trempes réalisées avant et après ces accidents thermiques, suivies d'analyses de diffraction des rayons X, les transformations de phases ont pu être caractérisées. La perte de masse entre 800 et 1300°C est de 0,25% soit 0.5 % du P_2O_5 initial.

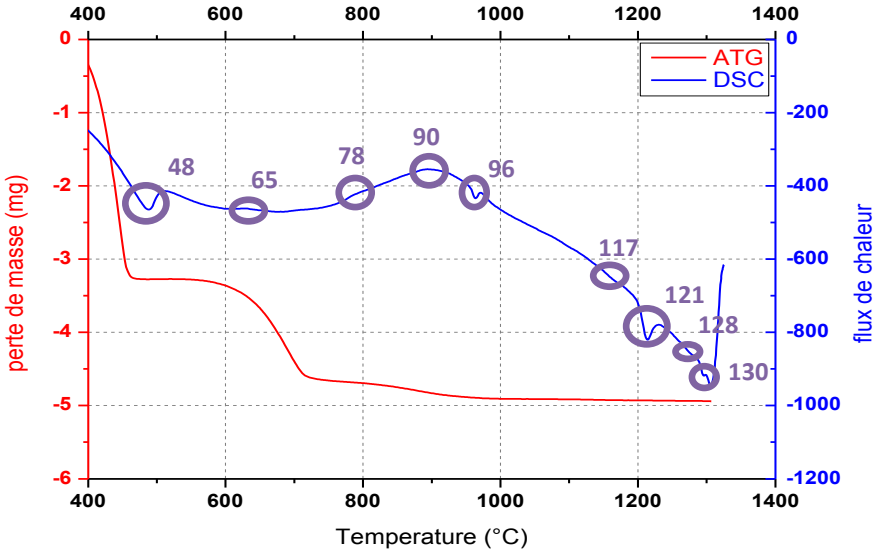


Figure III-18 ATG (courbe rouge) et DSC (courbe bleue) pour le binaire 50%m CaO-50%m P_2O_5, les cercles violets représentent les accidents thermiques.

Des trempes ont donc été réalisées à 470°C, à 520°C et 700°C, 900°C et 1100°C sur un échantillon de même composition. L'évolution des phases cristallines présentes (par rapport à l'échantillon à température ambiante) est répertoriée dans le **Tableau** III-5.

Température de trempe (°C)	Température ambiante	470	520	700	900	1100
Evolution des phases cristallisées	CaO	CaO ↘	CaO ↗	CaO ↗	CaO ↗	CaO →
	$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2$ ↘	$Ca(OH)_2$ ↘	$Ca(OH)_2$ ↘	$Ca(OH)_2$ ↘	-
	$Ca_2P_2O_7$ β	$Ca_2P_2O_7$ β →	$Ca_2P_2O_7$ β →	$Ca_2P_2O_7$ β ↗	$Ca_2P_2O_7$ β ↗	$Ca_2P_2O_7$ α ↗
	CaP_2O_6 β	CaP_2O_6 β ↗	CaP_2O_6 β ↘	CaP_2O_6 β ↘	CaP_2O_6 β ↘	-
	$Ca_5(PO_4)_3OH$	$Ca_5(PO_4)_3OH$ →	$Ca_5(PO_4)_3OH$ →	$Ca_5(PO_4)_3OH$ →	$Ca_5(PO_4)_3OH$ →	-
	HPO_3 or H_3PO_4			$Ca_3P_2O_8$ ↗	$Ca_3P_2O_8$ ↗	$Ca_3P_2O_8$ ↘

Tableau III-5 Evolution des phases cristallisées présentes entre différentes température (470°C-700°C).

L'équation (III-14) permet d'expliquer la diminution de la phase CaO et l'augmentation de la phase CaP_2O_6. Cette transformation s'accompagne d'une évaporation d'eau.

$$CaO + 2HPO_3 \rightarrow CaP_2O_6 + H_2O$$

(III-14)

Entre 470°C et 900°C, la portlantide se décompose pour former du CaO et de l'eau (équation (III-15). Ceci explique l'augmentation du CaO et la diminution de la portlandite $Ca(OH)_2$ observées sur cette gamme de température.

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$$

(III-15)

Entre 700 et 1100°C, on observe la formation de $Ca_3P_2O_8$. L'équation de formation est la suivante

$$CaP_2O_6 + 2CaO \rightarrow Ca_3P_2O_8$$

(III-16)

On observe également l'accroissement de la phase $Ca_2P_2O_7$ suivant le mécanisme proposé à l'équation (III-17) :

$$CaP_2O_6 + CaO \rightarrow Ca_2P_2O_7$$

(III-17)

Aux alentours de 980°C, le composé CaP_2O_6 disparait (fusion).

L'analyse ATG, indique une perte de seulement 0.9% de perte de masse entre 700°C et 900°C. Cette perte de masse peut être attribuée à la formation d'eau lors de la transformation de $Ca(OH)_2$ en CaO ou à une vaporisation de P_2O_5. Trois transitions sont observées à hautes températures:

- à 1170°C, la transformation de phase du $Ca_2P_2O_7$ (β) en $Ca_2P_2O_7$ (α),
- à 1215°C, la transitions du $Ca_3P_2O_8$ (β) en $Ca_3P_2O_8$ (α)
- à 1280°C, la fusion du $Ca_2P_2O_7$ (α).

Ceci est en accord à la fois avec les résultats de diffraction des rayons X mais aussi avec la littérature pour la composition des phases présentes à cette température (CaP_2O_6 et $Ca_2P_2O_7$ α dans la phase liquide et $Ca_3P_2O_8$ α en phase solide) [6]
Afin d'étudier la cinétique de vaporisation à la température de fonctionnement du réacteur, l'échantillon a été chauffé jusque 1300°C et maintenu 3h. Durant le palier, la perte de masse a été mesurée.
La **Figure** III-19 montre une variation de masse très faible lors de ce palier (perte de 0,1% massique après trois heures). En dessous de 900°C les pertes de masse sont dues à la déshydratation. En conditions de service, les boues restent quelques dizaines de seconde dans l'enceinte à 1300°C, aucune perte de masse n'est donc attendue puisqu'il n'y en a pas dans les conditions du laboratoire pour une durée de trois heures.

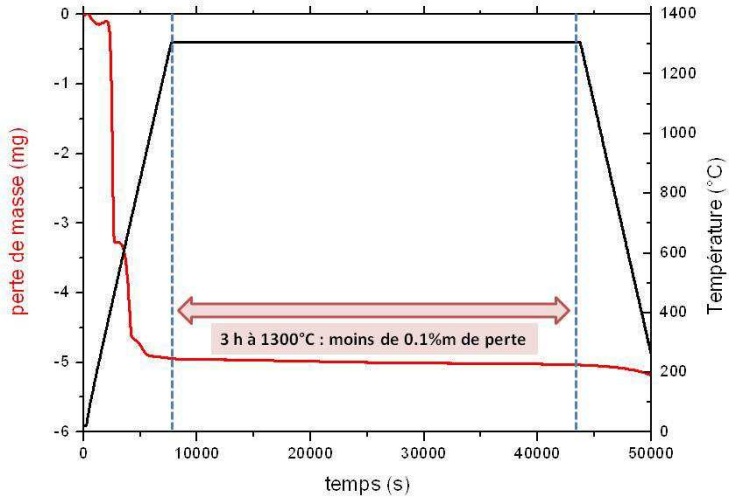


Figure III-19 ATG (courbe rouge) et température (courbe noire) pour le binaire 50%m CaO-50%m P_2O_5 en fonction du temps.

III.4.2.3 CaO-SiO_2-P_2O_5

Les pertes de masse en fonction de la température sont présentés **Figure** III-20 pour les échantillons CS0P, CS30P, CS40P, CS50P dont les compositions sont les suivantes :

- 50%m SiO_2-50%m CaO - 0%m P_2O_5;
- 36%m SiO_2-36%m CaO - 28%m P_2O_5;
- 30%m SiO_2-30%m CaO - 40%m P_2O_5;
- 25%m SiO_2-25%m CaO - 50%m P_2O_5.

Entre la température ambiante et 500°C, les pertes sont causées par déshydratation des échantillons, et celles comprises entre 500°C et 900°C sont dues à la décarbonatation (la chaux contenue dans les échantillons CS0P et CS30P avait été décarbonatée au préalable).

- Les échantillons CS0P et CS30P ne perdent pas de masse au-dessus 900°C ;
- CS40P perd 0.75% de masse entre 900 et 1300°C, cette perte correspond à 1.9 % du phosphore initial ;
- CS50P perd 1.5% de sa masse entre 900 et 1300°C, cette perte correspond à 3.2% du phosphore initial.

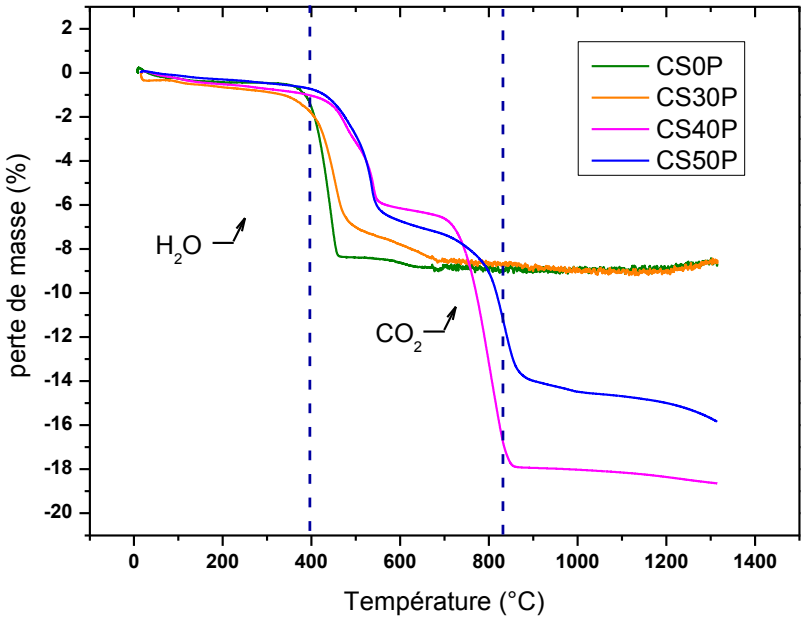


Figure III-20 Analyses thermogravimétriques sur les échantillons du ternaire CaO-SiO_2-P_2O_5 [17]

La diffraction des rayons X (**Figure** III-21) a permis d'identifier les phases cristallisées à 1300°C :

- Les phases observées pour l'échantillon CS0P sont le quartz, la cristobalite, la larnite ($CaSiO_3$),
- CS30P est constitué de cristobalite et de deux phosphates de calcium ($Ca_2P_2O_7$ et $Ca_3(PO_4)_2$),
- L'échantillon CS40P cristallise sous la forme de cristobalite et de trois phosphates de calcium différents (deux phases de $Ca_2P_2O_7$ et une phase de $Ca_3(PO_4)_2$). La présence d'une phase amorphe est également observée. Il est étonnant d'avoir la phase $Ca_3(PO_4)_2$ pour cette stœchiométrie. En effet, la bibliographie indique, pour ses proportions massiques, l'existence de $Ca_2P_2O_7$ solide et CaP_2O_6 liquide.
- CS50P est constitué de cristobalite et de deux phases du phosphate de calcium $Ca_2P_2O_7$ et d'une phase amorphe.

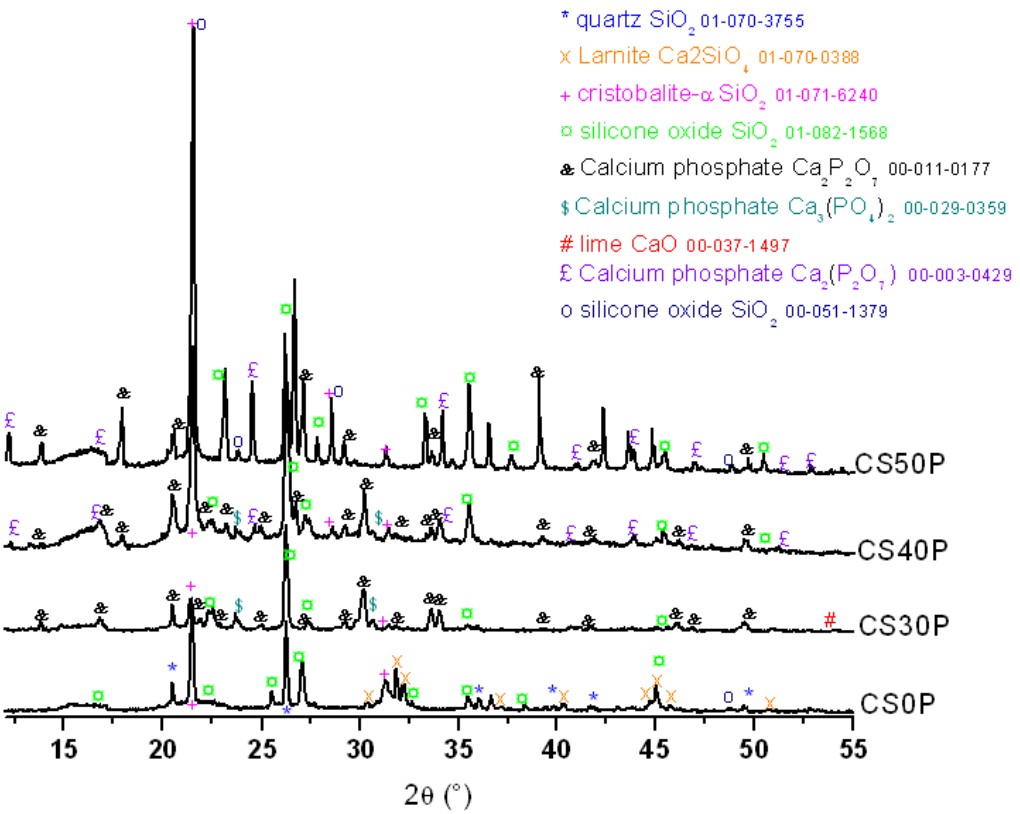


Figure III-21 Diffraction des rayons X sur les échantillons du ternaire CaO-SiO_2-P_2O_5 [17]

III.1.1 Discussion

Les interactions silice-phosphore ne sont pas prises en compte dans les calculs thermodynamiques, il y a donc une forte différence sur les pertes de masse en température entre les mesures expérimentales et les résultats des simulations thermodynamiques.. En effet, les calculs prédisent une volatilisation totale du P_2O_5 dès 550°C tandis que les mesures ATG montrent une perte de 10.4% du P_2O_5 initial à 1300°C, la perte est en relation avec le taux de P_2O_5 contenu dans l'échantillon. La spectrométrie de masse a permis d'identifier les espèces phosphorées se volatilisant (principalement P, P_2 et P_4).
Le système CaO-P_2O_5 est bien décrit par la thermodynamique avec la formation de la phase $Ca_3(PO_4)_3$. Les études cinétiques montrent une volatilisation du phosphore limitée à 0.5% à 1300°C pour l'échantillon 50%m CaO-50%m P_2O_5.
Le système CaO-SiO_2-P_2O_5 a sensiblement le même comportement que le binaire CaO-P_2O_5, la présence de silice n'a qu'une très faible influence puisque celle-ci ne s'associe pas au phosphore qui réagit préférentiellement avec la chaux.

Les systèmes contenant un ratio molaire $\frac{CaO}{P_2O_5}$ supérieur à 3 (équivalent à un ratio massique $\frac{CaO}{P_2O_5}$ de 1.18) forment un composé fortement réfractaire $Ca_3(PO_4)_2$. La présence de ce composé empêche la volatilisation du phosphore. En effet, les mesures ATG et calculs thermodynamiques indiquent une volatilisation quasi nulle du phosphore pour deux des systèmes étudiés, 50%m CaO-50%m P_2O_5 et CS30P.

Les résultats mettent également en évidence une augmentation de la perte de masse et de la volatilisation lorsque le taux de P_2O_5 de l'échantillon augmente :
Les mesures ATG montrent une perte de 1.9% du P_2O_5 pour l'échantillon contenant 40%m de P_2O_5 (CS40P) et de 3.2 % pour celui contenant 50%m de P_2O_5. Dans ces deux systèmes, les phases

cristallisées sont CaP_2O_6 et $Ca_2P_2O_7$ nettement moins stables en température que $Ca_3(PO_4)_2$. La fusion de CaP_2O_6, a pour conséquence l'apparition d'une phase liquide, riche en phosphore à partir de laquelle le relâchement du phosphore est plus aisé.

III.5 Etude de la volatilisation du phosphore dans des systèmes complexes représentatifs des inorganiques des boues d'épuration

III.5.1 Systèmes étudiés

La volatilité de l'oxyde de phosphore dans les systèmes binaires et ternaires à base de P_2O_5 étant désormais mieux comprise, il est possible d'étudier le relâchement en température du phosphore sur des systèmes plus complexes comme la partie minérale des boues d'épuration.

Les compositions représentatives des inorganiques des boues des 2 systèmes étudiés sont présentées dans le **Tableau** III-2.

- L'échantillon S est la composition moyenne de 34 analyses d'inorganiques présents dans les boues d'épuration,
- L'échantillon T est une fraction minérale de boue particulièrement riche en P_2O_5 et utilisée dans le réacteur de chez TKEnergy,

Oxydes (%m)	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	SO_3	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Mn_2O_3	ZnO	CuO	Cr_2O_3	NiO	BaO	Cl	F	Pb	Ag	B
Composition S	34.7	15.1	13.6	14.5	15.6	1.8	2.2	0.5	1.4	0.4	0.1	0.07	0.03	0.01	0.0028	0.0268	0.079	0.02	0.0092	0.002	0.003
Composition T	19.8	22.3	16.5	11.6	20.9	2	2.59	0.92	2.15	0.7	0.1	0.11	0.15	0.05	0.01	-	0.11	0.02	0.0035	-	0.00

Tableau III-6 Composition des systèmes simulés [17]

III.5.2 Calculs thermodynamiques

Afin de se placer dans les conditions de fonctionnement d'un réacteur à flux entrainé, les calculs ont été réalisés entre 500 et 1500°C sous une pression atmosphérique.

Les évolutions de la répartition pour chaque élément entre les phases gazeuses et condensées sont présentées **Figure** III-22 et **Figure** III-23.
Les résultats indiquent pour les deux compositions une volatilisation totale des éléments C, B, F, Cl, S, Pb, Zn, Ag, Cu et H pour des températures comprises entre 500 et 1500°C.
Les éléments Si, Al, Ba, Ca, Mg et Ti se retrouvent entièrement dans la phase condensée pour la composition S et T, Le phosphore se trouve partiellement dans la phase gazeuse pour le composé T à hauteur de 35% molaire à 700°C et 37% à 1200°C, mais reste dans la phase condensée pour le composé S.

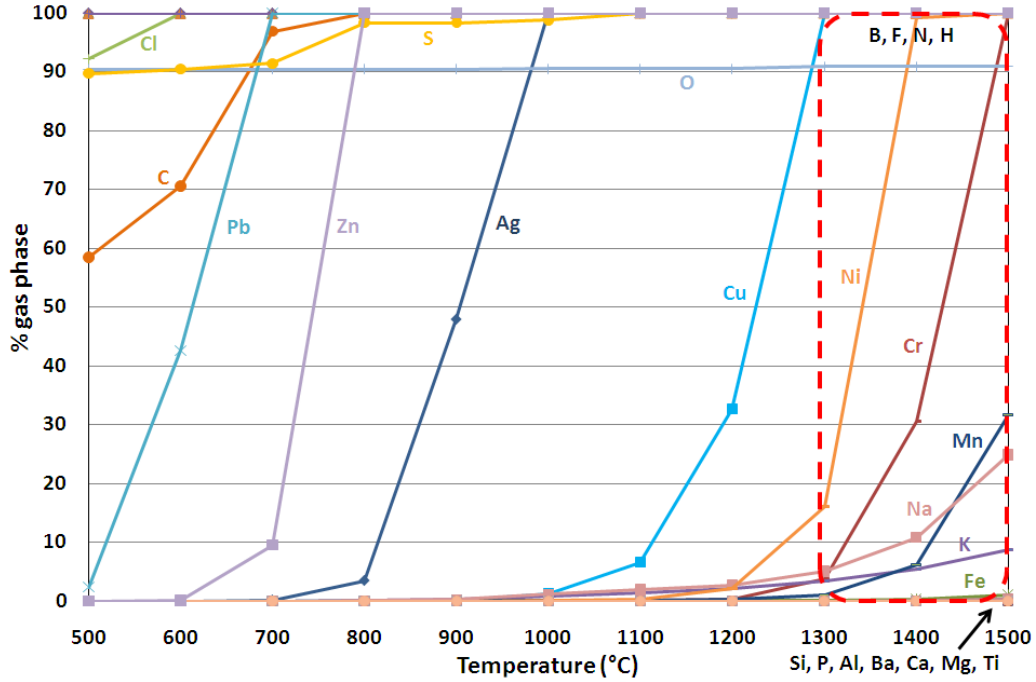


Figure III-22 Fraction volatile pour la composition S en fonction de la température. Les pointillés représentent la gamme de température d'un réacteur à flux entrainé [17].

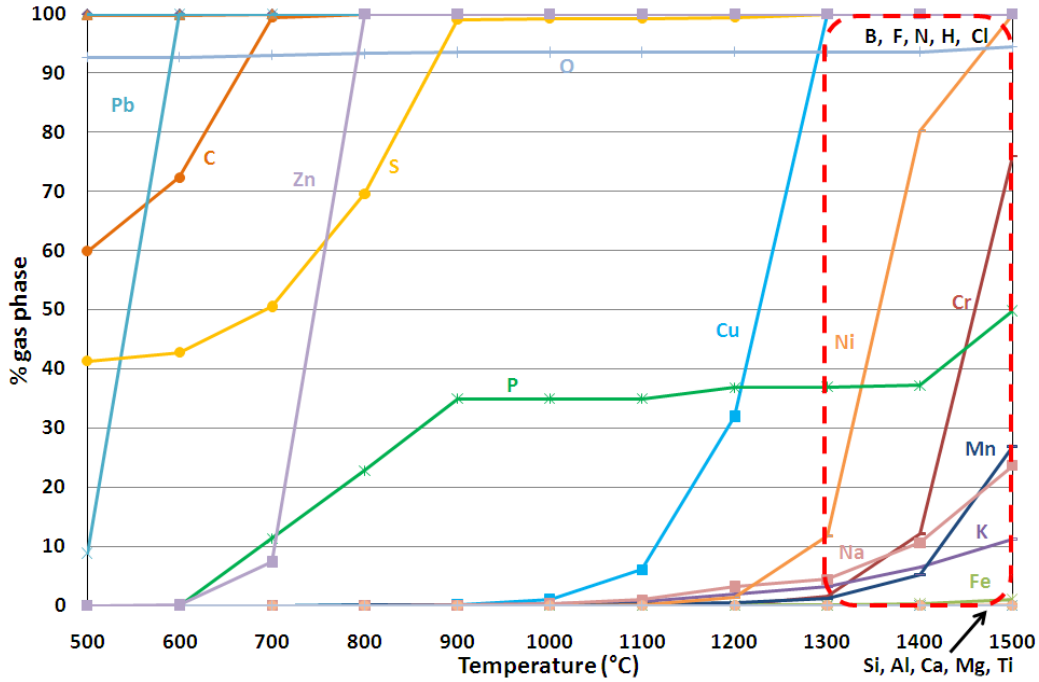


Figure III-23 Fraction volatile pour la composition T en fonction de la température. Les pointillés représentent la gamme de température d'un réacteur à flux entrainé [17].

L'évolution en température des phases condensées est présentée aux **Figure** III-24 et **Figure** III-25: Le composé condensé majoritaire (non tracé sur les figures pour une raison d'échelle) est le carbone. Il est effectivement présent à hauteur de 12% m pour le composé S et 11%m pour le composé T à 500°C.

Les quantités d'espèces condensées sont similaires pour les deux compositions et décroissent avec la température, passant de 24.8%m à 12.5%m entre 500 et 1500°C pour le composé S et de 21.7%m à 8.3%m pour le composé T.

Le calcium forme un grand nombre de phases solides ($CaFeSi_2O_6$, $CaMgSi_2O_6$, $CaAl_2Si_2O_6$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaSiO_3$) qui sont très stables en température.

Le phosphore réagit avec l'alumine, la magnésie et la chaux pour former respectivement les phases $AlPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$ et $Ca_3(PO_4)_2$ pour la composition T.

- $AlPO_4$ disparait entre 600 et 800°C,
- $Mg_3(PO_4)_2$ disparait entre 800 et 900°C,
- $Ca_3(PO_4)_2$ commence à disparaitre entre 1400°C et 1500°C

En revanche concernant la composition S, le phosphore ne forme qu'une seule phase condensée $Ca_3(PO_4)_2$ toujours présente à 1500°C.

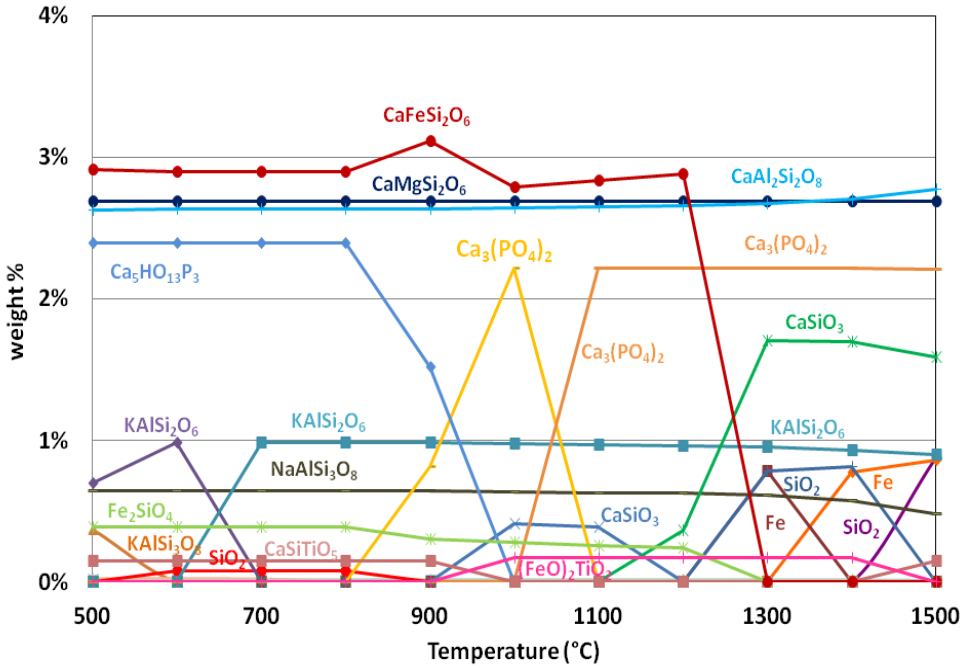


Figure III-24 Phases condensées en fonction de la température pour la composition S [17].

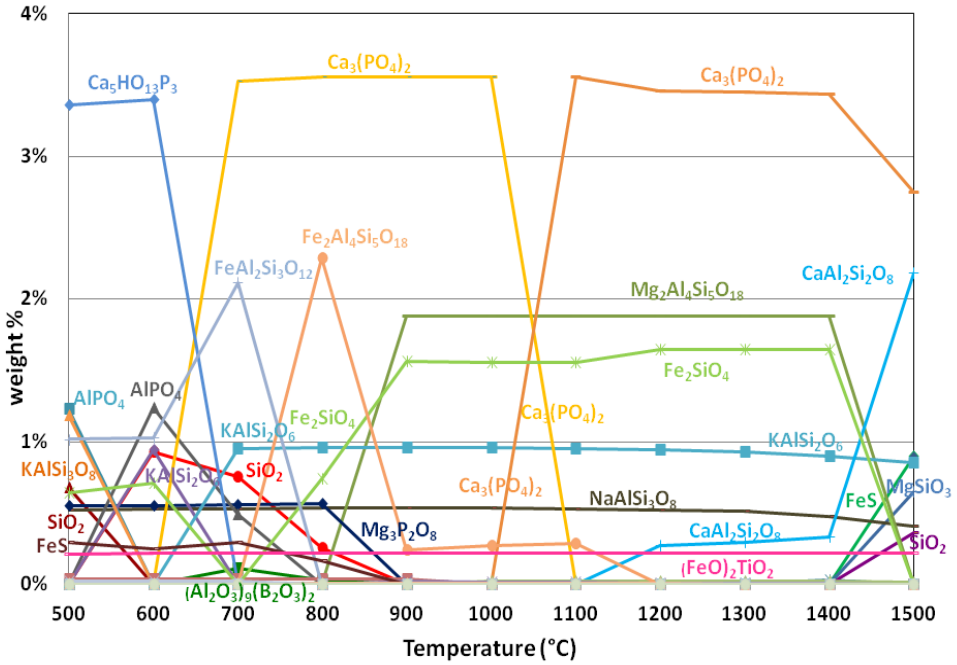


Figure III-25 Phases condensées en fonction de la température pour la composition T [17].

Les gaz H_2S, HCl, HF, COS, H_3BO_3, HBO_2, HS, et NH_3 ont la même évolution pour les deux compositions (**Figure** III-26 et **Figure** III-27).
NaCl et KCl s'évaporent vers 800°C pour atteindre une concentration molaire proche de 0.005% à 1500°C. De même, KOH et NaOH commencent à s'évaporer aux alentours de 1200°C.

Au cours de la gazéification des boues d'épuration, les espèces phosphorées susceptibles de se volatiliser sont $(P_2O_3)_2$, PO_2 et PO. La concentration de PO_2 et PO sont équivalentes pour les deux compositions (environ 5.10^{-4} % molaire à 1500°C). En revanche, sur la composition T plus riche en P_2O_5, la concentration de $(P_2O_3)_2$ est bien plus importante (0.1 % molaire à 1500°C) que pour la composition S (5.10^{-6} % molaire à 1500°C). De plus, la volatilisation de ce composé commence à 650°C pour la composition T alors qu'elle débute seulement vers 1450°C pour S.

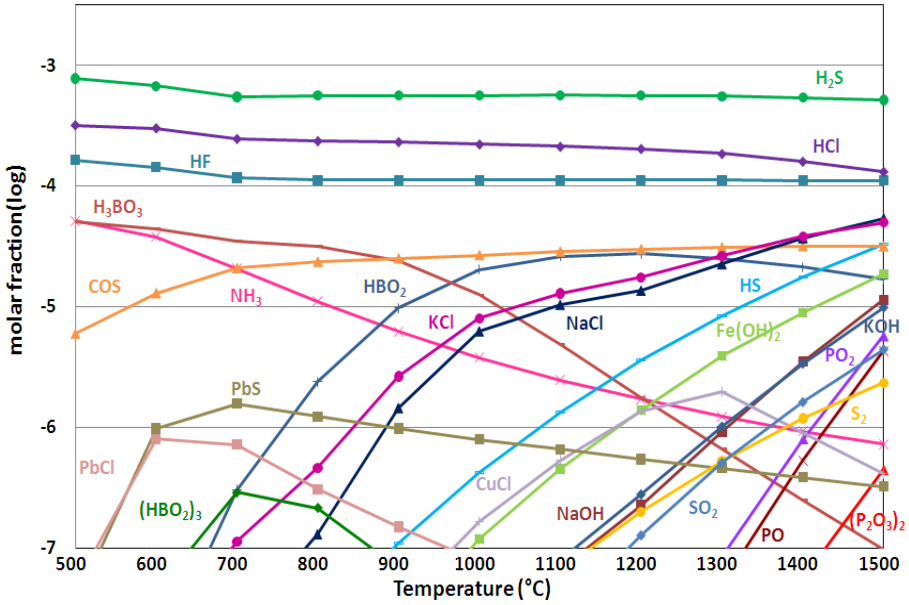
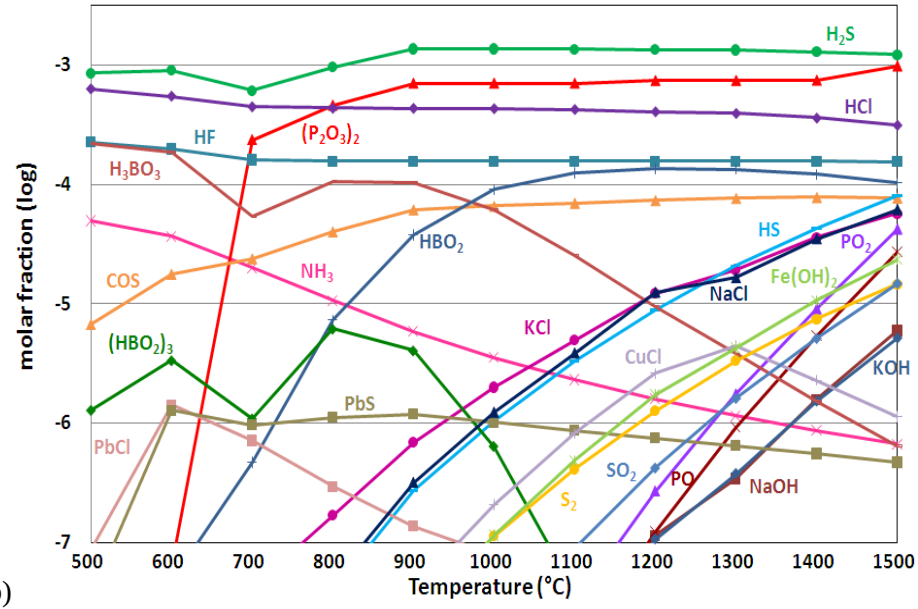


Figure III-26 Evolution de la fraction molaire des gaz minoritaires en fonction de la température pour la composition S [17].



b)

Figure III-27 Evolution de la fraction molaire des gaz minoritaires en fonction de la température pour la composition T [17].

Il est intéressant de noter que la volatilisation de $(P_2O_3)_2$ débute au moment de la transformation des phases condensées $AlPO_4$ et $Mg_3(PO_4)_2$ respectivement en $KAlSi_2O_6$ et $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (**Figure** III-28). Entre 1400 et 1500°C, la fusion de la phase $Ca_3(PO_4)_2$ a pour conséquence un relâchement de 14% du phosphore.
Pour la composition S, les phases $AlPO_4$ et $Mg_3(PO_4)_2$ ne se formant pas, la volatilisation débute seulement à la fusion du $Ca_3(PO_4)_2$ entre 1400 et 1500°C.

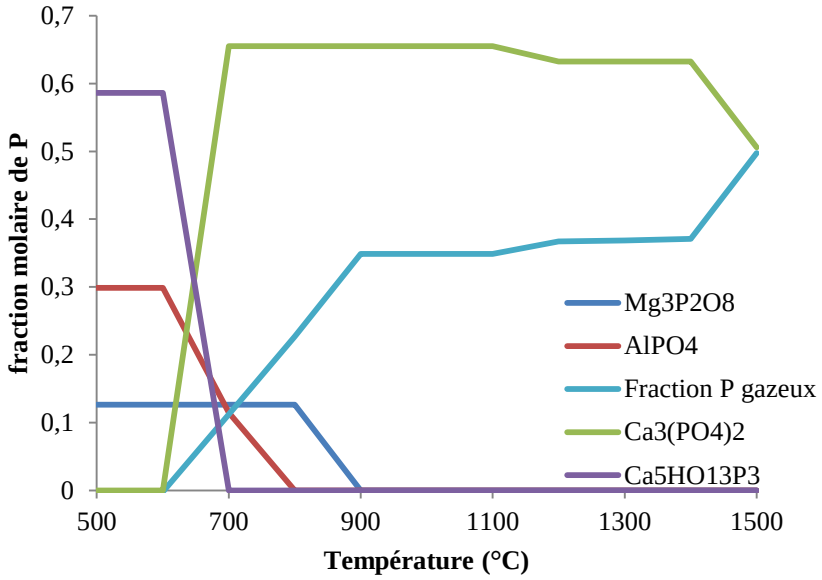


Figure III-28 Evolution de la fraction molaire de phosphore en phase gaz en fonction de la température et des phases condensées formées pour la composition T

III.5.3 Résultats expérimentaux

Les analyses thermogravimétriques (100mg de poudre chauffée à 10°C/minute entre la température ambiante et 1300°C) ont été réalisées sur les inorganiques des boues (**Figure** III-29).
La perte de masse observée est inférieure à 0,4% massique pour la composition T et de 0.2% pour la boue S, la volatilisation est donc négligeable.

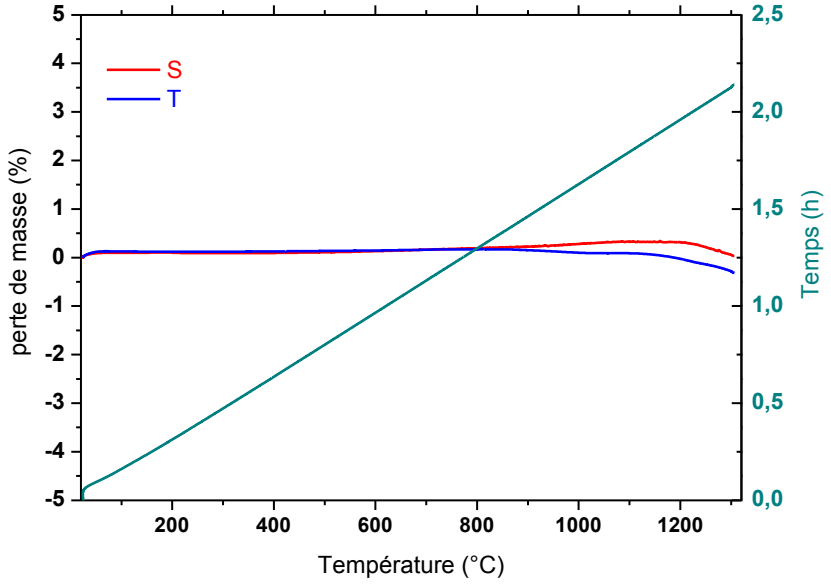


Figure III-29 Courbe ATG des inorganiques contenus dans les boues en fonction de la température [17].

III.5.4 Discussion

Le comportement des espèces inorganiques durant le processus de gazéification dans un réacteur à lit entrainé a été étudié par deux approches complémentaires : thermodynamique et cinétique, pour deux compositions, S et T, représentatives des inorganiques présents dans les boues.

Les calculs thermodynamiques ont mis en évidence que ces deux compositions forment les mêmes espèces gazeuses dans les conditions de gazéification (entre 1300 et 1500°C). La vaporisation du sodium (sous forme de NaOH et de NaCl) et du potassium (sous la forme de KOH et KCl) présente la même évolution pour les deux compositions. En revanche, le phosphore a un comportement différent : dans les deux cas, sa volatilisation se produit sous la forme de PO_2, PO and $(P_2O_3)_2$ mais dans des proportions bien plus importantes pour la composition T, plus riche en P_2O_5. Cette différence est due aux disparitions des phases condensées $AlPO_4$ et $Mg_3(PO_4)_2$ qui débutent dès 650°C pour la composition T tandis qu'elles ne sont pas observées pour la composition S. Le calcium joue un rôle essentiel puisqu'il piège la majorité de l'oxyde de phosphore, P_2O_5, dans une phase réfractaire, $Ca_3(PO_4)_2$ toujours présente à 1500°C.

Les essais d'analyses thermiques montrent une perte de masse très faible pour les deux compositions (0,2%m pour la S et 0.4%m pour la T). L'identification des phases cristallisées par diffraction des rayons X indique une cristallisation sous la forme de $Ca_9Fe(PO_4)_7$. Ce composé nécessite moins de chaux pour piéger une quantité équivalente de P_2O_5 que le composé solide $Ca_3(PO_4)_2$. En effet le rapport molaire CaO/P_2O_5 est de 3 dans $Ca_3(PO_4)_2$ tandis qu'il est de 2.57 dans $Ca_9Fe(PO_4)_7$.

Au regard du temps de séjour extrêmement faible, de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes, de la biomasse dans le réacteur de gazéification, le transfert de l'oxyde de phosphore, P_2O_5, de la phase condensée vers la phase gazeuse, y sera négligeable.

III.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, la volatilisation de l'oxyde de phosphore a été étudiée dans des systèmes binaires et ternaires à base de chaux et de silice ainsi que dans des compositions plus complexes représentants la partie minérale des boues d'épuration. L'objectif est de mieux comprendre les mécanismes de relâchement du phosphore. Le relâchement du phosphore a été quantifié pour l'application industrielle afin d'appréhender une possible corrosion des structure en aval du réacteur et une purification du gaz produit. De plus, le relâchement du phosphore pourrait entrainer une modification chimique des oxydes liquides ce qui aurait pour conséquence des mécanismes de corrosion laitier-réfractaire différents.

Ce travail a pu être réalisé à l'aide d'une double approche:

- Une approche thermodynamique, dans les conditions d'équilibres des systèmes étudiés réalisée à l'aide d'un logiciel de calcul thermodynamique (FactSage®).
- Une approche expérimentale dans laquelle les variations de masse des échantillons en fonction de la température et du temps sont mesurées. Cette méthode associe des analyses thermogravimétriques, de la diffraction des rayons X, et de la spectrométrie de masse.

Le **Tableau** III-7 synthétise l'ensemble des résultats pour les deux approches sur les systèmes modèles et complexes.

Volatilisation dans les systèmes modèles SiO_2-CaO-P_2O_5

Pour le binaire SiO_2-P_2O_5, la thermodynamique prévoit une volatilisation totale du phosphore dès 550°C tandis que les analyses thermogravimétriques indiquent une volatilisation de 7.4% du P_2O_5 initial (sur un échantillon en contenant 50% massique de P_2O_5). Le logiciel utilisé ne prend pas en compte les composés à base de silice et d'oxyde de phosphore comme SiP_2O_7 dont l'existence est vérifiée par les analyses de diffraction des rayons X. La spectrométrie de masse a permis d'identifier les espèces P, P_2 et P_4 en phase gazeuse pour des températures supérieures à 1000°C.

Les systèmes SiO_2-CaO-P_2O_5 et CaO-P_2O_5 ont un comportement identique, la silice ne forme pas de phase condensée avec l'oxyde de phosphore P_2O_5 (d'un point de vue thermodynamique et expérimental).

- Les compositions 50%m CaO–50%m P_2O_5 et CS30P (36%m CaO- 36%m SiO_2- 28%m P_2O_5), ne présentent pas de perte de masse que ce soit par analyses thermogravimétriques ou par approche thermodynamique.
- Les échantillons CS40P (30%m CaO- 30%m SiO_2- 40%m P_2O_5) et CS50P (25%m CaO- 25%m SiO_2- 50%m P_2O_5), plus riche en phosphore, ont une volatilisation plus élevée (respectivement 1,9% et 3.2% à 1300°C par ATG). La thermodynamique prévoit une vaporisation plus importante que celle mesurée par ATG.

La formation de $Ca_3(PO_4)_2$ observée par diffraction des rayons X sur les échantillons 50%m CaO–50%m P_2O_5 et CS30P permet d'éviter la volatilisation du P_2O_5. En revanche les composés CaP_2O_6 et $Ca_2P_2O_7$ observés pour les échantillons, CS40P et CS50P dont les points de fusion sont bien plus faibles ne permettent pas de piéger la totalité du phosphore pour des températures élevées.

La volatilisation du P_2O_5 est donc intimement liée à la nature des phases condensées formées.

Volatilisation dans les systèmes complexes représentatifs des inorganiques des boues d'épuration.

Dans le cas des systèmes plus complexes tels que les inorganiques des boues d'épuration, la volatilisation du phosphore est également limitée par la formation de phases réfractaires.

Les analyses thermogravimétriques mettent en évidence une vaporisation quasi nulle de phosphore (0.2% pour la composition S et 0.4% pour la composition T). La volatilité du P_2O_5 déterminée par calcul thermodynamique est en revanche importante pour la composition T car il n'y a pas assez de chaux pour piéger la totalité du phosphore dans la phase $Ca_3(PO_4)_2$. La différence entre calcul et mesures expérimentales tient du fait que le logiciel privilégie la formation de $Ca_3(PO_4)_2$ tandis que dans la réalité la phase condensée majoritaire est $Ca_9Fe(PO_4)_7$ permettant de piéger une proportion plus élevée de P_2O_5 pour une même quantité de chaux.

D'un point de vue industriel, le temps de séjour de la biomasse en température étant très faible (de l'ordre de quelques secondes) par rapport à la durée des essais réalisés (de l'ordre de l'heure), on peut s'attendre à avoir une volatilisation encore plus faible en conditions de gazéification.
Le **Tableau** III-7 synthétise l'ensemble des résultats obtenus sur les systèmes modèles et complexes par les deux approches thermodynamiques et cinétiques.

Composition des échantillons (%m)	Méthode	condition	Perte à 1150°C (%)	perte à 1300°C (%)	perte à 1500°C (%)
50%m SiO_2-50%m P_2O_5	thermodynamique		**100**	**100**	**100**
	analyse thermiques	sans palier	**3.5**	**7.4**	
		avec palier	**4 après 1h et 12 après 96h**		**–**
50%m CaO-50%m P_2O_5	thermodynamique		**0**	**0**	**0**
	analyse thermiques	sans palier	**0**	**0.5**	
		avec palier		**moins de 0.1 après 3h**	
36%m CaO-36%m SiO_2-28%m P_2O_5	thermodynamique			**0**	**0**
	analyse thermiques	sans palier	**0**	**0**	
30%m CaO-30%m SiO_2-40%m P_2O_5	thermodynamique		**_**	**5**	**5**
	analyse thermiques	sans palier	**0**	**1.9**	**2.75***
25%m CaO-25%m SiO_2-50%m P_2O_5	thermodynamique		**0**	**5**	**36**
	analyse thermiques	sans palier	**0**	**3.2**	**4**
échantillon S	thermodynamique		**0**	**0**	**0.1**
	analyse thermiques	sans palier		**0.2**	
échantillon T	thermodynamique		**36**	**36**	**50**
	analyse thermiques	sans palier		**0.4**	

Tableau III-7 Synthèse des principaux résultats de volatislisation de l'oxyde de phophore P_2O_5 : résultats expérimentaux et calculs thermodynamiques.
s* :mesure réalisée par pesée exsitu

Références bibliographiques

1. Tananaev, I.V. Rozanov, I., Fosfaty chetyrekhvalentnykh elementov, Nauka, (1972)

2. Flemish, J.R. Tressler, R.E. PxO9 Evaporation from SiP_2O_7 and Its Relationship to Phosphosilicate Glass Films, *J. Electrochem. Soc.*, **38**, 12, 3743-3746, (1991)

3. Lopatin, S.I., Semenov, G.A.,. Regularities of Vaporization of Periodic Table Group IV A Element Phosphates, *Glass physics and Chemistry*, **27**, 1, 16-21, (2001)

4. Hill, W;L., Faust, G.T. Reynolds, D.S. The binary system P_2O_5-2CaOP_2O_5. *American Journal of Science* **242**, 457-477, (1944)

5. Tromel, G., Fix, w. Untersuchungen im system kalk-phosphorsäure. *Archiv für das Eienhüttenwesen*, **4**, 209-212, (1961)

6. Rothammel, W., Burzlaff, H. Structure of Calcium Metaphosphate $Ca(PO_3)_2$. *Acta Cryst*. **45**, 551-553, (1989)

7. Sandström, M., Boström, D., Nordin, A. Phases of relevance for ash formation during thermal processing of biomass and sludges - *review of thermodynamic data, phase transition and crystal structures in the System CaO-K_2O-P_2O_5. Poster ETPC* (2004)

8. Parodi, J.A., Hickok, R.L., Segelken, W.G., Cooper, J.R. Electronic Paramagnetic Resonance Study of the Thermal Decomposition of Dibasic Calcium Orthophosphate. *Journal of the Electronical Society* **112**, 688-692, (1965)

9. Boudin, S., Grandin, A., Borel, M.M., Leclaire, A., Raveau, B. Redetermination of the β-$Ca_2P_20_7$ Structure. *Acta Cryst*. **C49**, 2062-2064, (1993)

10. Bian, J.J., Kim, D.W., Hong, K.S. Phase transformation and sintering behavior of $Ca_2P_2O_7$. *Materials Letters* **58**, 347– 351, (2003)

11. Yashima, M., Sakai, A., Kamiyama, T., Hoshikawa, A. Crystal structure analysis of β-tricalcium phosphate $Ca_3(PO_4)_2$ by neutron powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry* **175**, 272–277, (2003)

12. Mathew,M., Schroeder, L.W., Dickens, B., Brown, W.E. The Crystal Structure of a-$Ca_3(PO_4)_2$. *Acta Cryst*. **33**, 1325-1333, (1977)

13. Graz, Y. Gossé, S. Synthèse bibliographique sur les systèmes binaires CaO-P_2O_5 et SiO_2-P_2O_5. *Document technique Den/CEA*- NTDPC\SCP 10-378 indice A (2010)

14. Barrett R.L. Mc Caughey *Am. Mineral*, **27**, 687 (1942)

15. Ryu, J. Fruehan, R. Morales, T. *ISS transactions*. **26**, 59, (1999)

16. Matinde, E. Sasaki, Y. Hino, M. Phosphorous gasification from sewage sludge during carbothermic reduction. *ISIJ International*, **48**, 7, 912-917, (2008)

17. Bourgel, C. Véron, E. Poirier, J. Defoort, F. Peregrina, C. et al. Behaviour of phosphorous and other inorganics during the gasification of sewage sludge. *Energy and fuels*, **25**, 12, 5707-5717, (2011)

18. Baud, S. Thévenot, F. Chatillon, C. High temperature sintering of SiC with oxide additives: II. Vaporization processes in powder beds and gas-phase analysis by mass spectrometry, *J. of the European Ceramic Society*, **23**, 9-18, (2003).

19. Drowart, J. Chatillon, C. Hastie, J. Bonnell, D. High Temperature Mass Spectrometry: Instrumental Techniques, Ionization Cross-Sections, Pressure Measurements and Thermodynamic Data, Pure *Appl. Chem.*, **77**, 683-737, (2005)

Chapitre IV

Interactions entre les inorganiques liquides et les parois réfractaires du réacteur

Chapitre IV : Interactions entre les inorganiques liquides et les parois réfractaires du réacteur

Résumé

A la température de fonctionnement d'un gazéifieur, les parois du réacteur constituées de céramiques réfractaires vont interagir avec le mélange d'oxydes liquides provenant des inorganiques contenus dans les boues d'épuration.

Afin de simuler au mieux ces interactions, plusieurs essais de corrosion en laboratoire ont été menés :

- Des essais de corrosion statique, en auto creuset, afin de comprendre les mécanismes d'interaction laitier-réfractaire ;
- Le rôle du P_2O_5 dont la présence dans le laitier à ces proportions massiques est peu connu, ainsi que l'influence de l'atmosphère (oxydante ou réductrice) représentative de l'atmosphère de gazéification, qui sont des paramètres clés, ont été étudiés ;
- Un essai dynamique sur four rotatif pour s'approcher des conditions réelles de gazéification avec la présence d'un gradient thermique sur les parois et l'écoulement des oxydes liquides.

Une expertise sur des réfractaires « post mortem » provenant d'un réacteur pilote a également été réalisée.

Cinq réfractaires non façonnés, à haute teneur en alumine, ont été retenus pour ces essais :

- Un béton à base d'andalousite et de chamotte d'argile, dopé au corindon (A) ;
- Un béton à base de bauxite (B) ;
- Un béton à base d'alumine tabulaire (C) ;
- Un béton à base d'alumine et de spinelle (D) ;
- Un béton à base d'alumine et d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (E).

Les essais ont mis en évidence une excellente tenue à la corrosion du béton E à base d'alumine et d'oxyde de chrome qui se démarque nettement des autres réfractaires. En effet, ce béton est très peu corrodé par le laitier, résiste bien à l'érosion induite par le mouvement du four rotatif et n'est pas sensible aux atmosphères réductrices.

Le béton A, bien que plus corrodé que le béton E, peut être une alternative. La formation d'une couche protectrice de mullite limite fortement l'imprégnation du réfractaire par le laitier.

L'érosion du béton D, à base d'alumine spinelle, est extrêmement élevée et est causée par la dissolution des phases cimentaires, l'hibonite et le spinelle, sous l'action du laitier.

La présence de P_2O_5 dans le laitier est un facteur limitant la dissolution et l'imprégnation des réfractaires, par l'augmentation de la viscosité du laitier.

IV.1 Introduction

Les matériaux réfractaires constituant la paroi du réacteur vont, durant le procédé de gazéification, interagir avec la partie inorganique des boues de stations d'épuration. En effet, à température de fonctionnement du gazéifieur, ces inorganiques (caractérisés au paragraphe II.4) sont à l'état liquide et très agressifs vis-à-vis des parois.
Dans ce quatrième chapitre, les phénomènes de corrosion des céramiques par les oxydes liquides (appelés laitiers par la suite) sont étudiés en vue de choisir le réfractaire le plus adapté. L'objectif est, d'une part, d'améliorer la durée de vie des parois des gazéifieurs industriels et, d'autre part, de limiter les arrêts des réacteurs pour cause de maintenance. La durabilité des matériaux réfractaires étant en particulier gouvernée par les phénomènes de réactivité chimique, la connaissance de la microstructure et des mécanismes de corrosion des matériaux réfractaires est primordiale.
Au cours de la première partie de ce chapitre, l'état de l'art sur les matériaux réfractaires et, plus précisément, sur les bétons à haute teneur en alumine est présenté. Les principaux phénomènes de corrosion pouvant affecter les céramiques y sont également abordés : la dissolution, la précipitation, l'imprégnation et l'érosion.
Les contraintes liées au cahier des charges, le choix des réfractaires testés, et leur caractérisation sont argumentés en troisième partie.
Après avoir mis en place une méthodologie de corrosion à l'échelle du laboratoire en troisième partie, les réfractaires ont été soumis à plusieurs essais :

- En auto creuset, afin de comprendre les mécanismes de corrosion et l'influence de divers paramètres tels que la température, la composition du laitier et l'atmosphère du réacteur ;
- En four rotatif, l'objectif étant de rapprocher les conditions expérimentales des conditions réelles de fonctionnement d'un gazéifieur avec notamment la présence d'un gradient thermique et de l'érosion des parois causée par la rotation du four.

La dernière partie porte sur l'évaluation de réfractaires « post mortem » provenant d'un réacteur industriel gazéifiant les boues d'épuration.

Enfin, les résultats de ces essais ont permis de préconiser les céramiques réfractaires les plus résistantes et les plus durables.

IV.2 Bibliographie

IV.2.1 Les matériaux réfractaires

Selon la norme AFNOR (NF B 40-001), les réfractaires sont définis comme suit : « tout matériau (autre que métaux et alliages) est considéré comme réfractaire lorsque sa résistance pyroscopique est équivalente à 1500°C minimum ». La résistance pyroscopique est la température maximale pour laquelle un matériau réfractaire ne s'affaisse pas sous son propre poids tout en conservant ses propriétés physique [1].

Les matériaux réfractaires, sont principalement utilisés dans les « industries du feu » : la sidérurgie représente à elle seule 55% de l'utilisation de ces matériaux (**Figure** IV-1). On trouve également les réfractaires dans la production du ciment, des métaux non ferreux [2], en pétrochimie, dans des applications telles que la fabrication du verre et des céramiques et, dans

une proportion moindre, dans l'environnement et plus particulièrement les fours de traitement et de valorisation des déchets [1].

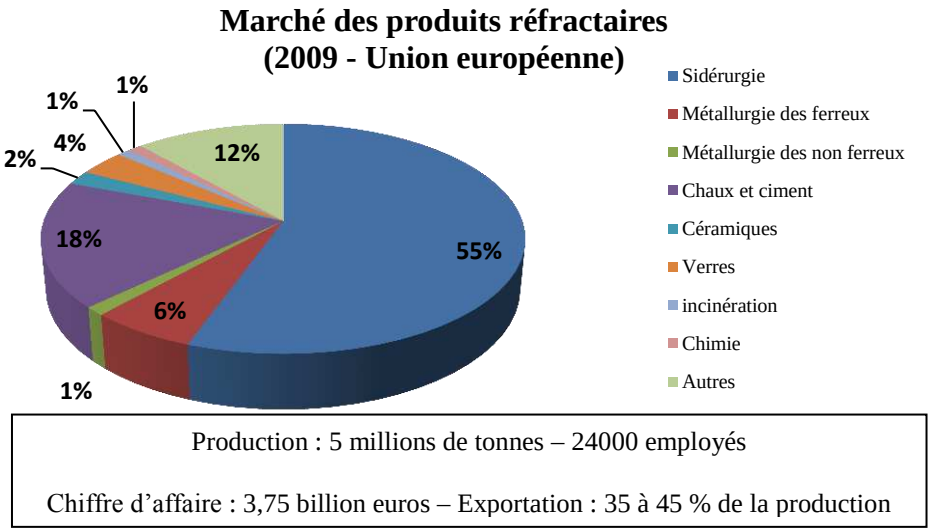


Figure IV-1 Marché européen des produits réfractaires en 2009 [3]

Les réfractaires servent principalement de contenant dans les procédés de transformation de matière. Ils assurent la protection physique du personnel et des installations entre le milieu extérieur et la matière chaude qui peut être liquide (acier, fonte, verre…), solide (charbons, minerais à l'entrée des fours…) ou gazeuse (air chauffé dans les échangeurs thermiques…), et réduisent les pertes calorifiques en tant qu'isolants thermiques (**Figure** IV-2).

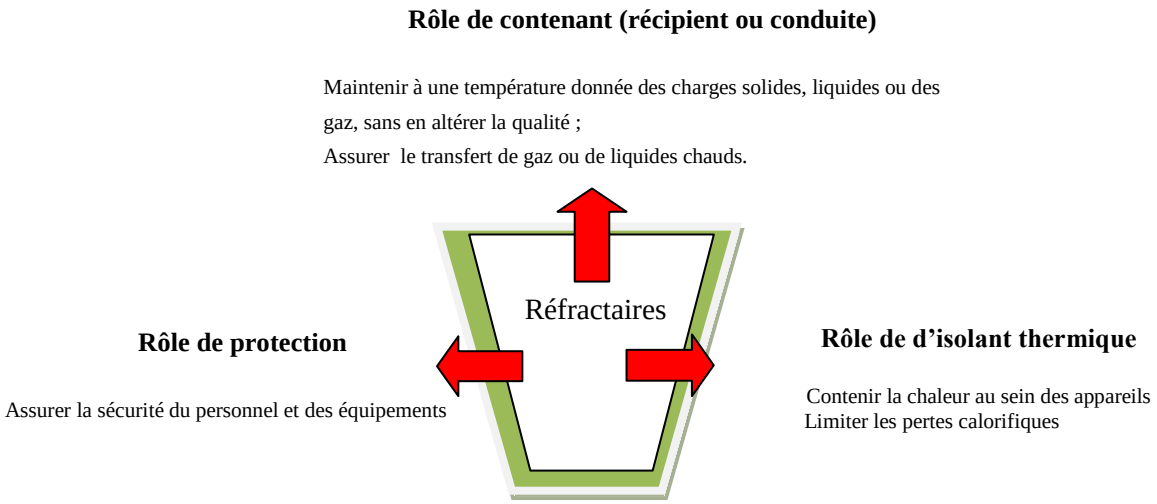


Figure IV-2 principaux rôles des matériaux réfractaires

Ils sont également utilisés comme pièces de forme pour mouler des pièces métalliques, des pièces de jonction, des soudures (verre-métal, verre-céramique, céramique-céramique), des outils de coupe, des pièces de roulement et d'usure.

Vu la grande variété de matériaux réfractaires, ils peuvent être classés de nombreuses manières [4], suivant :

- Leur mise en forme ;

- Leur nature chimique (les réfractaires du système alumine/silice, les réfractaires basiques à base de chromite, dolomie et magnésie…, et les réfractaires spéciaux à base de spinelle, de carbure de silicium, de zircone, d'oxyde de thorium…) ;
- Leur poids et compacité (réfractaires denses et les réfractaires légers pour lesquels la porosité est supérieure à 45%) ;
- Leur mode de fabrication (par fusion des matières premières ou par consolidation des matières premières par frittage).

Par leur mise en forme, les matériaux réfractaires sont divisés en deux grandes familles :

- Les matériaux façonnés qui sont livrés sous forme de briques, tuiles et pièces de forme. Leur consolidation a lieu par frittage, par réaction chimique ou par solidification chimique. Ces matériaux sont prêts à l'emploi et se présentent donc sous leur forme définitive ;
- Les matériaux non façonnés (ou monolithiques) sont généralement livrés en vrac et nécessitent une mise en forme avant l'emploi par moulage ou application sur place. Ils sont donc « crus » lors de sa mise en place et la consolidation se fait lors du premier cycle thermique.

L'amélioration des performances des réfractaires est un enjeu considérable compte tenu du nombre élevé d'industries les utilisant. À titre d'exemple, le coût direct de la consommation des réfractaires est très élevé et représente 10% des coûts de transformation d'une aciérie.

IV.2.2 Les bétons réfractaires à liaison cimentaire

Les bétons réfractaires appartenant à la famille des matériaux non-façonnés, ont une influence croissante, notamment pour la construction des installations, grâce à leur adaptabilité lors de la mise en œuvre. Ils permettent ainsi de réaliser des pièces complexes ou des réparations des garnissages à chaud comme à froid.

Ils sont des matériaux polycristallins et polyphasés, constitués d'un assemblage d'agrégats (qui peuvent être de plusieurs types) de granulométrie variable et parfois élevée (plusieurs centimètres) liés par une matrice de granulométrie beaucoup plus fine (< 200µm) Il s'agit de matériaux poreux [5].

Les agrégats sont généralement constitués d'un ou plusieurs minéraux, d'origine synthétique (alumine tabulaire, mullite électrofondue…) ou naturelle (andalousite, bauxite,…). Ils sont cristallisés et apportent le caractère principal du matériau. Ces minéraux constituent entre 70% et 100% de la composition du produit.
La partie matricielle est généralement constituée d'un liant hydraulique et de particules fines. Le liant hydraulique permet d'assurer la cohésion permanente de l'ensemble, à température d'utilisation comme à froid, par plusieurs voies :

- Grâce aux liaisons hydrauliques résultant de l'hydratation à basse température d'un ciment réfractaire alumineux (teneur en Al_2O_3 supérieure à 70% massique) ajouté au béton ;
- Grâce à la formation à haute température de liaisons céramiques entrainant une modification de la structure physique et minéralogique de la partie fine du béton : Les céramiques présentent alors des liaisons chimiques fortes de nature ionique ou covalente.

La densification et la consolidation de cet agglomérat sont obtenues par un traitement thermique appelé frittage.

Les propriétés thermomécaniques du matériau sont intimement liées au comportement de la matrice cimentaire. En effet, une liaison chimique forte se forme lors de la recristallisation de la phase CA (nomenclature cimentaire de $CaO.Al_2O_3$) qui permet d'assurer la liaison entre les granulats et la cohésion entre la matrice et les granulats. De nombreuses études ont été menées sur les évolutions structurales de la phase CA lors de son hydratation, puis de sa déshydratation, lorsqu'elle est soumise à une élévation de température. Ces changements de structure sont connus sous le nom de phénomènes de conversion [6-9] et se déroulent suivant trois étapes:

- Une phase d'hydratation : la phase anhydre CA, sous forme de poudre, est hydratée par ajout d'eau. Elle se dissout pour former des aluminates de calcium hydratés et des hydrates d'aluminium. Ces derniers se trouvent sous forme de gel d'alumine amorphe ou bien de gibbsite cristalline. Lors de l'hydratation du CA, trois sortes d'hydrates sont susceptibles de se former. Cependant, seul le composé C_3AH_6 ($3CaO.Al_2O_3.6H_2O$) est stable à température ambiante. Les deux autres : CAH_{10} ($Al_2O_3.10H_2O$) et C_2AH_8 ($2CaO.Al_2O_3.8H_2O$) sont métastables et tendent à se transformer en C_3AH_6. La cinétique de transformation est intimement liée à la température. En effet, lors d'un étuvage à 110°C pendant 24 heures, les phases hydratées présentes sont C_3AH_6 et AH_3 ($Al_2O_3.3H_2O$).

- Une phase de déshydratation : au-delà de 110°C, l'eau combinée avec les aluminates de calcium va s'évaporer. Puis, entre 200°C et 400°C, l'eau de constitution commence à disparaître, conduisant à la formation du $C_{12}A_7$, de l'alumine amorphe et de la chaux hydratée.

- Une phase de recristallisation : à partir de 440°C, la chaux hydratée se transforme en chaux libre et réagit avec l'alumine libre pour former de nouveau du $C_{12}A_7$ ($12CaO.7Al_2O_3$). Vers 900°C, les particules de $C_{12}A_7$ se combinent avec l'alumine pour donner le monoaluminate de calcium (CA). Celui-ci réagit à son tour avec l'alumine aux alentours de 1000°C pour former du CA_2 ($CaO.2Al_2O_3$). Enfin, à des températures proches de 1400°C, le CA_2 réagi avec l'alumine libre pour former du CA_6 ($CaO.6Al_2O_3$).

La matrice cimentaire est le lieu privilégié des phénomènes de conversion, car elle est composée des constituants les plus réactifs. Ainsi, au cours du premier chauffage, l'élévation de température entraîne le déroulement des phénomènes de conversion.

Les réfractaires liés hydrauliquement par un ciment réfractaire alumineux constituent la majorité des bétons réfractaires monolithiques. La teneur en ciment permet de les différencier :

- Les bétons classiques ont une teneur en ciment comprise entre 15 et 25% massique ;
- Les bétons à basse teneur en ciment contiennent de 2 à 10% massique de ciment ;
- Les bétons à ultra-basse teneur en ciment ont un taux de ciment inférieur à 2% massique.

La réduction de la proportion de ciment permet d'obtenir une diminution de la porosité du béton car la quantité d'eau de gâchage utilisée pour la mise en forme et la prise du béton est

moindre. De plus, une faible teneur en CaO (l'un des éléments principal du ciment) limite la quantité de phase liquide présente à haute température.

Des additifs peuvent également être ajoutés afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques (réfractarité, compacité, porosité/porosimétrie, tenue à la corrosion…) du matériau [10].

La combinaison du choix des constituants des agrégats, des additifs, du liant ainsi que le niveau de porosité, confère au matériau ses propriétés finales.
Les bétons réfractaires constituent donc un panel extrêmement varié permettant de répondre aux contraintes (thermiques, mécaniques et chimiques) de nombreux procédés industriels.

IV.2.3 Les principaux phénomènes de dégradation des réfractaires

Les matériaux doivent pouvoir résister à des contraintes thermochimiques et thermomécaniques [11] telles que :

- La corrosion chimique par les oxydes liquides, les sels fondus, les métaux en fusion, les gaz. Les oxydes liquides et les sels fondus sont particulièrement agressifs. Il s'agit par exemple des verres élaborés en four de verrerie, des laitiers sidérurgiques qui surnagent en surface des bains de fonte et d'acier liquide ou la cryolithe utilisée dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium ;
- Les dégradations thermomécaniques, en particulier les ruptures, l'érosion et le fluage. D'une importance particulière, les chocs thermiques provoquent des ruptures en relation avec les gradients thermiques qu'ils génèrent.

Ces dégradations sont souvent associées : l'apparition de fissures (dues à des ruptures mécaniques) dans le matériau, augmentera l'infiltration d'oxydes liquides ou de métal. Cette infiltration modifiera en profondeur la composition chimique et l'agencement des phases et pourra diminuer la résistance mécanique du matériau.

Il est crucial de tenir compte de la composition chimique, de la porosité et de la microstructure du béton (la répartition granulométrique des grains, des défauts et des phases) afin de mieux appréhender le risque de corrosion et de dégradation mécanique et ainsi pouvoir améliorer la durée de vie des matériaux pour une application industrielle donnée.

De nombreux mécanismes sont à l'origine de la dégradation chimique des réfractaires soit par interaction du béton avec des composés gazeux, ou soit par le biais d'une interaction solide-liquide [12].

La corrosion par voie gazeuse est courante pour les applications industrielles et dépend notamment du type de réfractaire, de la nature des gaz et des procédés utilisés. La corrosion se manifeste soit par une condensation des gaz au contact du réfractaire (corrosion par les vapeurs alcalines, les fluorures et chlorures [13]) ou par une réaction d'oxydation des réfractaires contenant du carbone, des carbures (carbures de silicium [14]), ou des nitrures (nitrures de silicium).

La corrosion par voie liquide peut se manifester principalement par :

- La fusion partielle des réfractaires notamment à cause de la présence d'eutectiques à bas point de fusion (cas de l'anorthite contenue dans la partie matricielle de réfractaires à base d'andalousite [15]) ;

- La dissolution du réfractaire dans la phase liquide, réaction qualifiée de corrosion active ;
- La dissolution du réfractaire suivie d'une précipitation de phases solides à l'interface entre les agents corrosifs et le réfractaire. Ce type de corrosion est dit passif ;
- L'érosion, résultant de l'action combinée de la corrosion chimique et de l'abrasion et pouvant entrainer un arrachement des agrégats sous l'action d'un mouvement mécanique.

Mécanismes de la corrosion

La corrosion d'un réfractaire est la résultante de deux mécanismes successifs :

- Un phénomène en surface de mouillage est tout d'abord observé à l'interface entre le matériau et le liquide. Celui-ci dépend de la tension superficielle et de la mouillabilité du matériau vis-à-vis du liquide ;
- L'infiltration de la porosité ouverte du matériau par le mélange liquide entraine une corrosion en volume qui est régie par les forces capillaire et la réactivité chimique.

Notions sur les tensions superficielles et la mouillabilité.

La tension superficielle, notée σ, est la force existant à la surface d'un liquide, due à l'attraction entre les molécules. La tension superficielle est exprimée en $N.m^{-1}$ et est donc homogène au rapport d'une force par unité de longueur [16].

Un liquide déposé sur un solide peut se comporter de deux manières différentes :

- Le liquide s'étale complètement. Dans ce cas il mouille parfaitement le solide ;
- Le liquide se déforme jusqu'à atteindre une configuration d'équilibre : le solide est dans ce cas partiellement mouillé ou non mouillé suivant les conditions d'équilibre.

Ces interactions de surface sont multiples et dépendent du nombre de phases présentes. En général, dans les systèmes où trois phases coexistent (solide, liquide, gaz), il faut prendre en considération les trois interfaces en équilibre (solide/liquide, solide/gaz et gaz/liquide). La ligne de séparation des trois phases est en équilibre sous l'action de trois tensions γ_{SL}, γ_{SV}, γ_{LV} s'exerçant respectivement dans le plan de chacune des interfaces solide/liquide, solide/vapeur, liquide/vapeur (**Figure** IV-3).

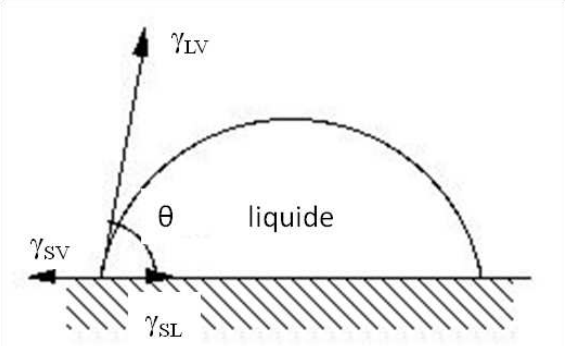


Figure IV-3 Représentation schématique des différentes tensions s'exerçant sur une goutte de liquide en équilibre sur un solide

La projection de ces tensions sur le plan de la surface solide conduit à la relation de Young (IV-1) [17]:

$$-\gamma SV + \gamma SL + \gamma LV \cos\theta = 0 \qquad \textbf{\textit{(IV-1)}}$$

avec :
γ_{SL}, la tension interfaciale solide-liquide, traduisant les interactions solide/liquide ;
γ_{SV}, la tension interfaciale solide-vapeur traduisant les interactions solide/gaz ;
γ_{LV}, la tension interfaciale liquide-vapeur traduisant les interactions liquide/gaz.
θ (exprimé en degré) est l'angle de contact entre l'interface liquide-solide et la tangente à la surface passant par le bord de la goutte. Cet angle traduit la compétition entre les énergies de cohésion qui existent entre les molécules au sein du liquide et les forces d'adhésion entre le liquide et le solide.

- Si la tension solide-vapeur est supérieure à la somme des tensions liquide-solide et solide-vapeur, l'angle de contact est alors nul et le liquide est parfaitement mouillant pour la surface ;
- Si l'angle θ est compris entre 0 et 90° le mouillage est alors partiel ;
- Si l'angle θ est supérieur à 90°, le liquide est non mouillant sur le solide.

La température, l'atmosphère (la mouillabilité augmente lorsque la pression partielle en O_2 diminue), l'état de surface (la mouillabilité sera plus importante pour un matériau rugueux) sont les paramètres influents sur la mouillabilité d'un matériau.

<u>L'infiltration réactive.</u>

La corrosion due à la pénétration des laitiers liquides est également possible à cause de l'existence de porosité dans les bétons réfractaires.
L'imprégnation dépend de la pression régnant dans le réacteur et est régie par des processus de mouillage et de capillarité.
La vitesse de pénétration (dl/dt) d'un liquide dans des capillaires est exprimée par la loi de Poiseuille (IV-2) :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta l} \qquad \textbf{\textit{(IV-2)}}$$

avec :
r : rayon des capillaires (en m)
ΔP : pression d'aspiration des capillaires (en Pa)
η : viscosité dynamique du liquide (en Pa.s)
l : épaisseur imprégnée (en m)
t : temps (en s)

Pour le cas spécifique d'un cylindre capillaire, la différence de pression entre les deux côtés de surface ΔP est égale à (IV-3):

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{SL}\cos\theta}{r} \qquad \textbf{\textit{(IV-3)}}$$

Où θ est l'angle de contact et γ_{SL} la tension de surface liquide-solide du liquide pénétrant.

Il est alors possible d'obtenir la vitesse d'imprégnation du liquide en replaçant le terme ΔP de l'équation (IV-3). On obtient alors l'équation (IV-4):

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r\gamma\cos\theta}{4l\eta}$$

(IV-4)

Il est également possible de déterminer théoriquement la profondeur d'imprégnation, grâce à l'équation (IV-5) :

$$l = \sqrt{\frac{(r\cos\theta)\gamma t}{2\eta}}$$

(IV-5)

La profondeur de pénétration d'un laitier peut donc être diminuée soit par l'augmentation de la viscosité du laitier soit par la diminution du diamètre des pores, de la tension superficielle ou de l'angle de contact.

<u>Dissolution directe du réfractaire</u>

La dissolution directe est un mécanisme de corrosion au cours duquel les constituants du réfractaire se dissolvent dans le laitier [18].

A l'état initial, à l'interface entre le réfractaire solide et le laitier liquide, les espèces chimiques ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. La diffusion des éléments va permettre au système de tendre vers l'équilibre.

Considérons, à titre d'exemple, le cas d'une espèce E contenue dans le réfractaire. L'espèce E va se dissoudre dans le laitier (contenant une proportion moindre de E) jusqu'à la saturation du laitier en espèce E.

La vitesse (d'ordre 1) de dissolution de l'espèce E dans les oxydes liquides est donnée par l'équation de Nernst (IV-6) [19,20] :

$$\frac{d[M_{dis}]}{dt} = \frac{D}{e} S\left(C^{E}_{sat} - C^{E}_{laitier}\right) = k_p S\left(C^{E}_{sat} - C^{E}_{laitier}\right)$$

(IV-6)

Avec:

S: la surface de l'interface (en m^2)

Mdis : la quantité de réfractaire dissout (kg).

D : le coefficient de diffusion de l'espèce E (m^2/s)

C^{E}_{sat} : la concentration en E à saturation dans le laitier. La limite de saturation d'une espèce est une grandeur thermochimique dépendant seulement de la température et de la composition (en kg/m^3).

$C^{E}_{laitier}$: la concentration en E dans le laitier en dehors de la couche limite (en kg/m^3).

e : l'épaisseur de la sous couche de transfert de masse (en m).

La vitesse de dissolution étant proportionnelle à l'écart à saturation de E dans le laitier, celle-ci est plus grande dans les premiers instants de la corrosion (à l'instant où la différence de concentration est maximale).

- Si le laitier est saturé en E, il n'y aura pas de dissolution du réfractaire (à condition que le laitier soit saturé pour les autres espèces);

- Si le laitier n'est pas saturé en E, il y aura dissolution du réfractaire jusqu'au moment où la teneur en E, $C^{E}_{laitier}$ dans le laitier, et la teneur à saturation de l'espèce E, C^{E}_{sat}, seront égales. En d'autres termes la dissolution se poursuit tant que des gradients, générés par la migration des espèces, existent dans la couche liquide adjacente au matériau réfractaire ;
- Si la saturation du laitier en E n'est jamais atteinte (comme par exemple par renouvellement du laitier), alors la dissolution du réfractaire se poursuivra.

Des phénomènes de corrosion plus complexes ont généralement lieu associant la dissolution du réfractaire et la reprécipitation de nouvelles phases à l'interface laitier réfractaire.

Dissolution du réfractaire et précipitation de nouvelles phases

La dissolution indirecte, ou corrosion passive, a lieu lorsqu'un ou plusieurs produits de réactions se forment en une couche solide dense et uniforme sur la surface du réfractaire qui se retrouve protégé de la phase liquide. Le transport de masse s'effectue alors par diffusion à travers une couche solide qui agit comme une barrière s'opposant à la pénétration du laitier [21].
La corrosion peut ainsi être limitée par :

- La réaction chimique génératrice de la couche solide ;
- La diffusion à travers la couche solide ;
- La diffusion à travers la couche liquide.

La diffusion à travers la couche solide formée est le facteur prépondérant dans le contrôle de la corrosion passive.

Erosion

L'abrasion et l'érosion (plus lente dans le temps) se réfèrent à une usure de surface par frottement, roulement ou impact. Pour avoir une bonne résistance à l'érosion, le matériau doit posséder une résistance mécanique élevée. La corrosion en surface du matériau est un facteur favorisant l'érosion d'un matériau.

IV.3 Choix, propriétés, préparation et caractérisation des matériaux réfractaires choisis

Les réfractaires doivent être soigneusement choisis en fonction du type d'application pour laquelle ils seront utilisés. Au préalable, il faut donc bien connaitre les sollicitations (thermiques, mécaniques et chimiques) qu'ils subiront en condition de service.

Pour la gazéification des boues d'épuration, les sollicitations et contraintes que subiront les réfractaires sont les suivantes :

- Une corrosion chimique par voie liquide, le réacteur fonctionnant légèrement au-dessus de la température de liquidus des inorganiques. Les études menées au chapitre II et III ont permis de mieux connaitre le mélange inorganique qui sera l'agent agressif vis-à-vis des parois du gazéifieur ;

La nature d'un laitier, peut être définie par son indice de basicité qui s'exprime par le rapport pondéral des oxydes basiques aux oxydes acides (IV-7) [22]:

$$I = \frac{\%CaO + \%MgO + \%MnO + \%FeO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%P_2O_5} \quad \textit{(IV-7)}$$

Un laitier est basique lorsque I >2 et acide lorsque I <2. Un réfractaire dit « acide », c'est-à-dire constitué d'oxydes acides, réagit peu avec un laitier lui-même acide tandis qu'il est attaqué avec un laitier à caractère basique. Dans notre cas, le laitier est acide car son indice de basicité, I, est inférieur à 2 ($I_{laitier}$ =0,18).

- Une atmosphère variable : oxydante en partie haute du gazéifieur et réductrice en partie basse. En effet, les boues d'épuration sont gazéifiées sous un mélange d'air enrichi en dioxygène (%molaire O_2=50%) et les produits de gazéification sont des gaz fortement réducteurs (H_2 et CO). Le matériau choisi doit donc pouvoir résister à ces deux atmosphères ;

- Les pertes thermiques devront être limitées afin de garder un rendement thermique intéressant. Il est donc nécessaire d'utiliser un réfractaire à parois épaisses et à faible conductivité thermique. En effet, les installations de gazéification prévues seront de faibles tailles (quelques centaines de kg/h). Dans ce cas, les parois auto protégées à base de réfractaires très conducteurs, comme le SiC, ne pourront pas être utilisées car les pertes thermiques seraient trop importantes.

Le matériau doit ainsi répondre au cahier des charges suivant :
- Réfractaire de type « acide » ;
- Faible conductivité thermique ;
- Un coût faible, au regard de l'épaisseur importante des parois ;
- Résistance aux atmosphères oxydantes et réductrices.

La connaissance des contraintes nous a permis d'éliminer les réfractaires basiques (à base de magnésie, dolomite, chromite) mais également les réfractaires à base de carbure ou carbone qui sont susceptibles de s'oxyder durant la gazéification.

IV.3.1 Choix et mise en œuvre des matériaux

Le choix a porté sur des réfractaire non façonnés pour des raisons de construction et de mise en œuvre.

Les cinq réfractaires choisis sont apparentés à la famille des bétons à haute teneur en alumine (>60% massique d'Al_2O_3). Il s'agit :
- D'un béton A à base d'andalousite et de chamotte d'argile (teneur en Al_2O_3 de 59% massique), avec un ajout d'agrégats de corindon ;
- D'un béton B à base de bauxite (teneur en Al_2O_3 de 73% massique) ;
- D'un béton C à base d'alumine tabulaire (teneur en Al_2O_3 de 95% massique) ;
- D'un béton D à base d'alumine (teneur en Al_2O_3 de 92% massique) et de magnésie (teneur en MgO de 3,6% massique) ;
- D'un béton E à base d'alumine (teneur en Al_2O_3 de 83% massique) et d'oxyde de chrome (teneur en Cr_2O_3 de 12% massique).

La **Figure** IV-4 et le **Tableau** IV-1 présentent les compositions des bétons testés.

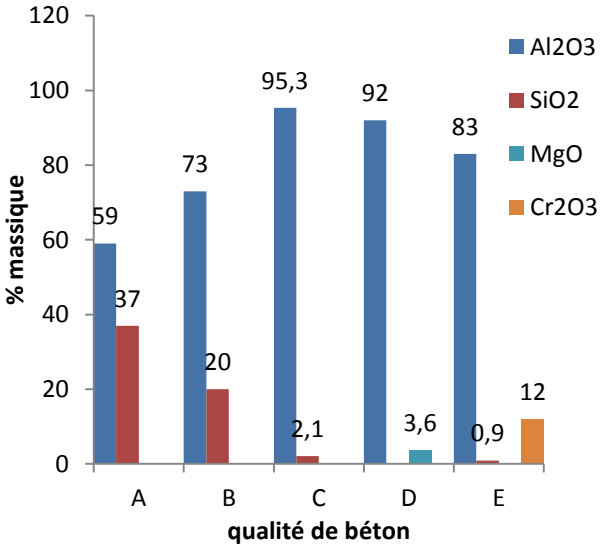


Figure IV-4 Composition (oxydes majoritaires) des bétons utilisés

Béton\oxydes	CaO (%m)	Fe_2O_3 (%m)	TiO_2 (%m)
A	2.4	0.8	0.5
B	2.5	1	_
C	2.2	_	_
D	2.2	_	_
E	1.3	_	_

Tableau IV-1 Teneur (chaux, phases secondaires) des bétons utilisés

Les bétons A, B, C, D ont été élaborés par la société TRB et le béton E par la société ECTP. Ils sont livrés par sac. Les bétons choisis sont donc des bétons à ultra-basse et basse teneur en ciment. En effet, le taux de chaux est compris entre 1,3% et 2,5% massique.

La totalité des bétons a été préparé, par la société ICARE ou TRB, d'après le protocole suivant :

- Une minute de malaxage à sec ;
- Ajout des quantités d'eau nécessaires à l'hydratation du ciment (**Tableau** IV-2) ;
- 6 minutes de malaxage humide ;
- Chaque béton est ensuite coulé dans un moule et vibré durant une minute ;
- 48h de séchage à température ambiante ;
- 24h de séchage dans une étuve à 110°C ;
- Démoulage et cuisson des pièces réfractaires suivant le cycle thermique (**Figure** IV-5).

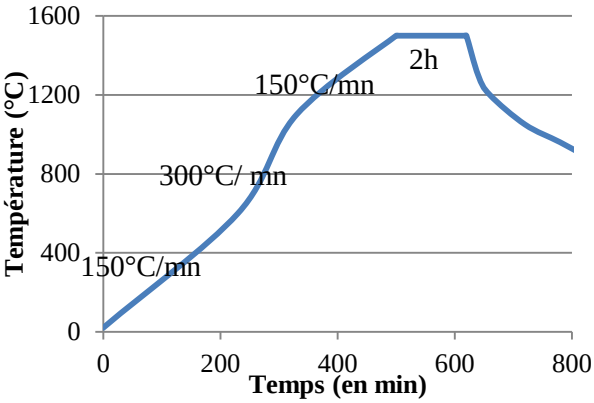


Figure IV-5 Cuisson des pièces réfractaires

Bétons	eau de gâchage utilisée (% m)
A	5.3 %
B	5 %
C	5.3 %
D	5.7 %
E	5.2 %

Tableau IV-2 eau de gâchage utilisée

IV.3.2 Caractérisation des bétons réfractaires

IV.3.2.1 Matières premières

Andalousite

L'andalousite est un minéral naturel de formule chimique Al_2O_3-SiO_2. Ce silicate d'alumine appartient à la famille de la sillimanite. Les gisements principaux sont situés en Afrique du sud et en France (Bretagne). Elle est généralement constituée de 52 à 60% massique d'Al_2O_3, de 38% à 45% de SiO_2 et d'un taux d'impuretés (Fe_2O_3, TiO_2 principalement) compris entre 1 et 2%.
Pendant la cuisson l'andalousite se transforme en mullite et en silice suivant la réaction (IV-8) :

$$3(Al_2SiO_5) \rightarrow Al_6Si_2O_{13}(\text{mullite}) + SiO_2(\text{verre}) \quad \textbf{\textit{(IV-8)}}$$

Les phases minérales principales obtenues après cuisson sont la mullite et un verre très riche en SiO_2.
Ce type d'agrégats peut être utilisé cru en raison de son faible gonflement durant la transformation mullitique (1 à 3% linéaire) [23]. L'andalousite, après transformation, possède une très bonne tenue aux chocs thermiques.

Chamotte d'argile

Les chamottes d'argiles, sont des silicates d'alumine à teneur variable en alumine (33-47% pour les chamottes standards, 58-60% pour les chamottes dopées). Les chamottes dopées (Mulcoa) se trouvent principalement aux Etats-Unis.
Les chamottes sont obtenues par extrusion sous forme de colombins d'argile provenant de gisements divers. Elles sont cuites à haute température (entre 1400°C et 1600°C) en four rotatif. Après cuisson, les chamottes d'argiles sont essentiellement constituées de mullite, de cristobalite, d'une phase vitreuse ainsi que de corindon (uniquement pour les chamottes dopées).
La calcination préalable de la chamotte est nécessaire afin d'éviter les variations de volume liées aux transformations de phases durant la cuisson du béton réfractaire.

Bauxite

La bauxite utilisée dans les matériaux réfractaires est un minéral naturel dont les principaux gisements se situent en Guyane, au Brésil et en Chine.
La teneur en alumine se situe entre 82 et 88% massique selon les gisements. Ce minéral est généralement constitué de gibbsite ($Al(OH)_3$), de boehmite ($AlO(OH)$), de diaspore ($AlO_2(H)$) et d'impuretés (silice, oxydes de fer et de titane)[24]. La calcination permet de volatiliser une partie des impuretés et de densifier les grains.
Après calcination à haute température (1650°C-1700°C), les bauxites sont constituées de corindon (entre 40 et 80%), de mullite (entre 3 et 35%), d'Al_2TiO_5 (entre 2 et 7%), de TiO_2 à l'état de traces et d'une phase vitreuse (entre 15 et 30%) [25,26].
Les impuretés confèrent aux produits une thermo-plasticité à haute température et permettent également de diminuer la viscosité de la phase vitreuse. En revanche, leur présence ainsi que

la porosité de la matière première entrainent une diminution de la résistance à l'imprégnation des réfractaires par des laitiers fluides.

Alumine Tabulaire

L'alumine tabulaire est une alumine obtenue par frittage à haute température (à environ 1900°C). Elle est ainsi appelée en raison de ses cristaux de corindon en forme de tablettes de 40 à 200 µm.
Sa teneur en alumine se situe entre 99.2 et 99.7% massique. Après cuisson, cette matière première est constituée de corindon (α-Al_2O_3) associé à de l'alumine béta (β-Al_2O_3, composé défini de formule $Na_2O.Al_2O_3$) en faible quantité.

L'alumine tabulaire est largement utilisée dans les matériaux réfractaires haute performance auxquels elle confère d'excellentes propriétés de stabilité thermique et chimique à haute température, de fortes résistances mécaniques, une bonne tenue à l'abrasion et aux chocs thermiques.

Spinelle

Le spinelle, $MgAl_2O_4$, est une matière première synthétique hautement réfractaire possédant un point de fusion à 2105°C [27]. Le système MgO-Al_2O_3 ne présente aucune phase liquide et ce quelle que soit la composition en dessous de 1900°C [27].
Pour cette raison, le spinelle est largement utilisé dans la formulation des bétons réfractaires. L'addition d'agrégats de spinelle améliore en particulier la résistance du matériau face à la corrosion et aux chocs thermiques. Les agrégats sont généralement incorporés dans le mélange sous forme de matière première préformée. Néanmoins, la tendance actuelle est à la formation in-situ du spinelle par réaction entre l'alumine et la magnésie introduites sous forme de fines particules, lors de la première montée en température du matériau.
Les bétons alumine spinelle sont très répandus dans l'industrie sidérurgique car le spinelle a la particularité de capter les ions bivalents et tétravalents Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+} en les incorporant dans les lacunes de sa structure, ce qui a pour conséquence de réduire l'agressivité du laitier et de le rendre plus visqueux, réduisant ainsi la corrosion et la pénétration du laitier au sein du réfractaire [28].
Le béton D est un béton constitué d'agrégats de $MgAl_2O_4$ préformé et d'Al_2O_3.

Oxyde de chrome

L'oxyde de chrome associé à l'alumine forme une solution solide très réfractaire. En effet, le diagramme de phase Al_2O_3-Cr_2O_3, montre qu'aucune phase liquide n'est présente en dessous de 2045°C [29]. Aucun composé défini n'est présent sur ce diagramme, l'alumine et l'oxyde de chrome sont présents sous forme de solution solide $Cr_xAl_{2-x}O_3$. Cette matière première présente en outre l'avantage d'avoir une porosité très faible limitant ainsi l'infiltration de laitier dans le réfractaire. Cependant, l'oxyde du chrome doit être limité et si possible évité, dans les réfractaires pour des raisons environnementales.

IV.3.2.2 Caractérisation des matériaux

La caractérisation des bétons sains, c'est à dire non corrodés, est essentielle car elle permet de connaitre les phases présentes, leur arrangement structural et les propriétés d'emploi.

Après cuisson à 1500°C, ils sont caractérisés par plusieurs méthodes expérimentales:

- La diffraction des rayons X afin d'identifier les phases cristallisées au sein du béton ;
- La porosimétrie et porométrie pour connaitre, d'une part, la porosité ouverte et, d'autre part, la distribution des pores en fonction de leur diamètre ;
- La microscopie électronique à balayage dans le but de connaitre les arrangements structuraux des différents agrégats, de la phase matricielle et des pores.

Propriétés physiques des matériaux

Les méthodes de caractérisation sont normalisées à l'échelle internationale (normes ISO, européennes). Le **Tableau** IV-3 présente les principales caractéristiques physiques des matériaux utilisés :

- La porosité ouverte Po (%) :

La porosité, notée ici Po, d'un matériau est le rapport du volume des pores sur le volume total de l'échantillon (IV-9) [30] :

$$Po = \frac{V_{pores}}{V_{échantillon}} * 100 \qquad \textbf{(IV-9)}$$

C'est une caractéristique importante en relation avec les phénomènes de corrosion des réfractaires à condition de considérer la porosité du matériau dans les conditions d'utilisation (après cuisson à haute température). Notamment, on observe une augmentation de la porosité ouverte pour toutes les qualités de bétons entre 110°C et 1500°C liée aux transformations minéralogiques et aux phénomènes de déshydratation du ciment. Cette porosité après cuisson à 1500°C devra être prise en compte.

- La masse volumique (kg/m^3) est déterminée à partir de la porosité ouverte (IV-10) :

$$masse\ volumique = \frac{masse\ échantillon}{(volume\ échantillon + volume\ des\ porosités\ ouvertes)} \qquad \textbf{(IV-10)}$$

Elle est fonction de la porosité et de la constitution du matériau notamment de ses matières premières. Il est à noter que, pour un matériau donné, la masse volumique diminue lorsque la porosité ouverte augmente.

- Les propriétés mécaniques sont mesurées à froid par la résistance à la compression après cuisson à 1500°C :

On détermine, dans des conditions spécifiées par la norme (ENV 206, NFP 18-305), la charge maximale par unité de surface appliquée, à laquelle peut résister le matériau réfractaire sans qu'il y ait rupture.
Cette valeur mesurée à température ambiante est en général sans grand rapport avec les caractéristiques en température. Les résultats sont fonction du format des échantillons et de la vitesse de mise sous contrainte.
Cette mesure donne une information sur le niveau de frittage des liaisons obtenues après cuisson. Le matériau D (alumine-spinelle) a une résistance mécanique plus faible en relation avec la nature minéralogique de sa liaison cimentaire.

- La variation permanente de dimension (%) :

Mesurée à température ambiante, après cuisson à 1500°C, elle donne des informations sur les variations volumiques des matériaux en relation avec les changements de phase se produisant au cours de la cuisson. Elle est généralement positive.

- La conductivité thermique (W/mK) :

La conductivité thermique dépend de la porosité et de la constitution du réfractaire. Sa valeur augmente lorsque la teneur en alumine des bétons croit.

Béton	A	B	C	D	E
Résistance à la compression (MPa) à froid	*110*	*100*	*150*	*60*	*100*
variation permanente de dimension (%) après cuisson à 1500°C	*0.9*	*1.7*	*-1.2*	*0.3*	*0.2*
conductivité thermique (W/m.K) après cuisson à 1000°C	*1.75*	*2.1*	*n.d.*	*2.9*	*2.75*
masse volumique (Kg/m3) apparente après cuisson à 110°C	*2575*	*2860*	*3000*	*3150*	*3400*
masse volumique (Kg/m3) apparente après cuisson à 1500°C	2200	2520	3090	2490	3150
porosité ouverte après cuisson à 110°C (%)	*8*	*6*	*9.5*	*15*	*n.d.*
porosité ouverte après cuisson à 1500°C (%)	13.24	18.56	10.31	20.94	20.81

Tableau IV-3 propriétés physiques des matériaux utilisés (données fournisseurs en italiques)

Porosimétrie –taille des pores

La porosimétrie permet de connaitre la structure poreuse d'un échantillon : la taille moyenne des pores, leur distribution en fonction de leur taille. Le principe est basé sur l'intrusion d'un liquide non mouillant (le mercure) à différentes pressions dans la porosité de l'échantillon testé. La pression peut être directement reliée au diamètre d'un pore par la loi de Jurin (IV-11) :

$$d = \frac{4 * \gamma * \cos(\alpha)}{P} * 100 \qquad \textbf{(IV-11)}$$

Avec
d, le diamètre d'ouverture du pore
P, la pression appliquée sur le mercure
γ_{SL}, la tension interfaciale solide-liquide
α, l'angle de mouillage entre la goutte de mercure et la surface de l'échantillon (130°, et indépendant du matériau [31]).
Le diamètre d'un pore est donc inversement proportionnel à la pression exercée pour insérer le mercure à l'intérieur de celui-ci.

Le prosimètre utilisé (Micromeritics Poresizer 9320) permet de caractériser des matériaux soumis à des pressions allant de 0.003 à 200MPa ce qui équivaut à détecter des pores dont le diamètre est compris entre 0.006 et 400 µm.

Les mesures de porosimétrie au mercure sur les bétons cuits à 1500°C ont permis d'établir la distribution du volume des pores selon 4 classes distinctes : les pores dont le diamètre est inférieur à 1µm, compris entre 1 et 10µm, compris entre 10 et 100µm, et supérieur à 100µm.

Ainsi, les bétons A (andalousite/chamotte/corindon) et E (alumine oxyde de chrome) ont une porosité complexe faisant intervenir un large intervalle de diamètre de pores (chacune des classes de pores étant présentes dans des proportions supérieures à 20%, **Figure** IV-6).
La porosité ouverte du béton B (à base de bauxite) est essentiellement microscopique (60% des pores sont compris entre 1 et 10µm).
Les pores du béton C (alumine tabulaire) sont majoritairement (à plus de 70%) compris entre 10µm et 100µm de diamètre. Ce béton présente très peu de pores de diamètre inférieur à 10µm (5%).
Le béton D (alumine spinelle) a une porosité majoritairement constituée (à plus de 80%) de pores de diamètre compris entre 1 et 100µm.

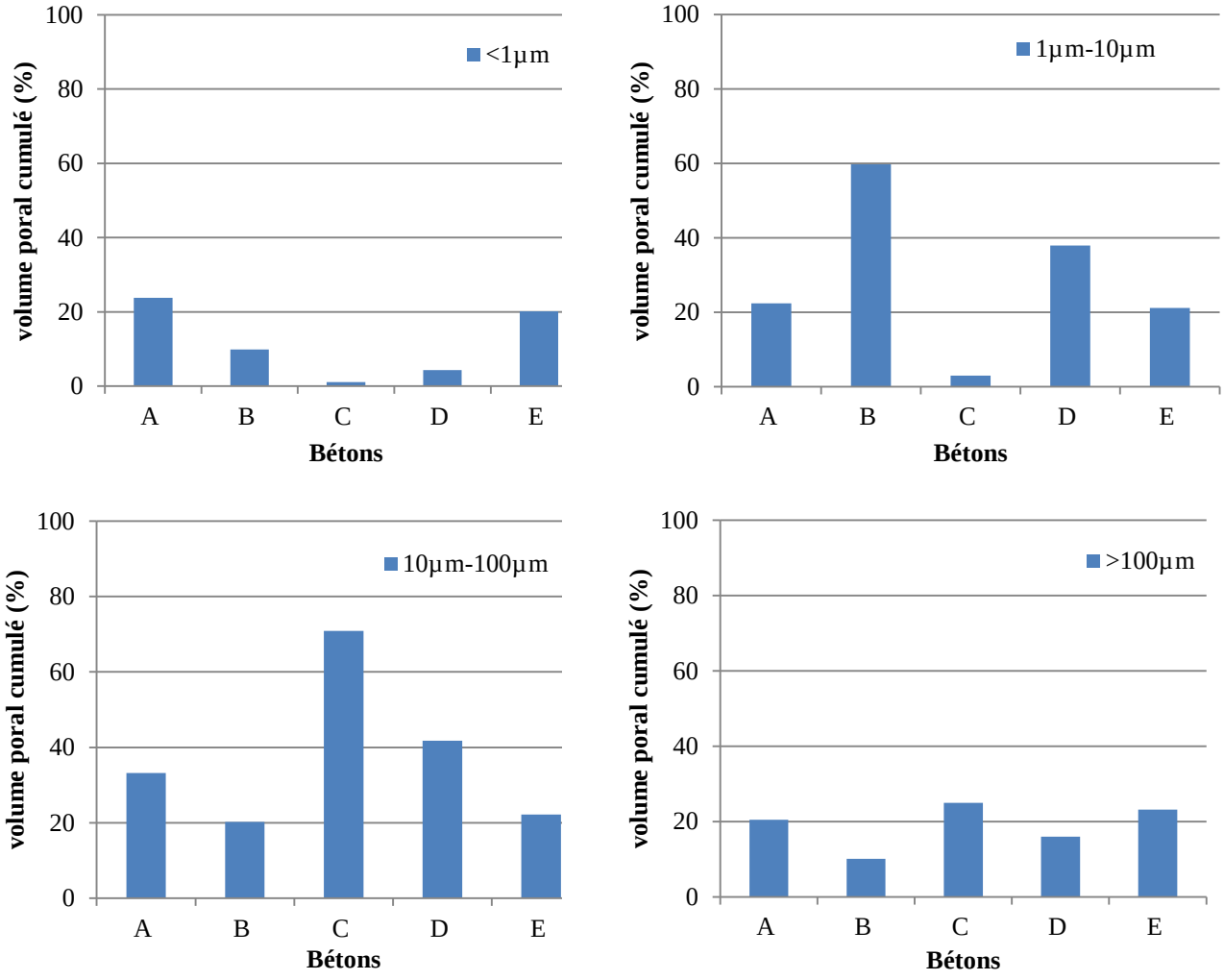


Figure IV-6 Distribution des volumes cumulés de la porosité selon la classe des pores

Minéralogie

Après recuit à 1500°C des bétons, la minéralogie a été déterminée par diffraction des rayons X. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau** IV-4.

phases cristallisées \ bétons	A	B	C	D	E
corindon (Al_2O_3)	**	***	***	***	***
spinelle d'alumine ($MgAl_2O_4$)	_	_	_	***	_
mullite ($Al_6Si_2O_{13}$)	***	**	_	_	_
hibonite ($CaAl_{12}O_{19}$)	_	_	_	**	*
Anorthite [$0.8(CaO.Al_2O_3).2.23SiO_2$]	*	*	*	_	_
gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$)	_	_	*	_	_
Solution solide ($Al_{2-x}CrxO_3$)	_	_	_	_	**

Tableau IV-4 Phases cristallisées présentes dans les bétons
(*) peu intense (**) intense (***) très intense _ absent

Les bétons A et B cristallisent sous la forme de corindon, de mullite, et d'un silico-aluminate de calcium légèrement appauvri en chaux et alumine par rapport à la composition de l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$).
Le béton C cristallise sous la forme de corindon, d'un silico-aluminate de calcium et de gehlenite.
Les bétons D et E ne contiennent pas d'anorthite. En revanche, on observe la présence de CA_6 (hibonite= $CaAl_{12}O_{19}$). Les phases cristallisées sont le corindon, le spinelle d'alumine et l'hibonite pour le béton D, le corindon, une solution solide de formule $Al_{2-x}Cr_xO_3$ et l'hibonite pour le béton E.

Les bétons A, B, C, D, E sont de conceptions différentes :

- La phase liante (comprenant le ciment associé aux matières premières ultrafines) des qualités A, B, C est constituée d'alumine, de chaux et de silice ultrafine (appelée fume silica). Après cuisson à 1500°C, la phase minérale formée est proche de l'anorthite ($0.8(CaO.Al_2O_3).2.23SiO_2$) ;
- Pour les bétons D et E, qui ne contiennent pas de silice ultrafine, la phase liante est constituée d'alumine et de chaux ($CaAl_{12}O_{19}$).

Grâce au pourcentage massique de chaux contenu dans les différentes qualités, il est alors possible de déterminer la composition chimique et l'abondance des phases cimentaires puisque celles-ci sont les seules à contenir de la chaux.
Une fois la composition et l'abondance des phases cimentaires connues, la proportion des autres phases minérales présentes a également pu être estimée.

phases cristallisées\ bétons (%m)	A	B	C	D	E
corindon	**4**	**47**	**90**	**40**	**40**
spinelle d'alumine ($MgAl_2O_4$)	_	_	_	**32**	_
mullite ($Al_6si_2O_{13}$)	**70**	**30**	_	_	_
hibonite ($CaAl_{12}O_{19}$)	_	_	_	**26**	**15.5**
Anorthite [$0.8(CaO.Al_2O_3).2.23siO_2$]	**14**	**14.5**	**5**		_
gehlenite $Ca_2Al_2SiO_7$	_	_	**5**	_	_
Solution solide $Al_{2-x}Cr0_xO_3$	_	_	_	_	**40**
Phase vitreuse	**12** (80% SiO_2)	**8.8** (80% SiO_2)			

Tableau IV-5 Pourcentage massique calculé des phases présentes pour chaque qualité de béton

Etude des microstructures des bétons

Les échantillons de chaque qualité sont, après cuisson à 1500°C, découpés, mis en résine et polis en utilisant des disques de SiC de granulométrie allant jusqu'à 1µm pour une observation au microscope électronique à balayage (F.E.I., XL 40 TMP ESEM).

Béton A (Andalousite/Chamotte d'argile/corindon)

Les micrographies réalisées au MEB, sur une zone d'environ 2mm*2.5mm (**Figure** IV-7) mettent en évidence la présence de grains de mullite. La granulométrie de ces grains est comprise entre 200µm et 500µm. Les agrégats de chamotte, de taille plus élevée (jusqu'à 1mm) sont également présents. Autour de ces agrégats, la matrice (**Figure** IV-8) est constituée de particules plus fines de chamotte, d'andalousite, et d'anorthite (noté CAS_2). Les phases constituant la matrice sont d'une granulométrie inférieure à 100µm.

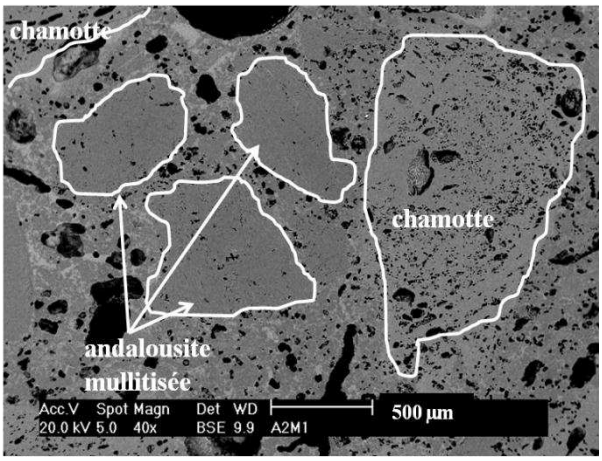


Figure IV-7 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) des agrégats constituants le béton A

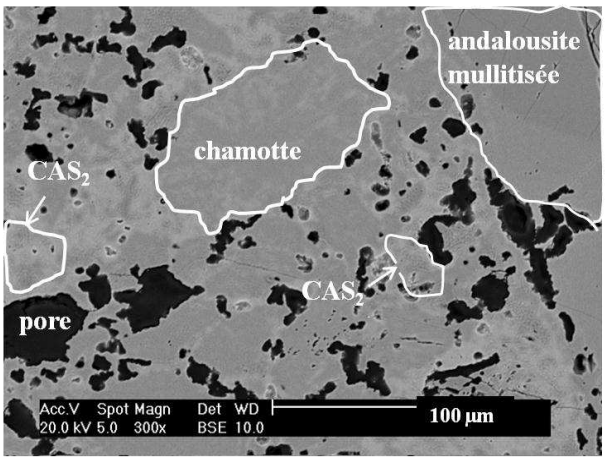


Figure IV-8 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la partie matricielle du béton A

Les compositions moyennes de chacune des phases, analysées par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), sont présentées dans le **Tableau** IV-6.

phases\ oxydes	Al_20_3 (%m)	SiO_2 (%m)	CaO (%m)
andalousite	60.0	40.0	
chamotte	43.4	56.7	
Anorthite (CAS_2)	31.0	51.0	18.0

Tableau IV-6 Composition des phases analysées par EDS

La mullite provient de la transformation de l'andalousite. Cette transformation (appelée mullitisation) s'opère par calcination (pour des températures supérieure à 1300°C) et donne naissance à une mullite 3/2 (constituée d'un ratio Al_2O_3/SiO_2 égal à 3/2) et un verre riche en silice dont la composition est la suivante [32] :

$$(Al_2SiO_5) \rightarrow 0{,}426\ \text{mullite}(Al_{4.59}Si_{1.41}O_{9.70}) + 0{,}432\ \text{verre}\ (0.082Al_2O_3 + 0{,}918SiO_2) \quad \textit{(IV-12)}$$

La **Figure** IV-9 montre un grain d'andalousite transformé. On y observe la mullite ainsi qu'un canal rempli par un verre riche en SiO_2. La mullitisation s'effectue en phase liquide par des réactions de dissolution/précipitation qui débutent en surface et au niveau des défauts et des

impuretés. Le monocristal d'andalousite donne naissance à un réseau monocristallin de mullite dans lequel le verre forme un réseau de capillaires interconnectés avec des diamètres de l'ordre du micromètre. La plus grande partie du verre formé reste piégé dans la mullite. Le taux de mullitisation dépend de la vitesse de montée en température, du niveau et de la durée du palier, de la teneur en impuretés et de la taille des grains [33].
Les compositions moyennes de chacune des phases analysées ainsi que les compositions théoriques établies par Ildefonse et al [33] sont reportées dans le **Tableau** IV-7.

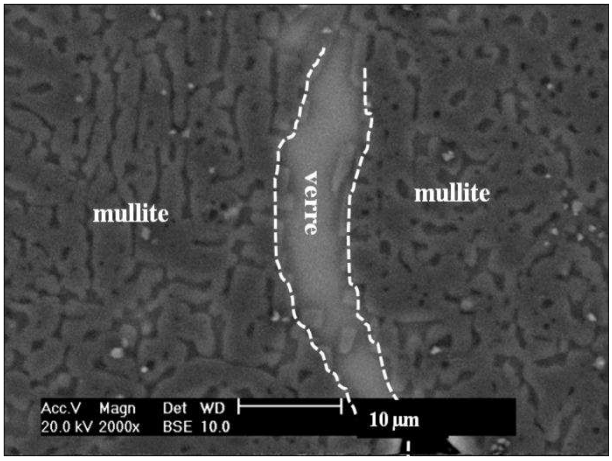


Figure IV-9 Agrandissement d'un grain d'andalousite mullitisé (mode électrons rétrodiffusés)

phases\ oxydes	Al_20_3 (%m)	SiO_2 (%m)	TiO_2 (%m)	Fe_2O_3 (%m)
mullite	72.6	27.3	_	_
verre	16.6	74.4	6.9	2.1
composition globale	61.8	37.6	0.5	0.0
verre (composition théorique)	13.2	86.8	_	_
mullite (composition théorique)	73.4	26.6	_	_

Tableau IV-7 composition des phases analysées par EDS

Les compositions observées sont proches des compositions théoriques, l'andalousite contenue dans le béton A s'est donc transformée en mullite 3/2.

Béton B (Bauxite)

Les microstructures (**Figure** IV-10) montrent la présence d'agrégats de bauxite (de granulométrie supérieure à 1mm), d'andalousite dont la granulométrie est hétérogène (entre 200µm et plus de 1mm) et d'une phase matricielle.
Cette partie matricielle du béton est composée (**Figure** IV-11) de fines particules de corindon, d'un silicate d'alumine dont la composition est proche d'un mélange mullite+verre, et d'anorthite (noté CAS_2).
Les compositions moyennes des agrégats et de la phase cimentaire sont reportées dans le **Tableau** IV-8.

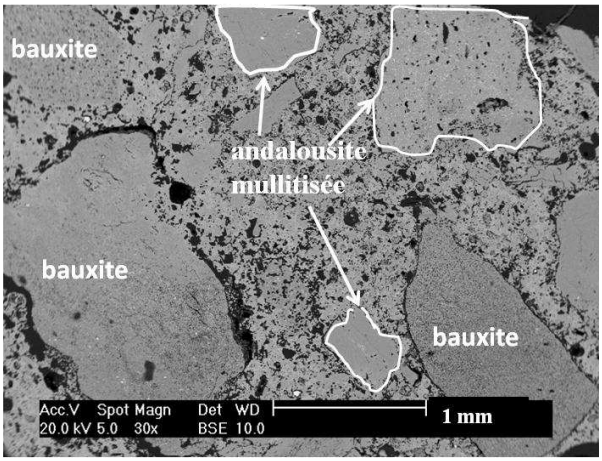


Figure IV-10 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) des agrégats constituants le béton B

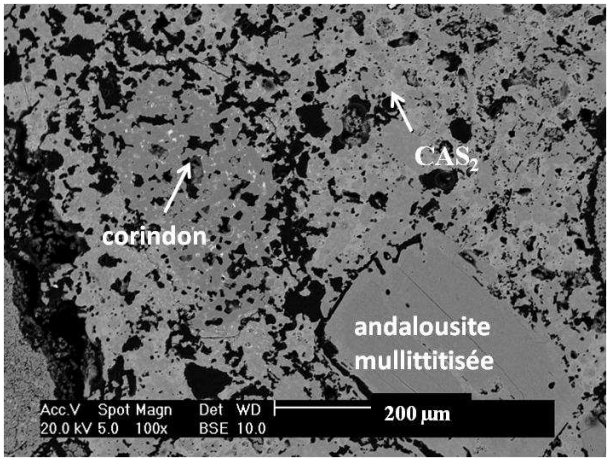


Figure IV-11 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la matrice du béton B

Les agrégats de bauxite ont une composition chimique variable. Le pourcentage d'alumine contenue dans ce type d'agrégats varie entre 70% et 87%. On y observe également une porosité importante, constitué de pores de faibles tailles. Le taux d'impuretés y est élevé (**Figure** IV-12), le pourcentage de TiO_2 et de Fe_2O_3 sont respectivement de l'ordre de 4% et 1% massique.

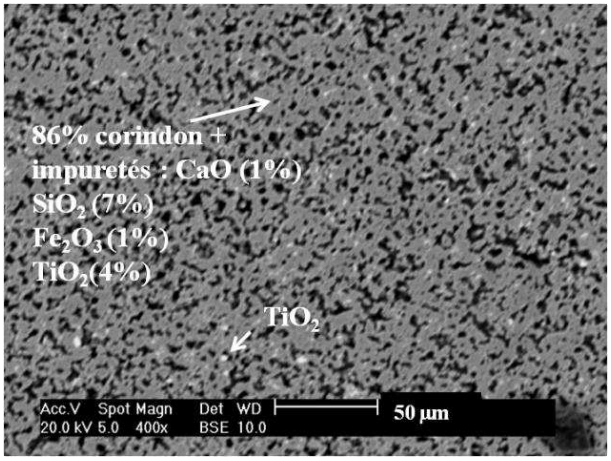


Figure IV-12 Cliché (en mode électrons rétrodiffusés) d'un grain de bauxite

phases\oxydes	Al_2O_3 (%m)	SiO_2 (%m)	CaO (%m)	TiO_2 (%m)	Fe_2O_3 (%m)
bauxite	86.0	7.5	1.1	4.1	1.2
silicate d'alumine	64.3	30.7	0.5	2.6	1.9
matrice	52.8	37.9	8.7	0.6	_
Corindon (matrice)	99.4	_	_	_	0.6
CAS_2 (matrice)	37	45.6	15.9	_	_
Silicate d'alumine	61	39	_	_	_

Tableau IV-8 Composition moyenne (par EDS) des phases du béton B

Béton C (Alumine tabulaire)

Le béton C est exclusivement constitué d'agrégats d'alumine. Ces grains (**Figure** IV-13) sont de granulométrie variable, comprise entre la centaine de microns et quelques millimètres. L'agrandissement d'un agrégat d'alumine (**Figure** IV-14) permet de visualiser les cristaux d'alumine et une porosité micrométrique. Des impuretés (essentiellement composées de silice et de chaux, minoritairement de fer) occupent les joints de grains.

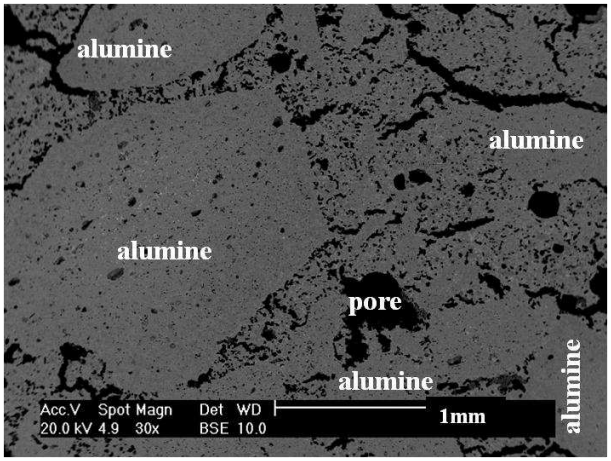


Figure IV-13 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) des agrégats constituants le béton C

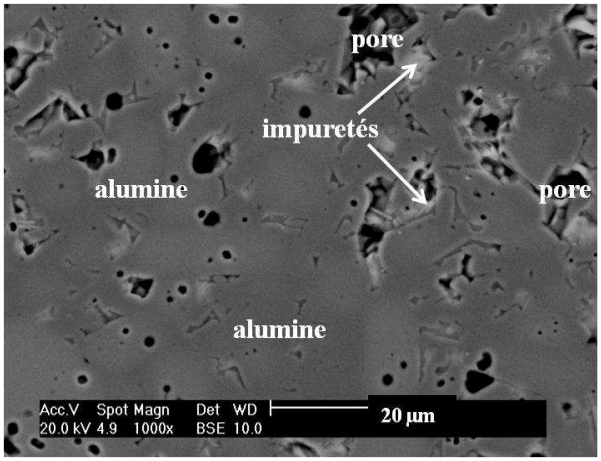


Figure IV-14 Agrandissement d'un grain d'alumine (mode électrons rétrodiffusés) contenu dans le béton C

La partie cimentaire (**Figure** IV-15) est composée de fines particules d'alumine (de l'ordre de la dizaine de micromètres), de gehlenite (notée C_2AS) et d'anorthite de calcium (CAS_2). La composition moyenne de ces phases est reportée dans le **Tableau** IV-9.

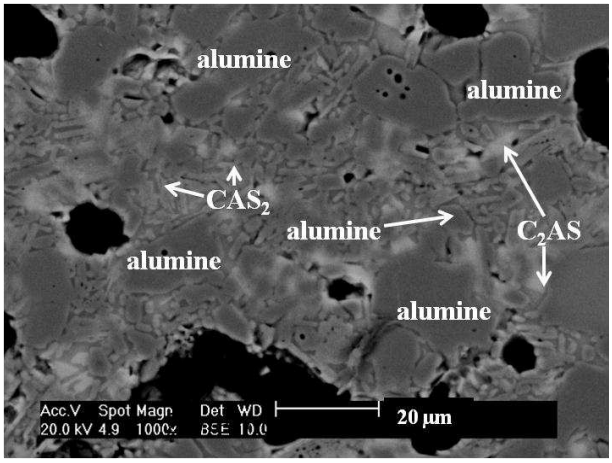


Figure IV-15 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la phase matricielle du béton C

phases\ oxydes	Al_2O_3 (%m)	SiO_2 (%m)	CaO (%m)
alumine	100	_	_
anorthite (CAS_2)	34.7	46.2	19.1
gehlenite (C_2AS)	34.3	27.4	38.3

Tableau IV-9 Composition moyenne (par EDS) des phases du béton C

<u>Béton D (Alumine spinelle)</u>

Le béton D est constitué:

- D'alumine dont la granulométrie est hétérogène (de la centaine de microns jusqu'à plusieurs millimètres) avec la présence de quelques impuretés (2%m de silice et 2%m de chaux) ;
- De spinelle (Al_2MgO_4) de granulométrie variable (de 100µm jusqu'à 1mm) ;
- D'une matrice constituée de fines particules d'alumine (jusque 50µm), de spinelle (une dizaine de micromètres), d'hexaluminate de chaux (noté CA_6), d'un verre constitué majoritairement de silice, de chaux, d'alumine et d'impuretés (notamment TiO_2).

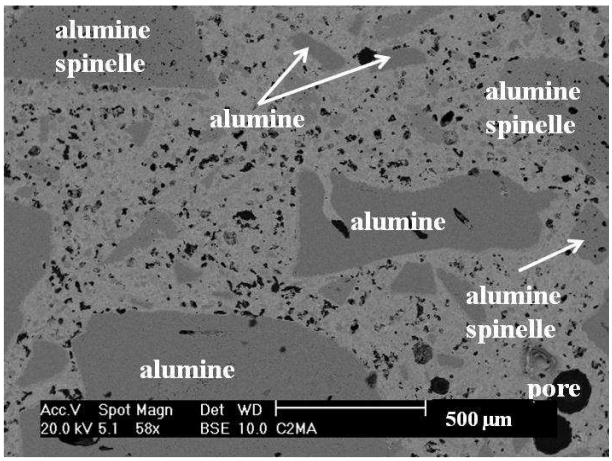


Figure IV-16 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) des agrégats constituants le béton D

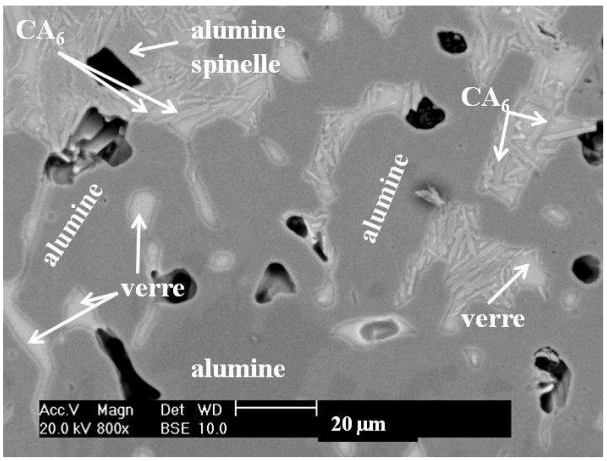


Figure IV-17 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la phase matricielle du béton D

Les moyennes sur les compositions de chaque phase observée sont indiquées dans le **Tableau** IV- 10. Le spinelle présent dans le matériau est légèrement appauvri en magnésie par rapport à la composition théorique (28.1%m de MgO, 71.9%m d'Al_2O_3).

Phases\oxydes	MgO (%m)	Al_2O_3 (%m)	SiO_2 (%m)	CaO (%m)	TiO_2 (%m)
verre	_	28.7	36.1	29.8	1.4
alumine	_	95.9	2.2	1.9	_
spinelle	24.4	75.6	_	_	_
CA_6	_	89.5	_	10.5	_

Tableau IV- 10 Composition moyenne (par EDS) des phases du béton D

<u>Béton E (Alumine/oxyde de chrome)</u>

Le béton E (**Figure** IV-18) est composé d'agrégats d'alumine électrofondue de granulométrie variable (entre la centaine de microns et plusieurs mm). Certains agrégats d'alumine réagissent avec l'oxyde de chrome pour former une solution solide $Cr_xAl_{2-x}O_3$ au bord des grains (**Figure** IV-19). On observe un gradient de composition en chrome décroissant du bord vers le centre du grain d'alumine. Le composé CA_6 est également présent sur le pourtour des grains.
La phase matricielle est constituée de fines particules de solution solide $Cr_xAl_{2-x}O_3$ (avec une valeur de x pouvant atteindre 0.54), d'une phase vitreuse (ou mal cristallisée) contenant principalement de la silice (36%m), de la chaux (20%m) et de l'alumine (43%m).

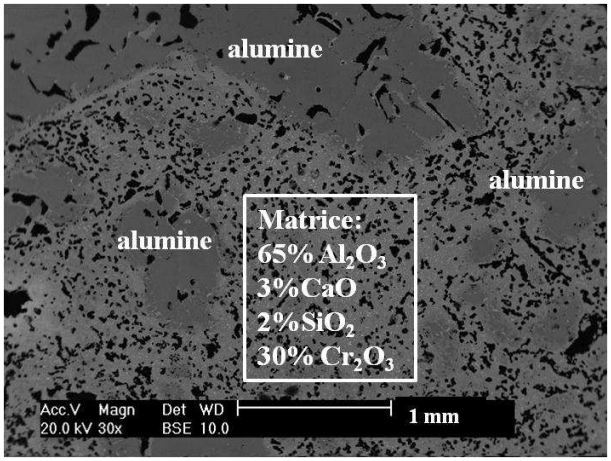


Figure IV-18 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) des agrégats constituants le béton E

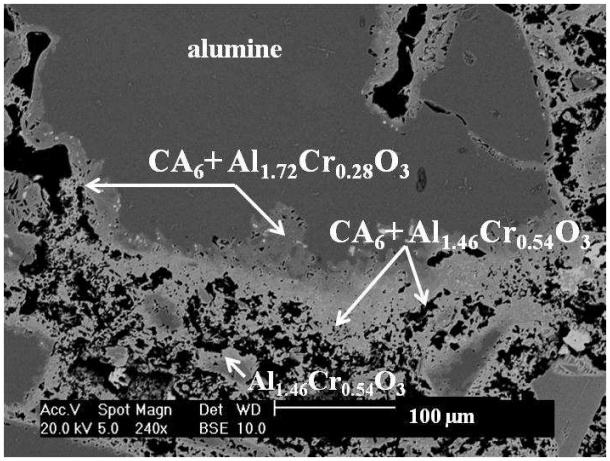


Figure IV-19 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) d'un grain d'alumine réagissant avec le Cr_2O_3

La microstructure de la partie matricielle (**Figure** IV-20) met en évidence des cristaux de $CaTiO_3$ de faible granulométrie (3-4µm).

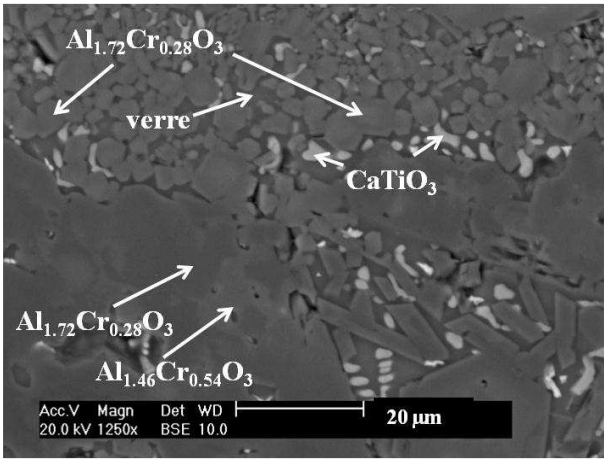


Figure IV-20 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la phase cimentaire du béton E

Phases\ oxydes	Al_2O_3 (%m)	SiO_2 (%m)	CaO (%m)	TiO_2 (%m)	Cr_2O_3 (%m)
alumine	100.0	_	_	_	_
matrice	61.8	6.9	6.3	3.3	21.7
$Al_{1.72}Cr_{0.28}O_3$	80.0	_	_	_	20.0
$Al_{1.46}Cr_{0.54}O_3$	69.9	_	_	_	29.4
$CaTiO_3$	_	_	42.2	57.8	_
CA_6	_	_	89.5	10.5	_
verre	43.0	36.9	20.1	0.0	_
verre +TiO_2	20.4	32.7	27.1	19.8	_

Tableau IV-11 Composition moyenne des phases du béton E

En conclusion, les microstructures, la minéralogie et la conception des bétons sont très différentes. En conséquence, on peut s'attendre à des comportements à la corrosion qui le sont également.

IV.4 Méthodologie adaptée à l'étude de la corrosion des réfractaires

IV.4.1 Généralités

Pour identifier les mécanismes de corrosion, prévoir les dégradations dans l'environnement industriel d'un réacteur de gazéification de la biomasse et proposer des matériaux adaptés aux sollicitations thermochimiques, il est nécessaire d'avoir plusieurs approches simultanées :

- La pratique de la thermodynamique, au travers des diagrammes de phase binaires, ternaires… et le calcul numérique avec des programmes ad hoc afin de prédire la nature des phases susceptibles de se former à l'équilibre ;
- Les données acquises à l'échelle du laboratoire par des essais représentatifs permettant d'apprécier les facteurs susceptibles d'accélérer ou de ralentir la corrosion ;
- Les observations recueillies en condition d'utilisation réelle.

Rien ne remplace une étude de chaque couple réfractaire / environnement. C'est pourquoi les différentes méthodologies d'études en laboratoire occupent une place essentielle.
Les données de corrosion, acquises à l'échelle expérimentale, permettent d'identifier les paramètres clés et d'en déduire les cinétiques réactionnelles.
Elles apportent ainsi des informations complémentaires indispensables, orientant le choix des céramiques.
Cependant, ces techniques expérimentales présentent des limites :

- Les sollicitations réelles sont trop complexes pour être reproduites en laboratoire par des essais simples. Leurs effets sur la durée de vie des réfractaires ne sont pas toujours faciles à appréhender de manière quantitative ;
- Les microstructures de céramiques corrodées, observées à la température ambiante, ne sont pas toujours représentatives de façon précise de celles existantes à haute température. En effet, de nouvelles phases cristallisent au cours du refroidissement.

En conséquence, il est conseillé de réaliser des observations et des expertises des dégradations en service, même si l'obtention de ces informations nécessite des moyens matériels importants (campagnes de prélèvements programmées, échantillonnage de réfractaires prélevés dans les réacteurs) [34].
Deux types d'essais de corrosion en laboratoire, à haute température, par les oxydes liquides peuvent être réalisés : statiques et dynamiques.

Les essais statiques (les plus courants) utilisent la méthode du creuset rempli par le bain agressif. Ces tests permettent une présélection des matériaux. Cependant, il y a lieu d'être prudent lors de l'interprétation des résultats. En effet, d'une part, le bain agressif n'est pas renouvelé durant l'essai et ses caractéristiques évoluent tout au long de l'expérience et, d'autre part, la composition des gaz au-dessus du bain est rarement maîtrisée.

Les essais dynamiques visent à se rapprocher le plus possible des conditions réelles et permettent d'apporter des informations sur la cinétique de corrosion. Les plus utilisés sont :

- La méthode du doigt plongeant tournant (« rotary finger test ») où une éprouvette de céramique est immergée dans un bain et animée d'un mouvement de rotation ;
- La méthode du garnissage tournant autour d'un axe (« rotary slag test »), avec apport régulier de bain agressif.

Les essais dynamiques sont plus représentatifs que les essais statiques, mais ils nécessitent des investissements importants et des manipulations « lourdes ».

L'évaluation quantitative des résultats des tests de corrosion est réalisée par :

- La perte de poids ;
- Les variations dimensionnelles d'usure ;
- Les mesures des épaisseurs des zones réactionnelles.

On en déduit également la nature des mécanismes d'attaque. Cette démarche nécessite de disposer de moyens de caractérisation importants (diffraction des rayons X, microscopie électronique et microanalyses EDS pour connaître dans le détail les transformations se produisant à l'interface céramique / bain agressif.
En définitive, les essais en laboratoire sont nombreux [35] mais, dans l'ensemble, très peu normalisés. Ils permettent cependant de comparer valablement les céramiques entre elles, placées dans des conditions identiques de corrosion, pour sélectionner le matériau le plus apte à répondre à l'application et d'en déduire les mécanismes mis en jeu. Ils peuvent ainsi éviter des expériences à l'échelle industrielle coûteuses et dont le suivi est bien souvent difficile.

Au cours de cette étude, quatre types d'essais de corrosion ont été réalisés en laboratoire :

1. Un test de corrosion statique, en auto-creuset, avec trempe à l'air en fin de palier ;
2. Un essai, toujours en auto-creuset, permettant de comparer la corrosion sous une atmosphère oxydante et sous une atmosphère réductrice ;
3. Un essai, en auto-creuset, permettant, grâce à des prélèvements in situ de laitier, de déterminer la cinétique de dissolution du réfractaire en fonction du temps ;
4. Un essai en four rotatif, dont la durée est plus élevée, réalisé sur des réfractaires soumis à un gradient thermique. La rotation du four entraine l'érosion des briques.

Enfin, les résultats et conclusions de ces essais seront comparés à l'analyse de réfractaires « post mortem » provenant d'un réacteur industriel localisé au Danemark et utilisé pour la gazéification des boues d'épurations.
Le **Tableau** IV-12 rassemble les conditions expérimentales (durée, quantité de laitier, température d'essai) et la présence de paramètres clés (gradient thermique, prélèvement de laitier, érosion, atmosphère) pour chaque essai.

essais		Type	conditions					
			érosion**	gradient thermique	prélèvements in situ	Durée (h)	Quantité de laitier (kg)	atmosphère
1	en laboratoire	Statique en auto creuset	non	non	non	5	0.09	oxydante (air)
2						5	0.012	réductrice ($H_2/CO/CO_2$)
3					**oui**	5	1.5	oxydante (air)
4		Dynamique en four rotatif	**oui**	**oui**	**oui**	12	10	oxydante (air)
5	industriel	Dynamique dans un gazéifieur	**oui**	non	non	quelques	quelques	Variable*

Tableau IV-12 Conditions expérimentales des essais et expertises effectuées pour l'étude de la corrosion.
**** oxydante au départ (air enrichi à 50% en O_2) réductrice à la fin ($H_2/CO/CO_2$)***
***** l'érosion est l'usure d'une surface par frottement***

IV.4.2 Essai de corrosion statique

Les essais sont réalisés en auto-creuset (Schéma **Figure** IV- 21). La durée de l'essai est plus courte (quelques heures) que la durée de vie du matériau dans les applications industrielles (quelques mois voire années). La quantité de laitier introduit dans le creuset est également très faible (quelques dizaine de grammes) comparée aux quantités mises en jeu dans les réacteurs. Il n'y a pas de gradient thermique ni de phénomène d'érosion.
Ces essais ne reflètent pas en totalité l'usure du matériau en condition réelle de service : ils visent principalement à la compréhension des mécanismes physico-chimiques d'interaction laitier-réfractaire.

Ils permettent également de faire varier des paramètres de corrosion pour mettre en évidence l'influence d'un facteur clé (composition du laitier ou atmosphère : **Figure** IV-23).
Des montages, un peu plus complexes, avec prélèvement de laitier, sont utilisés pour établir une loi de cinétique de dissolution du réfractaire (**Figure** IV-22).

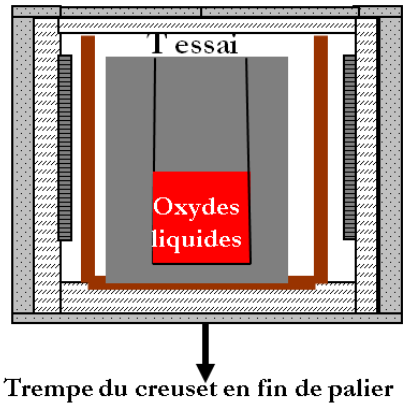


Figure IV- 21 Schéma de l'essai de corrosion statique

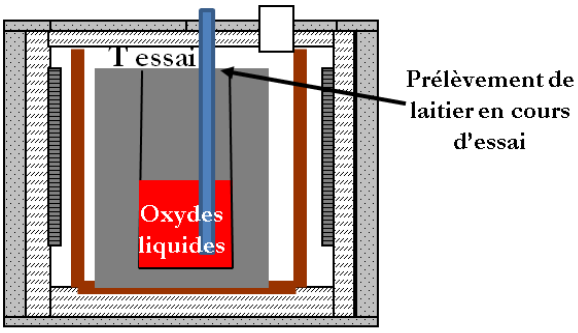


Figure IV-22 Essai de cinétique de corrosion

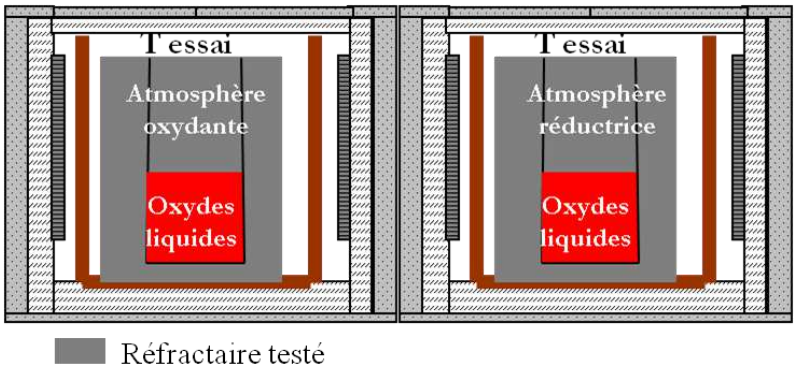


Figure IV-23 Schéma de l'essai comparatif sous différentes atmosphères

Pour les essais de corrosion en auto-creuset, la méthodologie est la suivante :

- Les creusets sont trempés à la fin du maintien à température de corrosion. L'objectif est d'éviter la cristallisation de nouvelles phases au cours du refroidissement ;
- Une fois refroidis, ils sont découpés en deux parties suivant un plan passant par le centre de l'orifice d'introduction du mélange réactif.

La résistance d'un réfractaire à la corrosion par un laitier est évaluée macroscopiquement à partir de la mesure des profondeurs d'imprégnation, de corrosion et de la hauteur du laitier résiduel. Pour un essai en auto-creuset, ces distances sont généralement mesurées par rapport au plan de l'interface correspondant à z = 0 (interface laitier réfractaire à t=0). Afin d'accéder à une mesure correcte de la profondeur d'imprégnation, de corrosion et de la hauteur du laitier résiduel, il convient de les définir au prélable :

- **L'imprégnation** : c'est l'infiltration du laitier (oxydes liquides) dans la masse du réfractaire à travers sa porosité. A haute température, cette infiltration peut s'accompagner d'une dissolution des joints de grains qui affecte principalement la composition de la phase liquide intergranulaire : le réfractaire conserve sa texture originelle et sa composition chimique globale n'est que peu modifiée ;
- **La zone imprégnée** : elle s'étend entre le front d'imprégnation et le front de dissolution-précipitation (**Figure** IV-24) ;
- **La corrosion** : c'est une imprégnation réactive du matériau par le laitier liquide, qui se traduit par la dissolution de ses éléments (perte d'épaisseur) et la précipitation de nouvelles phases moins solubles qui modifient sa microstructure initiale, et, par conséquent, sa tenue mécanique face à l'usure ;
- **La zone corrodée** : elle est comprise entre l'interface initiale (z=0) et le front de dissolution-précipitation (**Figure** IV-24).

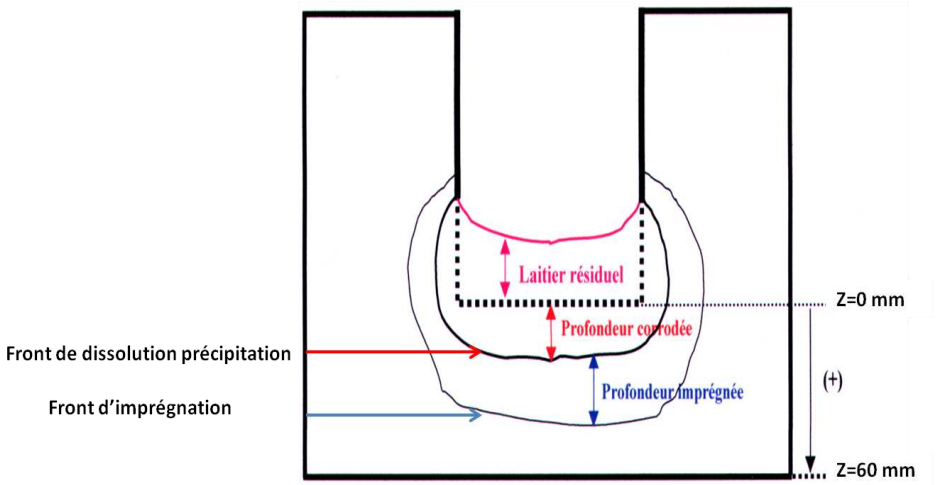


Figure IV-24 Définition schématique des étendues d'imprégnées et de corrosion sur un auto-creuset après essai de corrosion

La **Figure** IV-25, montre l'aspect général d'un auto-creuset constitué d'andalousite et de chamotte d'argile après attaque par le laitier. L'examen visuel minutieux du creuset usagé montre que les fronts d'imprégnation et de corrosion, qui évoluent latéralement et en profondeur, forment des auréoles au sein desquelles la microstructure initiale est modifiée. Les évaluations quantitatives des étendues de corrosion ont été effectuées par rapport à l'interface initiale (z=0), alors que celles relatives à l'imprégnation ont été réalisées en prenant comme référence, **l'interphase** laitier/réfractaire.

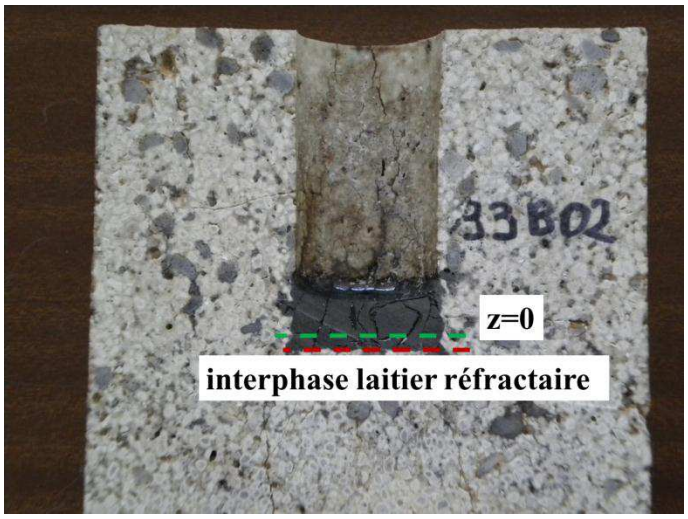


Figure IV-25 Aspect général d'un creuset après essai de corrosion

Les analyses microstructurales ainsi que la détermination de la composition chimique des phases présentes dans les échantillons analysés ont été effectuées à l'aide du microscope électronique à balayage (F.E.I., XL 40 TMP ESEM) équipé d'un spectromètre EDS. Les meilleures images sont obtenues généralement pour des tensions d'accélération comprises entre 15 et 20 kV. Les tensions de cet ordre permettent de prospecter des profondeurs jusqu'à 1 µm sous le plan de la surface polie. Les sections polies ont été **observées en mode « électrons rétrodiffusés »**. Ce mode d'observation est peu sensible aux irrégularités et à l'inclinaison de la surface de l'échantillon, du moins pour des petits angles. Cependant, lors d'utilisation de contrastes très élevés, les effets de surface peuvent interférer de façon importante avec le contraste de composition.
Afin d'examiner la corrosion au microscope électronique à balayage (MEB), des échantillons massifs de dimensions 10 mm x 5 mm x 10 mm ont été prélevés sur les creusets attaqués après découpage perpendiculairement à l'interface initiale (**Figure** IV-26).

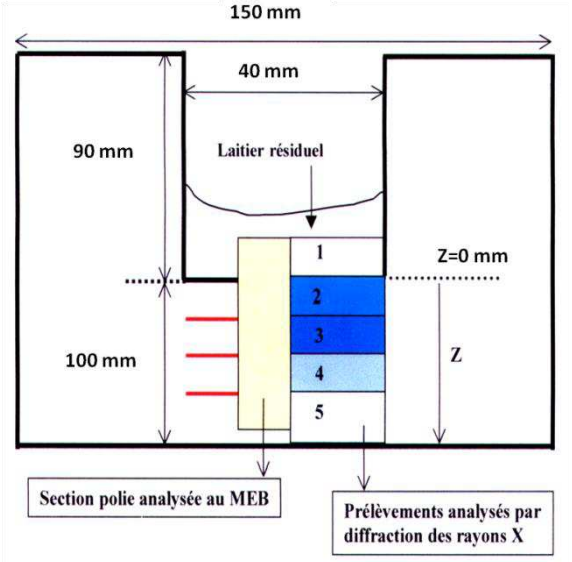


Figure IV-26 Localisation des prélèvements analysés sur un creuset corrodé

Cette forme d'échantillons présente l'avantage de pouvoir balayer la section polie en allant de l'interface z=0 vers la base du creuset en contact avec la sole, sur une distance d'environ 10 mm (l'interface initiale est prise comme origine de l'abscisse z, l'axe étant orienté positivement vers le bas).

Les sections polies ont été préparées selon des techniques céramographiques standards.
L'étude de la distribution de concentration des éléments présents dans le système laitier/réfractaire en fonction de la profondeur a nécessité l'analyse de bandes parallèles à l'interface initiale. Chaque bande est analysée horizontalement à travers le balayage de cellules contiguës, chacune d'elles correspond à une surface individuelle de à 0.8 mm (hauteur) x 1.2 mm (largeur).

La **Figure** IV-27 représente une vue d'ensemble de la surface rectangulaire d'échantillons massifs prélevés dans un auto-creuset d'andalousite/ chamotte d'argile ayant subi une corrosion à 1500°C par le laitier. Des observations à fort grossissement ont été effectuées sur différentes zones situées de part et d'autre de l'interphase laitier/réfractaire. Les profils des réfractaires attaqués permettent de distinguer 3 domaines dont les textures sont différentes :

- La partie supérieure correspond au **laitier résiduel** ;
- La partie médiane : zone de corrosion caractérisée par une forte **recristallisation ;**
- La partie inférieure : zone d'imprégnation dont la porosité est envahie par le laitier sur une courte distance (< 1 mm), et qui conserve une texture microstructurale typique d'un réfractaire d'andalousite-chamotte d'argile.

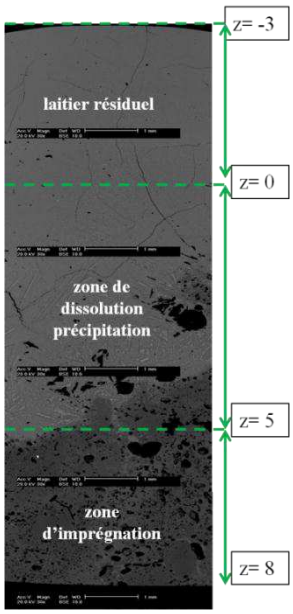


Figure IV-27 vue d'ensemble de la corrosion d'un creuset d'andalousite/ chamotte d'argile

IV.4.3 Essai de corrosion dynamique

Les essais dynamiques (**Figure** IV-28), réalisés en four rotatif, permettent d'approcher les conditions industrielles. En effet, le temps de palier est plus long que pour un essai en auto creuset. La rotation du four entraine également une érosion du réfractaire au contact du laitier en fusion. Les réfractaires sont soumis à un gradient thermique entre la face chaude et la face froide. Le laitier est introduit en quantité importante (une dizaine de kilos) et est renouvelé régulièrement afin de conserver son agressivité. La température d'essai peut être contrôlée grâce à des pyromètres. De plus, cet essai permet de tester plusieurs réfractaires simultanément ce qui permet de comparer leur résistance à la corrosion dans des conditions d'essai identiques.

Dans cet essai, les creusets testés (appelés claveaux, **Figure** IV-29) sont de forme polygonale (L=400mm, l=133mm en face chaude, l=235mm en face froide, h=70 mm). La résistance à la corrosion est évaluée de façon identique aux essais de corrosion statique (mesures des zones corrodée et imprégnée). Les échantillons à analyser sont prélevés sur la partie médiane du claveau.

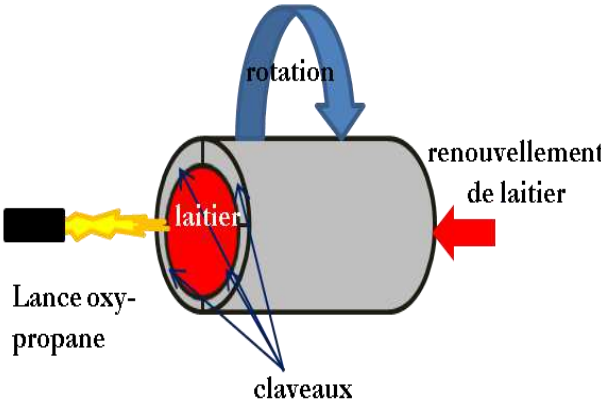


Figure IV-28 Principe de l'essai de corrosion dynamique

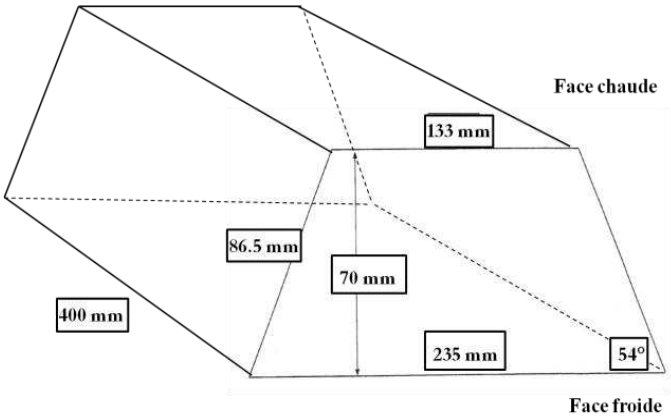


Figure IV-29 Représentation schématique d'un claveau

La photographie (**Figure** IV-30) montre l'aspect général d'un claveau constitué d'andalousite et de chamotte d'argile après attaque par le laitier.

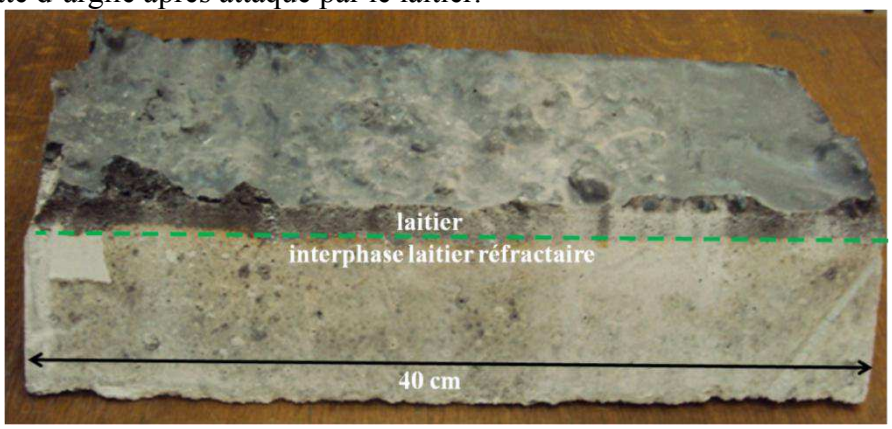


Figure IV-30 Claveau à base d'andalousite chamotte après essai sur four rotatif

IV.4.4 Etude de réfractaires usagés d'un réacteur industriel

Des réfractaires « post mortem », corrodés dans un réacteur industriel et en conditions réelles de service, ont également été analysés afin d'être comparés aux résultats des essais de laboratoire. Dans ce cas, les paramètres (température, durée, bilan matière) ne sont pas complètement maitrisés et contrôlés durant l'essai. La **Figure** IV-31 représente le gazéifieur industriel. Les prélèvements d'échantillons (**Figure** IV-32) ont été réalisés en zone 1 et 2, sur la partie centrale du réacteur.

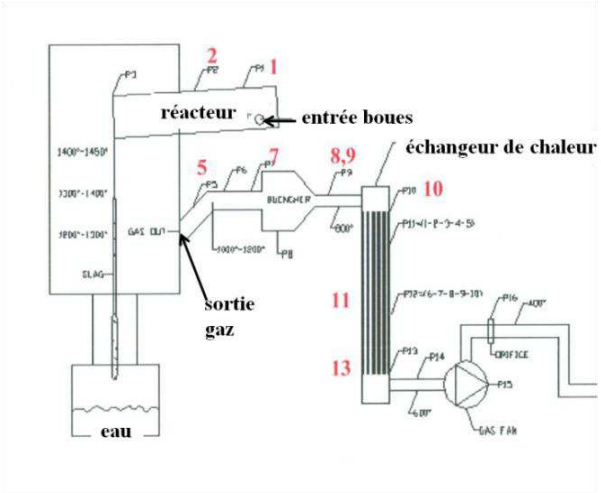


Figure IV-31 Représentation schématique du gazéifieur industriel

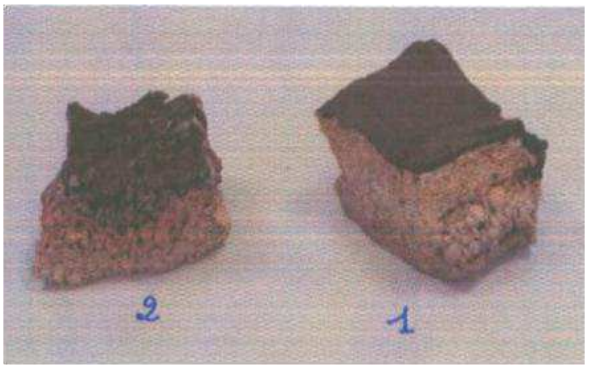


Figure IV-32 prélèvement d'échantillon post mortem

IV.5 Résultats des essais de corrosion

IV.5.1 Approche théorique par la lecture des diagrammes de phases

Une approche théorique de la corrosion des bétons a été réalisée à l'aide du logiciel de calcul thermodynamique FactSage® (version 6.0). Cette étude a pour but de déterminer, à la température d'essai (1500°C), les phases solides susceptibles de précipiter lorsque le laitier se retrouve saturé par les oxydes provenant du réfractaire.

Pour cette étude, les oxydes de phosphore (P_2O_5) et de fer (Fe_2O_3) ne sont pas pris en compte. Les données thermodynamiques du logiciel FactSage® ne permettent pas une description des solutions liquides et solides dans lequel P_2O_5 est présent. Le système thermodynamique est donc constitué de CaO-Al_2O_3-SiO_2 (CAS), ou CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO et CaO-Al_2O_3-SiO_2-Cr_2O_3.

Les compositions du laitier et du réfractaire sont positionnés sur les pseudos diagrammes d'équilibre CAS, établis à 1500°C avec la base FT oxid de FactSage®.
Le point figuratif du réfractaire se place en R et celui du laitier en L (**Figure** IV-33 à **Figure** IV-37). Le laitier est totalement liquide, conformément à l'étude de la température de liquidus de la composition S établie au paragraphe II.4.3.1. Au fur et à mesure de la corrosion par le laitier, la composition du produit de réaction se déplace sur la ligne R-L, permettant ainsi de prévoir les phases solides pouvant se former lors de la corrosion du réfractaire selon un mécanisme de dissolution précipitation. En effet, il existe un gradient de concentration chimique, créé par la dissolution et la diffusion des espèces du réfractaire et du laitier. Si le laitier s'enrichit suffisamment et atteint le niveau de saturation d'une espèce, un composé stable pourra précipiter à 1500°C. Les notations utilisées dans les diagrammes sont les suivantes : P pour précipitation d'une nouvelle phase et F pour disparition d'une phase solide.

Béton A (andalousite\ chamotte\ corindon)

Le réfractaire A (au point R), replacé dans le diagramme CaO-Al_2O_3-SiO_2 (**Figure** IV-33) est composé de mullite et d'un verre riche en SiO_2.
Par mise en contact avec le laitier (reporté au point L), la composition va s'appauvrir en Al_2O_3, jusqu'à atteindre le point P1 où l'anorthite va précipiter. On obtient alors un mélange d'anorthite, de mullite et de liquide.
Au point F1, pour des teneurs en alumine plus faible, la mullite se dissout dans le laitier. La phase stable pour cette composition est l'anorthite. Au point F2 l'anorthite disparait.
Entre le point F2 et L, aucune phase solide n'est stable.

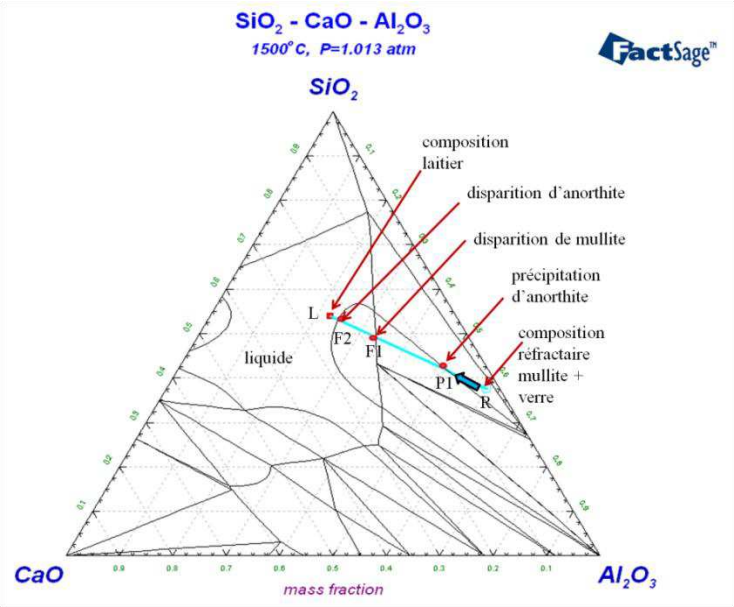


Figure IV-33 chemin de corrosion pour le béton A dans le diagramme CAS

Béton B (bauxite)

Le béton B (point R), replacé dans le diagramme de phase CaO-Al_2O_3-SiO_2 (**Figure** IV-34) est composé de mullite, d'alumine et d'anorthite. Aux points F1, F2, F3 la disparition respective de corindon, de mullite et d'anorthite est observée. Entre F3 et L, tout est liquide.

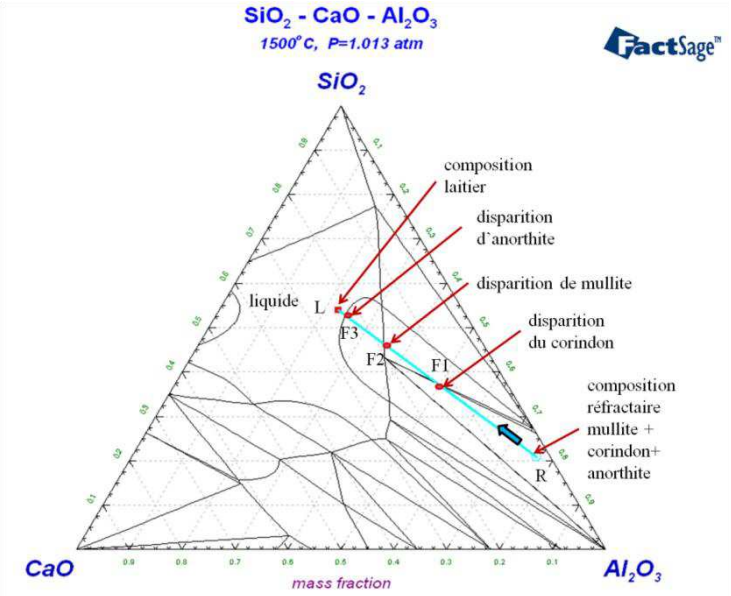


Figure IV-34 Chemin de corrosion pour le béton B dans le diagramme CAS

Béton C (alumine tabulaire)

Le béton C (point R, **Figure** IV-35) est composé de corindon et de CA_6 (hibonite). Au point F1, la disparition de CA_6 est observée. Aux points P1 et P2 les phases stables sont l'anorthite et la mullite. Puis, les disparitions respectives de corindon, de mullite et d'anorthite sont observées en F2, F3, F4. Enfin, aucune phase solide ne précipite entre F4 et L.

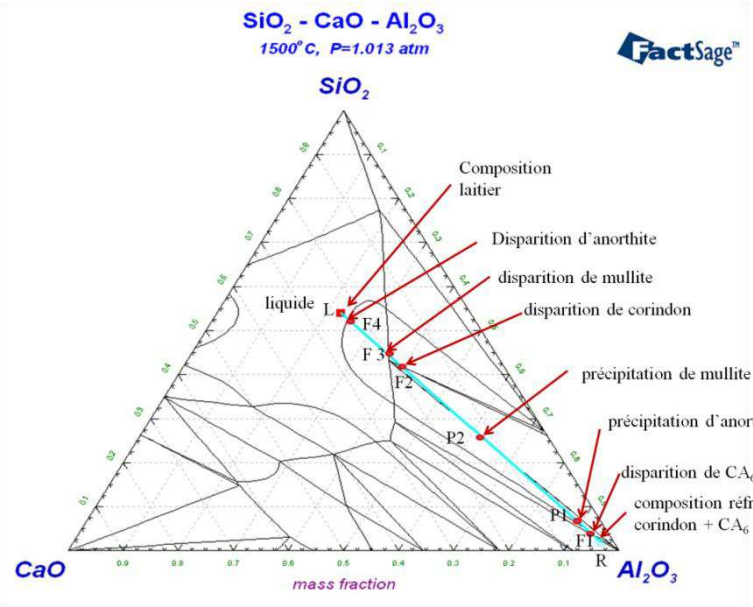


Figure IV-35 Chemin de corrosion pour le béton C dans le diagramme CAS

Béton D (alumine\ alumine spinelle)

Le béton D (point R) ainsi que le laitier (point L) sont replacés dans le pseudo-diagramme CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO (**Figure** IV-36) avec un ratio massique constant de MgO. Il est composé de spinelle, d'alumine, de CA_6 et d'une phase liquide.
Aux points F1, F2, F3 la disparition respective de CA_6, de spinelle et d'alumine est observée. Aucune phase solide stable ne précipite entre F3 et L

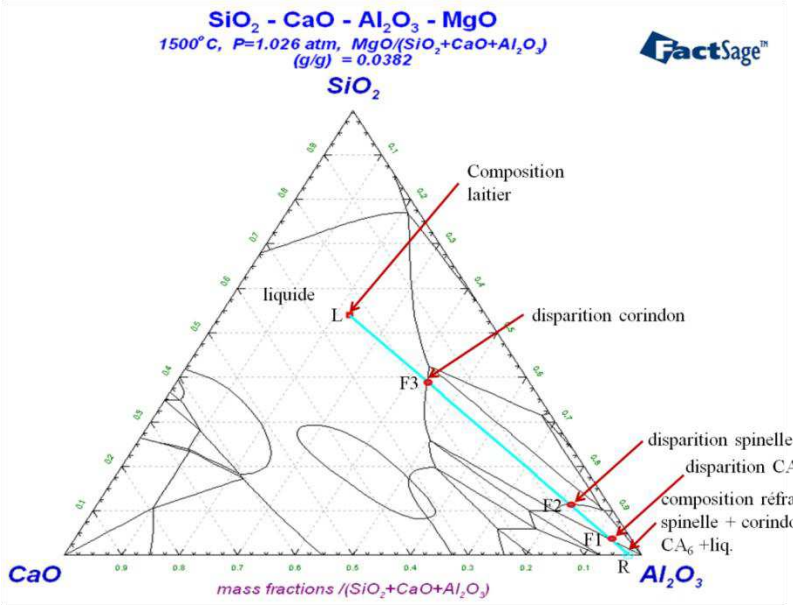


Figure IV-36 Chemin de corrosion pour le béton D dans le diagramme CASMg

Béton E (alumine\ oxyde de chrome)

Le béton E (point R) ainsi que le laitier (point L) sont replacés dans le pseudo diagramme de phase CaO-Al_2O_3-SiO_2-Cr_2O_3 (**Figure** IV-37). Il est composé d'une solution solide Al_2O_3-Cr_2O_3 (notée ss Al-Cr), d'anorthite (CAS_2) et de gehlenite (C_2AS).

Au point P1, la disparition de la gehlenite et la cristallisation de la mullite sont observées. En F1, on observe la disparition de la mullite suivie de peu par la cristallisation de la wollastonite au point P2.
Entre P2 et L, aucune évolution de phase n'est à noter. Dans ce système quaternaire, le laitier est entièrement cristallisé (sous forme d'anorthite, de wollastonite et d'une solution solide Al_2O_3-Cr_2O_3). La présence d'oxyde de chrome a un effet extrêmement important. En effet, il conduit à la disparition des phases liquides. Sur le chemin de corrosion, il n'y a pas de liquide mais précipitation de nouvelles phases à l'état solide.

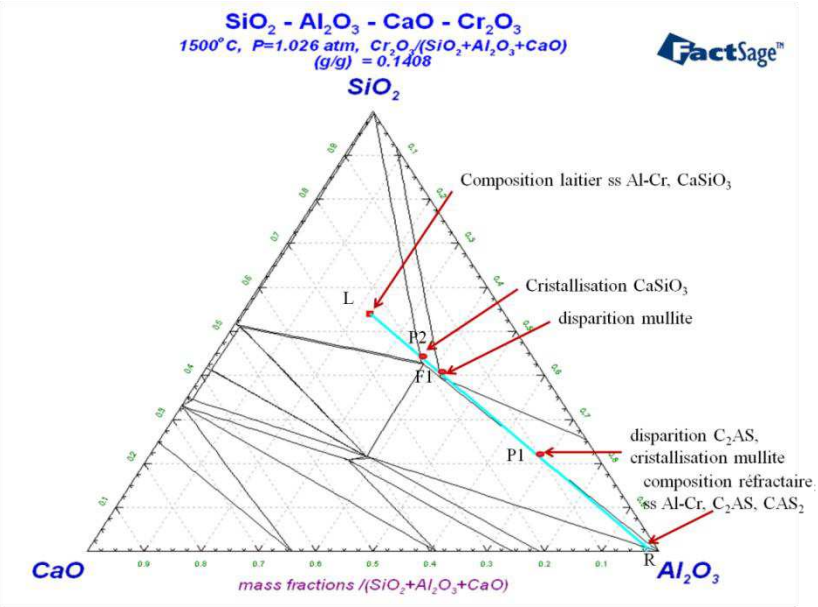


Figure IV-37 Chemin de corrosion pour le béton E dans le diagramme CASCr

Cette approche théorique permet de connaitre les phases susceptibles de se former lors de la corrosion des réfractaires. Elle permet aussi de prévoir la succession de zones réactionnelles.

Le **Tableau** IV-13 synthétise les principaux résultats. On constate que la corrosion conduit à la formation de zonations différentes suivant les qualités. On obtient le même type de succession de phases précipitées pour les qualités A et B. La différence observée porte sur l'étendue de ces zones et l'absence de certaines d'entre elles.

Béton A → mullite → anorthite → laitier
Béton B → corindon → mullite → anorthite → laitier
Béton C → anorthite → mullite → laitier
Pour le béton D, on a dissolution sans précipitation de nouvelles phases. Il s'agit donc d'une corrosion active.
Pour le béton E, la présence de chrome limite fortement l'apparition de liquide.

béton	assemblage des phases cristallines après cuisson à 1500°C (détermination expérimentale)	diagramme C-A-S. réfractaire non corrodé	Diagramme C-A-S. Phases précipitées à 1500°C par réaction réfractaire/ L Réfractaire → Laitier					
A	mullite *** corindon *** Anorthite *	mullite + L	<u>mullite</u> **+anorthite** +L	<u>anorthite</u> + L	L			
B	mullite ** corindon *** anorthite *	<u>corindon</u> + mullite + anorthite + L	<u>mullite</u> + anorthite + L	<u>anorthite</u> + L	L			
C	corindon *** anorthite* gehlenite *	corindon + <u>hibonite</u> + L	corindon + L	corindon + **anorthite** + L	<u>corindon</u> + anorthite + **mullite** + L	<u>mullite</u> +anorthite + L	<u>anorthite</u> + L	L
D	hibonite** spinelle*** corindon***	corindon + <u>hibonite</u> + spinelle + L	corindon +<u>spinelle</u> + L	<u>corindon</u> + L	L			
E	hibonite* ss Al-Cr** corindon***	anorthite + ss Al-Cr + <u>gehlenite</u>	ss Al-Cr + **<u>mullite</u>** +anorthite	ss Al-Cr + anorthite	ss Al-Cr + anorthite +**wollastonite**			

Tableau IV-13 synthèse des phases susceptibles de précipiter par lecture du diagramme CAS à 1500°C.
En gras : phase précipitant, souligné : phase disparaissant

L'analyse théorique permet de déduire une excellente tenue du réfractaire E à base d'Al_2O_3-Cr_2O_3, une forte corrosion de béton D à base d'alumine et de spinelle, un mécanisme de corrosion semblable pour les bétons A, B et C, les différences de résistance à la corrosion s'expliquant par la composition des liquides.

IV.5.2 <u>Essais de corrosion statique en auto-creuset</u>

Des essais de corrosion statique ont été réalisés afin de comprendre les mécanismes de corrosion. L'agent d'agression a la composition suivante :

Oxydes	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	Total
(%m)	37.1	16.2	14.7	15.6	16.8	100.0

Tableau IV-14 Composition du laitier utilisé pour les essais de corrosion

Il a été élaboré selon la procédure décrite au paragraphe II.4.2. Les essais seront réalisés au-dessus de sa température de liquidus, déterminée à 1280°C.
L'influence de plusieurs paramètres sur la corrosion a également été étudiée :

- <u>L'influence de la présence de P_2O_5</u> dans le laitier. Pour cela, 2 creusets de chaque qualité de béton ont été préparés : un contenant un laitier SiO_2-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-15%m P_2O_5 et l'autre contenant un laitier SiO_2-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3 sans oxyde de phosphore ;

- L'influence de l'atmosphère du réacteur : 2 creusets de chaque qualité ont été portés à 1500°C l'un dans une atmosphère oxydante (sous air) et le second au sein d'une atmosphère réductrice (5% H_2, 4% CO, 12% CO_2) ;

- L'influence de la température : Un essai à une température proche de la température de liquidus, à 1350°C a été réalisé. Les résultats seront comparés à l'essai réalisé à 1500°C.

IV.5.2.1 Expérimentation en auto-creuset

Les creusets sont sous forme de cube de 15cm d'arête. Un orifice (l=9cm et Ø=4 cm) est percé en leur centre. La quantité de laitier nécessaire, 90 grammes, est introduite dans le creuset sous forme de pastilles.
Le dispositif expérimental utilisé est un four à sole mobile et refroidie (AET) (**Figure** IV-38). Il permet de tremper les échantillons à la fin du maintien en température.
La température est suivie grâce à deux thermocouples type S placés au-dessus et en dessous du creuset (**Figure** IV-39).

Figure IV-38 four à sole élévatrice utilisé pour les essais

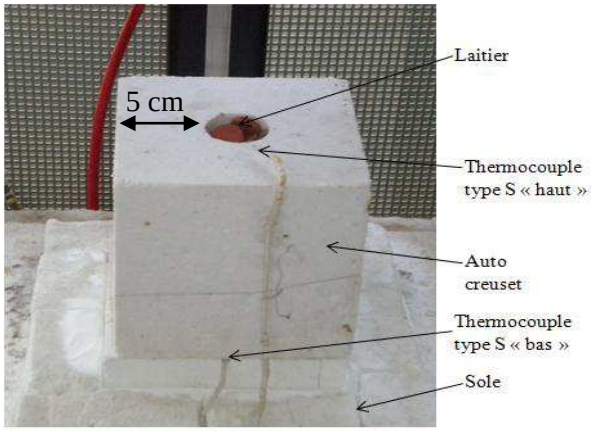


Figure IV-39 Creuset placé sur la sole

Le cycle thermique est décrit par la **Figure** IV-40. Un palier de 2 heures à 800°C a été respecté pour permettre la décarbonatation de $CaCO_3$ et la transformation totale de $NH_4H_2PO_4$ précurseur du P_2O_5. Puis, un palier de 5h à 1500°C a été réalisé. Les creusets sont ensuite trempés à l'air en fin de palier (**Figure** IV-41).

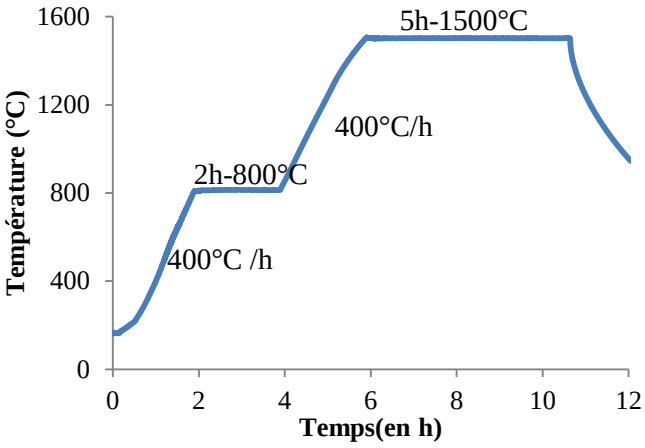


Figure IV-40 cycle thermique des essais

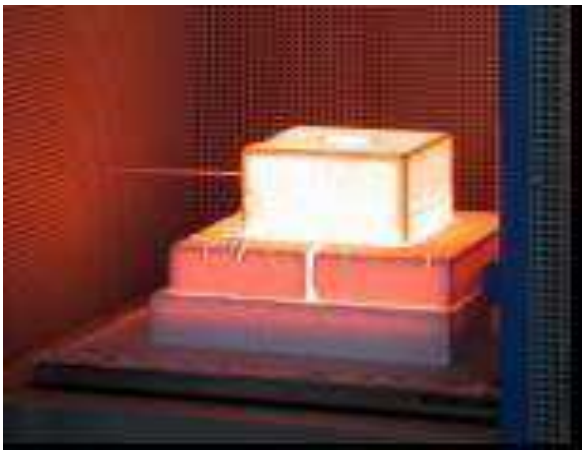


Figure IV-41 creuset en cours de trempe

Résultats macroscopiques

Après trempe, les creusets sont découpés (**Figure** IV-42) puis les hauteurs résiduelles de laitier, les profondeurs de corrosion et d'imprégnation sont mesurées (**Tableau** IV-15) :

- Le béton E, à base d'alumine/ oxyde de chrome est le moins corrodé ;
- Le béton A est légèrement dissous mais ne semble pas imprégné sous le front de dissolution précipitation ;
- Les réfractaires B, C, D sont à la fois dissous et imprégnés en profondeur.

Le classement de la tenue à la dissolution des bétons (par ordre décroissant) est le suivant:
Alumine\ oxyde de chrome (E) << Alumine spinelle (D) < andalousite\ chamotte\ corindon (A) < bauxite (B) < alumine tabulaire (C).
Pour l'imprégnation (par ordre décroissant) :
Andalousite\ chamotte\ corindon (A) << Alumine\ oxyde de chrome (E) < Alumine tabulaire (C) < Bauxite (B) < Alumine spinelle (D)

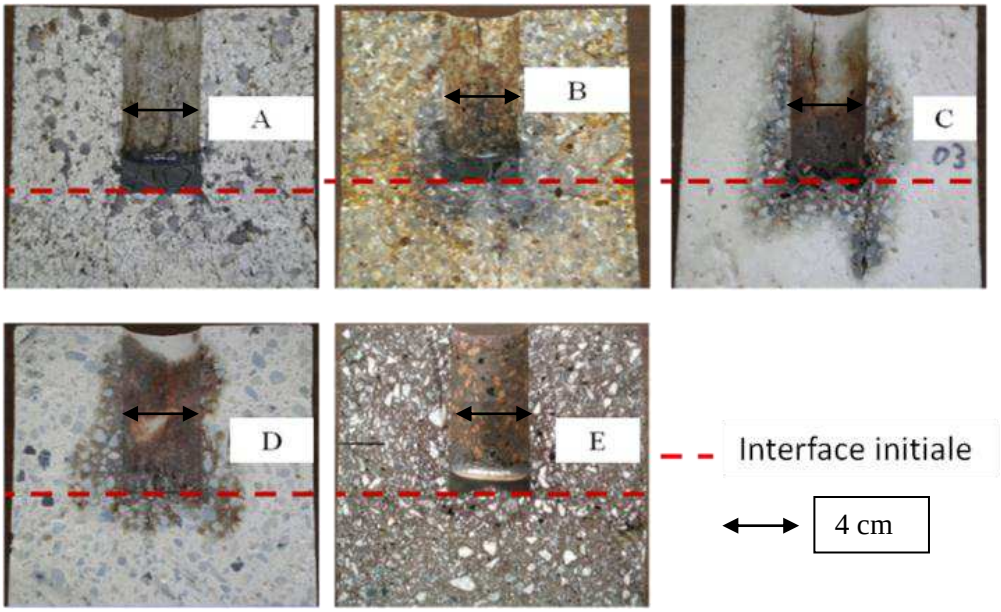


Figure IV-42 creusets après essai

	béton A	béton B	béton C	béton D	béton E
hauteur laitier résiduel (cm)	1.7	1.1	0	0	0.7
profondeur de dissolution (cm)	0.33	0.46	0.5	0.26	0.06
profondeur d'imprégnation (cm)	0	1.5	1.4	1.9	0.8

Tableau IV-15 Mesures des profondeurs de corrosion et d'imprégnation

Résultats microscopiques

Béton A : à base d'andalousite\ chamotte\ corindon

L'évolution minéralogique du béton A ne met en évidence aucun changement de phase que l'on se place près de la zone de corrosion ou plus en profondeur (**Figure** IV-43).

- Le laitier résiduel (diffractogramme -1.3 mm<z<3.3 mm) est totalement amorphe et n'a donc pas recristallisé au cours du refroidissement ;
- L'anorthite est cristallisée de manière plus conséquente dans la zone de dissolution précipitation (diffractogramme 3.3 mm<z<8.3 mm). A contrario, l'alumine et la mullite sont moins présentes ;
- Les zones plus en profondeur (imprégnation et réfractaire sain) sont constituées de corindon, de mullite et d'anorthite.

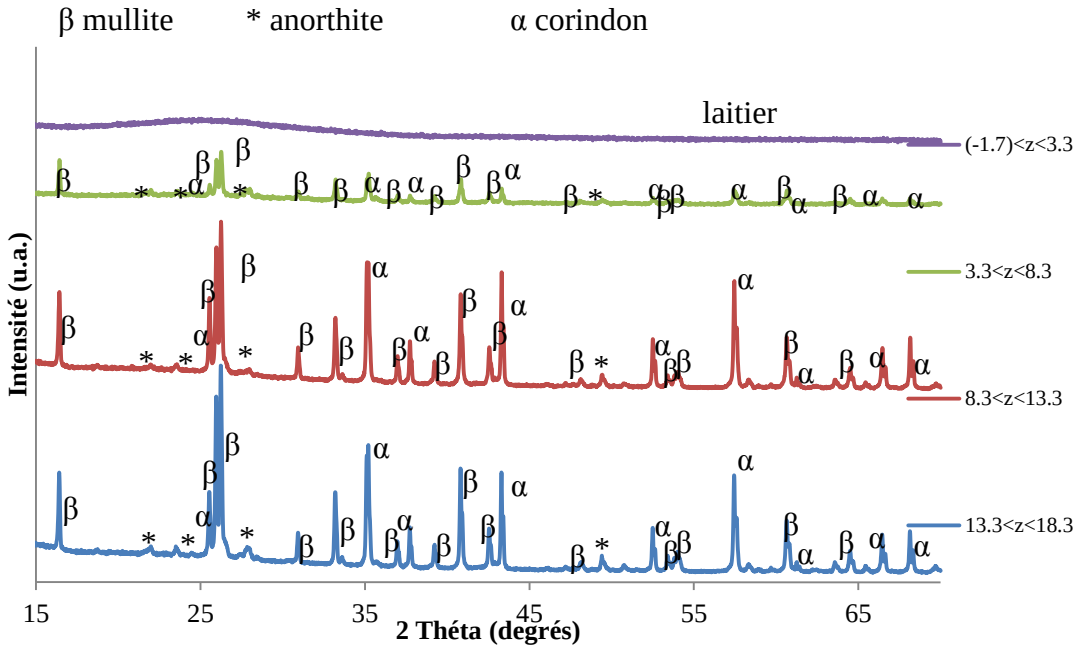


Figure IV-43 Evolution de la minéralogie du béton A en fonction de la profondeur (z, en mm) par rapport à l'interface initiale

Les microstructures, en mode électrons rétrodiffusés, (**Figure** IV-44, **Figure** IV-46, **Figure** IV-47, **Figure** IV-48) du béton A montrent que :

- Le laitier résiduel (pointé n°2) s'est enrichi en alumine, sa composition passe de 15.6 % m à 23% m après l'essai. Cet enrichissement reflète la dissolution du réfractaire ;
- Une couche d'anorthite de 1 mm d'épaisseur précipite (pointé n°1). On y observe également une précipitation d'oxyde de fer (pointé n°3), et d'un composé riche en Fe_2O_3, CaO et P_2O_5 (pointé n°4) ;
- Sous cette couche, la mullite (pointé 5) précipite sur 3.7mm d'épaisseur ;
- La zone inférieure de l'échantillon (entre z=7 et z=10 mm) ressemble au réfractaire sain analysé dans le paragraphe IV.3.

Le profil de composition chimique (**Figure** IV-45), met en évidence une absence d'imprégnation du réfractaire sous la couche dense de mullite formée. En effet, l'oxyde de phosphore P_2O_5 n'est plus présent à 6.5 mm.

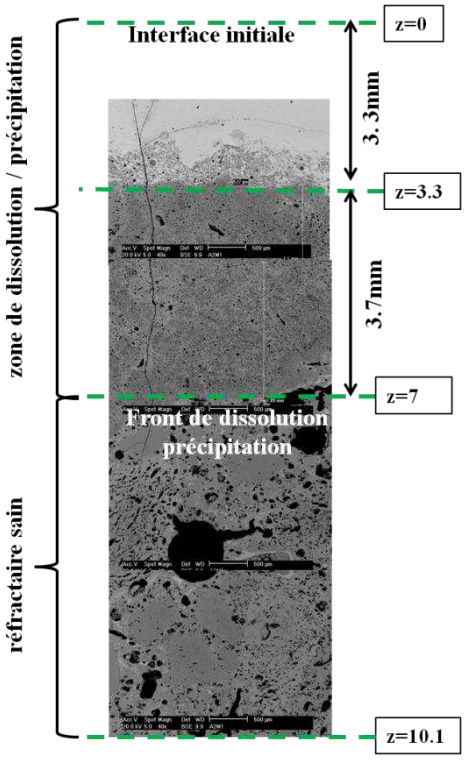


Figure IV-44 Interphase de corrosion du béton A

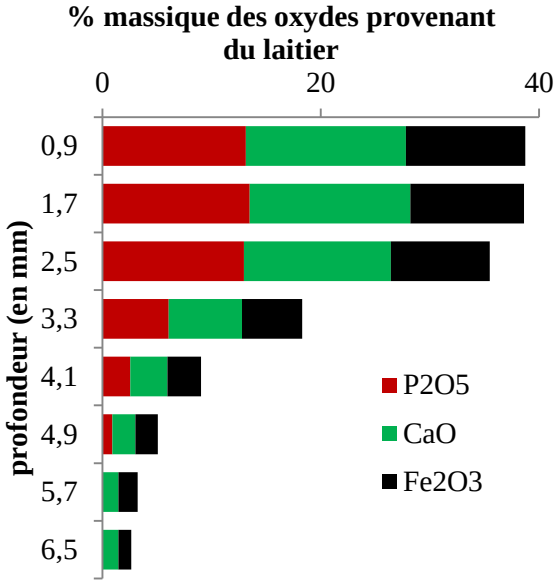


Figure IV-45 Profil chimique (par EDS) des oxydes provenant du laitier en fonction de la profondeur

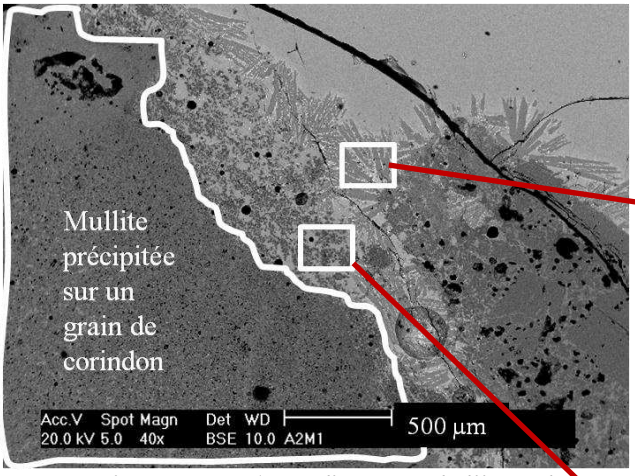


Figure IV-46 Agrandissement de l'interphase de corrosion laitier-béton A

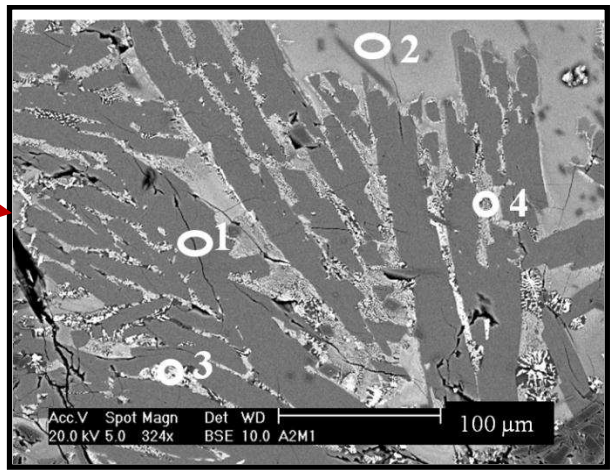


Figure IV-47 Précipitation d'anorthite

Oxydes \ zones	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
1	31,0	39,2	2,4	24,2	0,2	2,7
2	23,0	32,7	10,6	17,4	0,2	15,9
3	5,5	25,2	4,4	3,2	1,7	59,8
4	10,0	15,6	27,7	25,8		20,7
5	68,0	14,0	3,3	6,5	0,28	7,7
6	29,8	40,2	2,9	23,1		3,8
7	22	33,4	9,5	18,0	0,4	16,4

Tableau IV-16 composition massique par EDS des pointés 1 à 7 de l'interphase laitier-bétonA

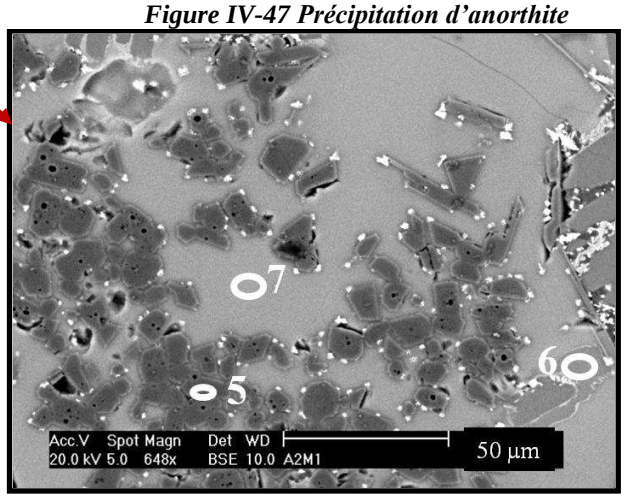


Figure IV-48 Précipitation de mullite

Béton B : à base de bauxite

L'évolution de la minéralogie (**Figure** IV-49) met en évidence que :

- Le laitier résiduel est amorphe et n'a donc pas recristallisé au cours du refroidissement ;
- La zone de dissolution précipitation est peu cristallisée (4.6<z<9.6), avec la présence de corindon, d'anorthite et de mullite ;
- Les zones plus en profondeur (zone d'imprégnation et réfractaire sain) sont constituées de corindon, de mullite et d'anorthite.

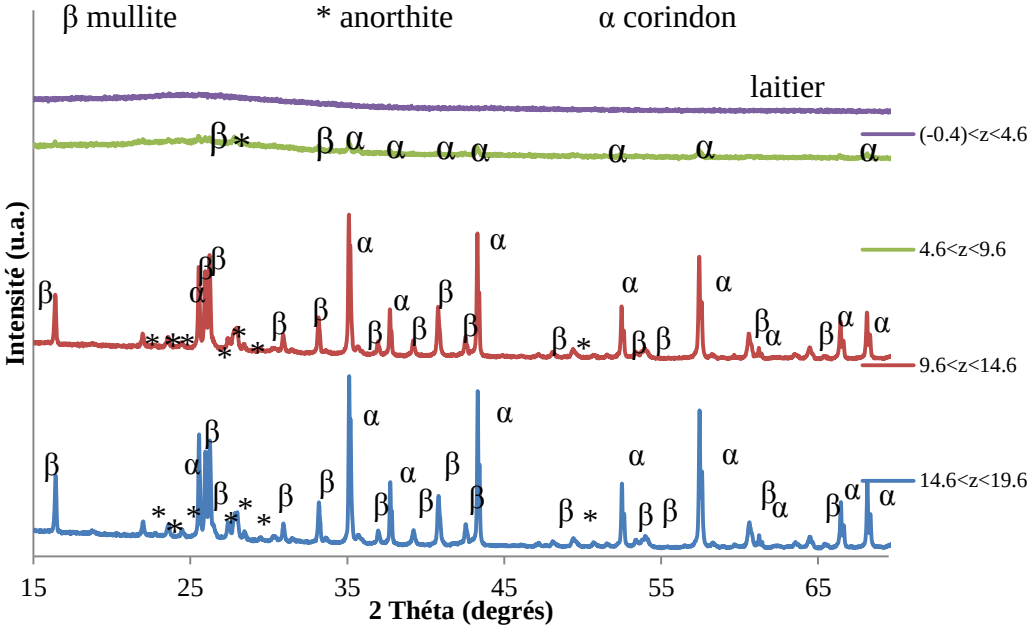


Figure IV-49 Evolution de la minéralogie du béton B en fonction de la profondeur (z, en mm) par rapport à l'interface initiale

Les microstructures (**Figure** IV-50, **Figure** IV-52, **Figure** IV-54) du béton B montrent :

- Un enrichissement du laitier en alumine. La teneur en alumine passant de 15.6 % m à 21.4 % m en fin d'essai (pointé n°1) ;
- Une zone de dissolution et de précipitation de nouvelles phases d'une profondeur de 4.6 mm par rapport à l'interface initiale. Dans cette zone, les agrégats de bauxite sont dissous (pointé n°2), une très fine couche (moins de 100µm d'épaisseur) de corindon précipite entre le laitier et le réfractaire. Puis une couche d'anorthite (pointé n°4) d'une épaisseur de 0.5 mm cristallise entre la couche de corindon néoformé et le laitier ;
- Le profil de composition chimique (**Figure** IV-51) met en évidence l'imprégnation importante du réfractaire puisque les oxydes Fe_2O_3 et P_2O_5 sont toujours présents à 7.8 mm.

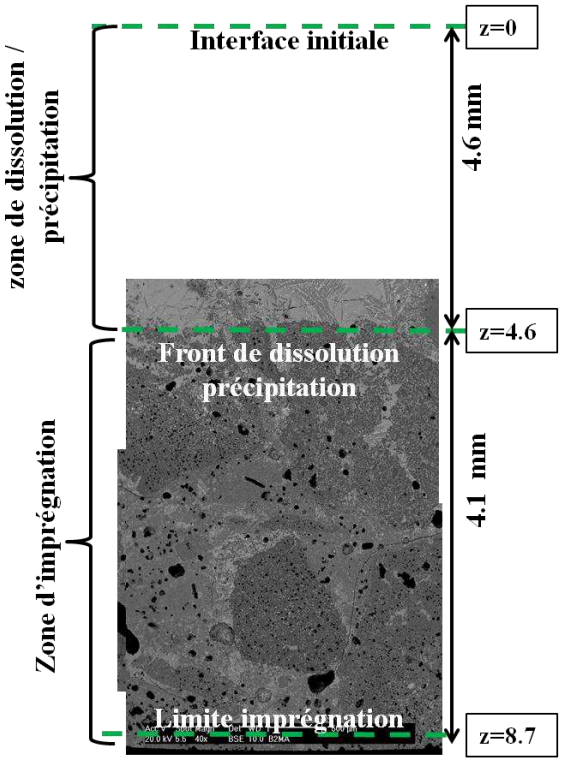


Figure IV-50 Interphase de corrosion du béton B

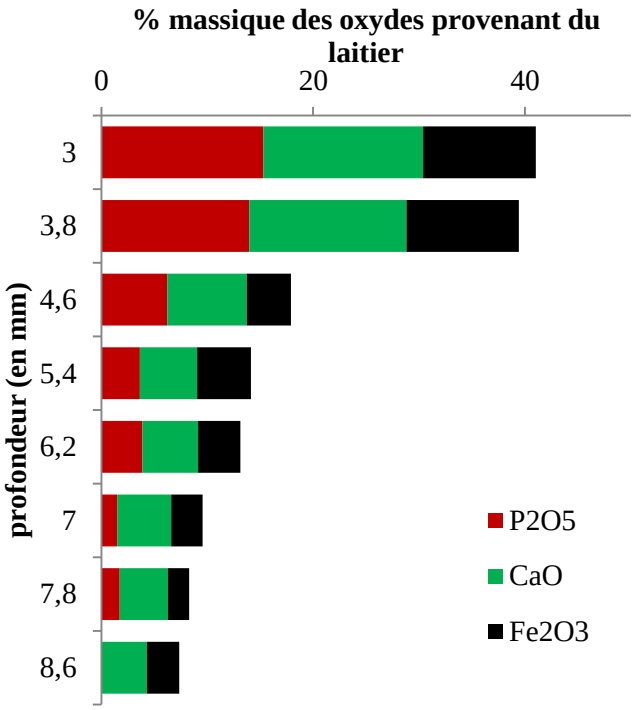


Figure IV-51 Profil chimique (par EDS) des oxydes provenant du laitier en fonction de la profondeur

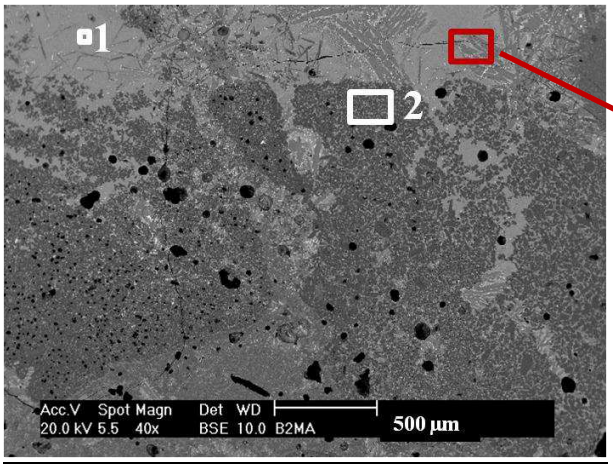


Figure IV-52 Agrandissement de l'interphase de corrosion laitier-béton B

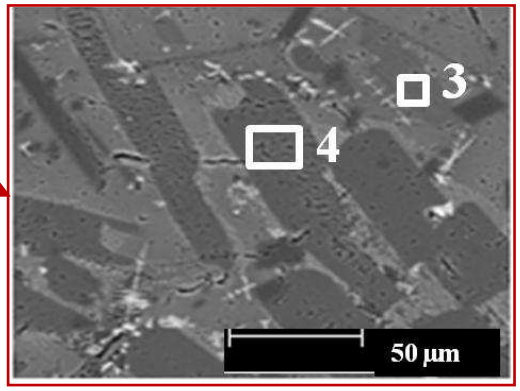


Figure IV-53 cristallisation d'anorthite à l'interphase laitier réfractaire

zone	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
1	21.4	30.9	11.85	19	0.4	16.4
2	68.8	13.6	3.5	5.85	0.7	7.4
3	67.2	26.1	1.8	0.4	0.5	3.8
4	34.8	45.8	4.2	14.4		0.74
5	100					
6	100					

Tableau IV-17 composition massique par EDS des pointés 1 à 7 de l'interphase laitier-bétonB

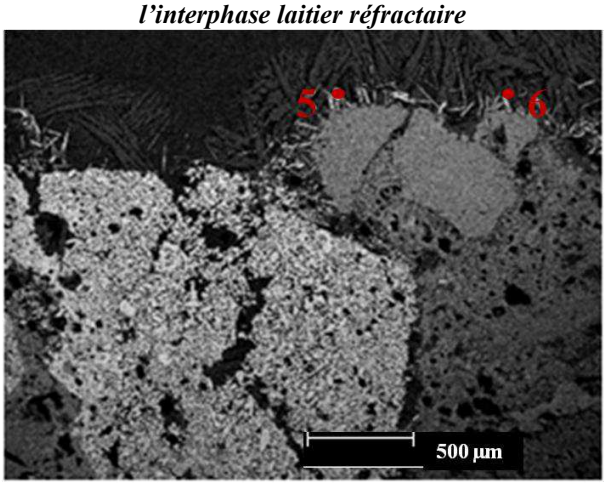


Figure IV-54 Cartographie de l'élément Al

Béton C : à base d'alumine tabulaire

L'évolution de la minéralogie du béton C (**Figure** IV-55) met en évidence la disparition de la phase gehlenite, au voisinage de l'interphase zone de dissolution / zone d'imprégnation.

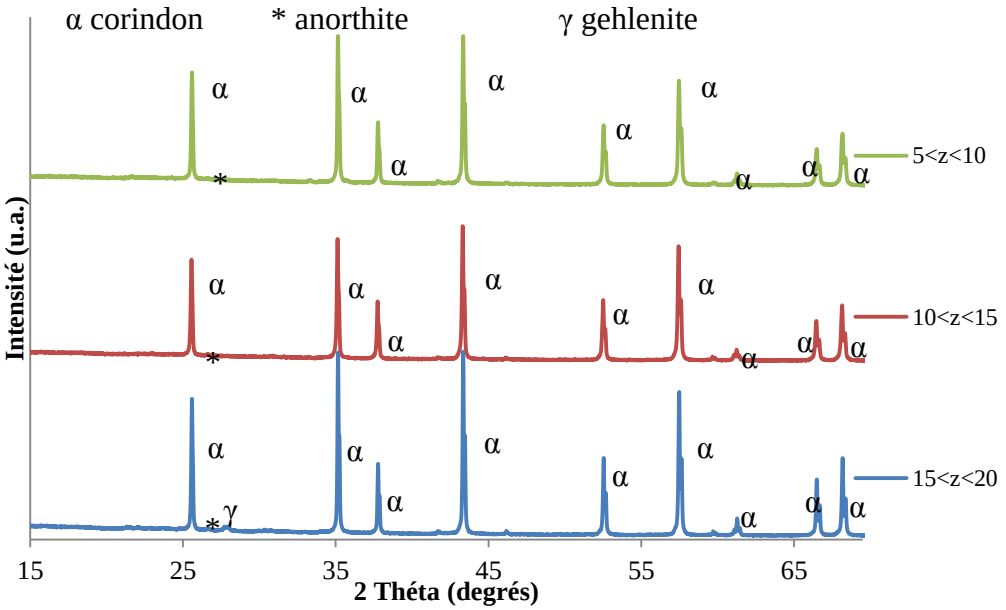


Figure IV-55 Evolution de la minéralogie du béton C en fonction de la profondeur (z, en mm) par rapport à l'interface initiale

Les microstructures (**Figure** IV-56, **Figure** IV-58, **Figure** IV-59 et **Figure** IV-60) du béton C montrent :

- L'absence de laitier résiduel. Le laitier s'est donc infiltré en totalité dans le réfractaire,
- La zone de dissolution/précipitation a une profondeur totale de 10.2mm. Elle est d'abord constituée d'une zone de 5mm de profondeur où la dissolution totale du réfractaire est observée. Le pointé n°2 est un résidu d'un agrégat d'alumine, dissous par l'action du laitier. La zone n°3 est un mélange de fines particules d'alumine et de laitier. La composition du verre, donnée par l'analyse du pointé n°4 révèle une composition proche du laitier initial avec un enrichissement en Al_2O_3. Des cristaux riches en fer (pointé n°5) cristallisent également au cours du refroidissement. Une seconde zone, plus en profondeur est observée, dans laquelle le réfractaire est fortement endommagé sur 5.2 mm. On y voit la destruction de la phase cimentaire constituée de fines particules et une augmentation importante de la porosité,
- Sur la partie inférieure de l'échantillon, la porosité est similaire au réfractaire sain et le matériau semble peu dégradé. Le profil de composition chimique **(Figure** IV-57) met en évidence une imprégnation importante du réfractaire puisque l'oxyde Fe_2O_3 est détecté jusque 8.8 mm et l'oxyde de phosphore P_2O_5 est toujours présent à 9.6 mm sous l'interphase de corrosion.

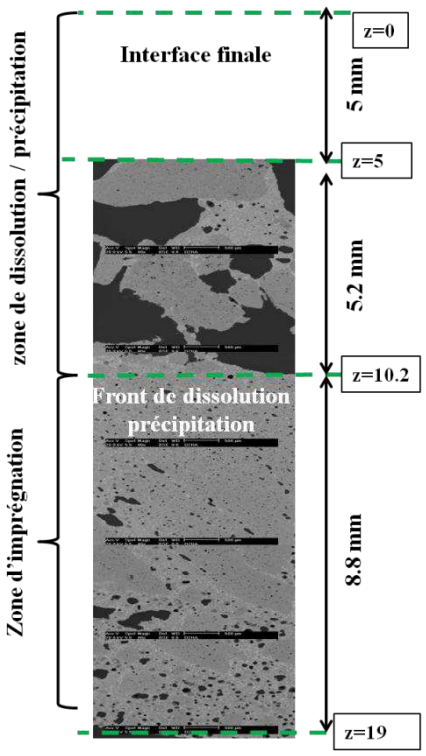


Figure IV-56 Interphase de corrosion du béton C

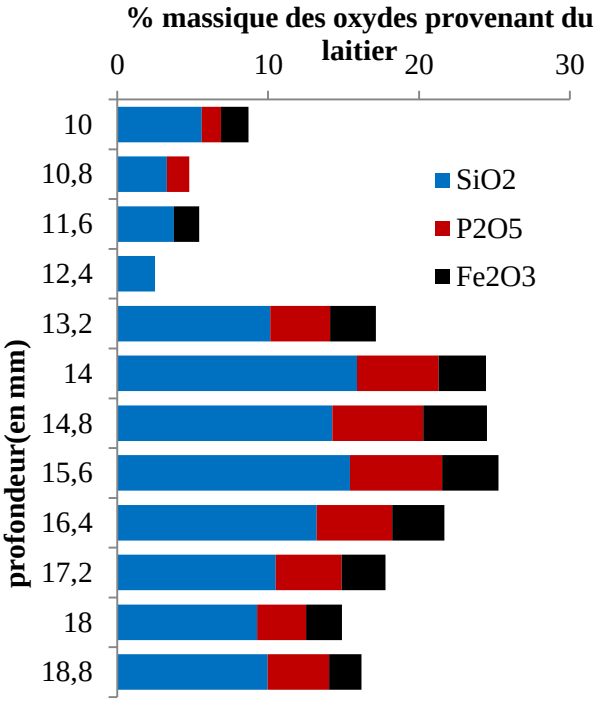


Figure IV-57 Profil chimique (par EDS) des oxydes provenant du laitier en fonction de la profondeur

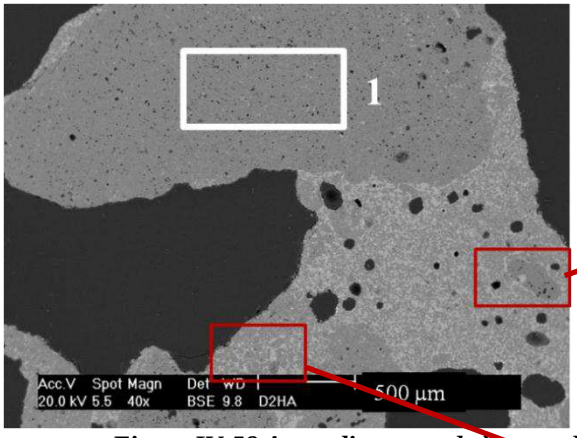


Figure IV-58 Agrandissement de la zone de corrosion du béton C

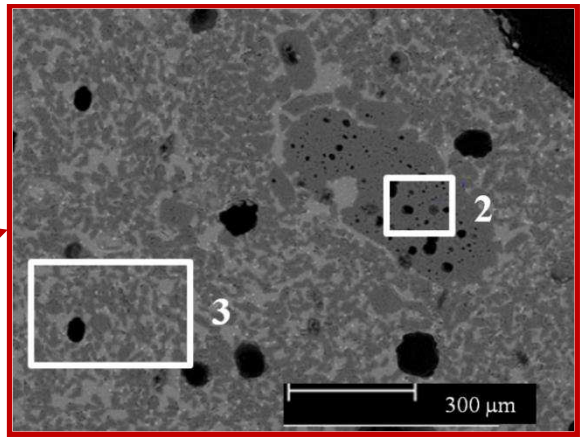


Figure IV-59 dissolution d'un agrégat d'alumine

zone	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3
1	87,3	5,5	2	3,0	2,1
2	99,4		0,5		
3	62,4	15,5	6,4	9,0	6,6
4	21,1	30,4	12,5	24,5	11,7
5	99,2		0,7		
6			0,9		99,1

Tableau IV-18 Composition massique, par EDS, des pointés n°1 à 6

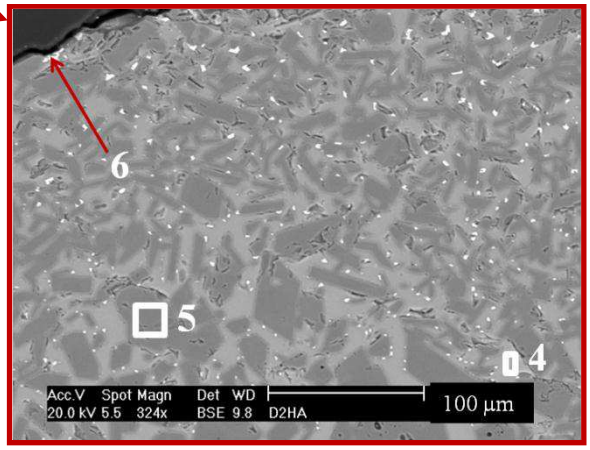


Figure IV-60 changements structuraux de la phase cimentaire du béton C après essai

Béton D : à base d'alumine spinelle

Au voisinage de la zone de précipitation/ zone d'imprégnation (2.6 mm<z<12.6 mm, **Figure** IV-61), on observe la disparition de l'hibonite et la diminution de la phase spinelle.

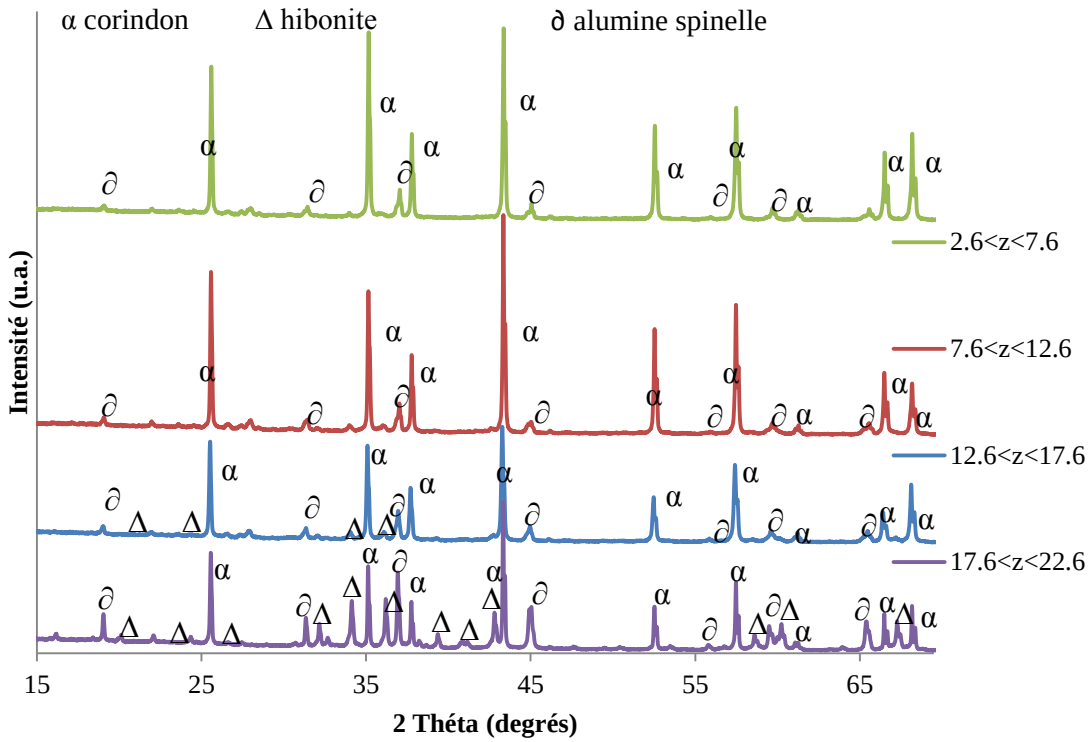


Figure IV-61 Evolution de la minéralogie du béton D en fonction de la profondeur (z, en mm) par rapport à l'interface initiale

Les microstructures (**Figure** IV-62, **Figure** IV-64, **Figure** IV-65, **Figure** IV-66), du béton D montrent :

- L'absence de laitier résiduel. Le laitier s'est infiltré en totalité dans le réfractaire,
- Une dissolution du réfractaire sur une profondeur de 2.6 mm. A hauteur de l'interphase de corrosion, il ne reste plus que les agrégats, la phase matricielle est totalement dissoute sur une profondeur de 5.6 mm. Sa composition a évolué, les fines particules d'alumine réagissent avec l'oxyde de fer (pointés n°2 et 3, **Figure** IV-65). Une phase vitreuse (pointé n°4), contenant de la magnésie MgO et les oxydes du laitier, apparait. Elle est due à une réaction du laitier avec les fines particules de spinelle initialement contenues dans la phase cimentaire. De fines particules de Fe_2O_3 cristallisent également dans le laitier (pointé n°5),
- La partie inférieure de l'échantillon est moins dégradée. Le profil de composition chimique **(Figure** IV-63) et la composition des cristaux observés (pointé n°6) à 12 mm de l'interface initiale mettent en évidence une imprégnation importante du réfractaire puisque les oxydes P_2O_5 et Fe_2O_3 sont toujours présents à 13 mm de l'interface initiale.

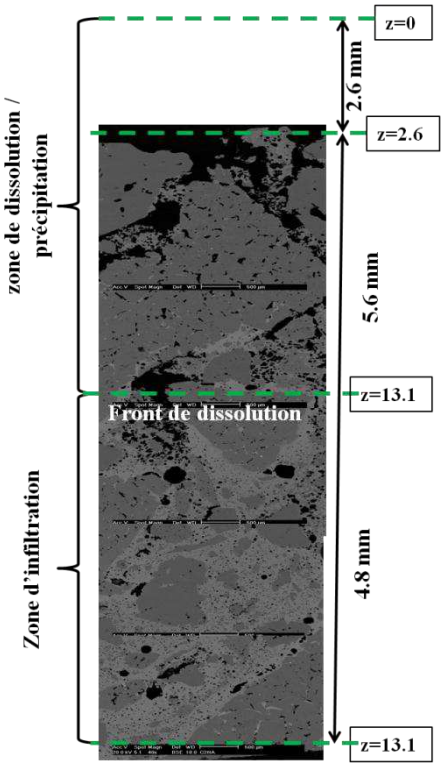


Figure IV-62 Interphase de corrosion du béton D

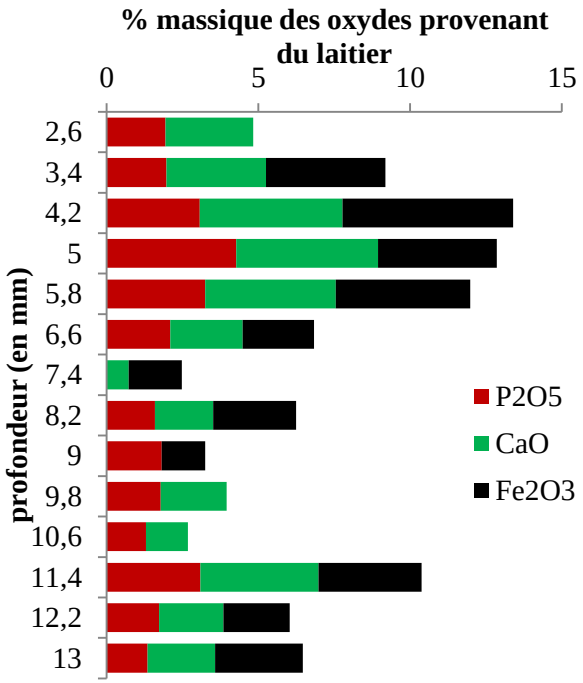


Figure IV-63 Profil chimique (par EDS) des oxydes provenant du laitier en fonction de la profondeur

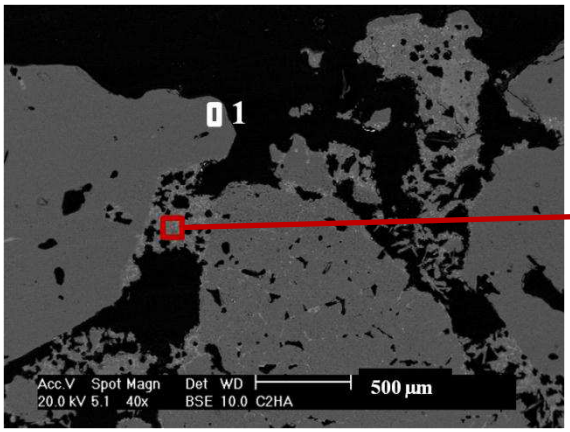


Figure IV-64 Agrandissement de l'interphase de corrosion laitier-béton D

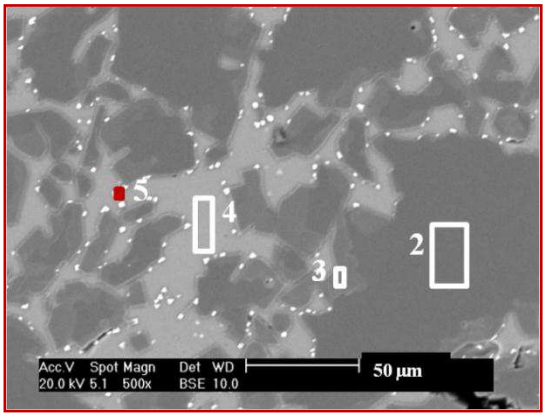


Figure IV-65 Evolution de la phase matricielle du béton D

zone	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
1	_	98.3	_	_	_	_	1.7
2	_	100	_	_	_	_	_
3	_	95.6	_	_	_	_	4.3
4	7.1	19.2	32.7	16.5	19.2	_	5.1
5	5.4	15.0	24.9	13.3	14.8	0.6	25.6
6	3.4	57.4	12.1	7.0	15.8	3.1	1

Tableau IV-19 Composition massique, par EDS, des pointés n°1 à6

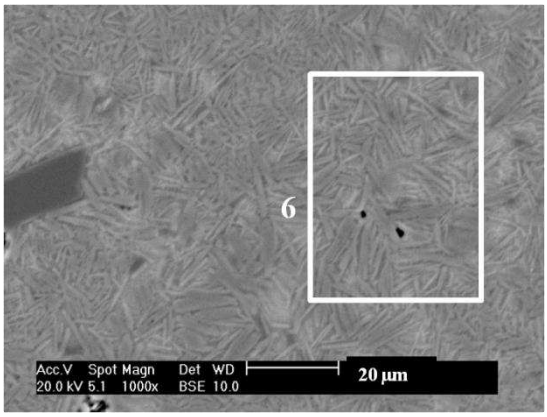


Figure IV-66 Cristallisation dans la zone z=12 mm

Béton E : à base d'alumine oxyde de chrome

L'évolution de la minéralogie du béton E (**Figure** IV-67) met en évidence la disparition de l'hibonite, à la frontière zone d'imprégnation / zone de précipitation (z<10.6 mm).

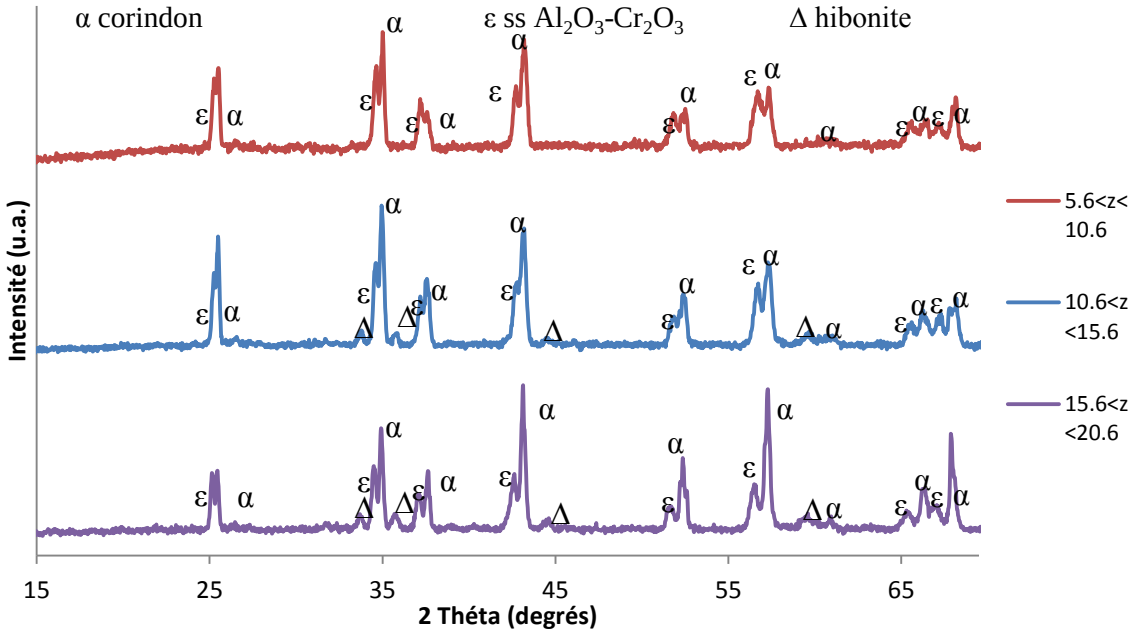


Figure IV-67 Evolution de la minéralogie du béton E en fonction de la profondeur (z en mm) par rapport à l'interface initiale

Les microstructures (**Figure** IV-68, **Figure** IV-70, **Figure** IV-71, **Figure** IV-72) du béton E montrent :

- La présence de laitier résiduel ;
- Une dissolution du réfractaire sur une profondeur de 0.6 mm, ce qui est faible comparé aux autres bétons ;
- Au niveau de l'interphase de corrosion : on observe une légère modification de la solution solide Al-Cr (pointé n°9 et 10). Celle-ci contient de l'alumine, de l'oxyde de fer et est enrichi en oxyde chrome (de 60 à 70% massique de Cr_2O_3) et d'une phase liquide (pointé n°7 et 8) appauvrie en oxyde de fer mais enrichie en alumine par rapport à la composition initiale du laitier ;
- Dans la zone d'imprégnation, d'une profondeur de 7.8 mm, (**Figure** IV-71) la dissolution progressive des agrégats d'alumine se produit sous l'action du laitier comme le montre les zones n° 1, 5 et 6. Ces agrégats d'alumine réagissent avec le chrome et l'oxyde de fer pour former une solution solide. Des cristaux (pointés n°3 et 4) d'une teneur en chrome comprise entre 35 et 38% m, présents dans le laitier (pointé n°2), sont également observés. Le profil de composition chimique (**Figure** IV-69) met en évidence une imprégnation importante du réfractaire puisque les oxydes P_2O_5 et Fe_2O_3 sont détectés jusque 5.4 mm et la silice jusque 7.8 mm sous l'interphase de corrosion.

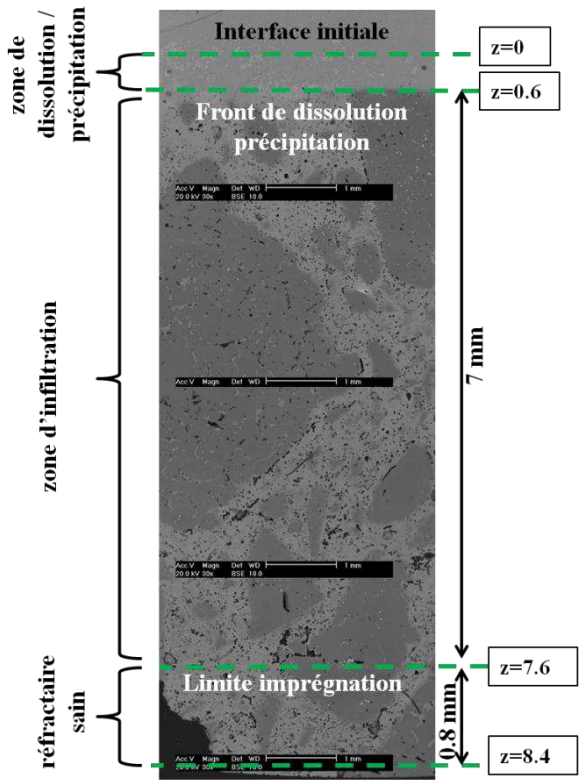


Figure IV-68 Interphase de corrosion du béton E

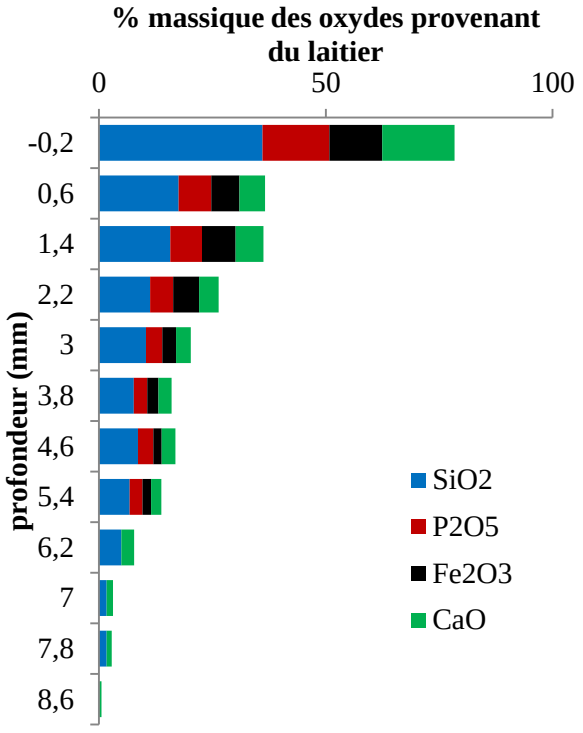


Figure IV-69 Profil chimique (par EDS) des oxydes provenant du laitier en fonction de la profondeur

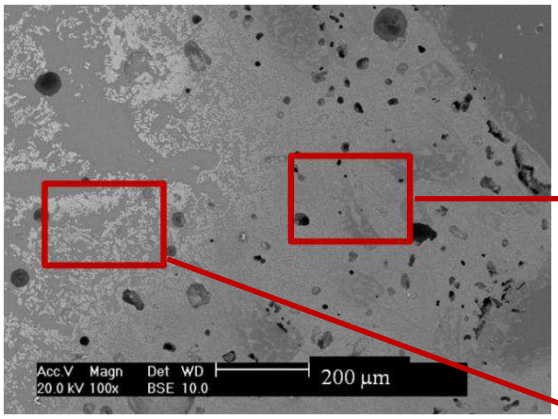


Figure IV-70 Interphase de corrosion du bétonE

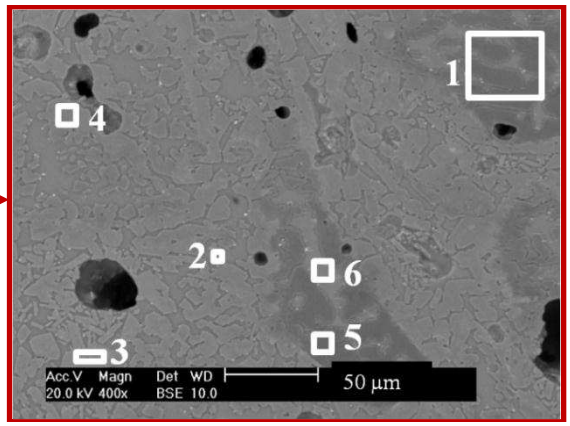


Figure IV-71 Imprégnation du réfractaire E

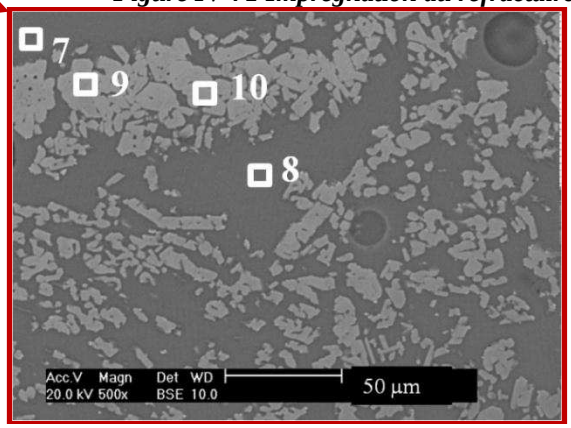


Figure IV-72 cristallisation observées

zone	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO	Cr_2O_3	Fe_2O_3
1	73.0	9.2	3.1	3.3	6.1	5.3
2	20.5	38.1	15.5	16.1	0.6	9.2
3	59.4				38.1	2.5
4	64.2				35.8	
5	91.7				5.2	3.1
6	19.6	38.1	16.4	16.4		9.6
7	21.2	37.3	15.2	16.7		9.6
8	22.7	36.7	15.7	16.2		8.7
9	22.7				70.1	7.1
10	22.0				60.6	17.4

Tableau IV-20 Composition chimique par EDS des pointés n°1 à 10

Afin de mieux comprendre les mécanismes aboutissant à la dissolution de l'alumine, un agrégat en cours de transformation a été analysé (**Figure** IV-73) :

- La partie centrale (pointé n°1) est constituée d'alumine électrofondue,

Au bord de l'agrégat, on observe :

- Une évolution de la composition chimique des grains constituants l'agrégat. Ceux-ci s'enrichissent en oxyde de fer et de chrome. La caractérisation du matériau sain, réalisée en début de chapitre, avait mis en évidence le même phénomène mais seulement avec l'oxyde de chrome, le fer n'étant pas présent dans le matériau initial. Le mécanisme est le suivant : dissolution du grain électrofondu par un laitier riche en oxyde de chrome suivie d'une précipitation de cristaux secondaires de corindon enrichis en Fe_2O_3 et Cr_2O_3.

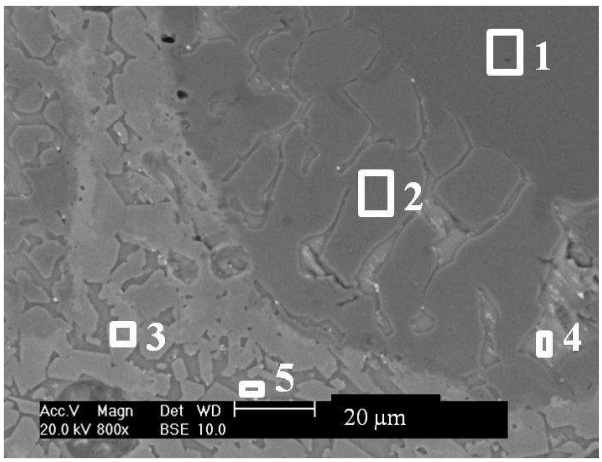


Figure IV-73 Gradient d'oxyde de chrome au sein d'un agrégat d'alumine

zone	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO	Cr_2O_3	Fe_2O_3
1	100.0					
2	91.4				5.0	3.6
3	65.6				29.0	5.4
4	19.5	37.2	16.8	16.8		9.8
5	20.5	36.8	16.4	17.0	0.7	8.6

Tableau IV-21 Composition chimique par EDS des pointés n°1 à 5

Discussion

Les essais de corrosion statique, menés à 1500°C, montrent une meilleure résistance à la corrosion du béton E à base d'alumine/ oxyde chrome. La corrosion est nettement plus faible que pour les autres qualités.
Les bétons A et B ont un comportement similaire face à la corrosion, avec la précipitation de nouvelles phases (anorthite, mullite, corindon) à l'interphase de corrosion.
Le béton A a cependant une résistance à l'imprégnation supérieure grâce à la précipitation d'une couche de mullite empêchant l'infiltration du laitier.
L'infiltration des bétons C, D et E est supérieure à celle des bétons A et B car aucune phase ne précipite à l'interphase de corrosion.

La phase cimentaire (hibonite et dans une moindre mesure le spinelle) du béton D est dissoute par l'infiltration du laitier.

Ces résultats sont, dans l'ensemble, en accord avec les prédictions thermodynamiques effectuées.
Les différences observées (pas de précipitation de mullite sur le béton B et C) sont expliquées par l'infiltration rapide du laitier par la porosité des matériaux.

Béton	mesures macroscopiques (en mm)			changements de phases observés
	1-dissolution	2-imprégnation	zone affectée (1+2)	
A : andalousite \ chamotte\ corindon. **Meilleure résistance à l'imprégnation :** formation d'une couche protectrice de mullite	7	**0**	7	**mullite** (3.3 mm) ➔ **anorthite** (1mm)➔ laitier
B : bauxite	4.6	4.1	8.7	**corindon**(100µm) ➔ **anorthite** (500µm)➔ laitier
C : alumine tabulaire	10.2	8.8	18.8	**pas de précipitation**
D : alumine spinelle	8.2	>4.9	>13	**pas de précipitation**. disparition hibonite et diminution du spinelle
E : alumine oxyde de chrome **Meilleure résistance à la corrosion :** effet bénéfique de l'oxyde de chrome	**0.6**	7	7.6	**pas de précipitation**. Enrichissement en chrome de la ss Al-Cr près de l'interphase

Tableau IV-22 Synthèse des résultats de corrosion statique

IV.5.2.2 Influence de paramètres clés sur la corrosion des réfractaires

Afin de quantifier les facteurs susceptibles d'accélérer ou de ralentir la corrosion, l'influence de paramètres clés tels que la composition du laitier, de l'atmosphère et de la température du réacteur ont été étudiés.

Effet de l'oxyde de phosphore sur la corrosion des réfractaires

Les inorganiques contenus dans les boues d'épuration ont des compositions massiques très variables notamment en P_2O_5.
Si les laitiers des systèmes SiO_2-CaO [36], SiO_2-CaO-Al_2O_3 [37-38], SiO_2-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3 [39] sont bien connus, ceux contenant des proportions importantes de P_2O_5 (>10% massique) le sont nettement moins.
Afin de comprendre le rôle du P_2O_5 dans les mécanismes de corrosion des réfractaires, deux essais comparatifs ont été menés :

- Dans l'un, le laitier utilisé est un laitier du système SiO_2-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5, avec la même composition massique que pour l'essai de corrosion statique présenté au paragraphe IV.5.2 ;
- Dans l'autre, le laitier ne contient pas de P_2O_5. Cependant les proportions massiques, normalisées à 100, de CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 sont identiques au premier essai.

Le **Tableau** IV-23 présente les compositions des deux laitiers testés.

Composition laitier/ oxydes	SiO_2	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	Fe_2O_3
laitier avec P_2O_5	37.1	15.6	16.2	16.8	14.7
laitier sans P_2O_5	44.5	18.6	19.4	_	17.5

Tableau IV-23 composition en % massique des laitiers utilisés pour l'essai comparatif avec ou sans P_2O_5

32g de laitier sont introduits dans chaque creuset. Les conditions d'essai sont identiques à l'essai de corrosion statique réalisé plus haut (précuisson du laitier à 800°C, 5h de palier à 1500°C, trempe en fin de palier).
Le béton E à base d'oxyde de chrome n'a pas été testé pour cette série d'essai en raison d'une très faible corrosion lors des essais précédents.

Comparaison macroscopique

La corrosion est plus importante lorsque le laitier ne contient pas de P_2O_5. L'imprégnation des bétons A et B n'a pu être mesurée à cause d'un changement de coloration trop faible sur l'interphase de corrosion. L'infiltration du laitier est totale pour les bétons C et D. L'imprégnation est légèrement plus faible lorsque le laitier contient du P_2O_5.

	béton A		béton B		béton C		béton D	
type de laitier	laitier avec P_2O_5	laitier sans P_2O_5	laitier avec P_2O_5	laitier sans P_2O_5	laitier avec P_2O_5	laitier sans P_2O_5	laitier avec P_2O_5	laitier sans P_2O_5
hauteur laitier résiduel (mm)	1.8	**3.1**	1.9	**3.8**	_	_	_	_
profondeur de dissolution (mm)	**5.3**	7.3	**5**	6.1	**4**	5.3	**3**	3.3
profondeur d'imprégnation (mm)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	**10.5**	10.7	**11**	12.7

Tableau IV-24 Mesures des profondeurs de corrosion et d'imprégnation en fonction de la présence ou de l'absence de P_2O_5 dans le laitier

Minéralogie

Pour le béton A, l'absence de P_2O_5 dans le laitier favorise la cristallisation d'hématite et d'anorthite (**Figure** IV-74) dans la zone de corrosion. Avec P_2O_5, les phases cristallisées sont les phases présentes initialement dans le réfractaire : mullite et alumine.
Au contact avec le laitier contenant du P_2O_5, les phases cristallisées du béton B sont relativement proches de celles du béton sain. En effet, on retrouve la mullite et l'alumine. En revanche, l'anorthite n'est pas détectée. Avec le laitier sans P_2O_5 (**Figure** IV-75), on observe l'anorthite, la mullite, l'alumine et l'hématite.

L'absence de P_2O_5 favorise la présence de l'anorthite dans la zone de corrosion du béton C. L'un des présents initialement dans le béton, la gehlenite, n'est plus présent pour les deux essais (**Figure** IV-76).
Les diffractogrammes de la zone de corrosion du béton D présentés **Figure** IV-77 mettent en évidence une cristallisation moins élevée, accompagnée d'une disparition de l'hibonite pour l'essai avec le laitier contenant du P_2O_5.

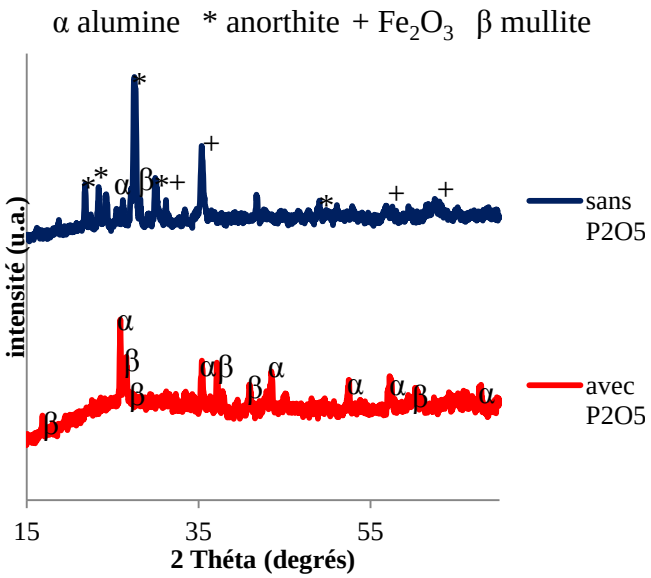


Figure IV-74 Phases cristallisées dans la zone de corrosion du béton A

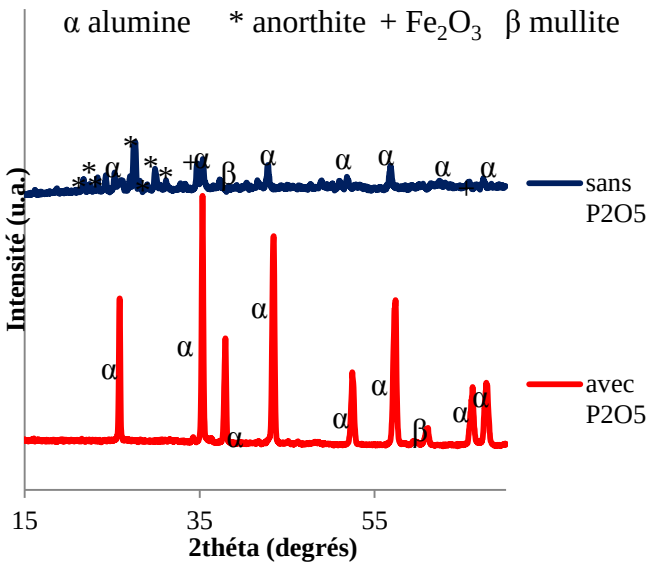


Figure IV-75 Phases cristallisées dans la zone de corrosion du béton B

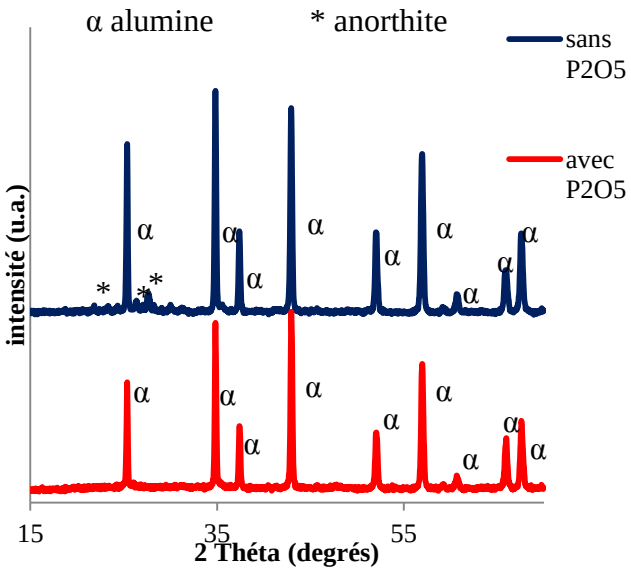


Figure IV-76 Phases cristallisées dans la zone de corrosion du béton C

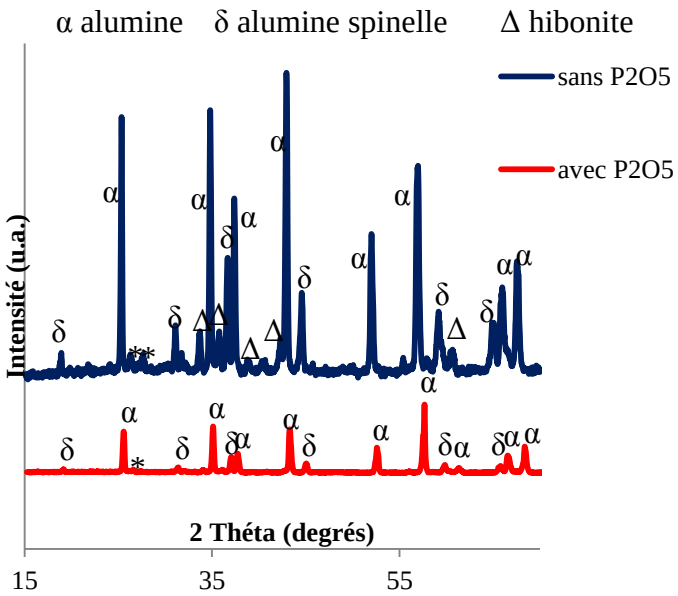


Figure IV-77 Phases cristallisées dans la zone de corrosion du béton D

Les microstructures (de la **Figure** IV-78 à la **Figure** IV-85) mettent en évidence une cristallisation au niveau du front de dissolution/précipitation plus importante lorsque le laitier ne contient pas de P_2O_5. C'est particulièrement le cas pour les bétons A et B.

L'infiltration (des deux types) du laitier dans les bétons C et D est totale. Il n'y a en effet plus de laitier résiduel. Pour ces deux bétons, les étendues des zones de dissolution (perte de matière) sont inférieures en présence de P_2O_5, mais on y observe a contrario un endommagement plus important de la phase liante et donc une corrosion plus importante.

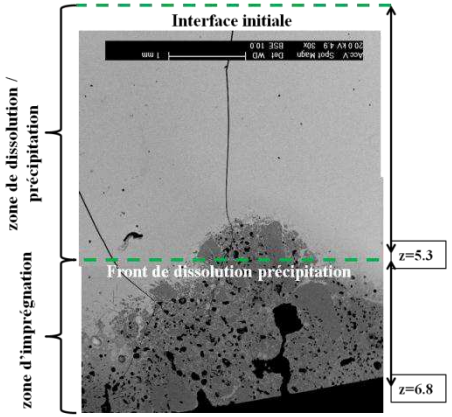


Figure IV-78 A avec P_2O_5

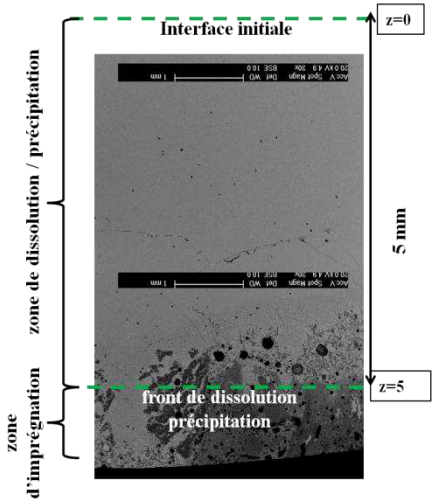


Figure IV-80 B avec P_2O_5

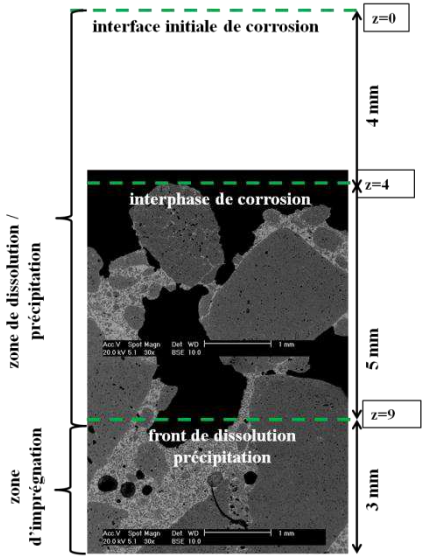


Figure IV-82 C avec P_2O_5

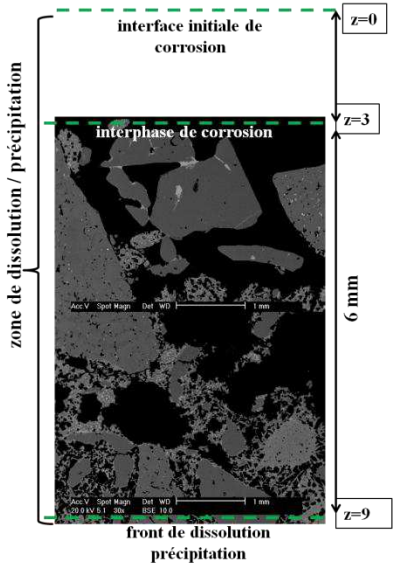


Figure IV-84 D avec P_2O_5

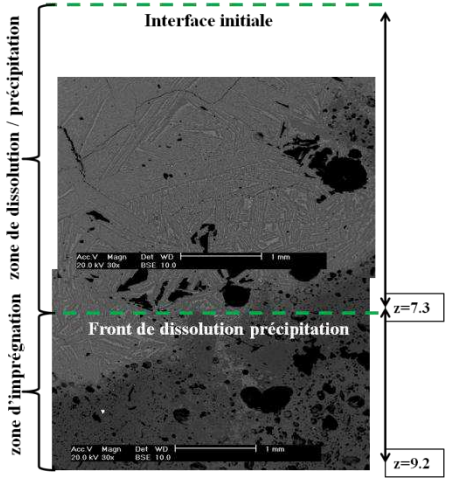


Figure IV-79 A sans P_2O_5

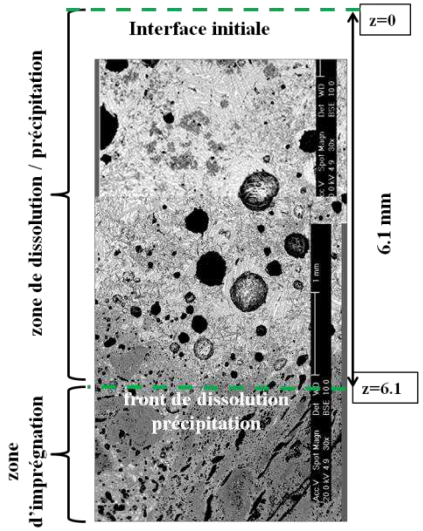


Figure IV-81 B sans P_2O_5

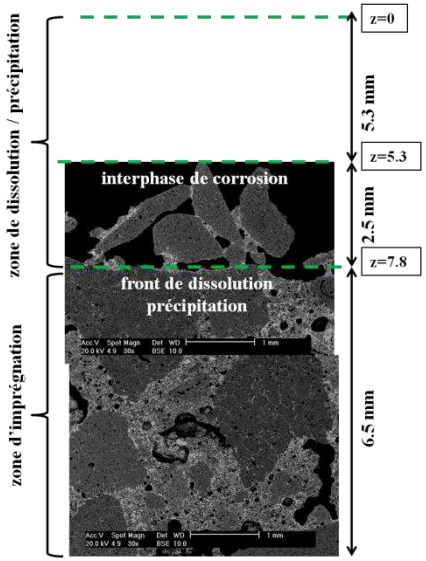


Figure IV-83 C sans P_2O_5

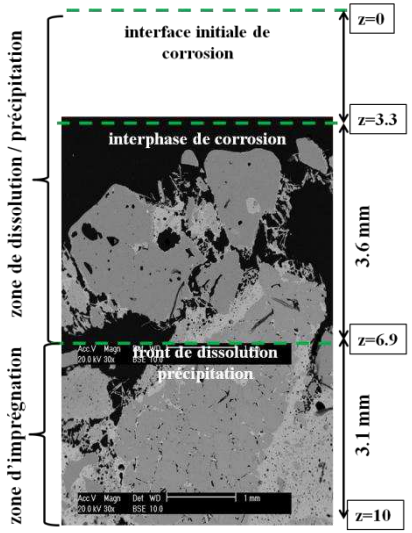


Figure IV-85 D sans P_2O_5

Discussion

Les essais comparatifs, effectués avec deux types de laitiers différents, visaient à mieux identifier le rôle de l'oxyde de phosphore, P_2O_5, dans les mécanismes de corrosion.
La première série d'essais a été menée avec un laitier, contenant 16.7%m de P_2O_5, simulant les inorganiques contenus dans les boues d'épuration. Pour la seconde série, un laitier à base de CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3 a été utilisé.

Il s'avère que le laitier sans phosphore est le plus corrosif pour les bétons A et B. En effet, pour ces qualités, les zones corrodées sont plus étendues avec le laitier SiO_2-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3. Les précipitations au niveau de l'interphase laitier-réfractaire, principalement sous la forme d'anorthite, sont plus denses lorsqu'il n'y a pas de phosphore.

L'imprégnation des réfractaires C et D est supérieure sans P_2O_5 car la viscosité du laitier est plus faible (13 Pa.s à 1500°C sans P_2O_5 contre 23 Pa.s à 1500°C avec P_2O_5). La présence de P_2O_5 conduit à la disparition de l'hibonite contenu dans la phase liante du béton D conduisant à une corrosion plus élevée. Les phases matricielles des bétons C et D sont plus endommagées pour l'essai avec P_2O_5. A l'inverse, les agrégats semblent plus altérés sans P_2O_5 par l'incursion de laitier dans les joints de grains.

Effet de l'atmosphère sur la corrosion des réfractaires

Dans les conditions réelles d'utilisation du gazéifieur, l'atmosphère est oxydante en début de réaction. En effet, l'introduction des boues d'épuration est réalisée avec un mélange gazeux d'air enrichi en O_2 (à hauteur de 50% volumique). Puis, au cours de la gazéification, l'atmosphère devient réductrice car les gaz énergétiques produits par la transformation de la biomasse sont le dihydrogène et le monoxyde de carbone.

L'objectif est de déterminer l'effet de l'atmosphère sur la résistance à la corrosion des réfractaires. En particulier l'oxyde de chrome et la silice contenus dans les bétons sont connus pour être réduits par l'hydrogène. La possibilité de dégradation des réfractaires par réduction des oxydes en atmosphère réductrice est un point majeur qui nécessite une attention toute particulière dans le cadre des choix des réfractaires pour les réacteurs de gazéification de la biomasse.
Cet essai se déroule en plusieurs étapes :

- Deux creusets de chaque qualité de béton sont fabriqués, 21g d'agents corrosifs (la composition étant la même que pour les essais réalisés précédemment) sont introduits (**Figure** IV-86) ;
- Un creuset par qualité de béton est corrodé sous air à 1400°C durant 5h ;
- Un creuset par qualité de béton est corrodé sous atmosphère réductrice à 1400°C durant 5h.

Les essais ont été réalisés au centre technique ICAR, filiale de la Société Française de Céramique (SFC), situé à Moncel-les-lunéville (54) et spécialisé dans les essais de réfractaires.
Pour des raisons de sécurité, liées notamment à la présence de H_2 (risque d'explosion en milieu confiné), l'essai sous atmosphère réductrice a été mené sous une atmosphère réductrice composée de 79%de N_2, 4% H_2, 12% CO, 5% CO_2 en conservant les proportions volumiques de gaz réducteur du gazéifieur réel (**Tableau** IV-26), mis à part pour le diazote, introduit en quantité plus importante pour l'essai de corrosion en laboratoire.

gaz (% volumique)	atmosphère gazéifieur en entrée	atmosphère gazéifieur en sortie	atmosphère essai réducteur au laboratoire	ratio volumique		
				gaz	gazéifieur	essai
CO	_	**31,39**	**12**	CO/CO_2	2.5	2.4
H_2O	_	19,71				
N_2	50	23,36	79	CO/N_2	1.3	0.2
CO_2		**12,41**	**5**			
H_2		**13,14**	**4**	CO/H_2	2.4	3
O_2	50	_	_			

Tableau IV-25 comparatif de l'atmosphère de l'essai et du gazéifieur

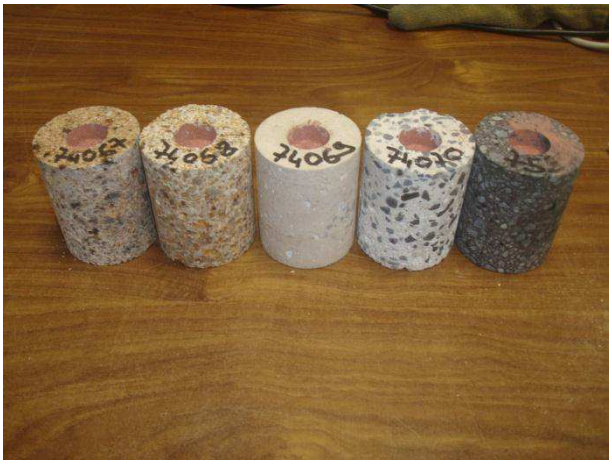


Figure IV-86 Creusets après cuisson et remplissage par le laitier

Les conditions opératoires sont les suivantes :
-Diamètre intérieur des creusets = 25 mm
-Profondeur du trou = 50 mm
-12g de laitier dans chaque creuset
-Vitesse de montée = 100°C/h
-Température de palier = 1400°C
-Palier de 5h
-Refroidissement naturel.

composition gaz (% vol.)	N_2	O_2	CO_2	CO	Ar	H_2
essai oxydant	78.1	20.9	0.03	_	0.93	_
essai réducteur	79	_	5	12		4

Tableau IV-26 composition des gaz pour les essais en atmosphère oxydante et réductrice

Pour la corrosion en atmosphère oxydante, les creusets sont placés dans un four sur une plaque d'alumine.
Pour la corrosion en atmosphère réductrice, les creusets sont insérés dans un caisson en béton réfractaire à haute teneur en alumine précuit 5h à 1550°C (**Figure** IV-87). L'arrivée et la sortie du mélange gazeux sont assurées grâce à des tubes d'alumine perforant le caisson. La boite est alors refermée par un couvercle et scellée avec un ciment réfractaire puis étuvée 24h à 110°C. Celle-ci est ensuite placée dans le four (**Figure** IV-88). Un thermocouple type S, inséré via un tube d'alumine, permet de mesurer la température en cours d'essai.

Figure IV-87 installation des creusets en vue de l'essai sous atmosphère réductrice

Figure IV-88 Introduction du caisson dans le four d'essai

Lors de la montée en température, un balayage continu d'argon (5L/min) est effectué à l'intérieur de la boite. Entre 1200°C et 1400°C et durant la durée d'essai ce balayage est remplacé par le mélange de gaz réducteur dont la composition est présentée dans le **Tableau** IV-26. A la fin de l'essai, un nouveau balayage d'argon est opéré jusqu'au refroidissement total.

Résultats macroscopiques

Après l'essai, les profondeurs de dissolution et d'imprégnation sont mesurées (**Figure** IV-89 et **Tableau** IV-27). Les conclusions de ces essais sont les suivantes :

- L'atmosphère ne semble pas avoir d'influence sur l'étendue des zones corrodées ;
- Les bétons A, C, D sont imprégnés de la même manière en atmosphère oxydante et réductrice ;
- Le béton B est plus imprégné sous atmosphère réductrice ;
- Le béton E semble également plus imprégné sous atmosphère réductrice, bien que la profondeur d'imprégnation n'ait pas pu être clairement déterminée pour l'essai sous atmosphère oxydante.

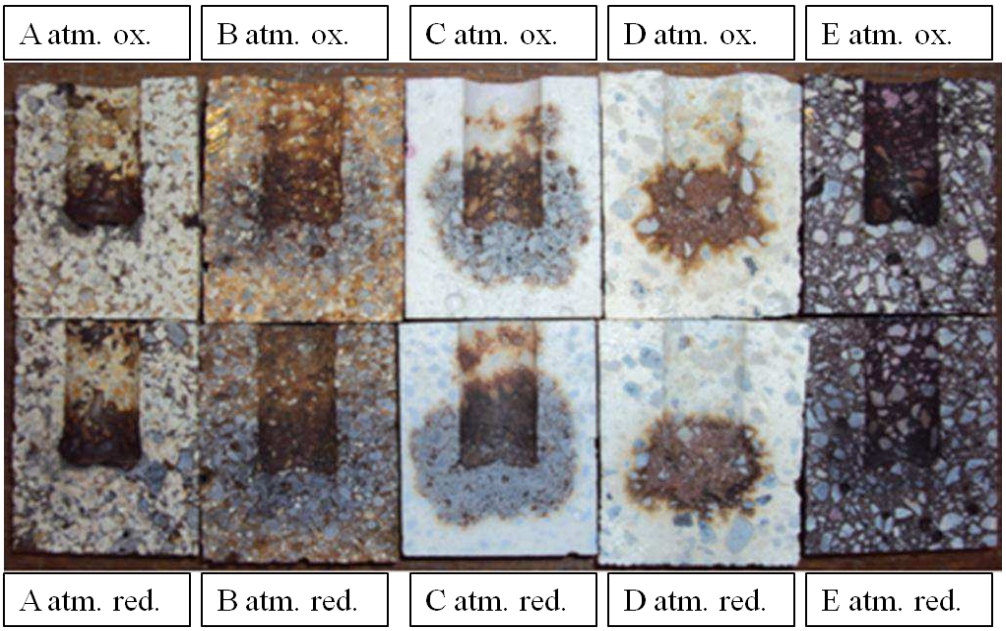


Figure IV-89 Creusets corrodés après découpe. Comparaison atmosphère oxydante et réductrice

	béton A		béton B		béton C		béton D		béton E	
atmosphère	ox	red	ox	Red	ox	red	ox	red	ox	red
dissolution	++	++	++	++	+	+	+++	+++	-	-
imprégnation	-	-	++	+++	++	++	++	++	nd	-

Tableau IV-27 Etendue de corrosion et d'imprégnation en fonction de l'atmosphère
+++ très marquée, ++ marquée, + légère, - aucune nd détermination visuelle impossible

La minéralogie des réfractaires corrodés sous les deux types d'atmosphère a été étudiée, notamment l'évolution des phases silicatées, la silice étant fortement réductible par H_2. Les résultats sont regroupés dans le **Tableau** IV-28 dans lequel les intensités des phases cristallisées sont annotées *, **, *** pour des intensités croissantes.
Les symboles (=, +,-) permettent d'établir une comparaison entre les deux essais. Par exemple, le symbole + est utilisé lorsque la phase répertoriée diffracte de manière plus intense pour l'essai de corrosion sous atmosphère réductrice.

- Les bétons A et B ont une proportion d'alumine plus faible sous atmosphère réductrice mais une cristallisation plus importante de l'anorthite à faible profondeur ;
- Le béton C a le même comportement que l'on soit sous atmosphère oxydante ou sous atmosphère réductrice ;
- Le spinelle (noté MA) et l'hibonite (CA_6) contenus dans le béton D sont moins présents en atmosphère réductrice ;
- La solution solide Al_2O_3-Cr_2O_3 est plus présente sous atmosphère réductrice ;
- Aucune disparition ou diminution des phases silicatées cristallisées (mullite, anorthite) n'est observée.

bétons	phases/ profondeurs	0<z<5	5<z<10	10<z<15
A	A	**/=	**/=	**/=
	A_3S_2	***/=	***/=	***/=
	CAS_2	*/+	*/=	*/=
B	A	**/-	**/-	**/-
	A_3S_2	**/=	**/=	**/=
	CAS_2	*/++	*/++	*/+
C	A	***/=	***/=	***/=
	CAS_2	*/=	*/=	*/=
D	A	***/=	***/=	***/=
	MA	Ø/=	**/-	*/=
	CA_6	Ø/=	*/-	*/=
E	A	**/=	**/=	**/=
	CA_6	Ø/=	Ø /=	*/=
	ACr	**/+	**/+	**/+

Tableau IV-28 Evolution comparative des phases cristallines en fonction de l'atmosphère et de la profondeur (z, en mm) Référence : atmosphère oxydante. Avec A (Al_2O_3) A_3S_2 (mullite)), CAS_2 (anorthite), MA (alumine spinelle), CA_6 (hibonite), ACr (Solution solide Al-Cr), Ø non présent, (*) peu intense, (**) intense, (***) très intense. (+) plus intense sous atm. réductrice, (-) moins intense sous atm. réductrice.
(=) Intensité identique quelque soit l'atmosphère

Etude des microstructures

Peu de différences sont observées par l'analyse des microstructures. Le béton A (Figure IV-90) présente les mêmes microstructures au niveau de la zone de corrosion. Cependant, l'interphase entre le laitier (apparaissant en clair sur les clichés MEB) et le milieu extérieur (en noir dans la partie supérieure) est très dentelée pour l'essai en atmosphère réductrice ce qui pourrait être dû au relâchement d'une phase gazeuse provenant du laitier.

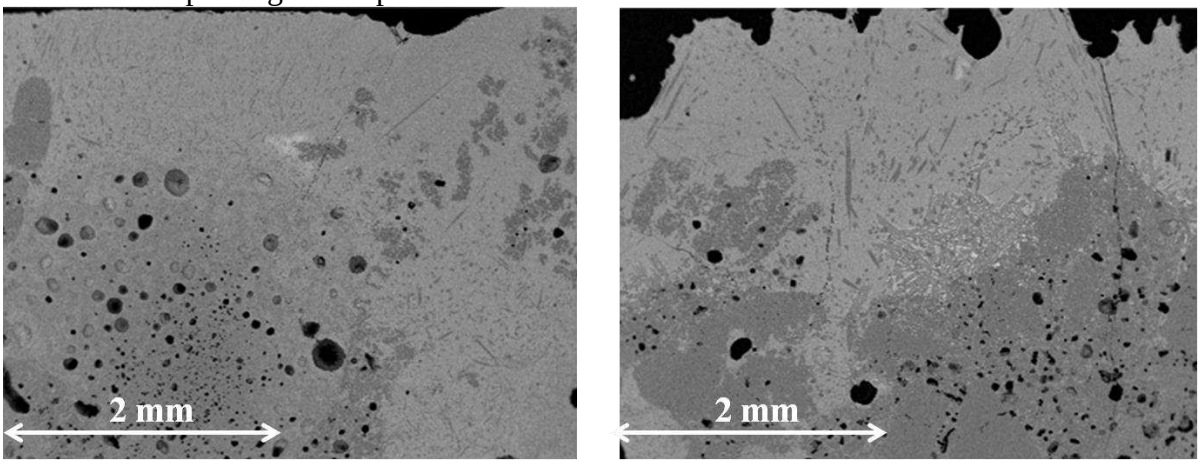


Figure IV-90 Interphases de corrosion du béton A. en atm. oxydante (à gauche) et réductrice (à droite)

Les microstructures des interphases de corrosion du béton D à base d'alumine tabulaire sont similaires en atmosphère oxydante et réductrice (Figure IV-91).

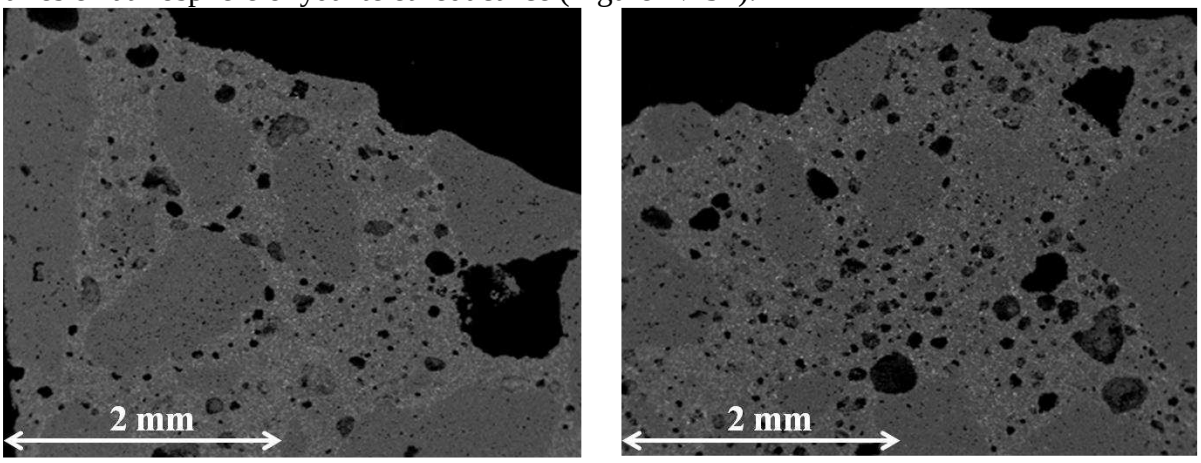


Figure IV-91 Interphases de corrosion du béton C. en atm. oxydante (à gauche) et réductrice (à droite)

Une analyse de l'oxygène par EDS a été réalisée sur les surfaces des échantillons corrodés (de dimensions L=10mm, l=1.2 mm) en atmosphère oxydante et réductrice.
Pour chaque type de réfractaire, l'analyse de l'oxygène en condition réductrice a été comparée à celle obtenue en condition oxydante, normalisée à 100. Les résultats qualitatifs, présentés à la **Figure** IV-92, mettent en évidence que les bétons A, B et D sont plus sensibles aux conditions réductrices.

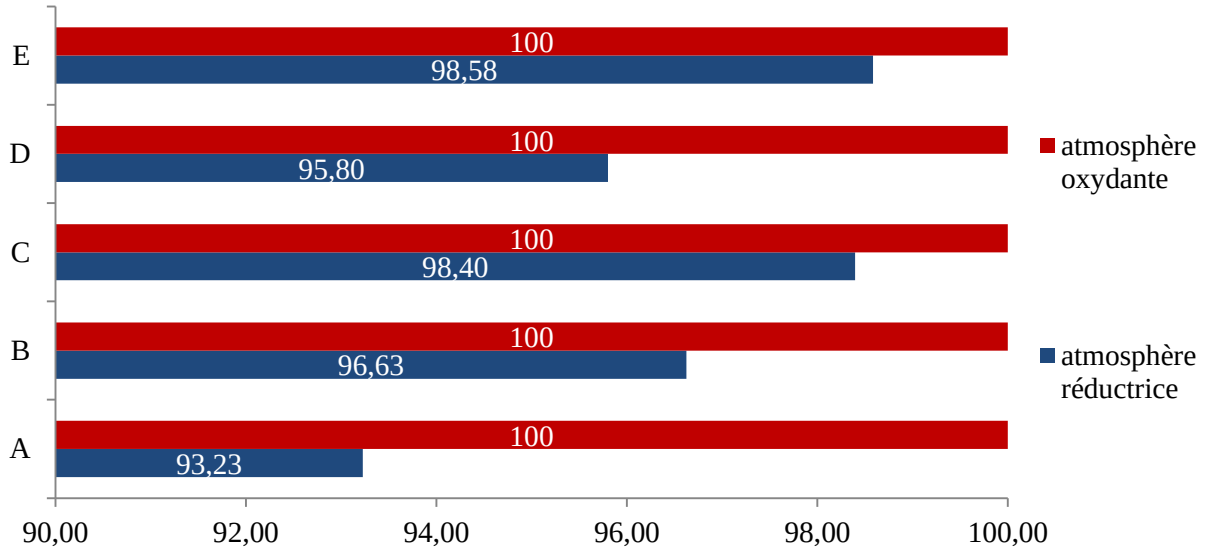


Figure IV-92 Comparaison des taux d'oxygène mesurés sur les interphases de corrosion par EDS après l'essai en atmosphère oxydante et réductrice

En comparant l'oxygène mesuré en atmosphère réductrice au pourcentage de silice contenue dans les bétons (Figure IV-93), une tendance apparait. En effet, excepté pour le béton D à base d'alumine spinelle, plus le taux de silice du béton est élevé, plus l'oxygène mesuré est faible. Ce qui signifie que les bétons riches en silice notamment les bétons A et B sont les plus sensibles à la réduction par H_2. En revanche, l'oxyde de chrome Cr_2O_3 ne semble pas se réduire sous atmosphère réductrice.

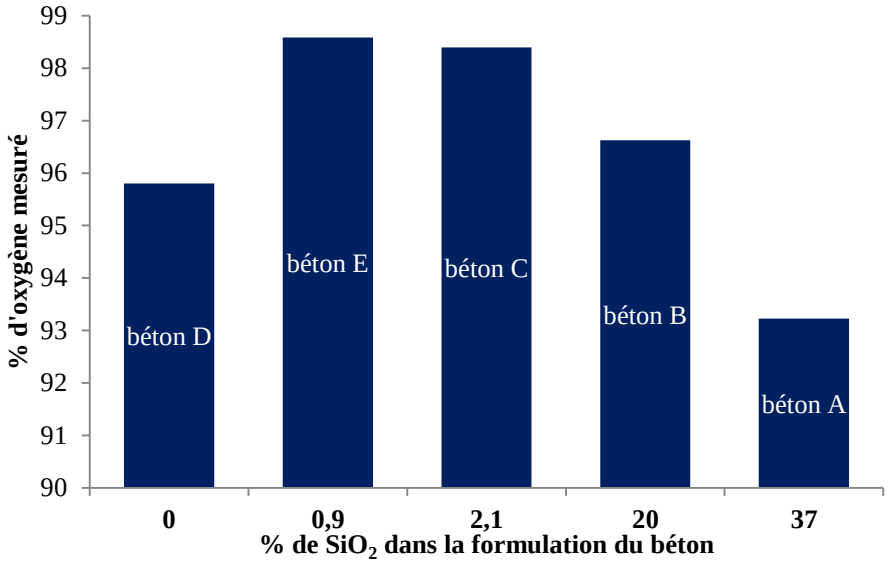


Figure IV-93 oxygène mesuré en fonction de la teneur en silice des réfractaires

<u>Discussion</u>

Ces essais ont permis de mettre en évidence que les étendus de corrosion sont similaires quel que soit le type d'atmosphère, et ce, pour tous les bétons analysés.
La mesure du taux d'oxygène sur les zones de corrosion montre que les bétons comportant un taux de silice important sont les plus sensibles aux conditions réductrices. En revanche, l'oxyde de chrome, contenu dans le béton, n'est pas réduit sous atmosphère réductrice.

Les éléments formant la phase liante du béton D (le spinelle et l'hibonite) sont dégradés plus en profondeur sous H_2.

Effet de la température sur la corrosion des réfractaires

Le réacteur de gazéification des boues d'épuration fonctionne en conditions réelles à une température proche de la température de liquidus des résidus inorganiques contenus dans les boues (déterminée à 1280°C au paragraphe II.4.3.1.
L'objectif de cet essai est de comparer les dégradations subies par les réfractaires à deux niveaux températures afin de comprendre l'effet de la température sur la corrosion:

- A 1350°C, soit 70°C au-dessus de la température de liquidus des inorganiques ;
- A 1500°C, soit à 220°C au-dessus de la température de fusion des inorganiques.

Comparaison macroscopique

Après l'essai, les profondeurs de corrosion et d'imprégnation sont mesurées (**Tableau** IV-29). Les conclusions de ces essais sont les suivantes :

- La dissolution est plus importante à 1500°C pour les bétons A et B. La quantité de laitier résiduel est plus importante à 1350°C. Les profondeurs d'imprégnation n'ont pu être mesurées macroscopiquement ;
- La dissolution (perte de matière) est globalement comparable pour les bétons C et D à 1350 et 1500°C ;
- L'imprégnation semble plus importante à 1350°C pour les bétons C et D. Mais ceci est dû à une diffusion du laitier transversale sur les essais à 1350°C. Si l'on tient compte des volumes imprégnés et non des sections, l'imprégnation est supérieure à 1500°C ;
- Les bétons C et D n'ont pas de laitier résiduel à 1350°C comme à 1500°C.

	béton A		béton B		béton C		béton D	
température (°C)	1350	1500	1350	1500	1350	1500	1350	1500
hauteur laitier résiduel (mm)	11	1.8	10	1.9	_	_		_
profondeur de dissolution (mm)	2.3	5.3	3.3	5	3.9	4	3.7	3
profondeur d'imprégnation (mm)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12	10.5	17	11

Tableau IV-29 Comparaison des profondeurs de dissolution, de laitier résiduel et d'imprégnation à 1350°C et 1500°C

La minéralogie en fonction de la profondeur de corrosion (z) ne montre pas d'évolution majeure entre l'essai à 1350°C et 1500°C. En effet, les phases présentes le sont dans les mêmes proportions.

Les microstructures (de la **Figure** IV-94 à la **Figure** IV-101) mettent en évidence une corrosion plus importante pour les essais à 1500°C. La phase liante des bétons C et D est particulièrement dégradée après l'essai à 1500°C.

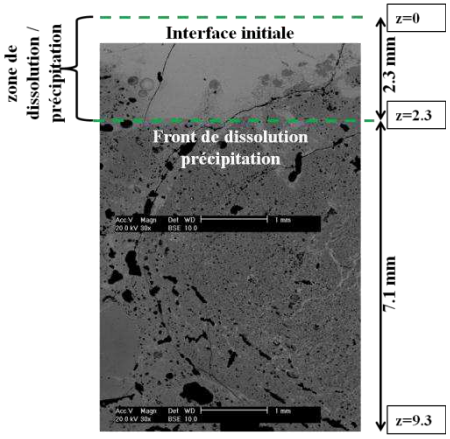


Figure IV-94 A- 1350°C

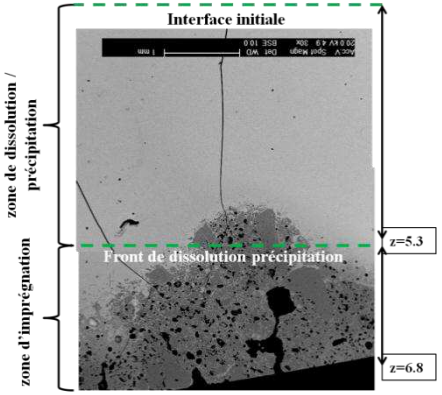


Figure IV-95 A-1500°C

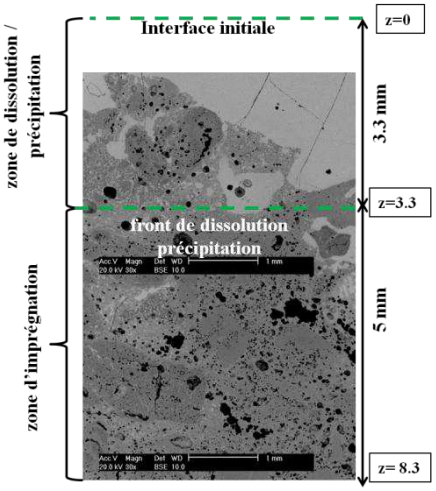


Figure IV-96 B-1350°C

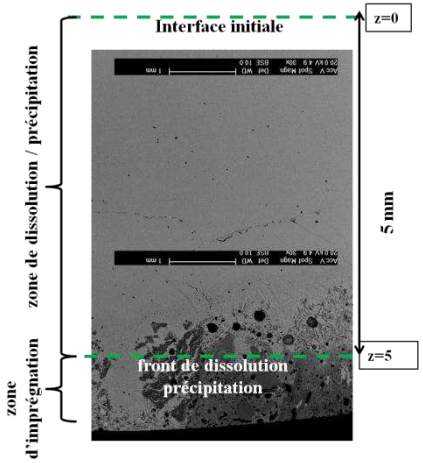


Figure IV-97 B-1500°C

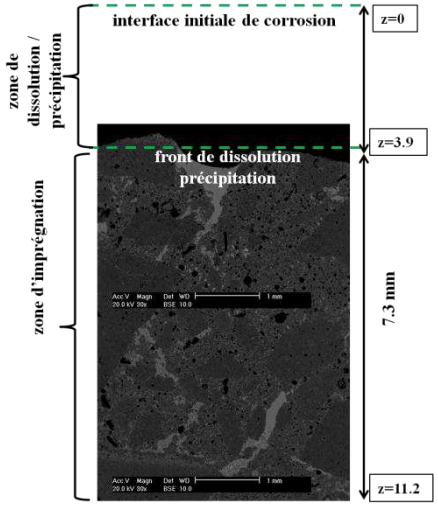


Figure IV-98 C-1350°C

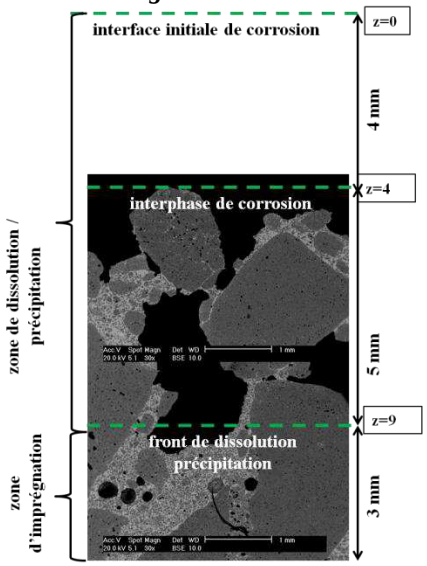


Figure IV-99 C-1500°C

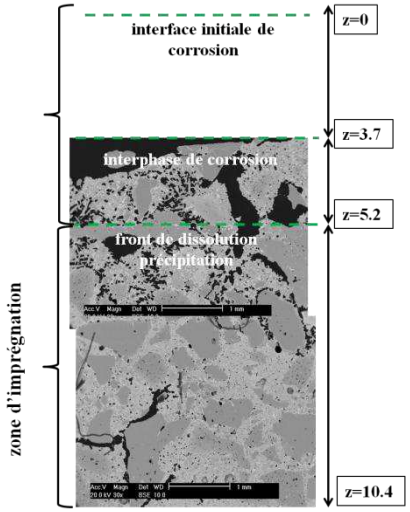


Figure IV-100 D-1350°C

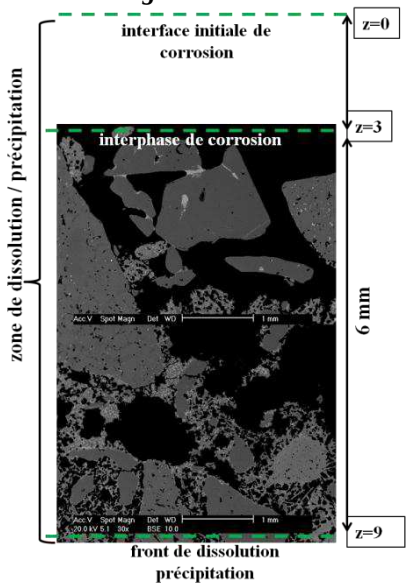


Figure IV-101 D-1500°C

Discussion

Les essais de corrosion statique menés à 1350°C et 1500°C montrent une corrosion plus importante à 1500°C. Les cinétiques de réactions croissent avec la température.
Les bétons à base de silice (A et B) sont dissous sur une plus grande profondeur à 1500°C mais, en revanche, les bétons contenant très peu de silice (C et D) présentent une dissolution comparable à 1350 et 1500°C.

IV.5.3 Essais de corrosion dynamique en four rotatif

IV.5.3.1 Objectifs et conditions expérimentales

En conditions réelles d'utilisation, un réacteur à lit entrainé subit des dégradations complexes comme l'érosion due à l'écoulement des cendres liquides, qui ne peuvent pas être simulés lors d'un essai statique. De plus, un essai de corrosion statique est réalisé en conditions isothermes tandis que lors de la gazéification, un gradient thermique transversal aux parois existe.
Dans le but de se rapprocher de ces conditions de service, un essai sur four rotatif a été réalisé. L'érosion y est simulée grâce à la rotation du four, les cendres liquides s'écoulant sur les parois, qui sont soumises à un gradient thermique.

La température de l'essai est de 1500°C, identique à celle des essais statiques. La durée de palier, initialement prévue, est de 16h.

IV.5.3.2 Préparation de l'essai

Pour cet essai, réalisé au centre technique d'ICAR, les 5 qualités de bétons, sous forme de polygones (ou claveaux) de 70 mm d'épaisseur, sont montés dans une virole métallique, positionnée ensuite à l'horizontale (**Figure** IV-102). Le four est ouvert aux deux extrémités : l'une d'elle est utilisée pour le chauffage et l'autre pour l'addition et le prélèvement de l'agent corrosif.

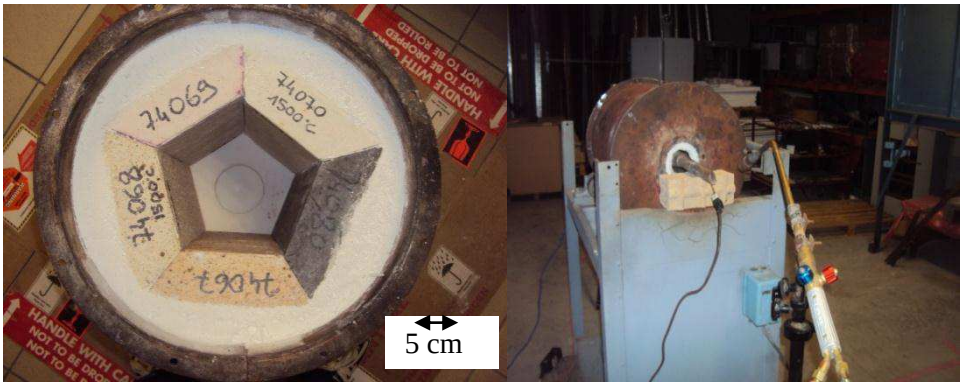


Figure IV-102 Montage du four rotatif

L'agent corrosif utilisé est un laitier proche de la composition S (donnée dans le **Tableau** IV-30). Les oxydes, sous forme de poudre ont été mélangés, broyés et précuits à la température de 800°C durant 5h.
Une fois les claveaux placés dans le four, celui-ci a été mis en rotation (à une vitesse proche de deux tours par minutes) et porté en température à l'aide d'une lance oxy-propane, la flamme étant au centre du garnissage (**Figure** IV-103). Lorsque la température du briquetage, mesurée par un pyromètre, atteint 1500°C, 5kg de laitier sont introduits dans le four. Toutes les deux heures environ, le four est partiellement vidé grâce à une louche, le laitier est prélevé à l'aide d'une louche puis

trempé à l'eau en vue d'analyses chimiques (**Figure** IV-105), On renouvelle l'agent d'agression par des ajouts de 2kg de laitier.
L'essai a dû être arrêté après 12h30 de palier (**Tableau** IV-29) suite à l'endommagement important d'une des qualités de réfractaires (**Figure** IV-104).

Oxydes	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	Total
(%m)	37.1	16.2	14.7	15.6	16.8	100.0

Tableau IV-30 Composition du laitier utilisé pour les essais de corrosion

Temps	évènements
0h	Mise en route du bruleur
2h	Introduction de 5 kg de laitier (T=1540°C)
4h	Prélèvement n°1 et ajout de 2 kg de laitier(T=1505°C)
6h	Prélèvement n°2 et ajout de 2 kg de laitier(T=1500°C)
8h	Prélèvement n°3 et ajout de 2 kg de laitier(T=1540°C)
8h15	Usure importante d'une qualité. Paroi extérieure refroidie par de l'air comprimé
10h45	Prélèvement n°4 et ajout de 2 kg de laitier(T=1515°C)
12h45	Prélèvement n°5 et ajout de 2 kg de laitier(T=1485°C)
14h30	Prélèvement n°6 (T=1515°C).Usure totale d'une qualité. Fin de l'essai.

Tableau IV-31 Résumé des événements survenus durant l'essai

Figure IV-103 Four rotatif durant l'essai

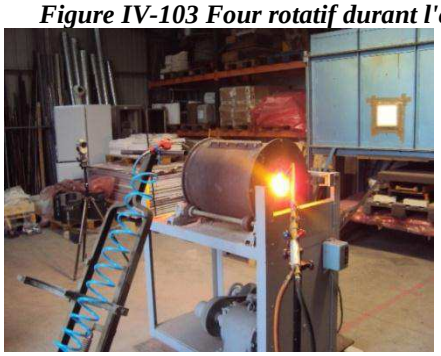


Figure IV-104 Four rotatif en fin d'essai

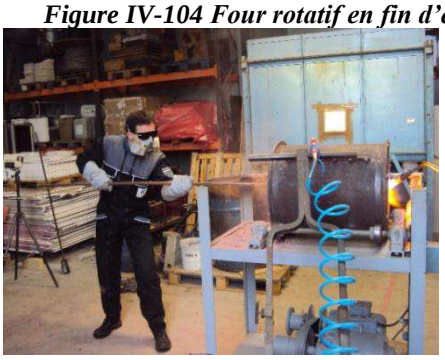


Figure IV-105 Prélèvement de laitier

IV.5.3.3 <u>Résultats macroscopiques</u>

Après l'essai, les claveaux sont démontés, et les profondeurs d'érosion et d'imprégnation sont mesurées. Il apparait que (**Figure** IV-106):

- Le béton E est très peu érodé, la profondeur d'érosion étant inférieure à 1% (ce qui correspond à une usure de 0.5 mm) de la hauteur totale du claveau ;

- Les réfractaires A, B, C ont des pourcentages d'érosion proches (entre 10 et 15% de la hauteur totale, correspond à une usure comprise entre 7 et 10 mm), la qualité A semble cependant très peu imprégnée ;
- 90% du claveau D est érodé après l'essai.

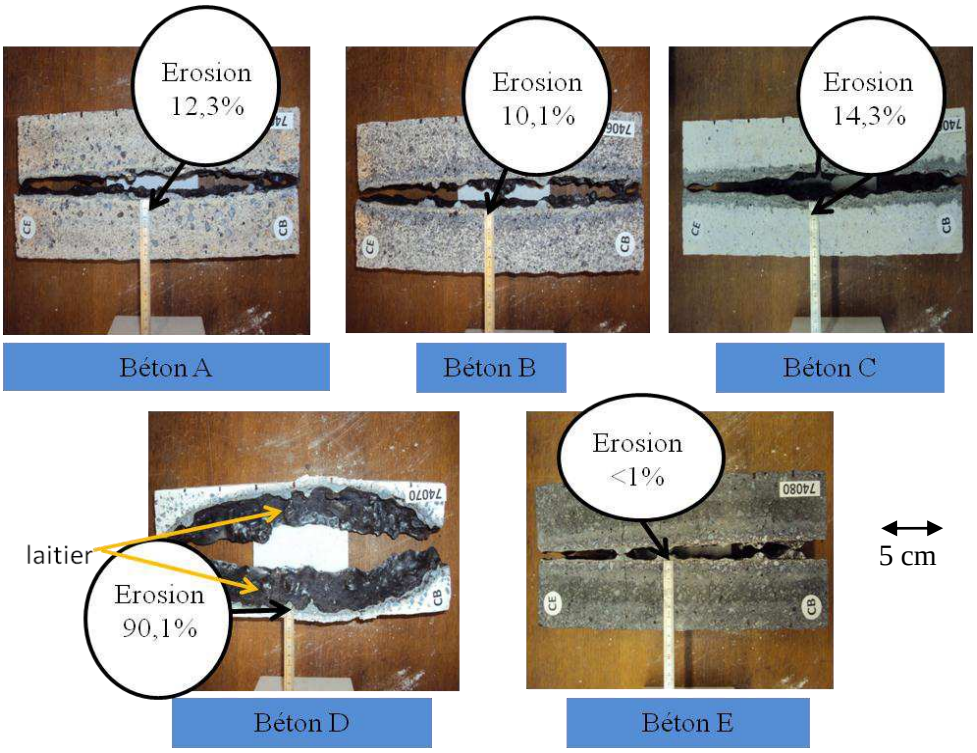


Figure IV-106 Claveaux après essai- Mesures des profondeurs érodées (au centre des claveaux)

	béton A	béton B	béton C	béton D	béton E
Perte de matière (mm)	9	7	10	64	0.5
profondeur d'imprégnation (mm)	1	15	11	6	3.5

Tableau IV-32 Mesures des profondeurs d'érosion et d'imprégnation

Les profondeurs d'imprégnation ont également été mesurées sur toute la longueur des claveaux (40 cm au total) avec des points de mesures tous les centimètres (**Figure** IV-107). Les écarts importants entre des points de mesures proches étant dus à la présence de fissures rendant l'imprégnation plus profonde.

Il apparait clairement que le béton A à base d'andalousite chamotte est le moins imprégné (sur 1mm). Le béton E est également peu imprégné (sur une profondeur de 3.5 mm en moyenne).

Les bétons B, C et D sont imprégnés respectivement sur 15, 11 et 6 mm en moyenne.

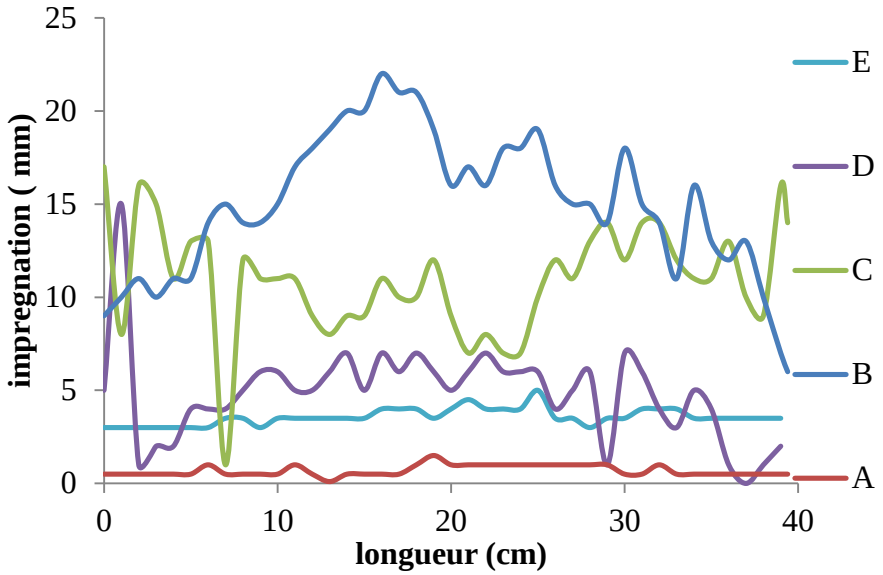


Figure IV-107 profondeur d'imprégnation en fonction de la longueur du claveau

L'évolution de la minéralogie des bétons en fonction de la profondeur est synthétisée dans le **Tableau** IV-33.

- Pour les bétons A et B, l'andalousite est entièrement transformée en mullite à deux centimètres de l'interphase zone de corrosion/ zone d'imprégnation ;
- La gehlenite présente en face froide du béton d'alumine tabulaire (C) disparait en face chaude. Les autres phases restent stables ;
- Le béton d'alumine spinelle (D) subit le plus de changements, avec la disparition de l'hibonite dans les 5 premiers millimètres de la face chaude. Le spinelle (de formule $MgAl_2O_4$) diminue fortement ;
- L'hibonite disparait pour le béton d'alumine chrome sur une profondeur de 10mm.

Ces analyses nous permettent de déterminer la valeur minimale du gradient thermique entre la face chaude et la face froide. La température de la face chaude, contrôlée par un pyromètre, était de 1500°C durant l'essai. Les diffractogrammes des bétons à base de bauxite (B) et d'andalousite (A) réalisés sur les prélèvements en face froide mettent en évidence la présence à la fois d'andalousite et d'andalousite mullitisée. La transformation de l'andalousite en mullite débutant à 1300°C, la température en face froide doit être proche de 1300°C. Le gradient de température est donc faible, un gradient thermique plus important permettrait de diminuer l'imprégnation du réfractaire.

bétons	A				B				C			D			E		
Phases/ profondeurs (mm)	A	A_3S_2	A_3S_3	CAS_2	A	A_3S_2	A_3S_3	CAS_2	A	C_2AS	CAS_2	A	MA	CA_6	A	CA_6	ACr
0<z<5	**			*	**	*		*	***		*	***	*		**		**
5<z<10	**	***		*	***	**		*	***		*	***	**	*	**		**
10<z<15	**	***		*	***	**		**	***		*	***	***	**	**	*	**
15<z<20	_				**	**	*	**	***		*				**	*	**

Tableau IV-33 Evolution des phases cristallines en fonction de la profondeur (z en mm). Avec $A(Al_2O_3)$, A_3S_2 (mullite), A_3S_3 (andalousite), CAS_2 (anorthite), C_2AS (gehlenite), MA (alumine spinelle,) CA_6 (hibonite), Solution solide Al-Cr, (*) peu intense, (**) intense, (***) très intense.

Discussion

Cet essai avait pour objectif d'obtenir des conditions de service proches de celle d'un gazéifieur industriel. Les conclusions des analyses effectuées sont les suivantes :

- Une très bonne résistance à l'érosion de béton E à base d'alumine et d'oxyde de chrome ;
- Une bonne tenue à l'imprégnation du béton A à base d'andalousite chamotte ;
- Un très fort endommagement du béton D à base d'alumine spinelle. En effet 90% du claveau a été dissous ;
- Les résultats de corrosion « dynamique » sont comparables aux essais en auto-creuset tout en les complétant. Notamment l'imprégnation par les laitiers est plus faible grâce au gradient thermique (estimé à 150°C) entre la face chaude et la face froide. C'est principalement le cas pour les bétons B, C, et E.

IV.5.4 Expertise des réfractaires usagés d'un gazéifieur industriel

Les réfractaires proviennent d'un gazéifieur à flux entrainé de l'entreprise TKEnergy, situé au Danemark. Ce réacteur prototype (**Figure** IV-108 et **Figure** IV-109) d'une capacité de traitement de 100 kg/h comprend :

-Un dispositif d'alimentation en granulés de boues d'épuration ;
-Un dispositif de trempe des cendres liquides ;
-Un dispositif de trempe partielle du gaz ;
-Un échangeur de chaleur ;
-Un filtre ;
-Un traitement de gaz par lavage.

Figure IV-108 Réacteur de TKEnergy- zone haute température

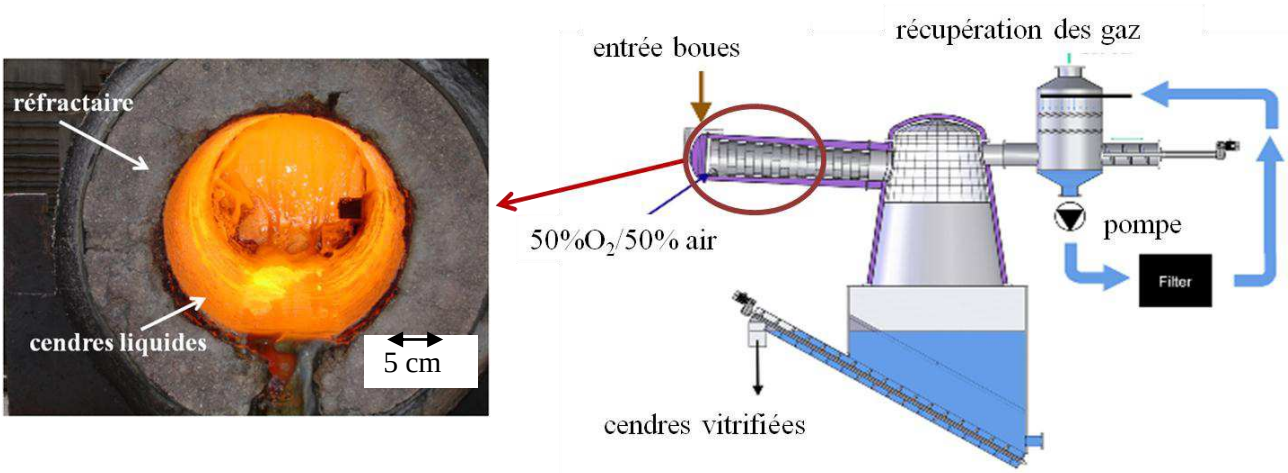


Figure IV-109 Schéma du réacteur de TKEnergy

Après une campagne d'essai de gazéification de quelques heures, les parois réfractaires sont démontées et découpées.

Un échantillon du réfractaire non corrodé, situé en face froide du réacteur, a été au préalable caractérisé. Ce béton industriel, (**Tableau** IV-34), est composé de corindon, de mullite, d'andalousite, de cristobalite et d'anorthite. Sa minéralogie est proche de celle du béton A.

phases cristallisées\bétons	intensité
corindon (Al_2O_3)	**
mullite ($Al_6Si_2O_{13}$)	**
andalousite (Al_2SiO_5)	***
anorthite	*
cristobalite	**

Tableau IV-34 Phases cristallisées du réfractaire industriel
(*) peu intense, (**) intense, (***) très intense

Les microstructures du réfractaire industriel non corrodé mettent en évidence :

- Des agrégats d'andalousite mullitisée (pointé n°1) de granulométrie pouvant atteindre 2 mm ;
- Des agrégats d'andalousite non convertis en mullite (pointé n°3) ce qui laisse à penser que la température d'utilisation du réfractaire n'est pas suffisante pour permettre la conversion totale ;
- D'une phase matricielle dont les agrandissements (**Figure** IV-111 et **Figure** IV-112) montrent la présence d'andalousite mullitisée (pointé n°5), de corindon (pointé n°6) et des phases cimentaires CA et CA_2 (pointé n°8 et 7 respectivement). Ces deux phases n'étaient pas observées par diffraction des rayons X, sans doute dû à leur pourcentage relativement faible ;

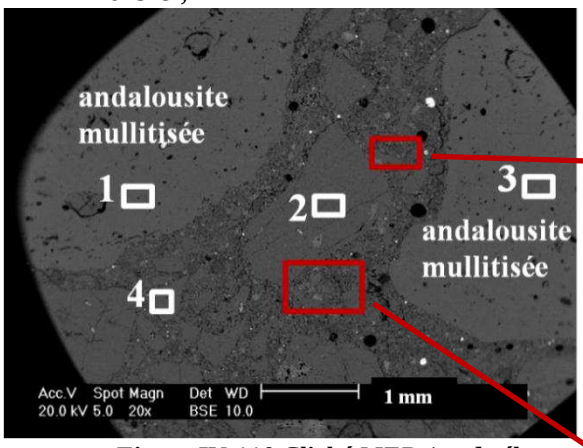


Figure IV-110 Cliché MEB (mode électron rétrodiffusés) des agrégats constituants le béton post mortem

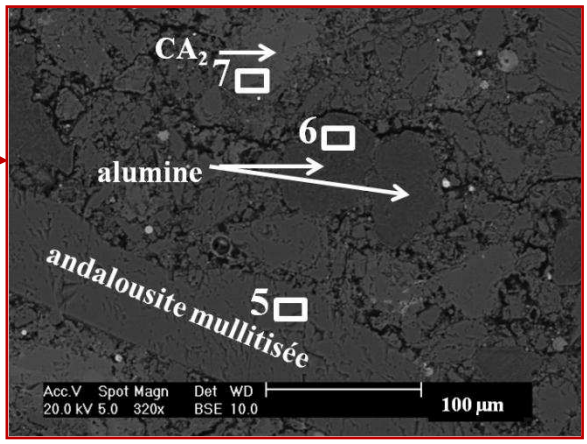


Figure IV-111 Agrandissement (mode électron rétrodiffusés) de la matice

zone	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
1	58.2	38.2		2.6	0.8
2	52.4	47			0.5
3	60.8	35.1		3.2	0.7
4	53	46.9			
5	61.4	38.5			
6	91.8	2.4	1.5	2.8	1.3
7	76.4	0.6	22.9		
8	64.7		35.2		
9	89.3	2.6			1.1
10	55	40.6		3.2	1.1

Tableau IV-35 Composition chimique par EDS des pointés n°1 à 10

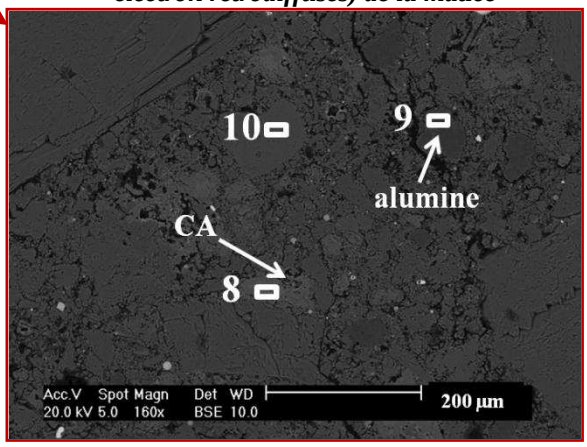


Figure IV-112 Agrandissement (mode électron rétrodiffusés) de la matrice

La **Figure** IV-113 montre un prélèvement de brique corrodée. La face chaude est constituée d'une fine couche de laitier résiduel (en noir). Le réfractaire est constitué de deux parties distinctes : la couche supérieure, d'une épaisseur de deux à trois centimètres, est plus claire que la partie basse du prélèvement (en face froide).

Des échantillons (**Figure** IV-114) d'une hauteur de 2 cm environ sont découpés. Les prélèvements A1 et B1 correspondent à la face chaude du réfractaire tandis que A4 et B4 sont assimilés à la face froide du réfractaire post mortem (**Figure** IV-114).

Figure IV-113 Réfractaire post mortem

Figure IV-114 Découpe du réfractaire post mortem

Les principales évolutions minéralogiques dans la zone de corrosion sont les suivantes :

- L'andalousite diminue en approchant de l'interphase laitier-réfractaire. Dans le même temps, la mullite augmente. Ce qui s'explique par une conversion de l'andalousite en mullite plus importante sur la face chaude ;
- Le quartz est présent seulement sur les échantillons proches de la face froide (B3 et B4). En B1 et B2 il s'est transformé sous l'effet de la température en cristobalite ;
- L'anorthite n'apparait pas en face chaude (échantillon B1).

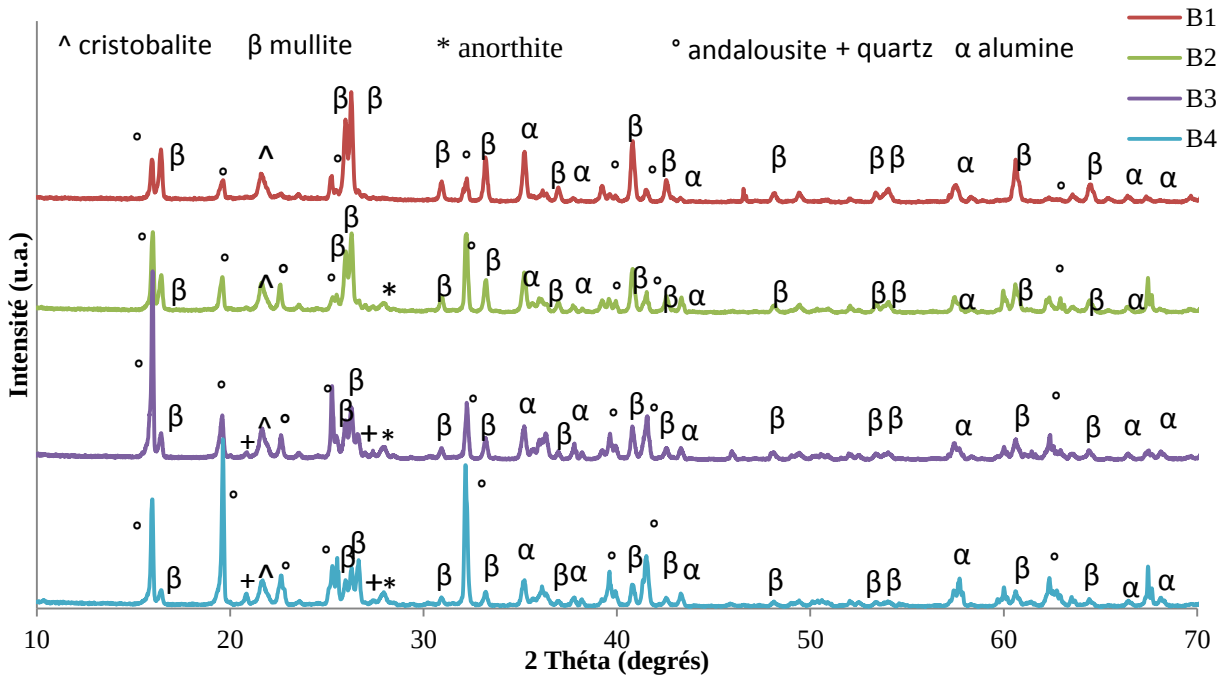


Figure IV-115 Evolution des phases cristallisées du réfractaire industriel en fonction de la profondeur

Les agrandissements (**Figure** IV-116, Figure IV-117, Figure IV-118) de la zone de corrosion mettent en évidence :

- Le laitier (pointé n°6) s'est enrichi en SiO_2 (21 → 25%m) et Al_2O_3 (10.9 → 18%m) par rapport à la composition initiale. Des cristaux riches en Fe_2O_3 et des cristaux riches en calcium et phosphore (pointés n°2 et 4) sont observés ce qui pourrait correspondre à une cristallisation d'hématite (Fe_2O_3) et de $Ca_3(PO_4)_2$. La diffraction des rayons X a montré que ces phases cristallisent entre 1300 et 1362°C, ce qui laisse à penser que la température de la face chaude est au minima de 1300-1362°C. Elle pourrait être plus élevée si les cristaux observés se sont formés au cours du refroidissement. De plus, un grain de SiO_2 provenant probablement d'un arrachement du réfractaire est observé (pointé n°1) ;
- Au niveau de l'interphase laitier-réfractaire, une précipitation de fines baguettes d'Al_2O_3 (pointé n°9) et d'anorthite (notée CAS_2, pointé n°8) est observée ;
- Une infiltration des agrégats par le laitier est observée, le pointé n°1 réalisé sur un grain d'andalousite mullitisée indique la présence de K_2O, élément provenant du laitier (**Figure** IV-119 et **Figure** IV-120) ;
- De plus, une dissolution progressive de certains agrégats (bord « dentelé » situé sur la partie inférieure du pointé n°2) sous l'action du laitier se produit ;
- Enfin, une modification structurale et chimique de la phase liante est mise en évidence. En effet la concentration d'éléments provenant du laitier y est importante (5.6%m de P_2O_5 sur le pointé n°3 et 2.4%m sur le pointé n°4).

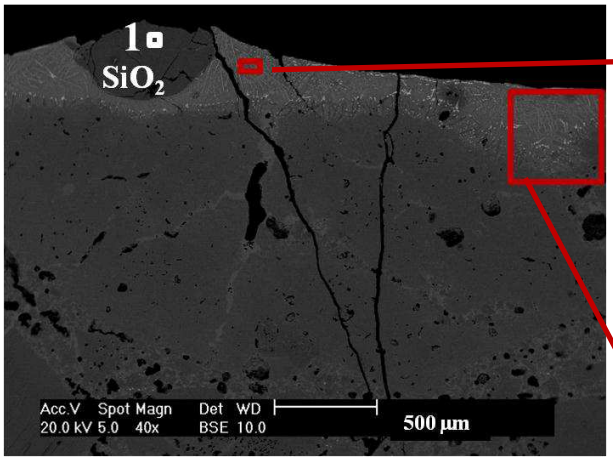


Figure IV-116 Microstructure MEB (mode électron rétrodiffusés) de l'interphase de corrosion (A1) du post mortem

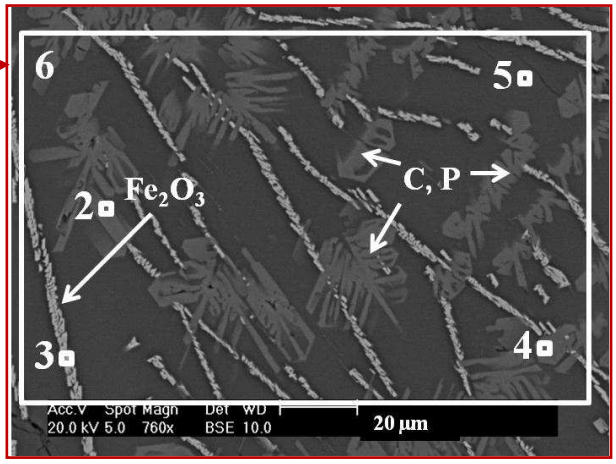


Figure IV-117 Agrandissement (mode électron rétrodiffusés) de l'interphase de corrosion (A1)

zone	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
1			100					
2	2.5	1.9	2.5	46.5		43.8		2.5
3	1.1	12.3	4.1	1.8		1.1	3.5	75.7
4	2.5	2.3	3.5	46.7		42.4		2.4
5	2.5	24.8	33.4	19.1	1.3	12.3	1.1	4.3
6	2.21	18.11	25.14	23.78	0.99	18.52	0.81	9.87
7		60.4	36.8		0.7	1.1		1
8		30.6	45.8	2.9	0.3	16.5		2.5
9		96.1	2.87			0.4		0.6

Tableau IV-36 Composition chimique par EDS des pointés n°1 à 9

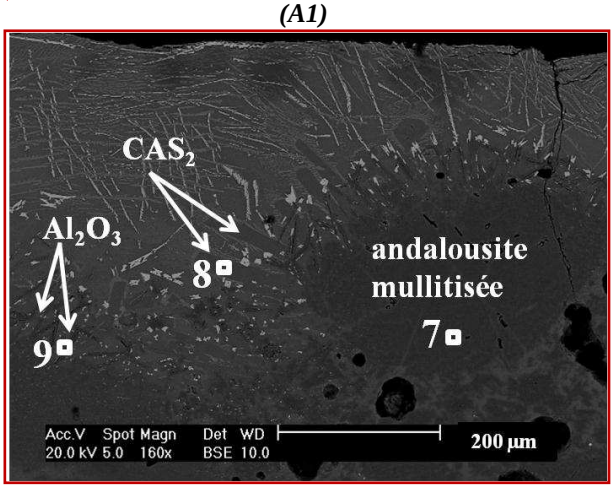


Figure IV-118 Agrandissement (mode électron rétrodiffusés) de l'interphase de corrosion (A1)

Sur l'échantillon A2 (**Figure** IV-121) situé à 20 mm sous le front de dissolution/ précipitation, aucune trace d'éléments provenant du laitier n'est retrouvée dans les analyses EDS.

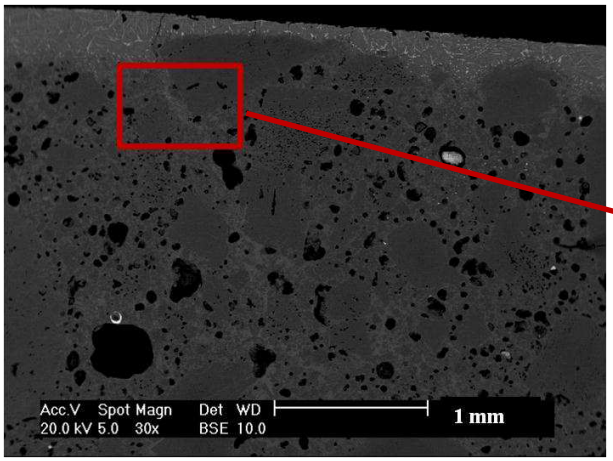


Figure IV-119 Cliché MEB (mode électron rétrodiffusés) de l'interphase de corrosion (A1) du post mortem

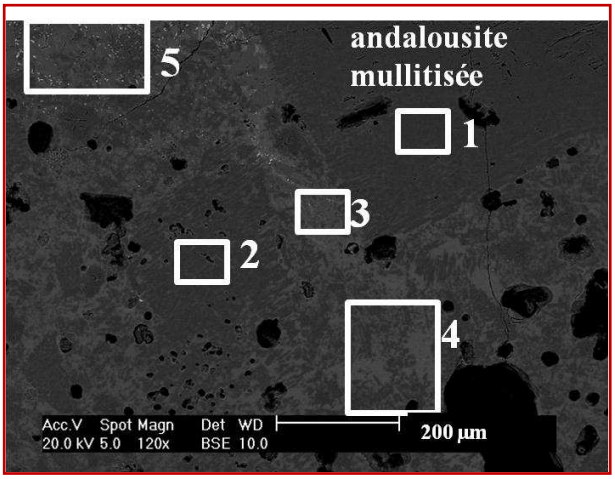


Figure IV-120 Agrandissement (mode électron rétrodiffusés) de l'interphase de corrosion (A1) du post mortem

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
1			60.7	35.9		0.3	1.4	0.4	1.1
2			60.4	36.3		0.3	1.6		1.1
3	1.2	0.6	29.8	47.1	5.6	0.9	8.7	1.0	4.8
4	0.6		45.4	42.6	2.4	0.4	4.5	1.0	2.9
5	0.5		48.1	36.8	3.2	1.1	5.7	0.7	3.8
6			60.8	35.7				2.70	0.76
7			56.6	43.4					
8			58.9	41.0					
9			62.0	37.9					
10			52.4	40.8			3.9	1.1	1.6
11			4.6	92.7				2.8	

Tableau IV-37 Composition chimique par EDS des pointés n°1 à 11

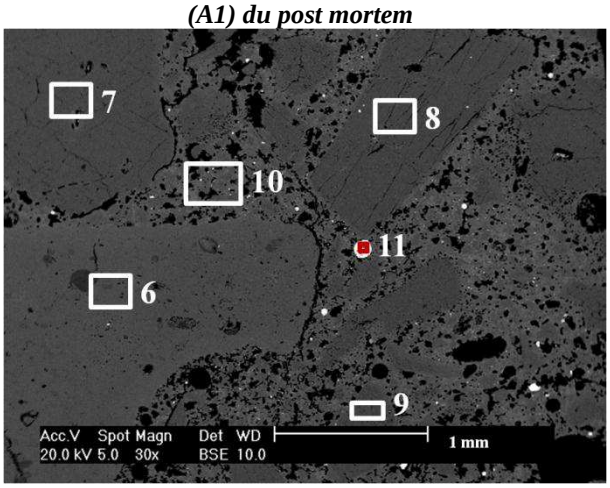


Figure IV-121 Agrandissement (mode électron rétrodiffusés) de l'échantillon A2

Discussion

Le réfractaire utilisé est un béton à base d'andalousite et dopé au corindon. Les échantillons « post mortem » prélevés en face chaude après l'essai, sont constitués d'un mélange de mullite, d'andalousite et de cristobalite La présence de ces éléments laisse donc à penser que la température du réacteur n'était pas suffisante pour permettre la conversion totale de l'andalousite en mullite.

Le béton A, dont la minéralogie est similaire à celle des échantillons « post mortem », n'a pas exactement les mêmes précipitations au niveau de la zone de corrosion. En effet, on y observait la précipitation d'une couche dense de mullite ce qui n'est pas le cas sur les réfractaires caractérisés ici.

Cette couche dense de mullite empêche l'infiltration du laitier. Cette barrière est due à la libération d'un verre riche en silice durant la transformation en température andalousite➔mullite.

IV.5.5 Cinétique de corrosion

IV.5.5.1 Méthodologie

D'un point de vue industriel, il est essentiel d'avoir une estimation de la vitesse d'usure du revêtement réfractaire en utilisation. Cette donnée cinétique permettra d'accéder à la durée de vie du réfractaire, et donc, de prévoir les opérations de maintenance des réacteurs et les coûts associés. A partir des essais de laboratoire, il est possible d'évaluer la cinétique de corrosion des réfractaires testés par la mesure de la perte de matière exprimée en mm/h. Cette cinétique a été déterminée par trois méthodes complémentaires à 1500°C :

1- Par essai statique en auto creuset. Les mesures sont réalisées en exploitant les microstructures. La perte de matière a été déterminée par la mesure du déplacement de l'interphase laitier-réfractaire avant et après essai. Sur l'exemple **Figure** IV-122, la perte de matière après un essai de corrosion statique de cinq heures est de 2.6 mm.

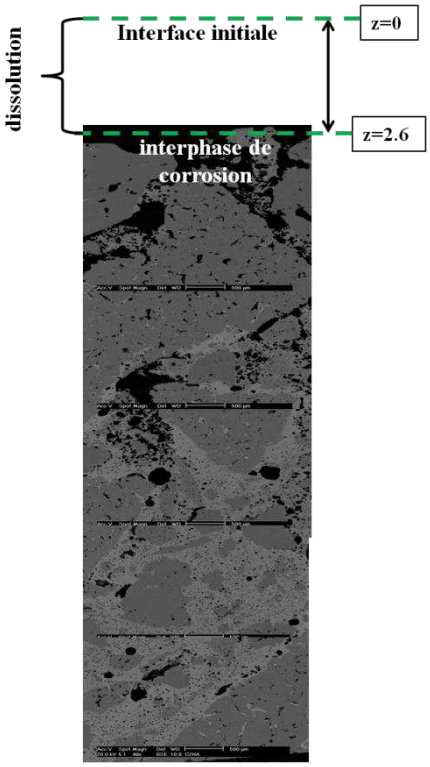


Figure IV-122 Mesure de perte de matière (en mm)sur le béton D après essai de corrosion statique

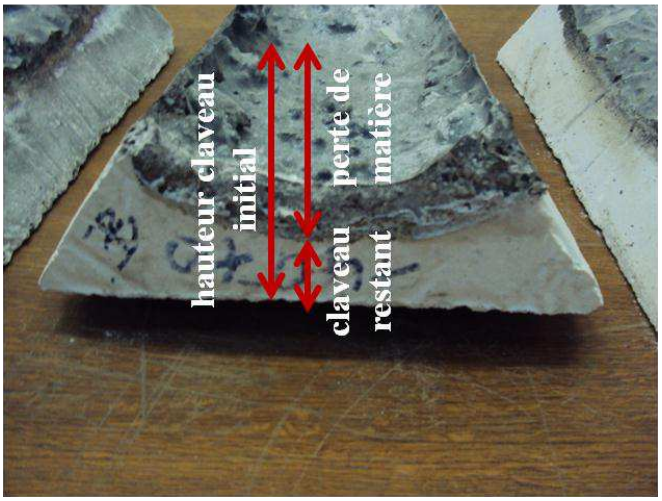


Figure IV-123 Mesure de perte de matière sur le béton D après essai de corrosion dynamique

2- Par essai statique en auto creuset avec prélèvement de laitier en cours d'expérimentation. L'évolution de la composition chimique du laitier au cours de l'essai, notamment d'éléments traceurs, absents initialement du laitier, permet de déterminer la quantité de réfractaire (normalisée à la surface de contact entre le laitier et le réfractaire) transférée vers le laitier.

3- Essai dynamique en four rotatif. La vitesse d'usure est déterminée par la mesure macroscopique de perte de matière. Sur l'exemple **Figure** IV-123, la perte de matière après un essai de corrosion dynamique de douze heures trente correspond à la différence entre la hauteur initiale du claveau (avant essai) et la hauteur finale du claveau (après essai).

Après une description de l'essai statique en auto creuset avec prélèvement de laitier, les résultats de cinétique de corrosion seront présentés.

IV.5.5.2 Préparation

Le four de corrosion (**Figure** IV-124) est un prototype original, conçu par la société AET en collaboration avec le CEMHTI. Il possède un orifice sur la partie supérieure du four pouvant s'ouvrir à l'aide d'une vanne. Cette ouverture permet d'accéder au laitier en fusion qui peut ainsi être prélevé, par capillarité, à l'aide d'une longue canne en inconel (**Figure** IV-125). La canne est ensuite trempée dans de l'eau puis découpée afin de récupérer le prélèvement de laitier vitrifié.

Figure IV-124 Four utilisé pour les essais de cinétique

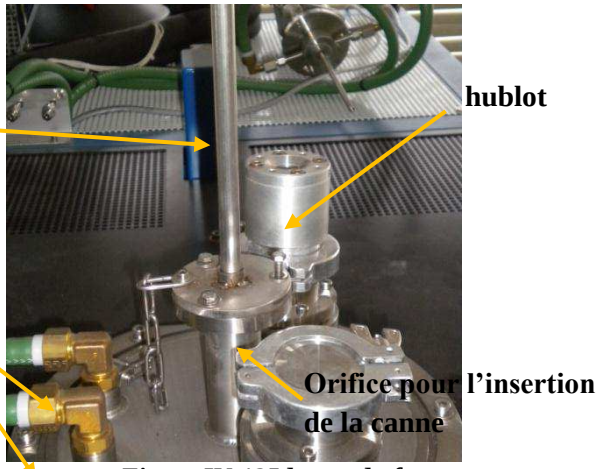


Figure IV-125dessus du four

Pour cet essai, des creusets cylindriques réalisés avec les bétons testés (de dimension h_{ext}=25cm, h_{int}=20cm $Ø_{ext}$=18 cm, $Ø_{int}$= 14 cm) ont été fabriqués. Après introduction du mélange d'oxyde simulant le laitier, les creusets et leurs contenus sont recuits durant 2h à 800°C afin de permettre la transformation des précurseurs.
Puis ils sont portés à la température d'essai (1500°C). La durée de l'essai est de cinq heures, comptabilisée à partir de la fusion du laitier.

Toutes les heures (**Figure** IV-126), des prélèvements sont effectués en vue d'analyses chimiques. Ces mesures permettent de connaitre l'évolution de la composition chimique du laitier en fonction du temps.

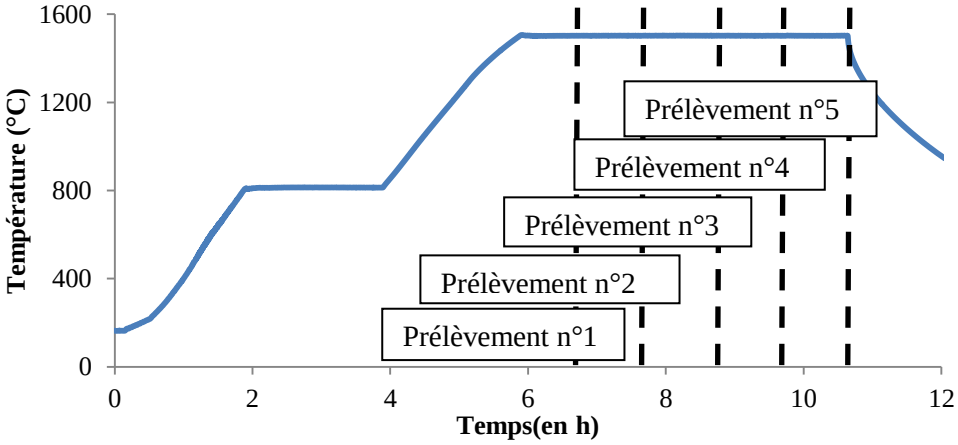


Figure IV-126 Chronologie des prélèvements effectués

Les prélèvements réalisés sur le béton A ont été analysés par fluorescence X (Shimadzu EDS720) et ceux des bétons B et E l'ont été par ICP/MS (pour Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).

Compte tenu des résultats de corrosion statique présentés au paragraphe IV.4.2, les bétons à base d'alumine tabulaire et d'alumine spinelle n'ont pas été testés pour éviter de percer les creusets et d'endommager le four.

IV.5.5.3 Résultats

Certains oxydes sont contenus seulement au sein du laitier (Fe_2O_3, P_2O_5). En suivant l'évolution de leur concentration dans le laitier en fonction du temps, la masse de réfractaire dissoute peut être estimée après chaque prélèvement.

Après avoir déterminé pour chaque prélèvement, la quantité de réfractaire dissoute dans le laitier, il est possible, connaissant la densité du béton réfractaire (d) et la surface de contact laitier-réfractaire (S), de déterminer le volume de matière dissout ($m_{dissout\ (à\ t+1)}$) et d'en déduire la profondeur (en mm) de dissolution (IV-13) :

$$h = \frac{m_{dissout(\text{à } t+1)}}{d * S} \qquad \textbf{\textit{(IV-13)}}$$

avec :

$$m_{dissout(\text{à } t+1)} = \frac{\%\ (\text{à } t) * m_{laitier\ initial}}{\%\ (\text{à } t+1)} \qquad \textbf{\textit{(IV-14)}}$$

Pour les trois réfractaires étudiés, la dissolution (en mm/h) est linéaire en fonction du temps (**Figure** IV-127 et **Tableau** IV-38) :

Béton	vitesse de dissolution (mm/h)
A	0.52
B	0.18
E	0.03

Tableau IV-38 Vitesse de dissolution des bétons réfractaires

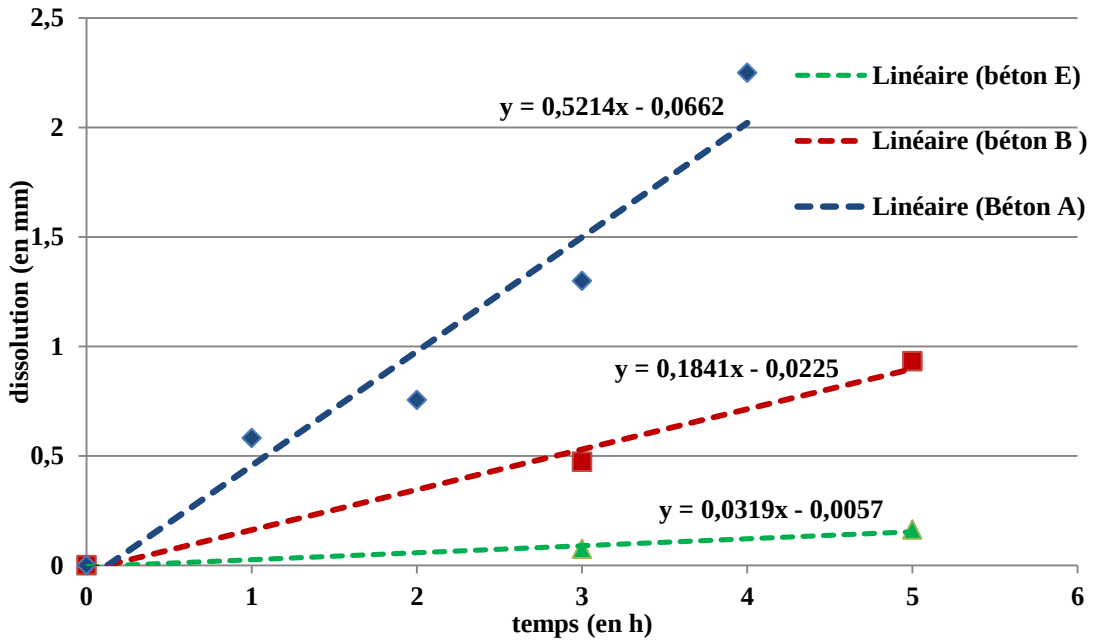


Figure IV-127 dissolution du réfractaire (en cm) en fonction du temps

Les résultats cinétiques, suivant les trois méthodes évoquées, sont présentés dans le **Tableau** IV-39

essai	méthodologie	mesure de perte de matière (mm/h)				
		A	B	C	D	E
Essai statique en autocreuset sans prélèvement-5h	Exploitation des microstructures. Mesure du déplacement de l'interphase laitier-réfractaire	0.66	0.92	1	0.5	0.12
Essai statique avec prélèvement-5h	Bilan matière. Détermination de la perte de matière à partir d'un élément traceur	0.52	0.18	Ø	Ø	0.03
Essai dynamique-12h30	Mesure macroscopique de la perte de matière	0.68	0.56	0.8	5.12	0.04
	Estimation vitesse d'usure (mm/h)	0.62*	0.55*	0.9**	2.81**	0.06*

Tableau IV-39 Estimation des vitesses d'usure des réfractaire
**moyenne sur trois essais, **moyenne sur deux essais*

Les résultats, similaires quelle que soit la méthode utilisée, amènent aux mêmes conclusions :

- Le béton à base d'alumine oxyde de chrome (E) est le plus résistant et se dissout le plus lentement en fonction du temps ;
- Le béton à base d'andalousite-chamotte et le béton à base de bauxite présentent une cinétique de dissolution similaire (mis à part pour l'essai avec prélèvement).

En faisant l'hypothèse que la paroi réfractaire du réacteur à une épaisseur de 150 mm et que l'installation soit arrêtée pour maintenance après une usure de 100 mm, on peut donc estimer la durée de vie du garnissage en fonction des réfractaires utilisés (**Tableau** IV-40).

Réfractaires	durée de vie (en heures)	fréquence des opérations de maintenance pour un fonctionnement en continu de l'installation
A	161	hebdomadaire
B	178	hebdomadaire
C	111	bi hebdomadaire
D	quelques heures	journalière
E	1600	bi mensuelle

Tableau IV-40 Estimation de la durée de vie du garnissage

Le béton Al_2O_3-Cr_2O_3 présente les performances les plus élevées. A noter que cette estimation a été réalisée à la température de 1500°C. Dans la réalité, la température de fonctionnement sera moins élevée et donc la cinétique d'usure sera plus faible. Par contre les sollicitations et notamment les chocs thermiques pourraient également limiter les performances.

IV.6 Conclusion

Le comportement à la corrosion des céramiques réfractaires garnissant le réacteur de gazéification a été étudié. L'objectif était d'aboutir au choix d'une qualité de béton la plus résistante possible face à un laitier simulant les inorganiques des boues d'épuration liquides à température de fonctionnement du réacteur.

Pour cela, des essais de plusieurs types (corrosion statique, avec ou sans prélèvement, et dynamique) ainsi qu'une expertise de réfractaires post mortem ont été effectués.

Le **Tableau** IV-41 synthétise l'ensemble des résultats de corrosion.

Les essais statiques ont permis dans un premier temps d'étudier les mécanismes de corrosion des réfractaires à 1500°C sous atmosphère oxydante puis de faire varier différents paramètres afin de comprendre leur influence sur la corrosion. Les points essentiels sont les suivants :

- Le béton à base d'alumine oxyde de chrome, bien qu'imprégné, n'est que très peu corrodé ;
- Les bétons riches en silice (andalousite et bauxite) précipitent des phases (corindon, anorthite et mullite) à l'interphase laitier-réfractaire ;
- La phase de mullite secondaire observée sur le béton d'andalousite évite l'imprégnation en profondeur du réfractaire ;
- Les phases liantes à base de spinelle et d'hibonite sont dissoutes par le laitier, entrainant une résistance à la corrosion très médiocre du béton à base de spinelle ;
- L'oxyde de phosphore P_2O_5 limite l'imprégnation des réfractaire car sa présence rend le laitier plus visqueux. De même, il réduit la profondeur de dissolution des bétons. En revanche, il dégrade plus fortement la matrice des bétons C et D, et pourrait avoir un rôle dans le mécanisme aboutissant à la disparition de l'hibonite ;
- L'atmosphère du réacteur n'influence pas la résistance à la corrosion des bétons en termes de profondeurs des zones corrodées et imprégnées. Néanmoins, les analyses EDS sur les réfractaires corrodés sous atmosphère réductrice indique une réduction croissante avec le taux de silice des bétons ;
- L'augmentation de la température a pour conséquence une augmentation des zones corrodées.

L'approche théorique réalisée à l'aide de diagrammes de phases permet une prédiction qualitative des tenues des réfractaires, de la dissolution ou de la précipitation de certaines phases.

L'essai de corrosion dynamique a confirmé les résultats mis en évidence en corrosion statique :

- Le béton à base d'alumine oxyde de chrome a une perte de matière dix fois moindre que les autres qualités ;
- L'érosion due à la rotation du four conduit à la destruction quasi-totale du béton à base d'alumine spinelle ;
- Les imprégnations des réfractaires sont réduites grâce au gradient thermique.

Les cinétiques de dissolution des réfractaires, déterminées grâce aux prélèvements, sont linéaires. Le béton à base d'oxyde de chrome a la vitesse de dissolution la plus faible.

Ces essais ont donc permis de mettre en évidence la très bonne tenue d'une céramique à base d'alumine et d'oxyde de chrome. En effet, ce béton, très dense, n'est que très peu corrodé par le laitier et n'est pas sensible aux conditions réductrices du réacteur. Cependant les réfractaires à base de chrome ont un prix plus élevé et un impact environnemental non négligeable. En effet, si le Cr^{III} (constituant du Cr_2O_3) n'a pas d'effet prouvé sur la santé, le Cr^{VI} est un élément cancérigène et ne doit pas être présent sur les matériaux usagés. Certains réfractoristes ne fabriquent d'ailleurs plus ce type de réfractaire.

Les autres qualités de réfractaires testées ont une résistance à la corrosion nettement inférieure à ce béton. Toutefois, un béton à base d'andalousite et de chamotte, dopé au corindon pourrait être un bon compromis puisqu'il est peu corrodé et a une infiltration de laitier très limitée grâce à la formation d'une couche protectrice de mullite.
Les bétons à base de bauxite, de spinelle et d'alumine tabulaire ne sont pas à retenir pour l'application en raison d'une corrosion et d'une imprégnation trop élevées.

	réfractaire	A		B		C		D		E	
	Base	Andalousite chamotte d'argile corindon		bauxite		alumine tabulaire		alumine spinelle		alumine oxyde de chrome	
Essai de corrosion	minéralogie	Mullite Anorthite corindon		Mullite Corindon anorthite		corindon anorthite gehlenite		Corindon Spinelle hibonite		Corindon ss Al_2O_3-Cr_2O_3 hibonite	
		corrosion	imprégnation	corrosion	imprégnation	corrosion	imprégnation	corrosion	imprégnation	corrosion	imprégnation
statique	1500°C-5h	*	Ø	*	**	***	***	**	**	Ø	**
	1500°C-5h-Sans P_2O_5	-	nd	-	nd	+	-	+	-	nd	nd
	1400°C-5h-atmosphère réductrice	=	=	=	+	=	=	=	=	=	=
	1350°C-5h	--	nd	-	nd	--	=	---	=	nd	nd
	1500°C-5h-cinétique de corrosion	**0,62 mm/h [1]**		**0,55 mm/h [1]**		**0,9 mm/h [2]**		**2,81 mm/h [2]**		**0,06 mm/h [1]**	
dynamique	1500°C-12h30	=	=	=	-	=	-	+++	-	=	-
analyse de post mortem	>1300°C-quelques heures										

Tableau IV-41 Tableau résumé des essais de corrosion. Evaluation des profondeurs de corrosion et d'imprégnation
Ø très faible, * moyenne **, importante, ***très importante, nd : non déterminée ou non réalisées

Comparaison avec l'essai statique à 1500°C en atm. Ox. : -moins important, = de même ampleur, + plus important.
[1]moyenne sur trois essais,[2] moyenne sur deux essais

Références bibliographiques

1. Poirier, J. Matériaux réfractaires, Propriétés et applications des céramiques. *Hermès science*. p. 109-140 (2001).

2. Houssa C. E. A review of the non-ferrous refractories market. *Industrial Minerals.* (1999)

3. Fédération Européenne des Fabricants de Produits Réfractaires : www.pre-europe.eu/

4. Gabis, V. Gauché, J.P. Les réfractaires en fonderie, *Editions techniques des industries de la fonderie.* (2008)

5. Barbotin. Les réfractaires non-façonnés en sidérurgie, Usinor Aciers. CESSID. (1987)

6. Bazant, Z. P. and Kaplan, M. F. Concrete at High Temperatures. *Pearson Education* (1996).

7. Parker, K. M. and J H Sharp, J. H. Refractory Calcium Aluminate Cements. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*. **81**(2), 35-42 (1982).

8. Schmitt, N. Hernandez, J-F. and Lamour, V. Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable. *Cement and concrete research*. **30**, 1597 -1607. (2000)

9. Simonin, F. Elaqra , H. Olagnon, C. and Fantozzi, G., Thermal conductivity and mechanical properties related to microstructure of a high alumina refractory castable. *Silicates Industriels*,. **66**(3-4), 33-39. (2001)

10. Alipandri, G. Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques, *Editions Septima Paris*. (1979)

11. Goto, K. Argent, B.B. Lee, W.E. Corrosion of $MgO-MgAl_2O_4$ spinel refractory bricks by calcium aluminosilicate slag. *Journal of the American Ceramic Society* **80** (2), 461-471 (1997).

12. Poirier, J. Bouchetou M.L., Prigent, .P, Berjonneau, J., An overview of refractory corrosion : observation, mechanisms and thermodynamic modelling, *Refractories Applications Transactions*, **3** (2), 2-12 (2007)

13. Prigent, P. Rôle des aluminosilicates sur la corrosion des réfractaires alumineux utilisés dans un four de cuisson d'anodes. *Diplôme de recherche technologique*, Ecole polytechnique de l'université d'Orléans, (2006)

14. Bahloul, O. Evolution en fonction de la température de propriétés élastiques de bétons réfractaires à base de carbure de silicium. *Thèse de doctorat*, 32-39 (2009)

15. Hundere. Myrhe, substitution of reactive alumina with microsilica in low cement and ultra low cement castables part II : Effect of temperature on hot properties, *5th Biennal Worldwide conference on refractories*, New Orleans, 4-7 Nov, 91-100 (1997)

16. Le Neindre, B. Tensions superficielle et interfaciales. Techniques de L'ingénieur, document en ligne 164.15.129.188/k475.pdf

17. Young, T. *Phil. Trans. Roy. Soc* **95**, (1805)

18. Bates, J.L. heterogeneous dissolution of refractory oxides in molten calcium-aluminium silicate. *Journal of the American Ceramic Society.***70** (3), 55-57 (1987).

19. Noyes, W. Whitney. The rate of solution of solid substances in their own solutions**.** *J. Am. Chem. Soc*. **19**, 930–934 (1897)

20. Nernst, W. Theorie der reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen *Z. Phys. Chem*., **47** 52–55 (1904)

21. Quafssaoui, F. Rôle et effet de l'andalousite sur le comportement à la corrosion des céramiques réfractaires à haute teneur en alumine par les laitiers sidérurgiques. *Thèse de doctorat*. Université d'Orléans, 19-28 (2004)

22. Pretorius, E; Carlisle, R.C.: *"Foamy Slag Fundamentals and their Practical Application to Electric Furnace Steelmaking"*, Iron & Steelmaking,.**10**. 79-88 (1999)

23. Skillen, A. Sillimanite minerals. *Raw material for refractory industry, Industrial Minerals*, 49-63, (1993)

24. Caballero, A. Requena, J. De Aza, S. Refractory bauxites. How processing can improve high temperature mechanical properties. *Ceramics international*. **12** (3), 155-160 (1986)

25. Mc Crachen, W. Bauxite a refractory workhorse. *Am. Ceram. Soc. Bull*. **77** (11), 57-61 (1998)

26. Collins, A. Webster R. Slag attack mechanisms of alumina-silicate refractories, *The Refractory Engineer*, 2-8 (2001)

27. Alper, A.M. Mc Nally, R. Ribbe, P.G. Doman, R.C. *Journal of the American Ceramic Society* **45** (6), 264 (1962).

28. Oh, Shen, Slag penetration into oxide refractories, *Am. Ceram. Soc. Bull*. **56** (7), 649-650 (1977)

29. Bunting, E.N. *Bur. Standards J. Research*, **6** (6), 317 (1931)

30. Corp, M.I. An Introduction To The Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis On Reduction And Presentation of Experimental Data *Paul A . Webb Norcross* , Georgia. *Mercury* (2001).

31. Fies, J.C. Bruand, A. Textural porosity analysis of a silty clay soil using pore volume balance estimation, mercury porosimetry and quantified backscattered electron scanning image. *Geoderma*, **47**, 209-219. (1990)

32. Ildefonse, J.P. Gabis, V. Cesbron, F. Mullitization of andalusite in refractory bricks. *Key Engineering Materials***, 132-136**, 1798-1801 (1997)

33. Ildefonse, J.P. Gabis, V. Rigaud, M. Rebouillat, L. Daniellou P. Dubreuil, P. F. Mullitization of andalusite in bricks and castables. *Proceedings of UNITECR'97*, **2**, 899-908 (1997)

34. Poirier, J. Recent tendencies in refractories in relation with services conditions in the steel industry. *Proc. of the 39th International Colloquium on Refractories*. Aachen, 6-16 (1996)

35. Meyer-Rau, S. Telle, R. J. Eur. Ceram. Soc. **25,** 1049-1054 (2005).

36. Vázquez, B. a., Pena, P., de Aza, a. H., Sainz, M. a. & Caballero, a. Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminate by calcium silicate slags. *Journal of the European Ceramic Society* **29**, 1347-1360 (2009).

37. Liu, J. *et al.* In situ observation of the direct and indirect dissolution of MgO particles in $CaO–Al_2O_3–SiO_2$-based slags. *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 1961-1972 (2007).

38. Cho, M.-kyu, Hong, G.-gon & Lee, S.-keun Corrosion of spinel clinker by $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ladle slag. *Journal of the European Ceramic Society* **22**, 1783-1790 (2002).

39. Zhang, S. Rezaie, H. R. Sarpoolaky, H. Lee, W.E. Alumina dissolution into silicate slag. *Journal of the American Ceramic Society* **83** [4], 897-903 (2000).

Conclusion Générale

L'utilisation de la biomasse apparait comme une alternative future pour pallier à l'épuisement des ressources énergétiques d'origine fossile. En effet, la conversion thermochimique de la biomasse permet de produire des gaz de synthèse riches en monoxyde de carbone et de dihydrogène, utilisables pour la production d'électricité, de biocarburants ou de composés chimiques.
Dans ce contexte, l'utilisation de boues d'épuration assurerait à ce type de déchets organiques une valorisation énergétique. La gazéification de ces boues présente deux principaux avantages : une production de gaz de synthèse et l'obtention de cendres vitrifiées. Néanmoins, la très forte charge minérale (entre 30 et 50% massique) a une influence considérable, sur le procédé de gazéification, qu'il est nécessaire de connaitre et de maitriser.
Les travaux présentés dans ce mémoire, ont un double objectif :

- Comprendre le rôle joué par les inorganiques lors de la gazéification des boues d'épuration ;
- Etudier les mécanismes de corrosion des céramiques réfractaires en vue d'apporter des préconisations industrielles en particulier sur le choix des matériaux.

Pour atteindre ces objectifs plusieurs verrous scientifiques devaient être levés. En effet, les systèmes représentatifs de la fraction minérale (CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5) des boues, contenant un pourcentage élevé d'oxyde de phosphore (15%) ainsi que leur interaction avec les matériaux céramiques du réacteur sont très peu étudiés. La prédiction de leur comportement en température est difficile par le manque de données physico-chimiques en température.

Compte tenu de son bas point de fusion (environ 300°C), l'oxyde de phosphore, peut agir comme fondant et diminuer significativement la température de fusion des inorganiques, il était donc nécessaire de déterminer la température de liquidus des systèmes contenant P_2O_5.

La détermination des températures de liquidus a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques expérimentales complémentaires : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage après trempe des échantillons, et les analyses thermiques (ATG, ATD, DSC).

Dans un premier temps, afin d'améliorer les données physico-chimiques et thermodynamiques, une étude a portée sur deux compositions du binaire SiO_2-P_2O_5: un échantillon 50% massique SiO_2-50% massique P_2O_5, et un second de composition 75% massique SiO_2-25% massique P_2O_5.

Le système SiO_2-P_2O_5 cristallise en formant un mélange de quartz et de phosphates de silicium sous plusieurs formes. Pour la composition riche en silice on observe la formation de SiP_2O_7 cubique tandis que pour la composition équi-massique, 3 polymorphes différents sont formés : SiP_2O_7 cubique, SiP_2O_7 monoclinique et un composé plus complexe de formule $Si_5O(PO_4)_6$ ou $Si_3(PO_4)_4$.

- Pour la composition **50% SiO_2-50% P_2O_5**, les températures de liquidus obtenues sont de **1137°C** (+/- 20°C) par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage.
- Pour la composition **75% SiO_2-25% P_2O_5**, les températures de liquidus obtenues sont de **1242°C** (+/- 20°C) par diffraction des rayons X et **1262°C** (+/- 20°C) par microscopie électronique à balayage.

Les températures de liquidus obtenues sont proches des valeurs de la bibliographie et ces résultats ont permis d'améliorer les simulations thermodynamiques de systèmes contenant ces deux oxydes.

Dans un second temps, deux compositions, constituées de 7 oxydes (SiO_2-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5-K_2O-Na_2O) et représentant la fraction minérale des boues ont été étudiées. La composition S est une composition moyenne de 34 analyses et la composition T est représentative de la fraction minérale d'une boue utilisée par un gazéifieur opérationnel. La particularité du composé T est sa forte proportion en P_2O_5.

Les expériences menées ont mis en évidence d'une part la cristallisation d'un phosphate de chaux et de fer de formule $Ca_9Fe(PO_4)_7$, très stable thermiquement et d'autre part une température de liquidus plus importante pour la composition comportant le taux de P_2O_5 le plus élevé.

- Pour la composition **S**, les températures de liquidus obtenues sont de **1257°C** (+/-20°C) par diffraction des rayons X et **1292°C** (+/- 20°C) par microscopie électronique à balayage.
- Pour la composition **T**, les températures de liquidus obtenues sont de **1358°C** (+/-20°C) par diffraction des rayons X et **1337°C** (+/- 20°C) par microscopie électronique à balayage.

Ces températures de liquidus sont situées sur la plage de température de fonctionnement d'un gazéifieur à lit entrainé.

Puis, l'étude de la volatilisation des inorganiques, en particulier du phosphore, a été étudiée afin de se prémunir contre la pollution des gaz de synthèse formés et la corrosion des structures métalliques en aval. Très peu de données existent dans la littérature sur cette thématique.

Cette étude a été réalisée par une approche thermodynamique et par des expériences cinétiques menées au laboratoire. Elle a été effectuée pour:

- Des mélanges modèles binaires et ternaires à base de P_2O_5 : SiO_2-P_2O_5, CaO-P_2O_5, SiO_2-CaO-P_2O_5;
- Des mélanges représentatifs des minéraux contenus dans les boues d'épuration.

Les résultats obtenus, par calculs thermodynamiques et par expérimentation in situ en température, montrent une vaporisation très limitée pour les systèmes contenant de la chaux. En effet, on observe la formation de phases réfractaires très stables, associant la chaux au phosphore, tels que $Ca_3(PO_4)_2$ et $Ca_9Fe(PO_4)_7$. Il y a donc, pour ces systèmes, une bonne concordance entre la thermodynamique et les mesures expérimentales, les quelques différences obtenues étant dues à la formation de phases légèrement différentes. La thermodynamique privilégie la formation de $Ca_3(PO_4)_2$ tandis que l'expérimentation montre l'existence de $Ca_9Fe(PO_4)_7$.

Une différence importante est, par contre, observée pour le binaire SiO_2-P_2O_5 pour lequel la thermodynamique prédit une volatilisation totale dès 550°C alors que les expériences cinétiques indiquent une vaporisation de 12% du P_2O_5 à 1300°C. Cet écart est expliqué par le fait que le logiciel utilisé ne tient pas compte de la formation d'espèces stables associant la silice au phosphore, comme SiP_2O_7 observé par diffraction des rayons X.

Les pertes de masse sont très faibles sur les compositions représentatives des inorganiques des boues d'épuration : **0.2% sur la composition S** et **0,4% sur la composition T**.

Dans le cadre de la gazéification, le temps de séjour de la biomasse étant très faible (quelques secondes), la volatilisation est négligeable.

Enfin, les mécanismes de corrosion des céramiques réfractaires en contact avec les oxydes liquides ont été étudiés pour choisir le matériau le plus adapté pour cette application.

Les matériaux choisis pour cette étude sont des bétons réfractaires à haute teneur en alumine et basse teneur en ciment constitués des matières premières suivantes : andalousite/chamotte d'argile/corindon, bauxite, alumine tabulaire, alumine spinelle alumine/oxyde de chrome. Le comportement de ces réfractaires face à un laitier riche en P_2O_5, n'avait pas été étudié jusqu'à présent.
Les essais de corrosion statique et dynamique en laboratoire (réalisés à 1500°C sous air) ont permis d'évaluer la tenue à la corrosion de ces réfractaires. Les analyses de microstructures réalisées au microscope électronique ainsi que l'évolution de la minéralogie par diffraction des rayons X ont mis en évidence :

- **Une excellente tenue du réfractaire à base d'alumine - oxyde de chrome**
- Une bonne résistance du béton constitué d'andalousite - chamotte
- Une forte dégradation du réfractaire à base d'alumine - spinelle

Les essais ont démontré l'effet bénéfique de l'oxyde de chrome par formation d'une solution solide $Al_{2-x}Cr_xO_3$ très résistante à la dissolution. Le béton à base d'andalousite voit son imprégnation, par les oxydes liquides, limitée par la formation d'une couche dense de mullite secondaire à l'interphase laitier-réfractaire. Les bétons à base de spinelle et d'alumine tabulaire ne conviennent pas car ils ne présentent pas une résistance suffisante. C'est particulièrement le cas pour le béton d'alumine spinelle qui par dissolution de sa phase cimentaire, constituée d'hibonite, est dégradé à plus de 90% lors de l'essai de corrosion dynamique.

Les influences de divers paramètres tels que l'atmosphère du réacteur, le rôle du phosphore et de la température ont également été évaluées.
Il s'avère que la présence de dihydrogène (H_2) dans l'atmosphère du réacteur n'influe pas sur la tenue des réfractaires constitués d'alumine tabulaire et d'alumine-oxyde de chrome mais dégrade de manière plus importante les bétons riches en silice (andalousite et bauxite) et le béton à base de spinelle.
L'oxyde de phosphore, P_2O_5, en augmentant la viscosité du laitier réduit légèrement l'imprégnation des réfractaires. Il diminue également la dissolution des bétons.

Dans le cadre d'une application industrielle l'utilisation d'un réfractaire composé d'alumine et d'oxyde de chrome est préconisée. Néanmoins, l'aspect environnemental du chrome et de la possibilité de formation de Cr^{VI}, limite l'usage de ce matériau.

Une seconde alternative envisageable est l'utilisation du réfractaire à base d'andalousite dont les performances resteront cependant inférieures à l'alumine-oxyde de chrome.

Ce travail de thèse offre de nombreuses perspectives :

Tout d'abord, la connaissance du comportement de la fraction minérale des boues peut être améliorée, en étudiant son comportement en atmosphère réductrice. L'étude menée sur le binaire SiO_2-P_2O_5 a permis d'améliorer les bases de données thermodynamiques, néanmoins il apparait essentiel d'explorer d'autres parties de ce diagramme, notamment la zone riche en phosphore. D'autres systèmes binaires ou ternaires à base de P_2O_5 par exemple Fe_2O_3-P_2O_5 ou Fe_2O_3-CaO-P_2O_5 doivent également être étudiés afin de prédire de manière plus fiable le comportement des boues en conditions de service, notamment à l'aide de calculs thermodynamiques optimisés (par exemple à

l'aide de la méthode Calphad). Il s'agit d'une recherche de grande ampleur, utile dans le cadre de la gazéification des biomasses.
La volatilité des alcalins, Na_2O et K_2O bien que présents en proportion moindre que l'oxyde de phosphore, n'a pas été étudiée dans le cadre de ce travail et nécessite de ce fait une étude approfondie.
Concernant le garnissage réfractaire du réacteur, il serait intéressant de disposer d'un réfractaire présentant des performances équivalentes à celles d'un réfractaire alumine - oxyde de chrome en s'affranchissant des problèmes environnementaux liés à la présence d'éléments, tel que le chrome, dangereux pour la santé. Des céramiques réfractaires constituées d'alumine - oxyde de titane ou d'alumine - zircone pourraient être de bons candidats. Les recherches sont actuellement en cours, l'objectif étant de mettre sur le marché des matériaux adaptés notamment dans le cadre de la gazéification du charbon. Le challenge reste difficile, de nombreuses études sont encore nécessaires.
A plus brève échéance, les réfractaires sélectionnés, dans le cadre de cette thèse, doivent être testés à l'échelle de réacteurs de gazéification de grande taille (unité pilotes ou industrielles), afin de valider les orientations obtenues par les essais en laboratoire. Cette validation passe par des expertises approfondies (détermination des vitesses d'usure, analyse d'échantillons « post mortem »), effectuées en plusieurs campagnes d'essais.
Enfin, la gazéification permet, contrairement à l'incinération, de vitrifier les cendres, il serait intéressant d'en trouver une utilisation afin de rendre la gazéification de ce type de biomasse plus valorisante que l'incinération. Par exemple, la valorisation de l'oxyde de phosphore, oxyde fortement utilisé dans l'industrie et l'agriculture serait particulièrement bénéfique.

Table des illustrations et des tableaux

Table des figures

Figure I-1 Evolution de la consommation d'énergie primaire (en millions de tep) par source. (: géothermie, solaire, éolien) [2]* 15
*Figure I-2 Evolution de la consommation d'énergie finale (en millions de tep) par source (** : géothermie, solaire, éolien [2])* 15
Figure I-3 consommation d'énergie primaire par type d'énergie en %([1], France, 2010) 16
Figure I-4 Consommation d'énergie finale par secteur en 2008, en Mtep, [2] 17
Figure I-5 Emissions de CO_2 par zone géographique 18
Figure I-6 Pic pétrolier [2] 19
Figure I-7 Evolution de la consommation d'énergie primaire par zone géographique [2] 20
Figure I-8 Croissance démographique mondiale (prévisions 2050) [8] 20
Figure I-9 Possibilités d'utilisation du syngaz [16] 23
Figure I-10 Distribution des produits de pyrolyse [18] 25
Figure I-11 Réacteur à lit fixe à contre-courant [18] 26
Figure I-12 Réacteur à lit fixe à co-courant [18] 26
Figure I-13 Réacteur à lit fluidisé [18] 27
Figure I-14 Réacteur à lit entrainé [XY] 27
Figure I-15 Composition moyenne (en % massique) de la fraction minérale de 34 boues d'épuration 28
Figure I-16 Composition (en % massique) de la fraction minérale d'une boue atypique 28
Figure I-17 Le programme « Slugas » 31
Figure II-1 principe de la DSC 39
Figure II-2 Détermination de la température de liquidus par diffraction des rayons X 40
Figure II-3 Limite de détection de cristaux par diffraction des rayons X 41
Figure II-4 Diffractomètre BRUCKER D8 advance 41
Figure II-5 Montage expérimental pour la trempe en capsule scellée 42
Figure II-6 Détermination de la température de liquidus par microscopie 43
Figure II-7 système SiO_2-P_2O_5 d'après Tien et Hummel [2] 44
Figure II-8 système SiO_2-P_2O_5 d'après Mal'shikov et Bondar [3] 45
Figure II-9 Compositions replacées dans le diagramme établi par Tien et Hummel 46
Figure II-10 Compositions replacées dans le diagramme établi par Mal'shikov et Bondar 46
Figure II-11 ATD/ATG SETERAM 7.6 SETSYS 2400 47
Figure II-12 Analyse thermogravimétrique de l'échantillon 75% SiO_2-25% P_2O_5 47
Figure II-13 Analyse thermogravimétrique de l'échantillon 50% SiO_2-50% P_2O_5 47
Figure II-14 Cristallisation de l'échantillon 50%m SiO_2et 50%m P_2O_5 entre 800°C et 1000°C 48
Figure II-15 Température de liquidus de l'échantillon 50%m SiO_2et 50%m P_2O_5 49
Figure II-16 DSC sur l'échantillon 50%m SiO_2et 50%m P_2O_5 49
Figure II-17 clichés MEB de l'échantillon trempé à 1100°C (électrons rétrodiffusés) 50
Figure II-18 clichés MEB de l'échantillon trempé à 1125°C (électrons rétrodiffusés) 50
Figure II-19 clichés MEB de l'échantillon trempé à 1150°C (électrons rétrodiffusés) 50
Figure II-20 Cristallisation de l'échantillon 75% SiO_2-25% P_2O_5 entre 800°C et 1000°C 51
Figure II-21 Température de liquidus de l'échantillon 75 SiO_2-25 % P_2O_5 par DRX 52
Figure II- 22 analyse thermique différentielle sur l'échantillon 75 %m SiO_2 25%m P_2O_5 52
Figure II-23 clichés MEB de l'échantillon trempé à 1225°C (électrons rétrodiffusés) 53
Figure II-24 clichés MEB de l'échantillon trempé à 1250°C (électrons rétrodiffusés) 53
Figure II-25 Diagramme SiO_2-P_2O_5 modélisé [4] 54
Figure II-26 Ecart type sur la composition des inorganiques contenus dans les boues [14]. 56
Figure II-27 Analyse thermogravimétrique sur les compositions modélisées 59

Figure II-28 Diffractogrammes des compositions S et T préparées par fusion 59
Figure II-29 Diffractogrammes des échantillons S et T préparées par frittage 12h à 800°C 60
Figure II-30 Diffractogrammes des échantillons S et T préparés par broyage 61
Figure II-31 cristallisation de la composition S entre 800°C et 1200°C 62
Figure II-32 Température de liquiduss de la composition S par diffraction des rayons X 62
Figure II-33 Diffractogrammes de la composition S trempé à 1250°C suivant différentes préparations 63
Figure II-34 Diffractogrammes de la composition S trempé à 1262°C suivant différentes préparations 64
Figure II-35 DSC sur l'échantillon S 64
Figure II-36 Microstructures de l'échantillon S en fonction de la température de recuit. Observées au MEB en mode électrons rétrodiffusés 66
Figure II-37 Cristallisation de la boue T entre 800°C et 1300°C 67
Figure II-38 Température de liquidus de la composition T entre 1350°C et 1367°C 68
Figure II-39 DSC sur l'échantillon T 68
Figure II-40 Microstructures (mode électrons rétrodiffusés) de l'échantillon T en fonction de la température de recuit. 69
Figure II-41 évolution de la composition massique de la phase vitreuse de la composition S en fonction de la température 72
Figure II-42 Evolution de la viscosité de la phase vitreuse de la composition S en fonction de la température 73
Figure II-43 Evolution de la composition de la phase vitreuse de la composition T en fonction de la température 74
Figure II-44 Evolution de la viscosité en fonction de la composition de la phase vitreuse de la composition T 74
Figure II-45 Phases observées au MEB et par DRX en fonction de la température pour les binaires SiO_2 P_2O_5 77
Figure II-46 phases observées au MEB et par DRX en fonction de la température pour les boues S et T 78
Figure III-1 Diagramme de phase CaO-P_2O_5 (% massique) 87
Figure III-2 Le diagramme CaO-SiO_2-P_2O_5 88
Figure III-3 Composition des échantillons préparés dans le diagramme de phase CaO-SiO_2-P_2O_5 [15] 91
Figure III-4Fraction massique du phosphore en phase gazeuse en fonction de la température pour la composition50%m SiO_2- 50%m P_2O_5 93
Figure III-5 Fraction massique du phosphore en phase gazeuse en fonction de la température pour le binaires 50% massique CaO-50% massique P_2O_5 93
Figure III-6 Phases condensées en fonction de la température sous atmosphère oxydante pour 50%m CaO-50%m P_2O_5 94
Figure III-7 Phases condensées et liquides en fonction de la température en absence d'oxygène pour 50%m CaO-50%m P_2O_5 94
Figure III-8 Evolution de la fraction massique du phosphore en phase gazeuse en fonction de la température 95
Figure III-9 Fraction massique de phosphore dans les phases $Ca_2P_2O_7$ et CaP_2O_6 en fonction de la température 96
Figure III-10 Courbes ATG pour le binaire 50% SiO_2-50% P_2O_5 (courbes rouge et bleue) et 75% SiO_2-25% P_2O_5 (courbe verte) suivant des traitements thermiques différents en fonction de la température. 97
Figure III-11 Perte de masse de l'échantillon 50 % m SiO_2-50% m P_2O_5 en fonction du temps de palier à 1150°C 98
Figure III-12 Volatilité des espèces phosphorées dans le binaire SiO_2-P_2O_5 calculé avec Thermocalc® 100
Figure III-13 Creusets utilisé en nitrure de bore- 2 échantillons et la référence en silice pure 100
Figure III-14 75%m SiO_2-25%m P_2O_5 (à gauche) 100
Figure III-15 Spectromètre de masse haute température 101
Figure III-16 Espèces détectées par le spectromètre de masse en fonction de la température pour l'échantillon 75% SiO_2-25% P_2O_5 101
Figure III-17 Espèces détectées par le spectromètre de masse en fonction de la température pour l'échantillon 50% SiO_2-50% P_2O_5 102
Figure III-18 ATG (courbe rouge) et DSC (courbe bleue) pour le binaire 50%m CaO-50%m P_2O_5, les cercles violets représentent les accidents thermiques. 102
Figure III-19 ATG (courbe rouge) et température (courbe noire) pour le binaire 50%m CaO-50%m P_2O_5 en fonction du temps. 104
Figure III-20 Analyses thermogravimétriques sur les échantillons du ternaire CaO-SiO_2-P_2O_5 [15] 105

Figure III-21 Diffraction des rayons X sur les échantillons du ternaire $CaO-SiO_2-P_2O_5$ [15] 106
Figure III-22 Fraction volatile pour la composition S en fonction de la température. 108
Figure III-23 Fraction volatile pour la composition T en fonction de la température. 108
Figure III-24 Phases condensées en fonction de la température pour la composition S [15]. 109
Figure III-25 Phases condensées en fonction de la température pour la composition T [15]. 109
Figure III-26 Evolution de la fraction molaire des gaz minoritaires en fonction de la température pour la composition S [15]. 110
Figure III-27 Evolution de la fraction molaire des gaz minoritaires en fonction de la température pour la composition T [15]. 110
Figure III-28 Evolution de la fraction molaire de phosphore en phase gaz en fonction de la température et des phases condensées formées pour la composition T 111
Figure III-29 Courbe ATG des inorganiques contenus dans les boues en fonction de la température [15]. 112
Figure IV-1 Marché européen des produits réfractaires en 2009 [3] 121
Figure IV-2 principaux rôles des matériaux réfractaires 121
Figure IV-3 Représentation schématique des différentes tensions s'exerçant sur une goutte de liquide en équilibre sur un solide 125
Figure IV-4 Composition (oxydes majoritaires) des bétons utilisés 130
Figure IV-5 Cuisson des pièces réfractaires 130
Figure IV-6 Distribution des volumes cumulés de la porosité selon la classe des pores 135
Figure IV-7 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) des agrégats constituants le béton A 137
Figure IV-8 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la partie matricielle du béton A 137
Figure IV-9 Agrandissement d'un grain d'andalousite mullitisé (mode électrons rétrodiffusés) 138
Figure IV-10 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) des agrégats constituants le béton B 139
Figure IV-11 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la matrice du béton B 139
Figure IV-12 Cliché (en mode électrons rétrodiffusés) d'un grain de bauxite 139
Figure IV-13 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) des agrégats constituants le béton C 140
Figure IV-14 Agrandissement d'un grain d'alumine (mode électrons rétrodiffusés) contenu dans le béton C 140
Figure IV-15 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la phase matricielle du béton C 140
Figure IV-16 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) des agrégats constituants le béton D 141
Figure IV-17 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la phase matricielle du béton D 141
Figure IV-18 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) des agrégats constituants le béton E 142
Figure IV-19 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) d'un grain d'alumine réagissant avec le Cr_2O_3 142
Figure IV-20 Cliché MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la phase cimentaire du béton E 142
Figure IV- 21 Schéma de l'essai de corrosion statique 145
Figure IV-22 Essai de cinétique de corrosion 145
Figure IV-23 Schéma de l'essai comparatif sous différentes atmosphères 145
Figure IV-24 Définition schématique des étendues d'imprégnées et de corrosion sur un auto-creuset après essai de corrosion 146
Figure IV-25 Aspect général d'un creuset après essai de corrosion 147
Figure IV-26 Localisation des prélèvements analysés sur un creuset corrodé 147
Figure IV-27 vue d'ensemble de la corrosion d'un creuset d'andalousite/ chamotte d'argile 148
Figure IV-28 Principe de l'essai de corrosion dynamique 149
Figure IV-29 Représentation schématique d'un claveau 149
Figure IV-30 Claveau à base d'andalousite chamotte après essai sur four rotatif 149
Figure IV-31 Représentation schématique du gazéifieur industriel 150
Figure IV-32 prélèvement d'échantillon post mortem 150
Figure IV-33 chemin de corrosion pour le béton A dans le diagramme CAS 152
Figure IV-34 Chemin de corrosion pour le béton B dans le diagramme CAS 152
Figure IV-35 Chemin de corrosion pour le béton C dans le diagramme CAS 153

Figure IV-36 Chemin de corrosion pour le béton D dans le diagramme CASMg 153
Figure IV-37 Chemin de corrosion pour le béton E dans le diagramme CASCr 154
Figure IV-38 four à sole élévatrice utilisé pour les essais 156
Figure IV-39 Creuset placé sur la sole 156
Figure IV-40 cycle thermique des essais 156
Figure IV-41 creuset en cours de trempe 156
Figure IV-42 creusets après essai 157
Figure IV-43 Evolution de la minéralogie du béton A en fonction de la profondeur (z, en mm) par rapport à l'interface initiale 158
Figure IV-44 Interphase de corrosion du béton A 159
Figure IV-45 Profil chimique (par EDS) des oxydes provenant du laitier en fonction de la profondeur 159
Figure IV-46 Agrandissement de l'interphase de corrosion laitier-béton A 159
Figure IV-47 Précipitation d'anorthite 159
Figure IV-48 Précipitation de mullite 159
Figure IV-49 Evolution de la minéralogie du béton B en fonction de la profondeur (z, en mm) par rapport à l'interface initiale 160
Figure IV-50 Interphase de corrosion du béton B 161
Figure IV-51 Profil chimique (par EDS) des oxydes provenant du laitier en fonction de la profondeur 161
Figure IV-52 Agrandissement de l'interphase de corrosion laitier-béton B 161
Figure IV-53 cristallisation d'anorthite à l'interphase laitier réfractaire 161
Figure IV-54 Cartographie de l'élément Al 161
Figure IV-55 Evolution de la minéralogie du béton C en fonction de la profondeur (z, en mm) par rapport à l'interface initiale 162
Figure IV-56 Interphase de corrosion du béton C 163
Figure IV-57 Profil chimique (par EDS) des oxydes provenant du laitier en fonction de la profondeur 163
Figure IV-58 Agrandissement de la zone de corrosion du béton C 163
Figure IV-59 dissolution d'un agrégat d'alumine 163
Figure IV-60 changements structuraux de la phase cimentaire du béton C après essai 163
Figure IV-61 Evolution de la minéralogie du béton D en fonction de la profondeur (z, en mm) par rapport à l'interface initiale 164
Figure IV-62 Interphase de corrosion du béton D 165
Figure IV-63 Profil chimique (par EDS) des oxydes provenant du laitier en fonction de la profondeur 165
Figure IV-64 Agrandissement de l'interphase de corrosion laitier-béton D 165
Figure IV-65 Evolution de la phase matricielle du béton D 165
Figure IV-66 Cristallisation dans la zone z=12 mm 165
Figure IV-67 Evolution de la minéralogie du béton E en fonction de la profondeur (z en mm) par rapport à l'interface initiale 166
Figure IV-68 Interphase de corrosion du béton E 167
Figure IV-69 Profil chimique (par EDS) des oxydes provenant du laitier en fonction de la profondeur 167
Figure IV-70 Interphase de corrosion du bétonE 167
Figure IV-71 Imprégnation du réfractaire E 167
Figure IV-72 cristallisation observées 167
Figure IV-73 Gradient d'oxyde de chrome au sein d'un agrégat d'alumine 168
Figure IV-74 Phases cristallisées dans la zone de corrosion du béton A 171
Figure IV-75 Phases cristallisées dans la zone de corrosion du béton B 171
Figure IV-76 Phases cristallisées dans la zone de corrosion du béton C 171
Figure IV-77 Phases cristallisées dans la zone de corrosion du béton D 171
Figure IV-78 A avec P_2O_5 172
Figure IV-79 A sans P_2O_5 172

Figure IV-80 B avec P_2O_5 172
Figure IV-81 B sans P_2O_5 172
Figure IV-82 C avec P_2O_5 172
Figure IV-83 C sans P_2O_5 172
Figure IV-84 D avec P_2O_5 172
Figure IV-85 D sans P_2O_5 172
Figure IV-86 Creusets après cuisson et remplissage par le laitier 174
Figure IV-87 installation des creusets en vue de l'essai sous atmosphère réductrice 175
Figure IV-88 Introduction du caisson dans le four d'essai 175
Figure IV-89 Creusets corrodés après découpe. Comparaison atmosphère oxydante et réductrice 175
Figure IV-90 Interphases de corrosion du béton A. en atm. oxydante (à gauche) et réductrice (à droite) 177
Figure IV-91 Interphases de corrosion du béton C. en atm. oxydante (à gauche) et réductrice (à droite) 177
Figure IV-92 Comparaison des taux d'oxygène mesurés par EDS après l'essai en atmosphère oxydante et réductrice 178
Figure IV-93 oxygène mesuré en fonction de la teneur en silice des réfractaires 178
Figure IV-94 A- 1350°C 180
Figure IV-95 A-1500°C 180
Figure IV-96 B-1350°C 180
Figure IV-97 B-1500°C 180
Figure IV-98 C-1350°C 180
Figure IV-99 C-1500°C 180
Figure IV-100 D-1350°C 180
Figure IV-101 D-1500°C 180
Figure IV-102 Montage du four rotatif 181
Figure IV-103 Four rotatif durant l'essai 182
Figure IV-104 Four rotatif en fin d'essai 182
Figure IV-105 Prélèvement de laitier 182
Figure IV-106 Claveaux après essai- Mesures des profondeurs érodées (au centre des claveaux) 183
Figure IV-107 profondeur d'imprégnation en fonction de la longueur du claveau 184
Figure IV-108 Réacteur de TKEnergy- zone haute température 185
Figure IV-109 Schéma du réacteur de TKEnergy 185
Figure IV-110 Cliché MEB (mode électron rétrodiffusés) des agrégats constituants le béton post mortem 186
Figure IV-111 Agrandissement (mode électron rétrodiffusés) de la matice 186
Figure IV-112 Agrandissement (mode électron rétrodiffusés) de la matrice 186
Figure IV-113 Réfractaire post mortem 187
Figure IV-114 Découpe du réfractaire post mortem 187
Figure IV-115 Evolution des phases cristallisées du réfractaire industriel en fonction de la profondeur 188
Figure IV-116 Microstructure MEB (mode électron rétrodiffusés) de l'interphase de corrosion (A1) du post mortem 189
Figure IV-117 Agrandissement (mode électron rétrodiffusés) de l'interphase de corrosion (A1) 189
Figure IV-118 Agrandissement (mode électron rétrodiffusés) de l'interphase de corrosion (A1) 189
Figure IV-119 Cliché MEB (mode électron rétrodiffusés) de l'interphase de corrosion (A1) du post mortem 190
Figure IV-120 Agrandissement (mode électron rétrodiffusés) de l'interphase de corrosion (A1) du post mortem 190
Figure IV-121 Agrandissement (mode électron rétrodiffusés) de l'échantillon A2 190
Figure IV-122 Mesure de perte de matière (en mm)sur le béton D après essai de corrosion statique 191
Figure IV-123 Mesure de perte de matière sur le béton D après essai de corrosion dynamique 191
Figure IV-124 Four utilisé pour les essais de cinétique 192
Figure IV-125dessus du four 192
Figure IV-126 Chronologie des prélèvements effectués 192
Figure IV-127 dissolution du réfractaire (en cm) en fonction du temps 194

Table des tableaux

Tableau I-1 Production mondiale d'énergie primaire en 2008 en milliards de tep (Gtep) [2] 15
Tableau I-2 Consommation d'énergie primaire [2] 15
Tableau I-3 Production nationale d'énergie primaire en Mtep ([1], France, 2010) 16
Tableau I-4 Taux d'indépendance énergétique de la France par type de ressources(en %) [1]. 16
Tableau I-5 Production d'énergie primaire d'origine renouvelable en ktep [1]. 17
Tableau I-6 Réserves d'énergies primaires non renouvelables [7] 19
Tableau I-7 Réglementation sur la teneur des boues en métaux lourds pour l'épandage [32] 29
Tableau II-1 compositions des échantillons utilisés pour la détermination de la limite de détection en DRX 40
Tableau II-2 les composés Si-P [4] 43
Tableau II-3 pureté et fournisseurs des précurseurs utilisés 46
Tableau II-4 composition massique des phases observées à 1100°C 50
Tableau II-5 composition massique des phases observées à 1125°C 50
Tableau II-6 composition massique des phases observées à 1150°C 50
Tableau II-7 Composition massique de différentes phases Si-P 50
Tableau II-8 composition massique des phases observées à 1225°C 53
Tableau II-9 composition massique des phases observées à 1250° 53
Tableau II-10 Composition des compositions réelles et modélisées 58
Tableau II-11 Précurseurs utilisés pour la synthèse par fusion 58
Tableau II-12 Vérification des composés élaborés par EDS 58
Tableau II-13 oxydes et précurseurs utilisés pour la synthèse par frittage 60
Tableau II-14 pourcentage de CaO et P_2O_5 dans le binaire CaO-P_2O_5 pour les échantillons S, T et pour le composé $Ca_9Fe(PO_4)_7$ 60
Tableau IV-15 Conditions expérimentales de l'étude cinétique 63
Tableau II-16 composition par EDS des cristaux (Ca, P, Si, Al, Fe) 67
Tableau II-17 Evolution de la composition (valeur moyenne de 5 analyses EDS par température) des cristaux Ca, P, Fe en fonction de T 70
Tableau II-18 Valeurs des coefficients a_i, b_i et c_i pour un mélange SiO_2-Al_2O_3-CaO-Fe_2O_3-P_2O_5 72
Tableau II-19 Viscosité comparée des échantillons S et T 74
Tableau II-20 Température de liquidus en fonction de la technique employée 79
Tableau III-1 domaines de stabilité des composés Ca-P [13] 88
Tableau III-2 Poudres utilisées pour la synthèse des échantillons binaires et ternaires 91
Tableau III-3 Compositions des échantillons complexes 92
Tableau III-4 Composition qualitative de l'échantillon CP après des trempes à différentes températures [15] 98
Tableau III-5 Evolution des phases cristallisées présentes entre différentes température (470°C-700°C). 103
Tableau III-6 Composition des systèmes simulés [15] 107
Tableau III-7 Synthèse des principaux résultats de volatislisation de l'oxyde de phophore P_2O_5 : résultats expérimentaus et calculs thermodynamiques. 114
Tableau IV-1 Teneur (chaux, phases secondaires) des bétons utilisés 130
Tableau IV-2 eau de gâchage utilisée 130
Tableau IV-3 propriétés physiques des matériaux utilisés (données fournisseurs en italiques) 134
Tableau IV-4 Phases cristallisées présentes dans les bétons 136
Tableau IV-5 Pourcentage massique calculé des phases présentes pour chaque qualité de béton 136
Tableau IV-6 Composition des phases analysées par EDS 137
Tableau IV-7 composition des phases analysées par EDS 138
Tableau IV-8 Composition moyenne (par EDS) des phases du béton B 139
Tableau IV-9 Composition moyenne (par EDS) des phases du béton C 140
Tableau IV- 10 Composition moyenne (par EDS) des phases du béton D 141

Tableau IV-11 Composition moyenne des phases du béton E 142
Tableau IV-12 Conditions expérimentales des essais et expertises effectués pour l'étude de la corrosion. 144
Tableau IV-13 synthèse des phases susceptibles de précipiter par lecture du diagramme CAS à 1500°C. 155
Tableau IV-14 Composition du laitier utilisé pour les essais de corrosion 155
Tableau IV-15 Mesures des profondeurs de corrosion et d'imprégnation 157
Tableau IV-16 composition massique par EDS des pointés 1 à 7 de l'interphase laitier-bétonA 159
Tableau IV-17 composition massique par EDS des pointés 1 à 7 de l'interphase laitier-bétonB 161
Tableau IV-18 Composition massique, par EDS, des pointés n°1 à 6 163
Tableau IV-19 Composition massique, par EDS, des pointés n°1 à6 165
Tableau IV-20 Composition chimique par EDS des pointés n°1 à 10 167
Tableau IV-21 Composition chimique par EDS des pointés n°1 à 5 168
Tableau IV-22 Synthèse des résultats de corrosion statique 169
Tableau IV-23 composition en % massique des laitiers utilisés pour l'essai comparatif avec ou sans P_2O_5 169
Tableau IV-24 Mesures des profondeurs de corrosion et d'imprégnation en fonction de la présence ou de l'absence de P_2O_5 dans le laitier 170
Tableau IV-25 comparatif de l'atmosphère de l'essai et du gazéifieur 174
Tableau IV-26 composition des gaz pour les essais en atmosphère oxydante et réductrice 174
Tableau IV-27 Etendue de corrosion et d'imprégnation en fonction de l'atmosphère 176
Tableau IV-28 Evolution comparative des phases cristallines en fonction de l'atmosphère et de la profondeur (z, en mm) Référence : atmosphère oxydante. Avec A (Al_2O_3) A_3S_2 (mullite)), CAS_2 (anorthite), MA (alumine spinelle), CA_6 (hibonite), ACr (Solution solide Al-Cr), Ø non présent, (*) peu intense, (**) intense, (***) très intense. (+) plus intense sous atm. réductrice, (-) moins intense sous atm. réductrice. 176
Tableau IV-29 Comparaison des profondeurs de dissolution, de laitier résiduel et d'imprégnation à 1350°C et 1500°C 179
Tableau IV-30 Composition du laitier utilisé pour les essais de corrosion 182
Tableau IV-31 Résumé des événements survenus durant l'essai 182
Tableau IV-32 Mesures des profondeurs d'érosion et d'imprégnation 183
Tableau IV-33 Evolution des phases cristallines en fonction de la profondeur (z en mm). Avec A(Al_2O_3), A_3S_2 (mullite), A_3S_3 (andalousite), CAS_2 (anorthite), C_2AS (gehlenite), MA (alumine spinelle,) CA_6 (hibonite), Solution solide Al-Cr, (*) peu intense, (**) intense, (***) très intense. 184
Tableau IV-34 Phases cristallisées du réfractaire industriel 186
Tableau IV-35 Composition chimique par EDS des pointés n°1 à 10 186
Tableau IV-36 Composition chimique par EDS des pointés n°1 à 9 189
Tableau IV-37 Composition chimique par EDS des pointés n°1 à 11 190
Tableau IV-38 Vitesse de dissolution des bétons réfractaires 193
Tableau IV-39 Estimation des vitesses d'usure des réfractaire 194
Tableau IV-40 Estimation de la durée de vie du garnissage 195
Tableau IV-41 Tableau résumé des essais de corrosion. Evaluation des profondeurs de corrosion et d'imprégnation 197

Romain BOIGELOT

Gazéification de déchets organiques dans un réacteur à flux entrainé : impact des inorganiques sur le fonctionnement du réacteur et choix des céramiques réfractaires

La gazéification de la biomasse permet d'obtenir un gaz de synthèse riche en CO et H_2 utilisable pour la production d'électricité, de biocarburants ou de composés chimiques. Ce procédé permet de palier à l'épuisement des ressources fossiles. L'utilisation de boues d'épuration comme ressources de biomasse assurerait à ce type de déchets organiques une valorisation énergétique. Cependant, les boues contiennent une forte charge minérale (entre 30 et 50% massique). Cette fraction est composée d'une vingtaine d'oxyde notamment la silice, la chaux et l'oxyde de phosphore, P_2O_5 (plus de 15%).Les boues sont des systèmes complexes très peu étudiés jusqu'à présent. Il est donc nécessaire de connaitre le comportement en température des inorganiques afin de mesurer leur impact lors du processus de gazéification et de se prémunir contre les risques de corrosion et de pollution du gaz liés à leur présence.

- Dans un premier temps, les températures de liquidus de deux fractions minérales de boues ont été déterminées. Il s'avère que celles-ci, comprises entre 1257°C et 1358°C, sont dans la plage opératoire d'un gazéifieur à lit entrainé. De plus, une étude menée sur le binaire SiO_2-P_2O_5 a permis d'améliorer les bases de données thermodynamiques.
- Dans un second temps, les études thermodynamiques et cinétiques de volatilisation du phosphore ont mis en évidence le faible relâchement en température du phosphore grâce à la formation de phases réfractaires associant l'oxyde de phosphore et la chaux tel que $Ca_3(PO4)_2$ et $Ca_9Fe(PO_4)_7$. La volatilité des inorganiques des boues est inférieure à 0.5% massique.
- Enfin, l'interaction entre les inorganiques liquides et plusieurs céramiques réfractaires a été étudiée, par des essais de corrosion statique et dynamique. Un matériau, constitué d'alumine et d'oxyde de chrome, s'est révélé être un excellent candidat pour le garnissage du réacteur de gazéification.

Mots clés : boues d'épuration, corrosion, volatilité, liquidus, céramiques réfractaires, oxyde de phosphore, Gazéification, réacteur à lit entrainé

Gasification of organic wastes in an entrained flow reactor: behaviour of mineral matters and choice of ceramic refractories

Synthesis gas can be obtained by biomass gasification. It is composed of CO and H_2 and can be used for the production of electricity, organic coumpounds and biofuels. The use of sewage sludges allows exploiting this kind of waste as biomass resources. However, sewage sludges contain a large percentage of minerals (30 to 50 % wt) composed of at least 20 different oxides including silica, lime and phosphorous oxide, P_2O_5 (15 % wt of the minerals). Mineral matters of sludges are complex and not well known. So, it is necessary to study their behaviour in function of temperature to understand their impact during gasification process and avoid gas pollution and corrosion of the ceramic refractories.

Firstly, liquidus temperatures of two different mineral matters were determined. The result shows that these temperatures, between 1257 and 1358°C, are in the operating range of the gasifier. Thus, a study of the binary system SiO_2-P_2O_5 had enabled to enhance thermodynamic databases.

Secondly, thermodynamic and kinetic studies, confirmed the low release of P_2O_5 in function of temperature due to the formation of refractory compounds like $Ca_3(PO_4)_2$ and $Ca_9Fe(PO_4)_7$. Release of inorganics from the sludge is less than 0.5 % wt.

Finally, interaction between slag and different ceramic refractories was studied. Static and dynamic trials were performed to choose the most resistant ceramic refractory. One of them composed of alumina and chrome oxide proved to be a good choice to build the gasifier wall.

Keywords: Sewage sludge, corrosion, volatility, liquidus, ceramic refractories, phosphorous oxide, gasification, entrained flow reactor

CEMHTI
1d Avenue de la recherche scientifique
45071 Orléans CEDEX 2